

纳米硅集团表面电子态的理论研究

叶 令

(复旦大学物理系, 上海 200433)

(1995 年 5 月 11 日收到)

研究—H, —O 或—OH 基吸附于表面的纳米硅集团电子结构的变化情况. 选取了几种可能的吸附构型, 用定域密度泛函(LDF)-集团模型数值自洽求解方法的第一性原理计算, 求得优化的吸附位置、相应的电子结构, 并分析了有关的光学性质. 在全氢饱和的情况下, 能隙比硅体的宽, 呈明显的量子尺寸效应; 部分—H 被—O 原子取代后, 在禁带中出现一些“尾态”, 这些态部分被占有; 若以—OH 基取代—O, 则相应的空尾态被占有, 但带隙变化不大. —O 和—OH 吸附时均不呈现明显的量子尺寸效应.

PACC: 7320; 7335

1 引 言

氧在硅表面的作用对于器件工艺和表面物理的研究是一个重要的课题, 因而多年来曾被广泛地进行过研究^[1-6]. 另一方面, 近几年来多孔硅在可见光波段的光致发光现象^[7]也引起了很大的关注^[8]. 在研究其发光机理中, 对于由尺寸引起的量子受限效应所起的重要作用已经得到了广泛的认同, 但对于其表面吸附物对发光的作用, 在许多方面还没有得到真正的解决. 例如, 用沸水处理过的多孔硅^[9], 或是室温下经阳极氧化^[10], 甚至在大气中的热氧化^[11]都会引起光致发光谱峰的明显蓝移. 这是因为在这些过程中生成了一薄层 SiO_2 表面绝缘层(SiO_2 有一个很宽的禁带, 对可见光发光无影响), 同时减小了纳米硅(颗粒状或柱状)的尺寸, 由于量子受限效应, 随着尺寸的减小, 禁带宽度增大而引起了蓝移; 另一方面, 实验又报道了多孔硅样品含氧时, 它的发光效应明显衰减^[12]. 有人认为起钝化作用的表面吸附物(氧、氢等)会在能隙中引进一个宽的能级谱, 使电子和空穴陷入, 引起慢发光带($10 \mu\text{s}$ 级), 它与颗粒大小无关^[13]. 究竟氧的作用如何, 还是一个尚未解决的问题.

本文研究—H, —O, —OH 化学吸附在硅集团表面时的电子结构. 讨论的是氧化前的状态, 不考虑氧进入颗粒内或是有 SiO_2 薄层存在的情况, 即讨论表面氧吸附的影响.

2 理 论 方 法

计算采用的是第一性原理的原子力-总能分子集团方法^[14]. 它基于定域密度泛函原理, 自洽地求解原子集团的 Kohn-Sham 方程, 其中的交换关联作用采用 Vosko-Wilk-Nusair 交换

关联势^[15]描述. 求解时用了数值的原子轨道基函数, 求得能级、集团波函数、电荷分布及结合能. 此外, 由能量梯度的计算, 提供原子力的信息, 从而可以有指向地求得吸附原子的最佳平衡位置. 基函数采用了增添基组: 对硅原子用了中性硅原子的 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$ 轨道, 再添加 Si^{2+} 离子的 $3s, 3p$ 轨道; 对氢原子除了中性氢原子的 $1s$ 轨道, 还加上一个核电荷为 1.3 的赝离子的 $1s$ 轨道; 对氧原子用了中性氧原子的 $1s, 2s, 2p$ 轨道, 再添加 O^{2+} 离子的 $2s, 2p$ 轨道. 增添了基组合也就是增加了集团的变分自由度, 可以更确切地描述自洽后体系的电荷分布状况.

计算中数值积分点按每个原子为中心的球对称方式产生. 径向点的间隔按对数标度选取, 径向点数 N_r 的选取与原子序数 Z 相关, $N_r = 14(Z + 2)^{1/3}$. 对每个径向点产生其角度分布的积分点 N_Q , 即每个原子外面有 N_r 个壳层的积分点. N_Q 在计算中自动调节, 用两种数值计算方法计算, 若差值大于 10^{-4} , 则点数提高一档, 平均每个原子约 830 点.

