

单晶硅表面键合光敏染料 及其光谱响应的测定*

郭志新 郝纪祥 张祖训**

(西北大学化学系, 西安 710069)

曹子祥

(西北大学电子科学系, 西安 710069)

摘 要

本文提出了一种化学键合方法, 它可将光敏染料直接键合在抛光的单晶硅表面. 对由该方法得到的键合有菁染料及碳菁染料的硅片, 进行了激光 Raman 光谱及 XPS 谱分析, 结果表明, 这两种染料通过硅氮键共价键合于硅片表面. 实验发现, 由键合有染料的 n 型硅片制成的 In/染料 n -Si 多层结构器件具有光生伏特效应, 其光谱响应曲线出现了与染料的最大吸收相对应的吸收峰.

关键词 单晶硅表面、键合、光敏染料、光谱响应

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^[1-3]. 通过化学键将光敏染料键合于半导体表面, 也是在这方面的一种尝试.

1984 年, Pimentel 首次提出了通过共价键将吸光染料固定在半导体表面的设想^[4]. 他认为, 用表面键合有吸光染料的半导体材料作为光电化学电池的电极, 有可能“催化在液相中的最基本的电子转移反应, 防止电极的化学腐蚀, 避免逆反应的发生, 以及使有效光谱范围与太阳光谱相匹配”.

光敏染料键合于半导体表面, 能将吸收的光量子产生的载流子以直接注入或间接注入机制^[5, 6]传递给半导体衬底, 从而使半导体敏化, 进而改善其光电性能.

光敏染料可在不同的波长范围获得光敏性. Forrest 等人已经证实^[2, 7], 用真空沉积的方法将有机染料沉积在单晶硅表面, 染料和半导体界面存在有接触垒, 他们研究了这种接触垒二

1992-03-14 收稿, 1992-09-21 收修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

** 联系人.

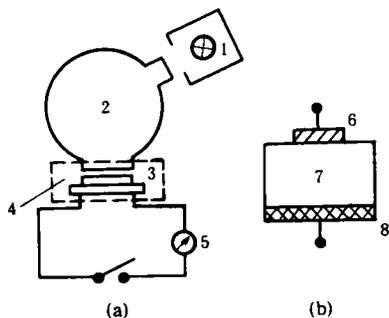


图 1 光谱响应测试装置示意图

1——光源, 2——单色仪, 3——光电磁屏蔽盒, 4——样片, 5——电流计, 6——上电极(In), 7——样品, 8——欧姆背接触

180°C 反应. 取出硅片, 用乙醇洗涤, 干燥, 然后放入溶解有 0.2g 中间体 I 及 0.1ml 三乙胺的 30ml 无水乙醇中, 水浴回流反应 45min, 取出硅片, 用乙醇及蒸馏水依次冲洗, 干燥, 即得 Si-C.

数据处理根据参考文献[9]进行.

1.3 Si-Py 的合成

将经化学抛光的硅片先与碘蒸气在 890°C 反应, 然后再与 4-甲基吡啶在 180°C 反应, 冷至室温, 将硅片取出, 用乙醇及蒸馏水依次冲洗, 干燥, 即为 Si-Py.

1.4 Si-DyeI 的合成

取 0.2g 中间体 I 溶于 30ml 无水乙醇中, 加入 Si-Py 及 0.1ml 三乙胺, 水浴回流 45min, 将硅片取出, 用乙醇及蒸馏水依次冲洗, 干燥, 即为 Si-DyeI.

取 0.2g 中间体 II, 同上述操作, 得 Si-DyeII.

