

## 若丹菁染料键合于单晶锗表面的研究

王兰英<sup>1</sup>, 张成路<sup>2</sup>, 张晓红<sup>3</sup>, 张祖训<sup>1</sup>, 曹子祥<sup>4</sup>

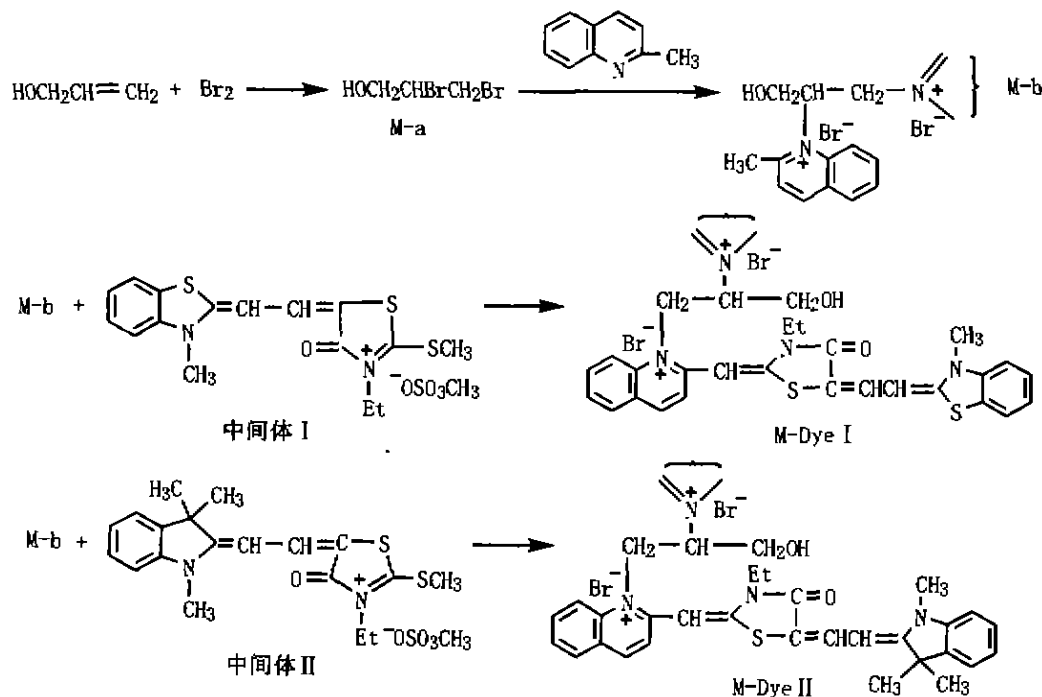
(1. 西北大学 化学系, 陕西 西安 710069; 2. 黑龙江八一农垦大学 基础科学部, 黑龙江 密山 158308; 3. 西北大学 分析科学研究所, 陕西 西安 710069; 4. 西北大学 电子科学系, 陕西 西安 710069)

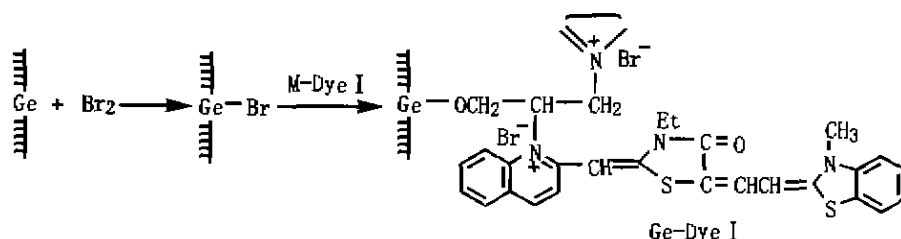
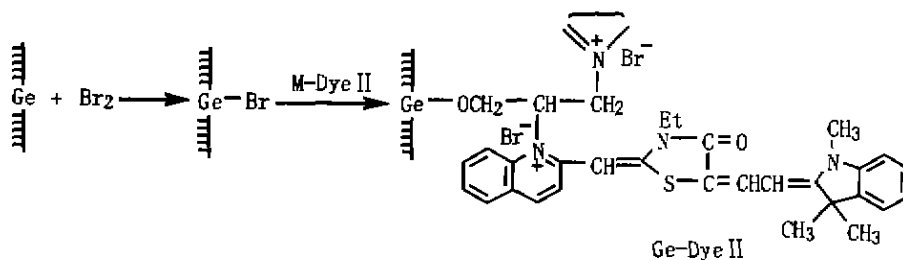
**摘要:**将两种若丹菁染料直接键合在抛光的单晶锗表面,对键合有若丹菁的锗片进行了激光 Raman 光谱及 XPS 谱分析,结果表明,两种染料通过锗氧键共价键合于锗表面。键合有染料的 n-型锗片的 In(Pt)/染料/n-Ge 器件具有整流作用。**关键词:**单晶锗表面;键合;光敏染料**中图分类号:**O657 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274 X (2001)04-0297-03