用配分函数 P_α 来加快数值积分的收敛性, 且避免近核处的奇性. 定义 P_α 为

$$P_\alpha = \frac{g_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)}{\sum_\beta g_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta)}, \quad (1)$$

α 为集团中某一个原子的序号, 求和遍及集团中所有的原子. 函数 g_α 可以有各种选取方法, 这里采用如下形式:

$$g_\alpha(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r})(e^{r_0/r} - 1), \quad (2)$$

其中 r 用的是原子单位, 取 $r_0 = 0.5 \text{ a.u.}$, $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ 为原子电荷分布. g_α 在 $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|$ 小的时候较大, 大的时候较小. 用了配分函数后, 将积分式子均改写为如下形式:

$$\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_\alpha \int f(\mathbf{r}) \cdot P_\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3)$$

在数值求解 Kohn-Sham 方程后, 由求得的集团波函数可得到空间电荷分布, 在自洽的下一轮计算时, 不用最小二乘法的拟合方法, 而是用一个投影方法, 先将电荷密度配分至各个原子的电荷密度, 这时配分函数中的 g_α 函数取为

$$g_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r})}{r^2}, \quad (4)$$

然后分解为多极分量, 确保展式能很快收敛. 这样得到的密度称为模型密度:

$$\rho_{alm}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \int Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{R}}_\alpha) \cdot P_\alpha(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\hat{\mathbf{r}}, \quad (5)$$

$\hat{\mathbf{r}}$ 表示 $\mathbf{r}$ 的角度部分. 对 ρ_{alm} 求和, 得到总的模型电荷密度:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sqrt{4\pi} \sum_{alm} \sqrt{2l+1} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{R}}_\alpha) \rho_{alm}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|). \quad (6)$$

有了 $\rho(\mathbf{r})$, 可再求解 Kohn-Sham 方程, 得到新的波函数和空间电荷分布. 如此循环, 直至收敛.

3 全氢饱和的硅集团

选取两个全氢饱和的硅集团, $Si_{35}H_{36}$ 和 $Si_{71}H_{60}$, 其构造如下: 中心为一个硅原子, 按

硅的晶体结构和晶格常数绕中心硅原子按 T_d 群构造集团. 上述两个集团绕中心的壳层分别含 4, 12, 12, 6 和 4, 12, 12, 6, 12, 12, 12 个硅原子, 集团表面的硅原子分别由氢原子饱和, Si—Si 与 Si—H 键长分别取为 0.235 和 0.148 nm. 对这两个集团的计算以及后面的各个计算, 能量收敛精度均取为 10^{-5} .

图 1 为这两个集团计算所得的总态密度图. 对计算所得的分立能级采用了 Gauss 增宽得到图 1 的曲线, 增宽参数取为 0.3. 由波函数的分析可以得知其最高占有态(HOMO)和最低空态(LUMO)均不是类表面态, 而是以整个集团硅原子的贡献为主的态; 饱和的氢原子的贡献主要处于 HOMO 以下, 在图 1 中以虚线表示. 所以吸附的氢原子不产生带隙中的态, 这和最近赝势计算的结果^[16]一致, 其中称带边的态为类体态, 并非类表面态.

