

Kesan Pempasifan Permukaan Bahan Bukan Organik dan Organik terhadap Sifat Struktur dan Ciri Elektronik bagi Noktah Kuantum Silikon: Kajian *ab-initio*

(Inorganic and Organic Surface Passivation Effects on the Structural and Electronic Properties of Silicon Quantum Dots: *Ab-initio* Study)

M.M. ANAS* & G. GOPIR

ABSTRAK

Beberapa siri pengiraan *ab-initio* telah dijalankan bagi meneliti perubahan bentuk struktur dan ciri elektronik noktah kuantum silikon berdasarkan kesan pempasifan bahan bukan organik, hidroksil (OH) dan bahan organik, metil (CH₃). Hasil pengoptimuman geometri menunjukkan bahawa noktah kuantum yang dipasifkan secara tepu dengan bahan organik dan bukan organik perlu menjalani proses penstrukturan semula keadaan permukaan bagi membolehkan pempasifan permukaan tepu dijalankan tanpa meninggalkan sebarang ikatan terjuntai. Kajian juga mendapati bahawa panjang ikatan meningkat pada ikatan silikon-hidroksil pada permukaan noktah kuantum. Manakala, herotan diperhatikan semasa proses pengenduran dinamik di bahagian teras noktah kuantum. Bagi pempasif metil pula, peningkatan ikatan silikon-metil pada permukaan meningkat lebih ketara, sementara pembentukan geometri tetrahedral pada bahagian teras dikekalkan. Hal ini menyumbang kepada kesan pengurangan elektron yang lebih jelas. Ringkasnya, kedua-dua jenis pempasif memberikan kesan perubahan penting pada ciri elektronik dalam tiga perspektif. Pertama, terdapat pengurangan nilai jurang tenaga apabila bahan pempasif yang digunakan mempunyai darjah kebebasan pergerakan yang sangat dinamik menyebabkan pengherotan pada bahagian teras. Kedua, walaupun kehadiran kedua-dua pempasif mempengaruhi nilai jurang tenaga, namun ia tetap menunjukkan sifat elektronik tenaga jurang-langsung. Ketiga, kewujudan jurang tenaga kecil juga diperhatikan agak ketara dalam jalur tenaga bagi noktah kuantum bersaiz kecil, dengan kesan kehadirannya boleh menyebabkan pengurangan hasil kuantum semasa proses eksiton berlaku.

Kata kunci: Kesan pempasifan; ketumpatan keadaan; noktah kuantum silikon; teori fungsian ketumpatan

ABSTRACT

A series of an *ab-initio* calculation has been done to study the change of structural and electronic properties of silicon quantum dot caused by inorganic compound, hydroxyl (OH) and organic compound, methyl (CH₃) passivants. Geometrical optimization shows that the fully saturated passivated structures were possible, after undergone surface reconstruction without any dangling bond left. We also found that there were a bond increment for the silicon-hydroxyl bond at structural surface. Meanwhile, distortion were also noticed during dynamical relaxation process at the quantum dots core region. For methyl passivation compound, there were significant increments of bond length for the silicon-methyl bond, while the symmetrical of tetrahedral geometry were preserved at core region. This will contribute to the clear confinement effect on methyl passivated quantum dots. Shortly, both passivants effect on electronic properties of the silicon quantum dots can be simplified in three perspectives. First, there were significant reduction of the energy-gap when the passivants used were highly dynamical movement that caused a distortion on the core structure. Second, both passivants does influenced the energy-gap of quantum dots, however the direct gap behaviour of this nanocrystal still preserved. Third, the presence of mini-gaps energy gap were quite noticeable for small clusters, unfortunately it can reduce the quantum yield of excitonic process.

Keywords: Density functional theory; density of states; passivation effect; silicon quantum dots

PENGENALAN

Kejayaan pembangunan teknologi dalam skala nanometer hari ini telah mendapat perhatian yang serius dalam kalangan saintis sama ada daripada aspek teori mahupun eksperimen. Antara cabaran yang dihadapi oleh para saintis berikutan perihal perubahan sifat struktur dan elektronik bahan bersaiz nano adalah keupayaan dalam menghasilkan hablur-nano yang seragam dan sempurna, mengkaji kesinambungan kesan hubungan antara saiz,

bentuk dan kesan pempasif permukaan. Noktah kuantum silikon mempunyai ciri-ciri yang istimewa seperti pancaran cahaya yang bergantung kepada saiz noktah kuantum (Belomin et al. 2002), kecerahan yang tinggi (Rogozhina et al. 2001) dan kestabilan yang tinggi terhadap kelunturan jika dibanding dengan penggunaan molekul pewarna organik secara konvensional (Zou et al. 2004). Bagi pengaplikasian di dalam bidang biologi pula, silikon merupakan bahan bukan toksik jika dibandingkan dengan