由半导体材料制成的各种光电器件,早已在许多行业得到了广泛应用。但是,由于半导体材料本身性质所限,使其在光电转换效率及光谱响应范围等方面存在一些问题。为了解决上述问题,人们通过蒸镀、表面涂层等物理方法将染料固定在半导体表面<sup>[1]</sup>。1984年,美国加州大学 Berkely 分校 G. C. Pimentel 教授首次提出用化学方法通过共价键将吸

光染料固定在半导体表面的设想<sup>[2]</sup>。这一设想的实现,无疑在理论及应用上都有重要意义。

近年来,我们课题组成功地实现了单晶硅表面光敏染料的键合<sup>[3~6]</sup>,实验证明:键合光敏染料对硅的光谱响应有明显改变。在本文中,通过下述反应将若丹菁染料直接共价键合于单晶锗表面,以改变锗的光敏性。

**收稿日期:**2000-08-25**基金项目:**陕西省教委专项科研基金资助项目(98JK120)**作者简介:**王兰英(1962-),女,山西芮城人,西北大学副教授,从事有机合成、感光化学及材料方面的研究。



## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

n(111)型锗片,电阻率  $20\sim 30\ \Omega\cdot\text{cm}$ ;溴,三乙胺,烯丙醇均为分析纯;2-甲基咪啉,化学纯,经纯制;M-a, M-b, 中间体 I, 中间体 II, M-Dye I 及 M-Dye II 由实验室自制,并经标准方法分析确证。

在 Jobin-Yvon 公司 U-1000 型激光 Raman 光谱仪上测试 Raman 光谱。Ar<sup>+</sup>激光器,激光波长 514.5 nm,激光功率 300 mW,双单色器狭缝 0.4 mm,显微样品室采用 180°背散射装置,扫描速度  $1\ \text{cm}^{-1}/\text{s}$ 。

X 光电子能谱(XPS)采用美国 Perkin-Elmer 公司 PHI5300ESCA 能谱仪,以 MgK<sub>α</sub>X 射线( $E_x = 1253.6\ \text{eV}$ )为激发源,真空度为  $0.19\ \mu\text{Pa}$ ,以 C<sub>1s</sub> ( $E_b = 285.14\ \text{eV}$ )作为结合能校正,谱峰由同机计算机系统直接进行解析。

### 1.2 Ge-Dye 合成

将抛光锗片与溴在 300 °C 反应 15 min<sup>[7]</sup>,降温至 120 °C,然后向反应体系中滴加 M-Dye I 的硝基苯溶液,反应 1 h,取出锗片,用乙醇及蒸馏水依次冲洗,干燥得 Ge-Dye I。同法得 Ge-Dye II。

### 1.3 对照锗片(Ge-C)的制备

将抛光锗片与溴、2,3-二溴-1-丙醇及 M-Dye 的硝基苯溶液于 120 °C 反应,取出锗片,用乙醇、蒸馏水冲洗,干燥后得对照锗片 Ge-C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 激光 Raman 光谱

测试了 Ge-C, Ge-Dye I 及 Ge-Dye II 的激光 Raman 光谱,结果如表 1 所示。

表 1 Ge-Dye(I, II)的 Raman 谱  
Tab. 1 The Raman of Ge-Dye(I, II)

频 移/ $\text{cm}^{-1}$			可能的结构
n-Ge-C	n-Ge-Dye I	n-Ge-Dye II	
	3 020	3 010	苯环=C-H 伸缩振动
	2 888	2 804	甲基 C-H 伸缩振动
	1 702	1 730	季盐中 C=N 伸缩振动
	1 602	1 616	C=C, C=O 伸缩振动
	1 598	1 588	
		1 424	=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 特征峰
	1 352	1 360	C-O, C-N 伸缩振动
	1 014	1 044	咪啉环特征峰
	692	690	C-S 伸缩振动
300			Ge 衬底的一级 Raman 峰