两个集团($\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ 和 $\text{Si}_{71}\text{H}_{60}$)的(未增宽)能隙数值分别为 4.21 和 3.43 eV, 集团的直径约为 1.28 和 1.61 nm. 小的集团呈现大的能隙, 与量子尺寸效应相符. 为了和其他的研究结果进行比较, 要估算集团能隙与同一方法计算的体能隙之差, 以尽量减少方法所引进

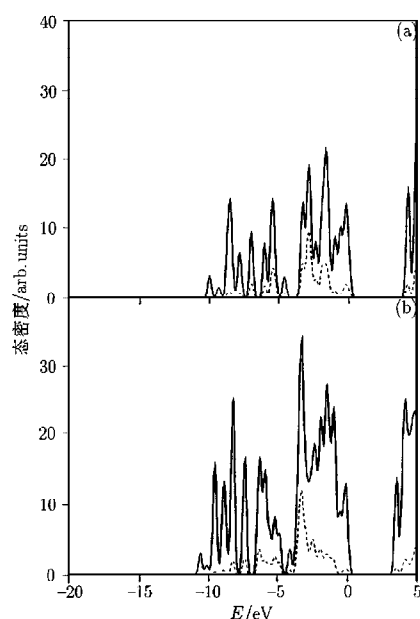


图 1 全氢饱和集团的态密度图 (a)为 $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$; (b)为 $\text{Si}_{71}\text{H}_{60}$. Si—H 键长为 0.148 nm, 虚线为所有吸附的氢原子的贡献

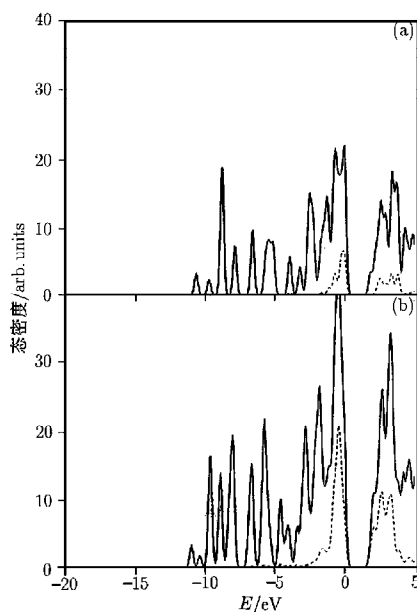


图 2 模拟晶体硅的集团模型的态密度图 (a)为 $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$; (b)为 $\text{Si}_{71}\text{H}_{60}$. 氢原子在硅晶体的原子位置上, 即 Si—H 长度取为 Si—Si 键长(0.235 nm), 虚线为所有吸附的氢原子的贡献

的系统误差, 例如定域密度泛函理论对激发能量的估算总是偏小, 用集团模型模拟体时又往往把能隙估计过大, 因此比较这一能隙差(ΔE_g), 可以大体上扣除不同方法本身的误差. 用集团模型模拟半导体晶体时常采用饱和截断键的方法, 好像从晶体中截取出一个团簇时, 尽量保持它接近于在体内时的状态, 尽量不让它和外围有什么额外的电荷转移. 对硅集团, 截断键常用一些氢原子来饱和, 常将这些饱和原子放在体硅原子的位置上, 即取其 Si—H 键长为晶体硅中的 Si—Si 键长(0.235 nm). 按照这样的构造, 计算了模拟体的

集团 $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ 和 $\text{Si}_{71}\text{H}_{60}$, 其表面硅原子与最近邻氢原子之间的转移电荷小于 0.05 e^- ; 对于前面计算的氢吸附的情况 ($\text{Si}-\text{H}$ 键长为 0.148 nm), 则有约 0.15 e^- 由硅原子转移给氢原子. 两个模拟体的集团计算得到的 (未增宽) 能隙数值分别为 1.81 和 1.84 eV , 价带宽度分别为 10.66 和 11.01 eV . 图 2 为其态密度图, 与体的情况符合较好. 以这两个集团的计算结果作为参考体模型的结果, 于是对于全氢吸附的情况 ($\text{Si}-\text{H}$ 键长为 0.148 nm 时), ΔE_g 分别为 3.20 和 2.39 eV , ΔE_g 和集团尺寸的关系落在前人用量子点模型所得的各个关系曲线之间^[18], 所以是很好地反映了量子尺寸效应的.