bahan semikonduktor II-IV lain (Zhang et al. 2007). Oleh yang demikian, noktah kuantum silikon merupakan bahan yang paling sesuai dan selamat untuk diaplikasikan pada benda hidup. Pendarckilau cahaya noktah kuantum terhasil daripada fenomena eksiton dipengaruhi oleh mekanisme unsur pada permukaan atom (Laref et al. 2013). Kajian mendalam terhadap kesan perubahan keadaan permukaan noktah kuantum silikon amat penting agar sifat pendarckahaya eksiton dapat dioptimumkan. Modifikasi sifat permukaan noktah kuantum silikon boleh menjadikannya lebih praktikal untuk diaplikasikan dalam sains dan teknologi. Kajian sistematik adalah perlu untuk meneliti perbandingan kesan pempasifan bahan metil dan hidrogen terhadap perubahan sifat struktur dan sifat elektronik daripada aspek nilai jurang tenaga dan pencirian perihai jurang tenaga tersebut. Hasil simulasi menunjukkan terdapat pertalian fenomena pengurangan kuantum yang berubah terhadap jenis bahan pempasifan pada permukaan noktah kuantum, di samping mempengaruhi taburan keadaan ketumpatan elektron.

BAHAN DAN KAEDAH KOMPUTASI

Kajian terhadap noktah kuantum menggunakan kerangka kaedah prinsip pertama iaitu teori fungsian ketumpatan dengan bantuan pseudo-keupayaan pemuliharaan-norm, serta pendekatan nilai berangka bagi orbital pada atom. Nilai orbit bagi setiap atom diwakilkan menggunakan nilai berangka atom orbit yang diadaptasi daripada perisian OpenMX versi 3.7 (2013), dijana oleh Ozaki (2004). Parameter asas dalam menyelesaikan persamaan fungsi gelombang Kohn-Sham telah dikembangkan dalam satu set fungsi asas dengan memilih nilai jejaringan tenaga penggalan pada tahap 150 Ry. Komputasi yang dijalankan tidak mengambil kira kesan spin terkutub. Setiap noktah kuantum diletakkan di dalam supersel berisi padu besar bagi mengelakkan interaksi antara kluster ketika simulasi dijalankan. Pengiraan bagi setiap kluster dijalankan dalam keadaan dasar, dengan andaian terhadap konfigurasi elektronik adalah, elektron (e) menduduki aras tenaga tertinggi yang layak dihuni elektron dalam orbit molekul (HOMO) manakala lohong (h) menduduki aras tenaga terendah yang tidak dihuni elektron pada orbit molekul (LUMO). Semua prototaip bagi noktah kuantum telah divisualkan menggunakan perisian VESTA versi 3 (Momma & Izumi 2011). Proses pembinaan dimulakan dengan mengulangi kekisi salingan silikon pada paksi x, y dan z secara berkala dan memansuhkan atom berlebihan sehingga ia menjadi bentuk menyerupai sfera (kuasi-sfera). Seterusnya, semua struktur tersebut dipasifkan dengan hidroksil, kemudian dengan metil. Kaedah pengoptimuman geometri telah dijalankan menggunakan dua pendekatan kuantum mekanikal iaitu daya universal (UFF) (Rappe et al. 1992) yang diimplementasi oleh perisian AVOGADRO (2012), seterusnya pengiraan tenaga terbitan dilakukan untuk mencari tenaga permukaan terendah melalui kaedah kuasi-Newton untuk mendapatkan struktur noktah

kuantum yang unggul. Algoritma pengiraan kaedah kuasi-Newton yang digunakan ialah gabungan algoritma daripada (BFGS), Broyden (1970), Fletcher (1970), Goldfarb (1970), Shanno (1970) dan ia digunakan bagi menyelesaikan permasalahan pencarian nilai optimum tidak-linear berasaskan koordinat Cartesan. Sifat dan ciri struktur dikenal pasti melalui cara kekenduran optimum bagi setiap noktah kuantum sehingga daya tolakan maksimum antara atom lebih rendah daripada $0.05 \text{ eV} / \text{Å}$. Kaedah supersel perlu digunakan agar simulasi antara noktah kuantum tidak bertindih dengan noktah kuantum yang lain.