1.5 对照硅片(Si-C)的制备

将经化学抛光的硅片与 1g 碘及 20ml 4-甲基吡啶于

2 结果与讨论

2.1 激光 Raman 光谱

测试了 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的激光 Raman 光谱, 如图 2. 由于 Si-C 只有一个硅衬底的一级 Raman 峰(521cm⁻¹), 可以认为 Si-C 的表面等同于抛光的单晶硅片. 与 Si-C Raman 光谱比较, Si-Py, Si-DyeI, Si-DyeII 的一级 Raman 硅衬底峰显著减弱或消失, 并出现了一些新的 Raman 峰, 可能的归属参见表 1. 这些 Raman 频移表明, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的表面通过键合覆盖了一层有机物, 其结构与模型化合物基本相符.

表 1 Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 Raman 频移及可能的结构

样品	波数(cm ⁻¹)	可能的结构
Si-Py	3030	=C-H
	1553	C=N
Si-DyeI	3059	=C-H
	1641	C=N
Si-DyeII	2840	-C-H
	1653	C=N
	1256	-SO ₃ ⁻
	1001	=C-S

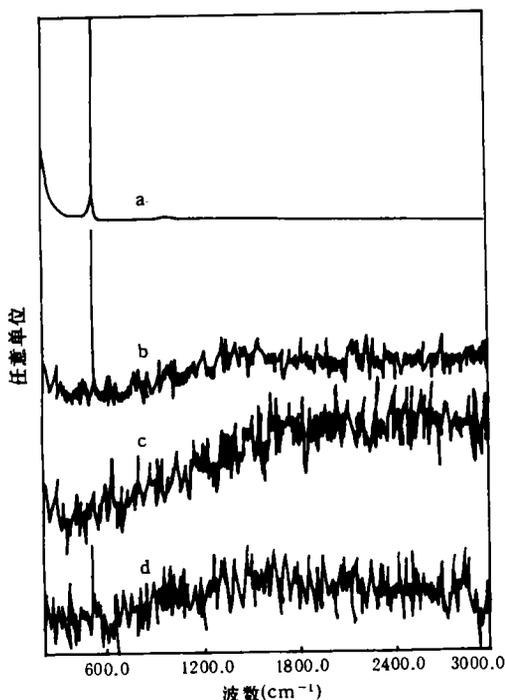


图 2 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 Raman 光谱

a——Si-C, b——Si-Py, c——Si-DyeI, d——Si-DyeII

2.2 X-光电子能谱(XPS)

为证实硅片表面物质为所要键合的光敏染料,测定了样品的 XPS 谱.在谱图中,横坐标表示经校正的结合能值 $E_B(\text{eV})$,纵坐标表示峰强度,已分别进行了归一化.

图 3 是 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 C_{1s} 谱. Si-C 的 C_{1s} 谱为一对称单峰,是环境中的污染碳. Si-Py 的 C_{1s} 谱呈包络峰,可拟合为两个峰, E_B 分别为 286.55 eV 及 284.60 eV. 根据电负性的经验计算方法^[10],并与模型化合物比较,286.55 eV 的峰是与氮原子相连的碳原子的光电离峰,284.60 eV 是其它碳原子的光电离峰.同理,对 Si-DyeI 的 C_{1s} 谱拟合可得两个峰, E_B 分别为 286.45 eV 及 284.60 eV,其中高结合能对应与氮原子相连的碳原子的光电离峰,低结合能是其它碳原子的光电离峰. Si-DyeII 的 C_{1s} 谱中的三个峰 288.17 eV, 286.27 eV 及 284.60 eV 分别对应于噻唑环中 2 位碳原子,与氮原子相连的碳原子,以及其它碳原子的光电离峰.