从表 1 可看出, n-Ge-C 只出现了锗衬底的一级 Raman 峰,而 n-Ge-Dye(I, II)除了锗衬底的 Raman 峰外,还出现了一些新的峰。结果表明 n-Ge-Dye I 及 n-Ge-Dye II 的表面共价键合了一层有机物,其结构与模型化合物基本相符。

### 2.2 X 光电子能谱(XPS)

为了进一步证实 Raman 光谱测试结果,对各试

样进行了 XPS 测定,结果如表 2 所示。

表 2 各试样的 XPS  
Tab. 2 The XPS of sample

能谱	元素结合能/eV			
	对照 Ge	Ge-Dye I	Ge-Dye II	
C <sub>1s</sub>	285.14 污染 C	284.74 污染 C 285.64 其他 C 287.65 与 N S O 相连的 C	284.68 污染 C 285.57 其他 C 286.64 与 N S O 相连的 C	
	N <sub>1s</sub>	399.60 污染 N	399.11 污染 N 400.60 N <sup>+</sup> N	399.98 污染 N 401.05 N <sup>-</sup> N
		Ge <sub>2p</sub>	122.60 Ge 126.29 GeO <sub>2</sub> 中的 Ge	122.20 Ge 125.90 Ge-O 中的 Ge
O <sub>1s</sub>	532.10 污染 O	530.93 Ge-O 的 O 532.49 染料中的 O, 污染 O	531.25 Ge-O 中的 O 532.29 污染 O 533.54 染料中的 O	
	Br <sub>3d</sub>	无	68.90 Br <sup>-</sup>	68.90 Br <sup>-</sup>
S <sub>2p</sub>	无	164.81 染料中的 S	162.40 染料中的 S	

由表 2 可见,在键合了染料的锗片表面形成了 Ge-O 键,且含有与染料组成相同的 C, N, Ge, O, Br, S 元素,它们的化学环境也与模型化合物结构相符。结合 Raman 光谱的结果,说明预期要键合的染料经过一系列的化学反应以 Ge-O 共价键键合到单晶锗的表面。

### 2.3 电流-电压曲线测定(I-V 曲线)

按图 1 装置测定了试样 I-V 变化,光照强度约为 900 lx。结果显示如图 2 所示。

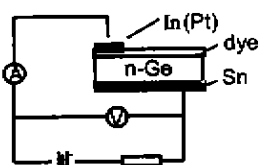


图 1 电流-电压曲线测试装置

Fig. 1 Scheme of I-V curves testing system

光生电流与暗电流在加正向偏置和反向偏置时,均不与电压成线性关系。随着电压增大正向近似为指数趋势上升,反向趋于饱和。这说明键合染料锗片有整流特性,在短路状态下,光照时产生光生电流,也说明键合染料对单晶锗表面有敏化作用。