Kajian kami yang lepas mendapati bahawa parameter pengiraan komputasi yang digunakan dalam simulasi noktah kuantum menepati kesesuaian permodelan (Anas et al. 2014). Oleh itu, parameter pengiraan yang digunakan dalam kajian ini diadaptasi daripada kajian lepas. Penghampiran tenaga keupayaan Coulomb antara elektron yang hampir kepada nukleus (teras atom) diambil kira menggunakan nilai *ab-initio* pseudo-keupayaan. Nilai pseudo-keupayaan tersebut telah dicadangkan oleh Vanderbilt (1990), diparametrikkan menggunakan pendekatan berangka pseudo-atom orbital. Pengiraan tahap ketumpatan keadaan disampelkan menggunakan kaedah Monkhorst-Pack dengan persampelan titik- k dengan nilai $k = 1$ pada titik 'Gamma' sahaja, manakala julat tenaga diambil kira adalah daripada -5 eV hingga 5 eV serta tenaga Fermi dinormalisasikan pada nilai 0 eV . Fungsian pertukaran-korelasi elektron yang digunakan dalam simulasi ini adalah penghampiran ketumpatan tempatan (LDA) yang diparametrikkan oleh Perdew dan Zunger (1981). Umum mengetahui bahawa fungsi penghampiran ketumpatan (LDA) tidak dapat memberikan nilai penghampiran jurang tenaga yang tepat bagi bahan semikonduktor dalam keadaan pukal. Namun, bagi bahan bersaiz nano, fungsian ini mampu memberikan nilai penghampiran yang baik seperti yang dinyatakan oleh Onida et al. (2002). Tambahan pula, hasil pengiraan menggunakan penghampiran LDA boleh di aplikasikan dalam pengiraan zarah separa (kuasi) dengan pengiraan kesan layar pada elektron ditentukan (ABINIT 2014) bagi memperoleh nilai jurang tenaga yang tepat menggunakan hasil pengiraan tenaga dasar Kohn-Sham daripada penghampiran LDA. Ini kerana LDA merupakan fungsian terbitan yang bersifat *ab initio* (kaedah prinsip pertama) tanpa melibatkan nilai kacukan empirik. Tambahan pula, LDA juga memberi nilai anggaran yang baik bagi parameter sifat struktur sesuatu bahan, sama ada bagi pencirian panjang ikatan mahupun sudut ikatan. Oleh itu, hasil simulasi kajian awal menggunakan fungsian LDA akan dijadikan asas permulaan bagi memperoleh simulasi keadaan dasar yang tepat bagi noktah kuantum, di samping menjadi asas kepada pengiraan kesan layar pada elektron dalam kajian akan datang. Seterusnya, nilai parameter suhu elektron ditetapkan pada tahap 300 K , mewakili suhu bilik, bagi lelaran parameter swa-konsisten. Set basis bagi kombinasi linear orbit atom (LCAO) yang digunakan dalam simulasi ini adalah pengutuban dua-zeta (DZP)

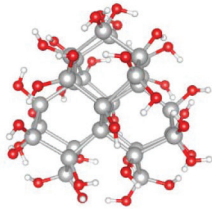
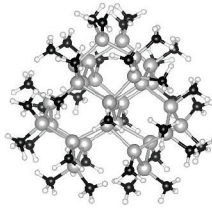
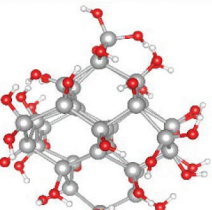
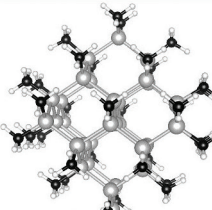
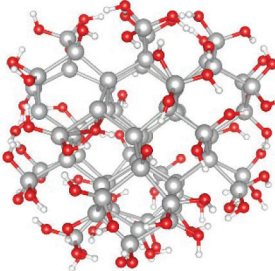
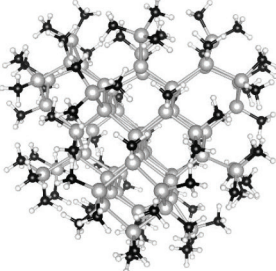
pada unsur silikon, oksigen dan karbon. Manakala untuk unsur hidrogen hanya set-basis zeta-tunggal (SZ) sahaja digunakan.