4 氧原子吸附在硅集团表面的影响

曾有人认为氧和氢饱和的多孔硅的发光机理是相似的, 对此将进行一些初步的探讨. 从上一节讨论的两个全氢饱和的硅集团中各移去一层 (12 个) 氢原子而代之以氧原子, 如果这层氢所饱和的硅原子只有这一根悬键 (图 3), 这层氢原子被氧取代后的吸附称之为 A 类吸附. 壳层的信息由表 1 给出. 设 $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ 集团中坐标为 $(4\ 2\ \bar{2})\frac{a}{4}$ 及其对称操作等价位置上的氢原子 (共 12 个) 被氧原子取代, 得到 A 类的氧吸附集团 $\text{Si}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$; 同样对 $\text{Si}_{71}\text{H}_{60}$ 集团, (5 3 3) 壳层的 12 个氢被氧取代后得 $\text{Si}_{71}\text{H}_{48}\text{O}_{12}$ 的 A 类吸附集团. 对这两个氧吸附集团进行自洽计算, 包括力和总能的优化. 优化所得的 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{H}$ 键长列于表 2. 不同集团优化后所得的 $\text{Si}-\text{O}$ 键长很相近, 它们稍大于 SiO_2 体中的键长数值 (0.155 nm), 但十分接近于某些化合物 (如聚硅烷等) 中自由端氧与硅的键长 (0.166 nm)^[19].

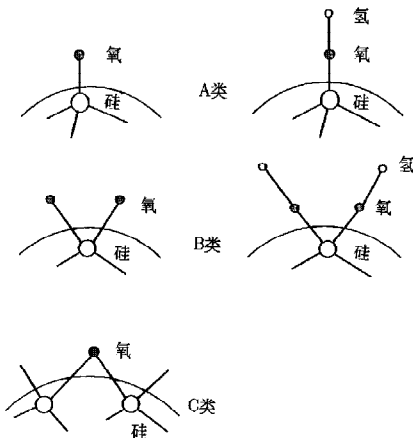


图 3 不同类型表面氧原子吸附构型示意图

图 4 为这两个集团的总态密度图. 可以明显地看到它们和前一节中全氢吸附的情况有很大差别. 波函数的分析表明, 在原来的能隙中出现了一些由氧、氧硅键引起的态, 称之为尾态. 其中最高的两个尾态为空态, 下面全是占有态. 说明氧原子不像氢原子那样, 真正钝化了表面. 另一个重要的差别是, 由于这些氧引起的态的出现, “能隙”减小, 对两个大小不同的集团看不出量子尺寸效应. 进一步对与氧原子成键的表面硅原子也作了原子力的计算, 这些原子的背向键只有 0.05% 的增长, 而且对电子结构没有明显的影响, 例如能隙会有 0.02 eV 的增加等.

因为由上面的结果分析知, 氧并不能像氢那样完全钝化集团表面, 表面仍有一定活性, 所以又计算了以 $-\text{OH}$ 基代替 $-\text{O}$ 的集团, 即在氧原子外再增加一个氢原子, 形成 $-\text{OH}$ 吸附. 对 $\text{Si}_{35}\text{H}_{24}(\text{OH})_{12}$ 和 $\text{Si}_{71}\text{H}_{48}(\text{OH})_{12}$ 计算所得的态密度由图 5 给出, 所得的能隙结果列于表 2. 比较吸附 $-\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 的结果, 可以得知, 后者的尾态均被填满, 表面被钝化. 从图 4、图 5 和表 2 可看出, 四个含氧吸附集团的能隙数值相差不大, 没有可观察的