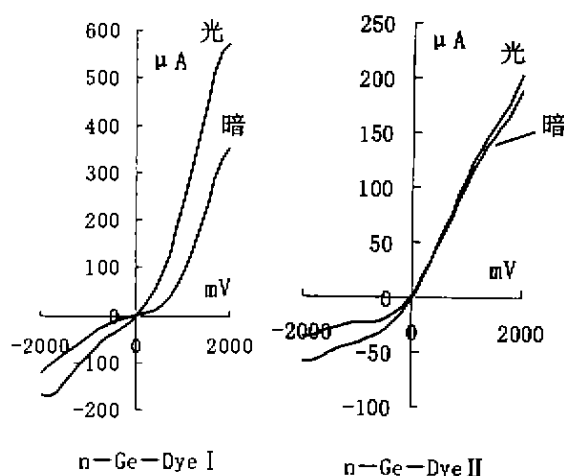


图 2 n-Ge-Dye 的电流-电压曲线

Fig. 2 I-V curves of n-Ge-Dye

### 3 结 论

上述结果证明用本文方法可将光敏染料化学键合于抛光单晶锗表面。实验证明:In(Pt)/染料/n-Ge 具有整流特性,键合染料具有敏化作用。

### 参考文献:

- [1] BORSENBERGER P M. Amorphous silicon photoconductive elements sensitized with phthlo-cyanine and arglamine Layers for electrophoto-graphic photoreceptors and photovolatiac[P]. US:4 711 831,1987-12-08.
- [2] PIMENTEL G C. Chemistry briefing gives first glimpse of pimentel survey efforts[J]. Chemical and Engineering News,1984,62(1),8-15.
- [3] 陶鹰翔,郝纪祥,张祖训,等.单晶硅表面键合光敏染料的研究[J].科学通报,1991,36(5),345-349.
- [4] 郭志新,郝纪祥,张祖训,等.单晶硅表面键合光敏染料及其光谱响应的测定[J].中国科学,1993,23(2),120-125.
- [5] 王兰英,郝纪祥,张祖训,等.单晶硅表面键合两种甲川菁及其光谱响应的研究[J].高等学校化学学报,1994,15(1),124-126.

(下转第 310 页)

励是系统产生振动的主要原因,而且,由于时变啮合刚度的影响,系统响应中将含有多频成分。

2) 齿轮啮合将使两个单转子-轴承系统耦合在

一起,所以,一个转子上的不平衡质量不仅对其本身产生激励,而且对其他转子也会产生激励。

### 参考文献:

- [1] Y CAI. Simulation on the rotational vibration of helical gears in consideration of the tooth separation phenomenon (A new stiffness function of helical involute tooth pair)[J]. ASME J of Mech Desi, 1995, 117(9):460-468.
- [2] 李润方,王建军. 齿轮系统动力学[M]. 北京:科学出版社,1997.
- [3] 张直明,张言羊,陈兆雄,等. 滑动轴承的流体动力润滑理论[M]. 北京:高等教育出版社,1986.
- [4] 钟一谔,何衍宗,王正,等. 转子动力学[M]. 北京:清华大学出版社,1987.
- [5] 张锁怀,李忆平,丘大谋. 用谐波平衡法分析齿轮耦合的转子-轴承系统的动力特性[J]. 机械工程学报,2000,36(9):41-46.

(编辑 杨丙雨)

## Influence of time-varying meshing stiffness on dynamic characteristics of a geared rotor-bearing system

SHI Shou-hong<sup>1</sup>, ZHANG Suo-huai<sup>2</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Department of Mechanical Engineering, Northwest Institute of Light Industry, Xianyang 712081, China)

**Abstract:** Considering the time-varying meshing stiffness of gear pair, the nonlinear dynamic model of a geared rotor-bearing system is established. By employing numeric simulation, the stable response of the system to mass unbalance is obtained. Because of the time-varying meshing stiffness, in the response of the system, there exists the component corresponding to meshing frequency, which is more than that corresponding to fundamental frequency in some condition. The larger dynamic loads and separation phenomenon are also caused by it. The mass unbalance on one rotor not only makes itself, but other rotor to vibrate.

**Key words:** geared rotor-bearing system; time-varying meshing stiffness; mass unbalance response

(上接第 299 页)

- [6] 郝纪祥,宋建华,张祖训,等. 单晶硅表面溴化键合光敏染料及其表面光电电压[J]. 科学通报,1993,38(18):1 674-1 678.
- [7] BACLANOV M R. The nature of the rate limiting step of the reaction of interaction of monocrystalline germanium with gaseous bromine[J]. Surface Science, 1979, 88:427-438

(编辑 杨丙雨)

## A studies on the rhodacyanines photosensitive dyes binding to monocrystalline germanium surface

WANG Lan-ying<sup>1</sup>, ZHANG Cheng-lu<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-hong<sup>3</sup>,  
ZHANG Zu-xun<sup>1</sup>, CAO Zi-xiang<sup>4</sup>

1. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Basic Department, Heilongjiang Bayi Agriculture University, Heilongjiang Mishan 158308, China; 3. Institute of Analytical Science, Northwest University, Xi'an 710069, China; 4. Department of Electronics Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** A new chemical method was set forth. Two rhodacyanines were bound covalently on the polished surface of Monocrystalline germanium. The Raman spectra and XPS showed that the two Photosensitive dyes were bound to the germanium surface through Ge—O bond. The photosensitive dyes binding germanium wafers In /dye /n-Ge had the rectified character.

**Key words:** monocrystalline germanium surface; binding; photosensitive dye