KEPUTUSAN & PERBINCANGAN

SIFAT STRUKTUR

Pencarian geometri optimum adalah komponen utama dalam simulasi prinsip utama mekanik kuantum khususnya kajian yang mengkaji kesan terhadap kesan perubahan sifat struktur ke atas sifat elektron dalam satu sistem tertentu. Langkah ini memainkan peranan penting dalam menerangkan sesuatu perubahan yang terjadi pada ciri elektronik seiring dengan perubahan struktur, khususnya terhadap bahan yang berskala nano. Pemilihan struktur noktah kuantum yang salah akan menyebabkan pencirian yang salah terhadap kesan pengurungan elektron khususnya bagi bahan bersaiz nano. Kajian ini mendapati langkah pengoptimuman geometri adalah suatu proses pengiraan yang mengambil masa yang lama sepanjang

simulasi dijalankan. Prosedur untuk membina noktah kuantum adalah berbeza daripada membina molekul, ini kerana noktah kuantum mesti mengikut peraturan fizik keadaan pepejal iaitu asas geometri tetrahedral (T_d) bagi unsur silikon berkeadaan pukal. Langkah ini akan memerlukan penelitian rapi pada setiap langkah proses pembinaan prototaip noktah kuantum. Pengiraan mekanik bermolekul bagi langkah awal pengoptimuman geometri amat membantu dalam menentukan struktur noktah kuantum yang bertenaga minimum tempatan dengan hanya memerlukan masa yang singkat. Seterusnya, penjanaan struktur minimum sejagat yang memerlukan masa yang lebih panjang dijalankan. Jika pencarian struktur bertenaga minimum sejagat dijalankan tanpa bantuan awal daripada mekanik bermolekul, kajian yang dijalankan berpotensi berakhir dengan prototaip yang salah. Oleh itu, kajian ini mengambil kira penjanaan mekanik bermolekul terlebih dahulu menggunakan algoritma medan daya semesta (UFF) pada setiap model sebelum menjalani proses pencarian tenaga permukaan terendah (minimum sejagat) melalui kaedah kuasi-Newton.

Diameter (nm)	OH	CH ₃
1.0		
	Si ₂₉ (OH) ₃₆	Si ₂₉ (CH ₃) ₃₆
1.1		
	Si ₃₅ (OH) ₃₆	Si ₃₅ (CH ₃) ₃₆
1.5		
	Si ₆₆ (OH) ₇₄	Si ₆₆ (CH ₃) ₇₄

RAJAH 1. Sifat struktur yang optimum bagi noktah kuantum silikon berbentuk sefera yang telah dipasifkan dengan hidroksil (OH) dan metil (CH₃)

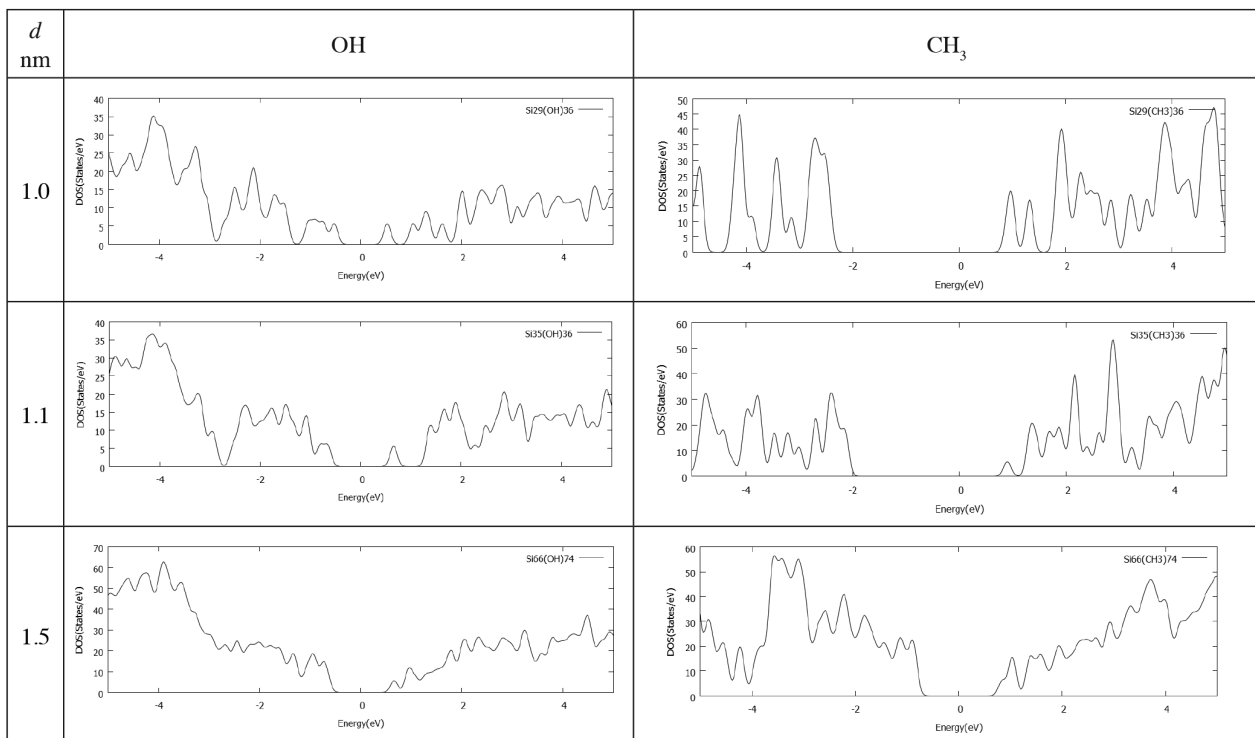
Kajian mendapati bahawa dinamik pengenduran ikatan antara atom dan perubahan geometri antara ikatan Si-Si di kawasan teras boleh diabaikan bagi noktah kuantum yang bersaiz besar (1.5 nm) pada kedua-dua pempasif hidroksil dan metil. Tiada perubahan ketara pada ukuran panjang ikatan diperoleh di bahagian teras, serta keadaan geometrinya terpelihara seperti berada dalam keadaan pukal. Walau bagaimanapun, herotan struktur teras kelihatan sangat jelas pada noktah kuantum yang bersaiz kecil (1 nm). Bagi keadaan permukaan pula, perubahan kecil diperhatikan pada peningkatan panjang ikatan Si-OH disebabkan wujudnya perbezaan keelektronegatifan. Berpandukan skala Pauling, hidroksil mempunyai nilai elektronegatif 5.6, manakala silikon 1.9. Keadaan ini menunjukkan kehadiran daya tolakan sterik dengan nilai elektronegatif silikon jauh lebih kecil. Pemindahan cas adalah lebih kecil pada pempasifan hidroksil berbanding metil berikutan molekul metil mempunyai nilai elektronegatif yang lebih tinggi (8.8). Di samping itu, bahan metil mempunyai simetri yang baik, serta darjah kebebasan pergerakan pada ikatannya adalah terhad. Kedua-dua sifat ini memberi kesan ke atas parameter panjang ikatan dan pembentukan pengekal simetri struktur teras.