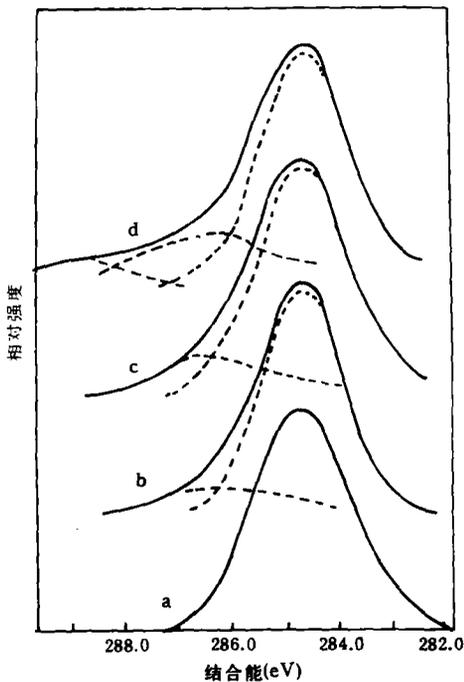


图 3 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 C_{1s} 谱
说明同图 2

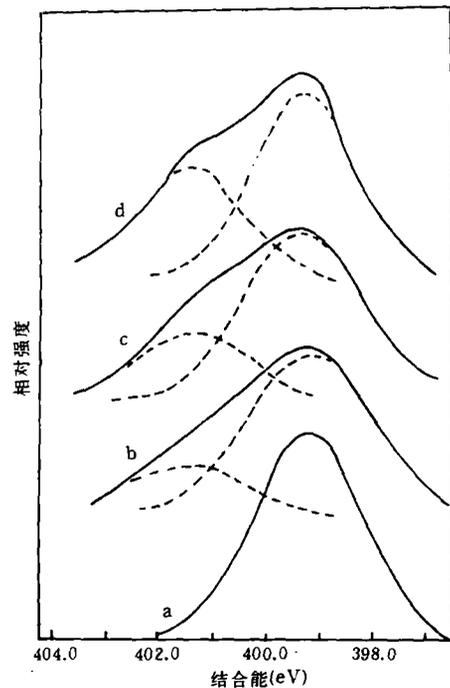


图 4 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 N_{1s} 谱
说明同图 2

图 4 为 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 N_{1s} 谱. Si-C 的 N_{1s} 谱是一个对称的单峰, $E_B=399.10\text{eV}$, 对应于污染氮. Si-Py 的 N_{1s} 谱呈包络峰可拟合成两个峰, E_B 分别为 401.50 eV 及 399.05 eV, 其中高结合能对应于氮正离子的光电离峰. Si-DyeI 的 N_{1s} 谱也呈包络峰, 可拟合成 E_B 分别为 401.50 eV 及 399.40 eV 的两个峰, 高结合能对应于氮正离子的光电离峰, 低结合能对应于氮原子的光电离峰. 同理对 Si-DyeII 的 N_{1s} 谱进行拟合, 得到 401.72 eV 及 399.42 eV 两个峰, 分别对应于氮正离子及氮原子的光电离峰.

图 5 是 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 Si_{2p} 谱. Si-C 的 Si_{2p} 谱呈双峰, E_B 分别为 102.50 eV 及 98.90 eV, 其中高结合能对应于硅片表面氧化硅中的硅, 低结合能对应于单质硅. Si-Py 的 Si_{2p}