表 1 中心处有一个硅原子,按晶体 T_d 点群对称性排列的硅集团的原子壳层信息

壳层	原子数	坐标($a/4$)	饱和的壳层序	原子总数
1	1	0 0 0	2	1
2	4	1 1 1	1, 3	5
3	12	2 2 0	2, 4, 6	17
4	12	3 1 -1	3, 5, 7b	29
5	6	4 0 0	4, 8a	35
6	12	3 3 1	3, 7a, 9	47
7a	12	4 2 2	6, 8a, 12	59
7b	12	4 2 -2	4, 8b, 10	71
8a	12	5 1 1	5, 7a, 11	83
8b	4	3 3 -3	7b, 13b	87
9	12	4 4 0	6, 10, 14a	99
10	24	5 3 -1	7b, 9, 11, 15b	123
11	24	6 2 0	8a, 10, 14b, 16	147
12	12	5 3 3	7a, 13a, 15a	159
13a	4	4 4 4	12 , - , -	163
13b	4	4 4 -4	8b , - , -	167
14a	12	5 5 1	9 , - , -	179
14b	12	7 1 -1	11 , - , -	191
15a	24	6 4 2	12 , - , -	215
15b	24	6 4 -2	10 , - , -	239
16	24	7 3 1	11 , - , -	263

表 2 不同集团的计算结果

	原子总数	集团	能隙/eV	原子的价电荷数/e				键长/nm	
				硅	氧	氢		Si—O	O—H
全氢吸附	71	Si ₃₅ H ₃₆	4.21						
	131	Si ₇₁ H ₆₀	3.43	3.872		1.149			
模拟晶体的集团	71	Si ₃₅ H ₃₆	1.81	3.954		1.042			
	131	Si ₇₁ H ₆₀	1.84	3.956		1.052			
A 类	71	Si ₃₅ H ₂₄ O ₁₂	2.79	3.775	6.478	1.116		0.1676	
	131	Si ₇₁ H ₄₈ O ₁₂	2.68	3.837	6.494	1.117		0.1684	
	83	Si ₃₅ H ₂₄ O ₁₂ H ₁₂	2.82	3.724	6.902	1.142	0.619	0.1673	0.0965
	143	Si ₇₁ H ₄₈ O ₁₂ H ₁₂	2.94	3.810	6.900	1.151	0.961	0.1666	0.0961
B 类	71	Si ₃₅ H ₂₄ O ₁₂	3.13	3.768	6.578	1.049		0.1645	
	83	Si ₃₅ H ₂₄ O ₁₂ H ₁₂	3.55	3.741	6.913	1.128	0.585	0.1664	0.0965
C 类	59	Si ₂₉ H ₂₄ O ₆	2.84	3.667	7.000	1.152		0.1722	
	107	Si ₅₉ H ₃₆ O ₁₂	1.54	3.716	6.977	1.140		0.1769—0.1757	

量子尺寸效应.

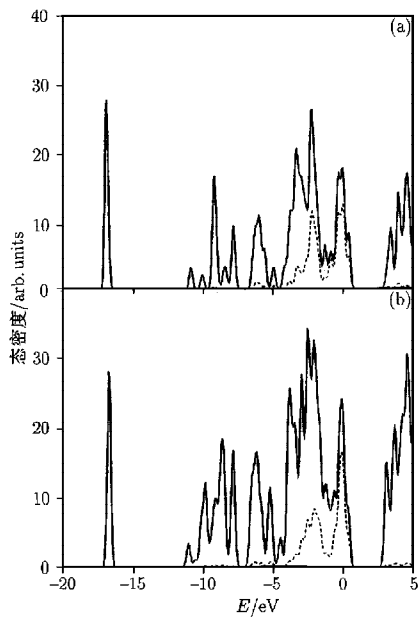


图4 A类氧吸附集团的态密度图 (a)为 $\text{Si}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$; (b)为 $\text{Si}_{71}\text{H}_{48}\text{O}_{12}$. 虚线为所有吸附的氧原子的贡献