SIFAT ELEKTRONIK

Seterusnya kajian meneliti perubahan sifat elektronik dalam pelbagai konfigurasi atom noktah silikon bermula daripada bilangan atom sedari 101, ($\text{Si}_{29}(\text{OH})_{36}$) sehingga

362 atom ($\text{Si}_{66}(\text{CH}_3)_{74}$), seperti yang divisualisasikan dalam Rajah 1. Sifat elektronik pertama diteliti adalah ketumpatan keadaan bagi noktah kuantum (Rajah 2) yang telah mencapai konfigurasi optimum, berubah terhadap saiz noktah dan jenis pempasif. Seterusnya, pada Rajah 3 dan 4, hasil kajian meneliti sifat elektronik daripada perspektif taburan keadaan ketumpatan dan spektrum aras tenaga bagi noktah kuantum. Jelas kelihatan bahawa noktah silikon yang dipasifkan dengan metil mempunyai jurang tenaga lebih tinggi berbanding noktah silikon yang berhidroksil. Kesemua noktah kuantum menunjukkan ciri taburan ketumpatan keadaan seakan taburan sifat molekul dengan taburan puncak berganda meningkat selari dengan kehadiran bahan pempasif.

Secara terperinci, bagi noktah kuantum silikon yang dipasifkan dengan hidroksil (OH), kehadiran jurang tenaga kecil dikesan berada di pinggir jurang jalur (Rajah 2). Puncak tersebut terletak di bawah aras tenaga maksimum bagi orbit valensi. Kewujudan jurang tenaga kecil bagi noktah kuantum berhidroksil lebih ketara diperhatikan pada saiz yang kecil. Tambahan pula, diperhatikan keadaan jurang tenaga tidak meningkat meskipun saiz noktah kuantum semakin kecil. Fenomena ini disebabkan dua faktor, iaitu kesan herotan berlaku di kawasan teras dan taburan elektron yang tidak seragam. Perubahan herotan pada geometri bahagian teras noktah kuantum memberi kesan kepada keadaan penempatan elektron, justeru pengurangan dan gangguan kesan pengurangan diperhatikan lebih ketara. Rajah 4 menunjukkan kedudukan kebarangkalian elektron bagi keadaan HOMO-LUMO dengan



RAJAH 2. Graf keadaan ketumpatan bagi setiap noktah kuantum terhadap pempasif yang berbeza. Ketumpatan keadaan tenaga kecil diperhatikan ketara pada noktah kuantum bersaiz kecil

kedudukannya beralih mendekati keadaan permukaan. Daripada Rajah 3 pula, terdapat peningkatan aras tenaga degenerat sekaligus membawa perubahan kepada sifat valensi apabila bilangan pemasif ditingkatkan.