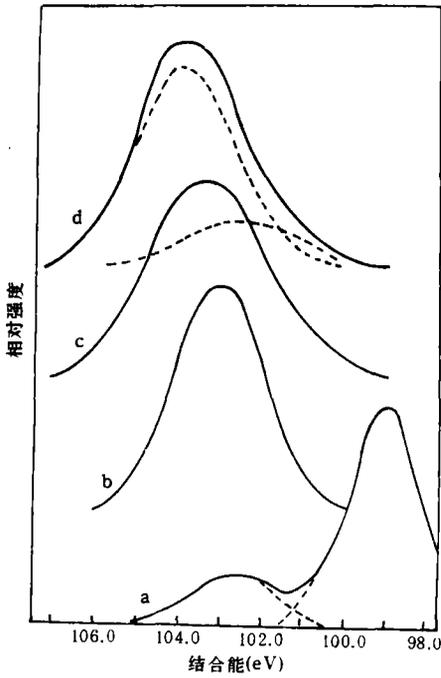


图 5 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 Si_{2p} 谱
说明同图 2

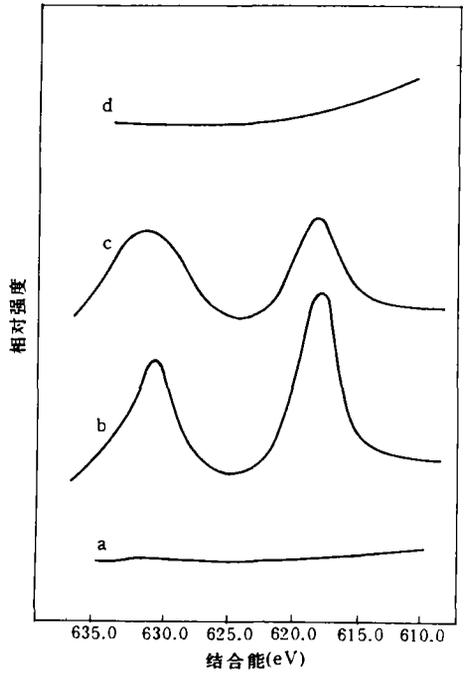


图 6 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 Si_{3d} 谱
说明同图 2

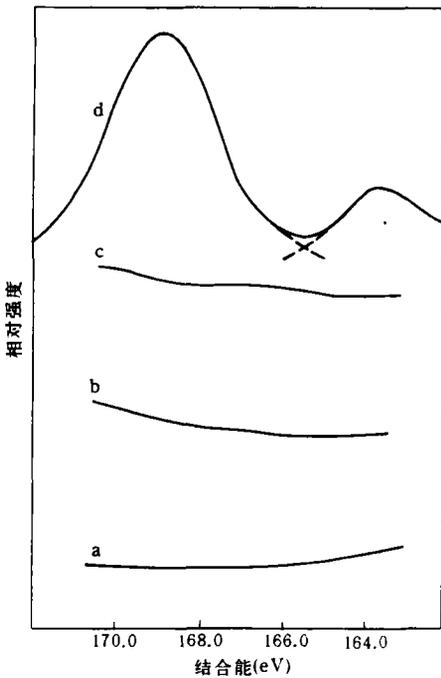


图 7 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 Si_{2s} 谱
说明同图 2

谱为一单峰, $E_b = 103.10\text{eV}$, 与 Si-C 比较, 表明有电负性较大的原子(氮正离子)键合到了硅上, 再结合 Si-Py 的 N_{1s} 谱, 表明 4-甲基吡啶通过 Si-N 键共价键合于单晶硅表面. Si-DyeI 的 Si_{2p} 谱为一单峰, $E_b = 103.40\text{eV}$, 对应于硅表面与氮正离子相连的硅原子. Si-DyeII 的 Si_{2p} 谱呈包络峰, 可拟合出两个峰, E_b 分别为 103.46eV 及 102.58eV , 其中高结合能对应于与氮正离子相连的硅原子.

图 6 为 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 Si_{3d} 谱. Si-C 及 Si-DyeII 本无碘元素的存在, 而 Si-Py 的 Si_{3d} 谱其 E_b 为 631.25eV 及 618.40eV . 这表明, 在 Si-Py 中有碘负离子存在. 同样, Si-DyeI 的 Si_{3d} 谱也为双峰, E_b 分别为 631.95eV 及 619.05eV , 表明在 Si-DyeI 中有碘负离子的存在.

图 7 为 Si-C, Si-Py, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的 Si_{2s} 谱. 只有 Si-DyeII 中含有硫元素, 其 Si_{2s} 谱为双峰, E_b 分别为 168.83eV 及 164.01eV . 其中高结合能对应于磺酸基中硫原子的光电离峰, 而低结合

能对应于芳杂环上的硫原子. 上述 XPS 分析表明, 经过多步化学反应之后, 选定的光敏染料通过硅氮键成功地共价键合于单晶硅表面.