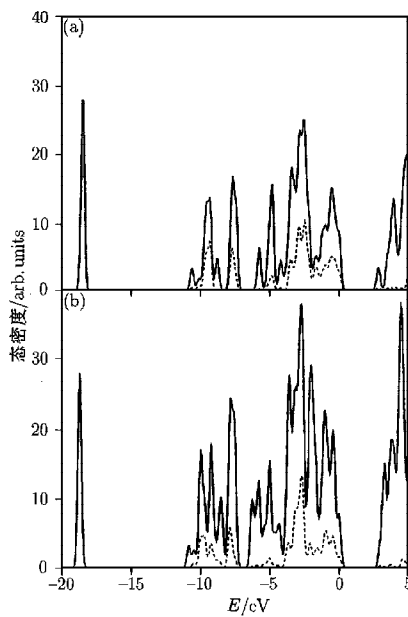


图5 A类—OH吸附集团的态密度图 (a)为 $\text{Si}_{35}\text{H}_{24}(\text{OH})_{12}$; (b)为 $\text{Si}_{71}\text{H}_{48}(\text{OH})_{12}$. 虚线为所有吸附的(OH)的贡献

Raman 谱、光致发光(PL)谱及电子自旋共振的实验结果^[20]都表明,增加了氧、减少了氢后,所得的结果不满足量子尺寸效应,PL谱线强度降低,且有红移.这些实验结果与本文的计算结果一致.另一个时间分辨的PL实验表明橙光发射谱与Si—O—H分量有关^[21];而本文中对 $\text{Si}_{35}\text{H}_{24}(\text{OH})_{12}$ 和 $\text{Si}_{71}\text{H}_{48}(\text{OH})_{12}$ 集团计算所得的 ΔE_g 分别为 1.01 和 1.10 eV,考虑到硅的体能隙约为 1.1 eV,激子结合能修正约为 0.3 eV^[22],上面两个集团所对应的PL发光峰约对应于 1.8—1.9 eV,在红、橙可见光发光范围之中,与实验结果相符.

本文还考虑了另外两类氧吸附的情况(图3): 1)一个表面硅原子有两根悬挂键的情况,如 $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ 集团中(5 1 1)及其等价位置上的氢原子(12个)被—O或—OH取代的情况,称之为B类吸附,其计算结果所得的能隙比相应的A类情况稍大一些, Si—O键长比A类的稍短一些(参见表2).对于 $\text{Si}_{71}\text{H}_{60}$ 集团,只有替换掉24个(6 2 0)等价位置上的氢原子,才能得到B类吸附.其计算结果是在能隙中出现许多尾态,几乎看不到能隙.这和 Si—O, Si—H键数比有关,这一比例直接影响着氧引起的尾态的数目和展宽程度,与时间分辨的PL实验^[21]分析一致.文献[21]报道PL峰的波长与 Si—O, Si—H键数比有关. 2) C类吸附是指两个表面硅原子各有一根悬挂键指向同一个氧原子的情况(见图3).研究了在这种情况下氧原子是否有稳定的吸附位置,采用了两个集团模型, $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_6$ 和 $\text{Si}_{59}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$, 进行原子力和总能计算,得到优化的氧吸附位置.计算结果表明其电子结构中没

有明显的能隙,同时考虑与氧结合的表面硅原子的受力情况,对之也进行位置优化计算,结果发现这一再构会在其电子结构中打开一个能隙. $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_6$ 集团和 $\text{Si}_{59}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$ 集团的计算结果所得的能隙数值分别为 **2.84** 和 **1.54 eV**. 后者的 Si—O 键数目较多,也是能隙数值较小的原因之一。

5 讨论与结论

本文在研究了全氢饱和的硅集团的基础上,对某个壳层的氢原子被氧原子或—OH 基取代后的情况进行了初步研究,得到一点信息和规律.首先,氧在硅表面的化学吸附的电子结构和性质与 SiO_2 体的很不一样;其次,吸附氢和吸附氧的结果也完全不同.对全氢吸附的情况,不同尺寸的集团计算结果表明,能隙会显示明显的量子尺寸效应.其 HOMO 和 LUMO 均为类体态,说明其能隙主要由集团的硅原子,而不是表面的 Si—H 键所决定的.部分氢原子被氧原子取代后,即使对吸附位及表面硅原子的再构进行优化,还是发现氧原子不能像氢原子那样真正钝化表面;电子结构与全氢饱和的情况很不一样,原禁带中出现很多“尾态”,有占有态也有空态.以—OH 取代—O,可以使空尾态变为占有态,或是说可以满足钝化的作用.