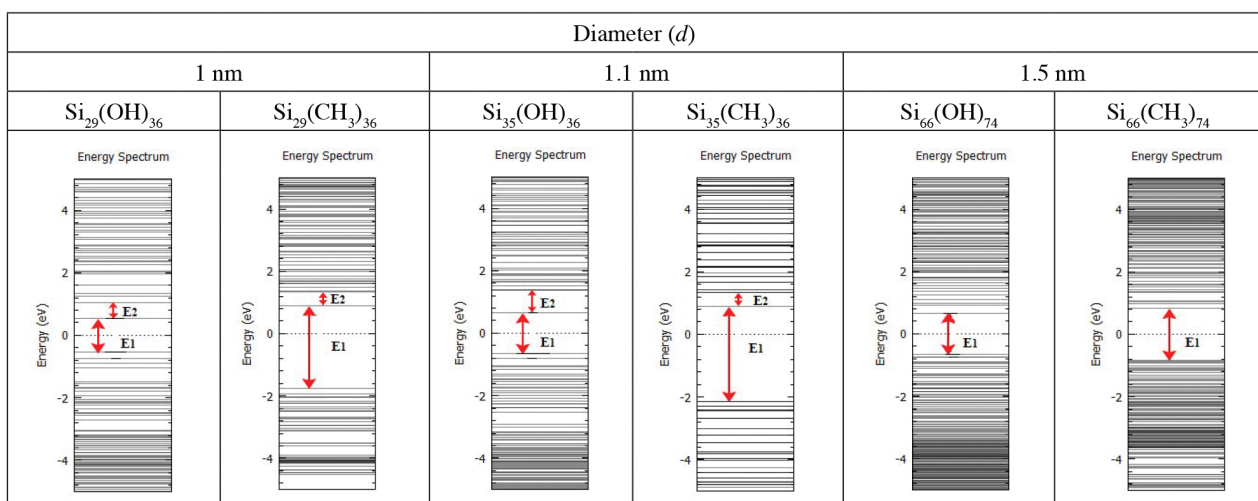
Bagi noktah kuantum yang lebih besar (1.5 nm), geometri asal dikekalkan pada bahagian teras. Oleh itu sifat ikatan kacukan sp^3 empat lipatan terselaras pada teras sistem noktah kuantum membentuk ikatan dimer Si-Si yang menyumbang kepada pembentukan jurang tenaga. Taburan keadaan ketumpatan didapati melebar pada noktah kuantum berdiameter besar. Dengan bertambahnya diameter (d) noktah kuantum, simetri teras noktah kuantum dikekalkan justeru menjadi penyumbang kepada pembentukan keadaan degenerat yang ketara.

Seterusnya, bagi noktah kuantum yang dipasifkan dengan metil (CH_3), perbezaan yang ketara berbanding pemasifan hidroksil adalah: Pertama, noktah kuantum yang dipasifkan dengan metil menunjukkan kesan pengurangan yang lebih jelas, menyebabkan pembentukan jurang tenaga yang lebih besar terhasil apabila tenaga kinetik elektron terkurung meningkat, menyumbang kepada fenomena kuantum koheren yang lebih jelas. Kedua, pengekal geometri tetrahedron (T_d) di bahagian teras dapat diperhatikan khususnya pada saiz noktah kuantum yang kecil. Merujuk kepada Rajah 4, apabila diameter noktah kuantum ditingkatkan, HOMO dan LUMO didapati tersebar secara homogen di bahagian kawasan teras noktah kuantum. Fenomena kemunculan jurang tenaga kecil turut berkurangan apabila saiz noktah kuantum meningkat. Seterusnya, kehadiran pemanjangan ikatan di permukaan noktah kuantum mengekalkan keseragaman ikatan Si-Si. Kesan ini telah mengurangkan saiz jurang tenaga kecil secara berkesan (Rajah 3) seiring dengan penambahan saiz noktah kuantum.

