

⑫ 505-508

单晶硅表面键合复合吩菁及其伏-安特性

马国营¹⁾ 王兰英¹⁾ 郝纪祥¹⁾ 张祖训¹⁾ 曹子祥²⁾

(1)西北大学化学系; 2)西北大学电子科学系, 710069, 西安; 第一作者 28岁, 男, 硕士生)

A 摘要 用化学方法将3种复合吩菁化学键合于单晶硅表面,并用激光拉曼光谱和X-光电子能谱进行了表征。暗的和光照的伏安特性测量表明键合染料的n-Si表面具有光生伏特效应,证实了n-Si一侧存在电子势垒。

关键词 光敏染料; 单晶硅表面; 键合; 光生伏特效应; 伏安特性
分类号 O613.72; O621.3; O472.8

半导体

用化学方法将光敏染料固定在半导体表面,是改善半导体光电性能的有效途径之一。此前曾报道将一甲川菁等十几种光敏染料化学键合于单晶硅表面^[1-5],可拓宽硅的光谱响应范围,增强表面光电压响应^[3,5]。本文报道化学键合3种复合吩菁于单晶硅表面,用SERS和XPS进行了表征。由键合染料硅片制作的In/dye/n-Si的夹层结构器件的暗的和光照的伏安特性测量表明了,键合染料单晶硅表面具有光生伏特效应,证实了n-Si一侧存在电子势垒。

1 实验

1.1 试剂

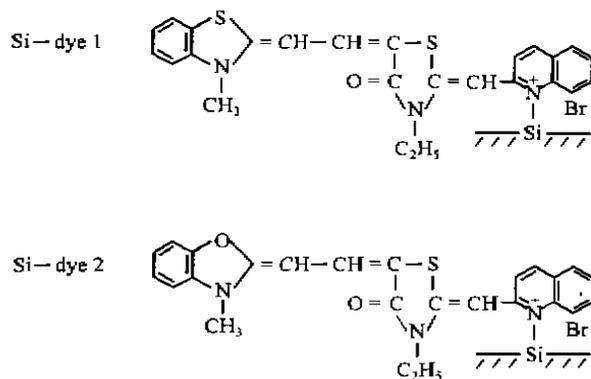
2-甲基苯并噻唑,2-甲基苯并咪唑,2-甲基咪唑为化学纯。2-巯基苯并噻唑,硫酸二甲酯为分析纯。n-Si片(100),电阻率3~5 Ω·cm。各中间体及染料由实验室自制,并经标准方法确证。

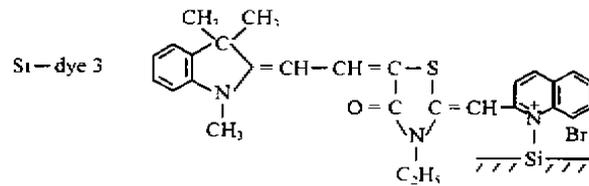
1.2 仪器

用Jobin-Yvon公司(法)RAMANOR-U1000型激光拉曼光谱仪记录了拉曼光谱。XPS谱用PERKIN-ELMER公司的PHI530ESCA能谱仪测定。

1.3 键合染料硅片的制备

参照文献3制备了键合染料硅片,分别以Si-dye示之。





1.4 表面增强硅片的制备

参照文献 5 制备。

2 结果和讨论

各 Si-dye 的表面增强激光拉曼光谱(SERS)和 xps 测定结果表明经过一系列化学反应,硅片表面键合上了选定的复合份菁,以 Si-dye1 测试结果为例说明之。

2.1 Si-dye 与对照硅片的 SERS

对照硅片除在 521 cm^{-1} 处有一强的硅的一级 Raman 频移外,无其他官能团的频移。而前者在 521 cm^{-1} 的峰显著变弱,而在 $600\sim 3\,030\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了与相应单体染料中所含官能团的频移。这表明硅片表面存在有机化合物。表 1 是 Si-dye1 的 SERS 的解析。

2.2 Si-dye1 的 XPS 解析

① C_{1s} 谱:经拟合为 3 个小峰,其结合能 E_B 分别为 284.60 eV , 285.14 eV 和 286.9 eV ,对应于污染碳,共轭体系中的 C 和烷基中的 C;② N_{1s} 谱:亦为包络峰,经拟合 E_B 为 399.79 eV ,对应于 $-\text{N}-$ 及 401.25 eV ,对应于 N^+ 的两个小峰;③ Si_{2p} 谱,为一单峰, $E_B=103.50\text{ eV}$,为 $\text{Si}-\text{N}^+$ 及 SiO_2 中 Si 的合峰;④ O_{1s} 谱:为双峰,其 $E_B=531.13\text{ eV}$,对应于污染氧; $E_B=532.59\text{ eV}$,对应于染料层中的氧及 SiO_2 中的氧;⑤ S_{2p} 谱: $E_B=163.35\text{ eV}$,对应于 $-\text{S}-$;⑥ Br_{3d} 谱: $E_B=69.93\text{ eV}$,对应于 Br^- 。

