

⑫ 505-508

## 单晶硅表面键合复合吩菁及其伏-安特性

马国营<sup>1)</sup> 王兰英<sup>1)</sup> 郝纪祥<sup>1)</sup> 张祖训<sup>1)</sup> 曹子祥<sup>2)</sup>

(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<sup>[1-5]</sup>,可拓宽硅的光谱响应范围,增强表面光电压响应<sup>[3,5]</sup>。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

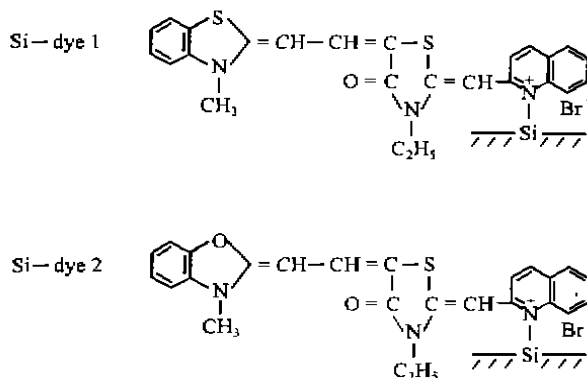
2-甲基苯并噻唑,2-甲基苯并咪唑,2-甲基咪唑为化学纯。2-巯基苯并噻唑,硫酸二甲酯为分析纯。n-Si片(100),电阻率3~5 Ω·cm。各中间体及染料由实验室自制,并经标准方法确证。

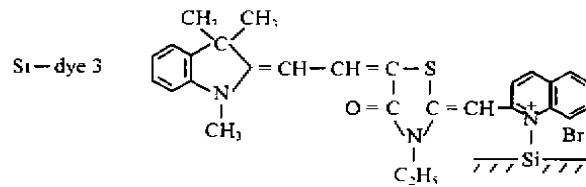
## 1.2 仪器

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  $521\text{ cm}^{-1}$  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  $521\text{ cm}^{-1}$  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 $\text{C}_{1s}$  谱:经拟合为 3 个小峰,其结合能  $E_B$  分别为  $284.60\text{ eV}$ ,  $285.14\text{ eV}$  和  $286.9\text{ eV}$ ,对应于污染碳,共轭体系中的 C 和烷基中的 C;② $\text{N}_{1s}$  谱:亦为包络峰,经拟合  $E_B$  为  $399.79\text{ eV}$ ,对应于  $-\text{N}-$  及  $401.25\text{ eV}$ ,对应于  $\text{N}^+$  的两个小峰;③ $\text{Si}_{2p}$  谱,为一单峰,  $E_B=103.50\text{ eV}$ ,为  $\text{Si}-\text{N}^+$  及  $\text{SiO}_2$  中 Si 的合峰;④ $\text{O}_{1s}$  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  $\text{SiO}_2$  中的氧;⑤ $\text{S}_{2p}$  谱:  $E_B=163.35\text{ eV}$ ,对应于  $-\text{S}-$ ;⑥ $\text{Br}_{3d}$  谱:  $E_B=69.93\text{ eV}$ ,对应于  $\text{Br}^-$ 。

综上所述,与对照硅片谱图比较, $\text{Si}_{2p}$  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; $\text{N}_{1s}$  谱亦表明有  $\text{N}^+$  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  $900\text{ lx}$ 。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  $-0.7\text{ V}$ ,且反向电流随反向电压增加饱和性差。光照下在  $-0.7\text{ V}$  前光电流随负反偏压增大有明显增加。又从图 1 可看到,在  $0.6\text{ V}$  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  $0.6\text{ V}$  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/ $\text{cm}^{-1}$	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 KNO<sub>3</sub> 水溶液为支持电介质测定了各染料(1×10<sup>-4</sup> mol/L 甲醇溶液)的还原电位。并由公式<sup>[6]</sup>:

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

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

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和势 4.15 eV<sup>[7]</sup>, 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。

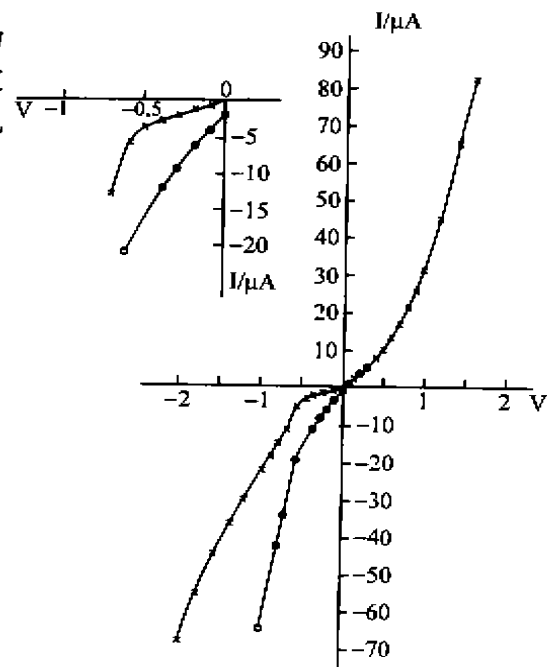


图 1 Si-dye 1 的伏安曲线  
Fig. 1 The I-V Curves of Si-dye  
\* 暗电流 ○ 光电流

表 2 染料的相关参数

Tab. 2 The Relative Parameter of Dyes

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

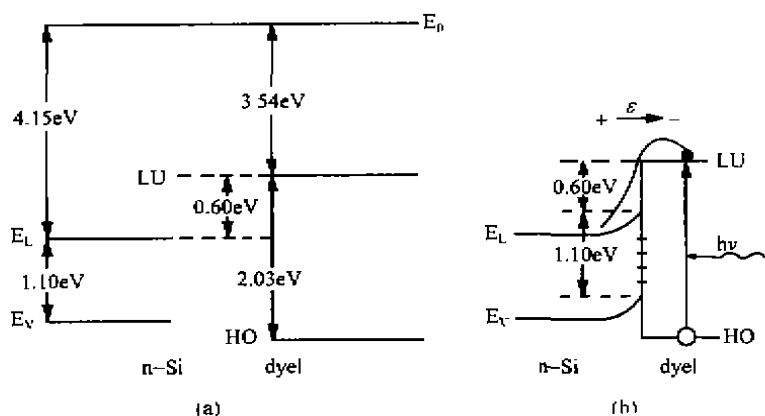


图 2 染料与硅的相对能级图及界面电荷转移示意图

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:染料的最大占满能级

## 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 Guoying<sup>1)</sup> Wang Lanying<sup>1)</sup> Hao Jixiang<sup>1)</sup>  
Zhang Zuxun<sup>1)</sup> Cao Zixiang<sup>2)</sup>

(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