对几种可能的氧吸附构型和—OH 吸附构型进行了计算、分析和比较.有一些共同的特点:一是禁带中出现尾态;二是能隙相应变窄,对应着发光峰的红移,与实验观察一致;三是 Si—O 表面吸附键的数目越多,尾态数目就越多,尾态的能量范围也变宽.

感谢美国西北大学物理系 A.J. Freeman 教授在作者访问期间所给予的指导、帮助和有益的讨论,使这项工作得以开展.感谢谢希德先生对作者的多方指教和关心.感谢王迅先生在选题和多孔硅发光方面的指教.

- [1] I. Al-Hayek and S. Katircioglu, *Surf. Sci.*, **286**(1993), 92.
- [2] C. K. Ong, *Solid State Commun.*, **72**(1989), 1141.
- [3] S. Ciraci, S. Ellialtioglu and S. Erkoç, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 5716.
- [4] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 12680.
- [5] H. Ibach and E. J. Rowe, *Phys. Rev.*, **B10**(1974), 710.
- [6] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 3651.
- [7] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1046; A. G. Cullis and L. T. Canham, *Nature (London)*, **353**(1991), 335.
- [8] Xun Wang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 1265.
- [9] X. Y. Hou *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 1097.
- [10] S. Shih, K. H. Jung, D. L. Kwong, M. Kovar and J. M. White, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 1780.
- [11] J. V. Vandyskov, L. Tsybeskov and P. M. Fauchet, *APS Bull.*, **O25 6**(1994), 814; D. Zhang, P. Milewski, D. J. Lichtenwalner, R. M. Kolbas, A. I. Kingon and J. M. Zavada, *APS Bull.*, **Q25 3**(1994), 860.
- [12] J. L. Batstone, M. A. Tischler and R. T. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 2667.
- [13] F. Koch, *APS Bull.*, **O25 4**(邀请报告)(1994), 814; F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov and V. Gavrilenko, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **283**(1993), 197.
- [14] B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **92**(1990), 508.

- [15] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**(1980), 1200.
- [16] Lin-wang Wang and A. Zunger, *APS Bull.*, N25 5(1994), 761.
- [17] T. Takagahara and K. Takeda, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 15578; B. Delley and E.F. Steigmeier, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 1397; J.P. Proot, C. Delerue and G. Allen, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1948; M. Hirao, T. Uda and Y. Murayama, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **283**(1993), 425; Fu Hua-xiang, Ye Ling and Xie Xi-de, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 10978.
- [18] C.G. Van de Walle and J.E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 1116.
- [19] S.M. Prokes, O.J. Glembocki and W.E. Carlos, *APS Bull.*, N25 9(1994), 761.
- [20] L. Tsybeskov, J.V. Vandyskov and P.M. Fauchet, *APS Bull.*, O25 5(1994), 814.
- [21] T. Ohno, K. Shiraishi and T. Ogawa, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 2400.

A THEORETICAL STUDY ON THE SURFACE ELECTRONIC STRUCTURES OF SI NANO-CLUSTERS

YE LING

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 11 May 1995)

ABSTRACT

The electronic structures of H, O and OH chemisorbed on Si nano-clusters were calculated with local density functional formalism. Atomic force calculations were used to reach at an optimized chemisorption site for the adsorbates. Different models were used. For all H adsorbed clusters, wider energy gaps are opened up compared with that of bulk Si, and quantum size effect is obviously shown. When a shell of the adsorbed H atoms is replaced by oxygen atoms, oxygen induced tail states appear in the gap. Both occupied and unoccupied states exist, and the gap is reduced from that in all H-terminated cases. For O atoms replaced by OH, the tail states become all occupied, but the gap widths do not differ much. No quantum size effects are observable for both O and OH adsorption.

PACC: 7320; 7335