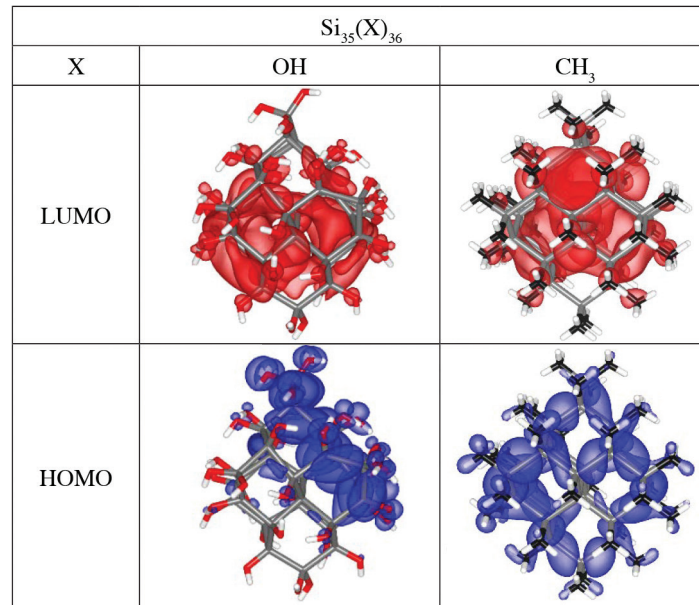
Kajian eksperimen mendapati bahawa semikonduktor silikon mempunyai sifat elektronik bertenaga langsung dalam skala nanometer (Dohnalova et al. 2013). Kuantum

mekanik memainkan peranan penting dalam menjelaskan fenomena perubahan sifat elektronik sesuatu bahan. Oleh itu, simulasi ini dijalankan bagi membantu para penyelidik memahami dan memanipulasi bagi tujuan penambahbaikan ke atas fenomena ini.

Bagi unsur silikon, Solanki (2009) menjelaskan sifat elektronik dan optikal semikonduktor silikon akan berubah apabila saiz di bawah 5 nm. Situasi ini memerlukan pendekatan mekanik kuantum untuk memahami fenomena perubahan sifat elektronik berasaskan keadaan taburan elektron. Penelitian fenomena perubahan sifat jurang tenaga sama ada langsung atau pun tidak langsung juga boleh difahami dengan beberapa cara asas mekanik kuantum. Antaranya adalah penafsiran bentuk jalur tenaga dan taburan elektron isopermukaan bagi ketumpatan kebarangkalian fungsi gelombang (ψ^2), mewakili nombor kuantum yang dipadankan dengan keadaan aras tenaga HOMO dan LUMO. Namun, bagi sistem noktah kuantum, struktur jalur tidak dapat diplotkan kerana sistem ini tidak menggunakan teori Bloch (OpenMX, 2013) secara sempurna seperti yang digunakan dalam permodelan bahan pukal berasaskan konsep zon Brillouin dalam penjanaan struktur jalur. Oleh itu, kaedah jangkaan sifat elektronik jurang tenaga diperhatikan menggunakan pemerhatian taburan isopermukaan bagi kebarangkalian ketumpatan elektron. Rajah 4 menunjukkan hasil visualisasi ketumpatan kebarangkalian fungsi gelombang (ψ^2) bagi aras HOMO-LUMO. Kajian mendapati bahawa kedua-dua bahan pemasif noktah kuantum mempunyai isopermukaan HOMO-LUMO dalam ruang yang sama. Oleh yang demikian, dapat dirumuskan bahawa peralihan elektron di antara dua keadaan (HOMO-LUMO) adalah secara langsung, tanpa sebarang bantuan pergerakan fonon. Fenomena ini melayakkan bahan silikon berskala nanometer diaplikasikan dalam pembinaan peranti optoelektronik dan aplikasi sel suria dengan proses eksiton yang lebih efektif berlaku tanpa bantuan kesan fonon.



RAJAH 3. Aras tenaga diskret bagi semua struktur noktah kuantum dengan kewujudan jurang tenaga kecil dapat diperhatikan pada label E2. Manakala jurang tenaga diwakili label E1



RAJAH 4. Iso-permukaan bagi ketumpatan kebarangkalian fungsi gelombang (ψ^2) mewakili nombor kuantum bagi orbital molekul tertinggi yang dihuni elektron (HOMO) dan orbital molekul tertinggi yang tidak dihuni elektron (LUMO)

KESIMPULAN

Simulasi yang telah dijalankan dapat menjelaskan secara terperinci tentang kesan pemaspisan permukaan menggunakan bahan organik (CH₃) dan bukan organik (OH) terhadap sifat struktur dan elektronik bagi noktah kuantum silikon. Kajian ini menjelaskan kesan penggunaan bahan pemaspis dan hubungannya dengan kesan pengurangan elektron bagi saiz noktah kuantum berdiameter di bawah 1.5 nm. Pemilihan pemaspis yang mempunyai struktur simetri yang baik seperti metil (CH₃) amat penting bagi memastikan tidak terjadinya herotan yang ketara sehingga menghilangkan geometri asal unsur noktah kuantum. Ini dapat dibuktikan apabila noktah kuantum bersaiz 1.5 nm mempunyai geometri teras tetrahedron yang terpelihara dan menunjukkan kesan pengurangan elektron yang lebih baik. Keseluruhannya, dapat disimpulkan bahawa terdapat tiga kesan utama yang diperoleh bagi analisis noktah kuantum silikon yang dipasifkan sepenuhnya dengan bahan hidroksil dan metil. Pertama, berlaku perubahan geometri pada struktur teras dan permukaan noktah kuantum. Kedua, jurang jalur tenaga adalah langsung pada noktah kuantum semikonduktor silikon. Ketiga, kehadiran jurang tenaga kecil bagi noktah kuantum silikon berkurangan seiring dengan peningkatan diameter noktah kuantum.