2.3 光谱响应的测定

按图 1 装置分别测量了对照硅片, Si-DyeI 及 Si-DyeII 的光谱响应. 为了便于比较, 同时还测量了未覆盖抗反射膜的硅 P-N 结的光谱响应. 键合有染料的硅片, 制成了 In/染料/*n*-Si 多层结构. 测定发现, 这种结构在光照下具有光生伏特效应. 在测量过程中, 对所有样品都未加偏压. 测定中, 对照硅片没有给出任何光电流信号, 其它样品均有光电流信号. 以波长为横坐标, 相对量子效率为纵坐标, 得出各样品的光谱响应曲线, (图 8). 由图 8 可看到, In/染料/*n*-Si 多层结构与未覆盖抗反射膜的硅 P-N 结太阳能电池的光谱响应曲线, 在 650nm 处有一个共同的峰, 对应于硅的吸收峰, 此外, In/染料/*n*-Si 多层结构在 500nm (Si-DyeI) 及 540nm (Si-DyeII) 处又出现了新的吸收峰, 这两个峰分别对应于相应的单体染料的最大吸收, 显然, 这两个新的吸收峰是由于共价键合到单晶硅表面的光敏染料对 *n*-Si 的敏化作用所引起的. In/染料/*n*-Si 多层结构具有光生伏特效应, 可能是染料与 *n*-Si 之间存在接触垒所致.

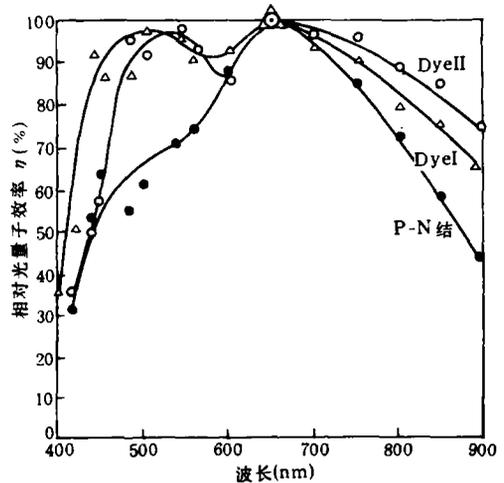


图 8 光谱响应曲线

●为 P-N 结硅片, △为 Si-Dye I; ○为 Si-Dye II

3 结 论

上述分析测试结果证明了用本文的方法可以将光敏染料化学键合在抛光单晶硅片表面. 实验也证实了, 由 In/染料/*n*-Si 组成的多层结构器件具有光生伏特效应, 与没有抗反射膜的硅 P-N 结太阳能电池的光谱响应曲线相比较, 多层结构器件出现了新的光电流峰, 且对应于相应单体染料的最大吸收峰. 这表明, 光敏染料化学键合于单晶硅表面, 可以有选择地扩大硅的光谱响应范围. 由多层结构器件具有光生伏特效应, 可以初步认为染料与 *n*-Si 之间有接触垒存在. 至于更详细的机理, 尚待进一步深入研究.

参 考 文 献

- [1] Borsenberger, P. M., *US Patent*, 4 711 831, 1987-12-08.
- [2] Forrest, S. R. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **41**(1): 90—93.
- [3] Spittler, M. T. et al., *Langmuir*, 1988, **4**(4): 861—867.
- [4] Pimentel, G. C. *Chemical and Engineering News*, 1984, **62**: 8—15.
- [5] Li Baofang, Morrison, S. R., *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(25): 5442—5446.
- [6] Sakata, T. et al., *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(7): 3040—3045.
- [7] Forrest, S. R. et al., *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**(2): 543—551.
- [8] 陶鹰翔等, 科学通报, 1991, **36**(5): 349—351.
- [9] Sze, S. M., *Physics of Semiconductor Device*, 2nd ed, John Wiley and Sons, New York, 1981, 749—750.
- [10] Carlson, T.A., *Photoelectro and Anger Spectroscopy*, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1978, 174—180.