综上所述,与对照硅片谱图比较, Si_{2p} 的结合能已向高能区移动,说明 Si 可能与电负性较大的元素 N 结合; N_{1s} 谱亦表明有 N^+ 生成。由此说明,单晶硅表面有 $\text{Si}-\text{N}^+$ 键生成。谱图中出现了与单体染料组成相同的 C, O, N, S 和 Br 元素,且其化学环境也与之相符。Si-dye 2 及 Si-dye 3 的 SERS 和 XPS 测试结果与 Si-dye 1 类似,这表明单晶硅表面已键合上了选定的光敏染料。

2.3 Si-dye 1 伏安曲线的测定

用自装的伏安特性测试仪测定了 Si-dye 的伏安特性,样品制成 In-dye-n-Si 夹层结构,In 加正电压时为正向,反之为反向。光照强度约为 900 lx 。结果如图 1。由图可见,键合有染料的 n-Si 表面具有光伏特效,且证实了 n-Si 一侧存在电子势垒。从插图可见,该样品的反向击穿电压较低,约在 -0.7 V ,且反向电流随反向电压增加饱和性差。光照下在 -0.7 V 前光电流随负反偏压增大有明显增加。又从图 1 可看到,在 0.6 V 以后暗的和光照的伏安曲线基本一致。本工作中使用的硅片未经化学机械抛光,因而其表面存在缺陷较多,即复合中心较多,这就导致了暗的反向电流不趋于饱和;光照反向电流与负偏压有关;光照下正向电流在 0.6 V 以上与暗电流趋于一致。Si-dye 2 及 Si-dye 3 的伏安曲线与其大致相同。

2.4 光敏染料分子电子能级的确定及光敏染料分子与 Si 表面间电荷转移过程

用 LAMBDA17UV/VIS SPECTROPHOTO METER 紫外可见分光光度计(美 PERKIN-ELMER 公司)记录了与 Si-dye 相应的单体染料甲醇溶液($2.0\times 10^{-6}\text{ mol/L}$)的吸收光谱。

表 1 Si-dye1 的 SERS 解析

Tab. 1 The SERS Analysis of Si-dye 1

波数/ cm^{-1}	可能的归属
695.00 (w)	C-S 伸缩振动
795.00 (m)	苯环 1,2-取代
1 010.00 (m)	喹啉特征峰
1 430.0 (s)	C-N 伸缩振动
1 575.0 (s)	C=O 伸缩振动
2 875.0 (m)	甲基 C-H 伸缩振动
3 030.0 (m)	苯环 C-H 伸缩振动

用 BAS-100A 电化分析仪,以悬汞为工作电极, Pt 丝为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 0.1 mol/L KNO₃ 水溶液为支持电介质测定了各染料(1×10⁻⁴ mol/L 甲醇溶液)的还原电位。并由公式^[6]:

$$E_{LV} = -E_{\frac{1}{2}}^R(V, VS Ag/AgCl) - 4.42$$

$$E_{HO} = -E_{\frac{1}{2}}^{OR}(V, VS Ag/AgCl) - 4.72$$

及 $\Delta E = h \frac{C}{\lambda_{max}}$ 及 $\Delta E = E_{LV} - E_{HO}$ 计算了各染料的 E_{LV} 及 E_{HO} 。

E_{LV} 为染料的最低空位能级, E_{HO} 为最高占满能级。

上述测定结果列于表 2。

由上述测定值及硅的电子亲合势 4.15 eV^[7], 绘出了染料 1 和 n-Si 的相对能级图, 如图 2。因为可认为键合于 n-Si 表面的染料分子的共轭链未被破坏, 故其分子能级与单体染料的分子相同。由图可见, 当键合染料分子吸收 $h\nu$, 电子由分子的基态跃迁至激发态, 在空间电荷区电场作用下, 电子注入到硅的导带, 实现了对硅的敏化作用, 此机制符合光致电荷电子直接注入机理。