PENGHARGAAN

Kami mengucapkan jutaan terima kasih kepada Kementerian Pendidikan Malaysia terhadap bantuan kewangan melalui pembiayaan ERGS/1/2012/STG02/UKM/02/3 dan biasiswa MyBrain15 bagi M M A.

RUJUKAN

- ABINIT. 2014. Versi 7.10.2. Tutorial manual. http://www.abinit.org/documentation/helpfiles/for-v7.10/tutorial/lesson_gw1.html. Diakses pada 15 Januari 2015.
- Anas, M.M., Othman, A.P. & Gopir, G. 2014. First-principle study of quantum confinement effect on small sized silicon quantum dots using density-functional theory. *AIP Conference Proceedings* 1614: 104-109.
- AVOGADRO. 2012. Versi 1.1.1. <http://avogadro.openmolecules.net/>. Diakses pada 18 Januari 2014.
- Belomoin, G., Therrien, J., Smith, A., Rao, S., Twesten, R., Chaieb, S., Nayfeh, M.H., Wagner, L. & Mitas, L. 2002. Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles. *Applied Physics Letters* 80(5): 841-843.
- Broyden, C.G. 1970. The convergence of a class of double rank minimization algorithms. *J. Inst. Math. Appl.* 6: 76-90.
- Dohnalova, K., Saeed, S., Poddubny, A.N., Prokofiev, A.A. & Gregorkiewicz, T. 2013. Thermally activated emission from direct bandgap-like silicon quantum dots. *Journal of Solid State Science and Technology* 2(6): 97-99.
- Fletcher, R. 1970. A new approach to variable metric algorithms. *Comput. J.* 13(3): 317-322.
- Goldfarb, D. 1970. A family of variable metric methods derived by variational means. *Mathematics of Computation* 24(109): 23-26.
- Laref, A., Al-shammari, N., Laref, S. & Luo, S.J. 2013. Surface passivation effects on the electronic and optical properties of silicon quantum dots. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 120: 622-630.
- Momma, K. & Izumi, F. 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 44: 1272-1276.
- Onida, G., Reining, L. & Rubio, A. 2002. Electronic excitations: Density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Reviews of Modern Physics* 74(2): 601-659.

- OpenMX, 2013. User's manual of OpenMX Ver. 3.7.
- Ozaki, T. 2004. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. *Phys. Rev. B* 69(19): 195113.
- Perdew, J.P. & Zunger, A. 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 23(10): 5048-5079.
- Rappe, A.K., Casewit, C.J., Colwell, K.S., Goddard III, W.A. & Skiff, W.M. 1992. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of American Chemical Society* 114(25): 10024-10035.
- Rogozhina, E., Belomoin, G., Smith, A., Abuhassan, L., Barry, N., Akcakir, O., Braun, P.V. & Nayfeh, M.H. 2001. Si-N linkage in ultrabright, ultrasmall Si nanoparticles. *Applied Physics Letters* 78: 3711-3713.
- Shanno, D.F. 1970. Conditioning of quasi-Newton methods for functional minimization. *Math. Comp.* 24(111): 647-656.
- Solanki, C.S. 2009. *Solar Photovoltaics: Fundamentals Technologies and Applications*. New Delhi: Prentice-Hall of India (Pvt. Ltd.).
- Vanderbilt, D. 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B.* 41(11): 7892-7895.
- Zhang, Y., Chen, W., Zhang, J., Liu, J., Chen, G. & Pope, C. 2007. *In vitro* and *in vivo* toxicity of CdTe nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7(2): 497-503.
- Zou, J., Baldwin, R.K., Pettigrew, K.A. & Kauzlarich, S.M. 2004. Solution synthesis of ultrastable luminescent siloxane-coated silicon nanoparticles. *Nano Letters* 4(7): 1181-1186.

Pusat Pengajian Fizik Gunaan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: mus_physics@yahoo.com

Diserahkan: 2 April 2015

Diterima: 2 Julai 2015