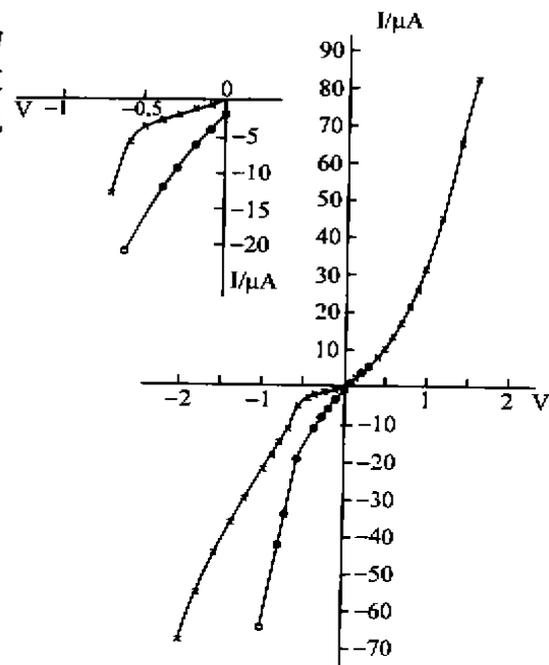


图 1 Si-dye 1 的伏安曲线
Fig. 1 The I-V Curves of Si-dye
* 暗电流 ○ 光电流

表 2 染料的相关参数

Tab. 2 The Relative Parameter of Dyes

染料	λ_{max}^{MeOH}/nm	$E_{\frac{1}{2}}^R/V$	E_{LV}/ev	E_{HO}/ev
	610.6	-0.88	-3.54	-5.57
	593.2	-1.01	-3.41	-5.50
	584.6	-1.39	-3.03	-5.15

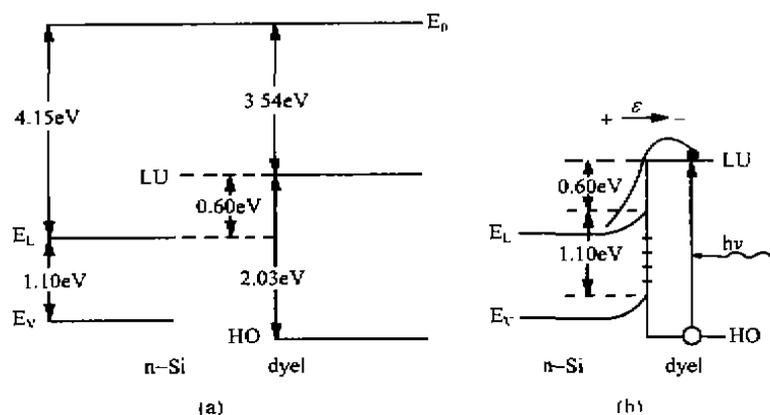


图 2 染料与硅的相对能级图及界面电荷转移示意图

Fig. 2 The Scheme of Relative Level and the Interface Charge Transfer Between Dye and Si

表示硅的固有表面能级 LU:染料的最低空位能级 HO:染料的最占满能级

参 考 文 献

- 1 陶鹰翔,郝纪祥,张祖训等.单晶硅表面键合光敏染料的研究.科学通报,1991,36(5):349~351
- 2 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.中国科学,1993,23(2):120~125
- 3 郝纪祥,宋建华,张祖训等.单晶硅表面键合光敏染料及其表面光电压.科学通报,1993,38(18):1 674~1 678
- 4 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.高等学校化学学报,1994,15(1):124~126
- 5 Hao Jixiang, Gu Jixian, Zhang Zuxun, et al. The binding of cationic carbocyanine to the silicon surface by halogenating alcoholysis and their photoelectric properties. Chinese Chemical Letters, 1994, 5(7): 587~590
- 6 Gilman P B, Jr. Use of spectral sensitizing dyes to estimate effective energy Levels of Silver halide substrates. Photogr. Sci. Eng., 1974, 18(5): 475~485
- 7 Richard S Muller, Theodore I Kamins. Device electronics for integrated circuits. New York, John Wiley & Sons, 1977:33

责任编辑 时亚丽

The Bonding of Merocyanines to Monocrystalline Silicon Surface and Their V-I Character

Ma Guoying¹⁾ Wang Lanying¹⁾ Hao Jixiang¹⁾
Zhang Zuxun¹⁾ Cao Zixiang²⁾

(1)Department of Chemistry; 2)Department of Electronics Science, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract It is reported that the merocyanines were bound to monocrystalline silicon surface through chemical way. Then the silicon wafer binding photosensitive dyes was characterized by SERS & XPS. Their I-V curves indicated that the In/dye/n-Si have photovoltaic effect.

Key words photosensitive dye; monocrystalline silicon surface; bond; photovoltaic effect; I-V character