

LB 单分子膜中电荷密度的确定*

郑 荃 黄 勤 张佐兰 魏同立 林 慈 韦 钰

(东南大学,南京 210018)

摘要 本文介绍了一种新的测定单层 LB 膜中电荷密度的 C-V 方法,解决了常规 C-V 方法的不精确问题.通过对硬脂酸 C₂₀H₄₀O₂ 膜中电荷密度的测定,表明此方法实用可行.

关键词 LB 单分子膜; C-V 方法; 电荷密度

1. 引言

LB 膜针孔密度低,有序度和取向度高,结晶特性好且易于控制,而且膜厚可以精确测量和控制.若通过交联和聚合等处理,则还可提高其化学、力学和热学的整体性能.这些特点引起了科学工作者对其化学、物理和电学性能研究的重视和兴趣^[1].

近年来,对于多层 LB 膜,通过测量金属/LB 膜/半导体(MLS)结构的 C-V 特性可获得膜中电荷密度值等重要参数^[2].然而,对于单层 LB 分子膜,由于其膜厚较薄,现有 C-V 方法将不再适用,其中主要原因是 MLS 结构此时即使在很强的累积状态下,其总电容

$$C(V) = C_L C_s(V) / [C_L + C_s(V)] \quad (1)$$

也与单层 LB 膜电容 C_L 不一样,式中 C_s(V) 为半导体内电容.图 1 示出了这一结果.

由此可知,单层 MLS 结构的 C-V 特性不饱和,从图中无法确定最大电容 C_{max} 的值,也就无法确定平带电压 V_{FB} 的值,进而不可能精确获得膜中电荷密度的值.

本文在常规 C-V 理论的基础上,提出了一种新的 C-V 测试方法,对单层 MLS 结构不饱和 C-V 曲线作了进一步的讨论和分析,由此可较精确地获得单层 LB 膜中的电荷密度值.

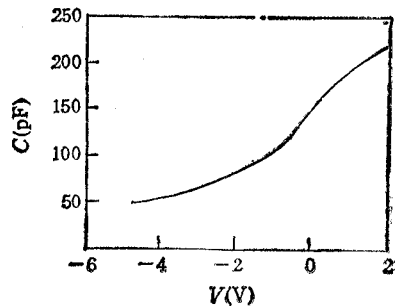


图1 Al 栅 n 型硅 MLS 结构 C-V 特性

2. 理论模型

n 型半导体的 MLS 结构的总电荷密度可表示为^[3]

$$Q = -\frac{|\phi_n|}{\phi_n} \frac{\sqrt{2} V_{th} \epsilon_s}{L_D} \left[(\exp \phi_n - \phi_n - 1) + \left(\frac{n_i}{N_A} \right) (\exp(-\phi_n) + \phi_n - 1) \right]^{1/2} \quad (2)$$

式中 V_{th} 为热电势, φ_n = φ/V_{th}, φ 为表面势, L_D = (ε_sV_{th}/qN_A)^{1/2} 为德拜长度, n_i 为

1990.05.22 收到,1991.09.18 定稿

* 国家自然科学基金资助项目

半导体的本征载流子浓度, N_i 为衬底掺杂浓度, ϵ_s 为 Si 的介电常数.

对于 n 型 MLS 结构, 若设

$$K = (\sqrt{2} V_{th} \epsilon_s / L_D) (\phi / |\phi|) \quad (3)$$

则当 ϕ 趋于零时, 考虑到 $n_i / N_i \ll 1$, 并展开 $Q(\phi)$, (2) 式可表示为

$$Q = -\frac{K}{\sqrt{2}} \frac{\phi}{V_{th}} \left[1 + \frac{\phi}{6V_{th}} + \frac{\phi^2}{36V_{th}^2} \right] \quad (4)$$

由(4)式可得

$$(C_s)_{\phi=0} = \left(-\frac{dQ}{d\phi} \right)_{\phi=0} = \frac{K}{\sqrt{2}} \frac{1}{V_{th}} \quad (5)$$

$$\left(\frac{dC_s}{d\phi} \right)_{\phi=0} = -\left(\frac{d^2Q}{d\phi^2} \right)_{\phi=0} = -\frac{C_s}{3V_{th}} \quad (6)$$

$$\left(\frac{d^2C_s}{d\phi^2} \right)_{\phi=0} = -\left(\frac{d^3Q}{d\phi^3} \right)_{\phi=0} = -\frac{C_s}{6V_{th}^2} \quad (7)$$

表面势 ϕ 可表示为

$$\phi = V - V_{FB} - Q/C_L \quad (8)$$

式中 V 为外加电压, V_{FB} 为平带电压. 由(8)式可得

$$d\phi/dV = 1 - C/C_L = C/C_s \quad (9)$$

$$d^2\phi/dV^2 = -C'/C_L = (-C'/C_s C)(C_s - C) \quad (10)$$

考虑 ϕ 趋于零, 则有:

$$(C'_s)_{\phi=0} = \left(\frac{dC_s}{dV} \right)_{\phi=0} = \frac{dC_s}{d\phi} \cdot \frac{d\phi}{dV} = \frac{C}{3V_{th}} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} (C')_{\phi=0} &= \left(\frac{dC}{dV} \right)_{\phi=0} = \frac{d}{dV} \left(\frac{dQ}{d\phi} \frac{d\phi}{dV} \right) \\ &= C_s \frac{C}{C_s} - C' \frac{C_s}{C} + C' \end{aligned} \quad (12)$$

由此可得

$$C_s^2 = C^2 / (3V_{th} C') \quad (13)$$

同理可得

$$(C'_s)_{\phi=0} = C^2 / (6V_{th}^2 C_s) - [C'(C_s - C)] / (3V_{th} C) \quad (14)$$

总电容 C 可表示为

$$1/C = 1/C_s + 1/C_L \quad (15)$$

则有

$$d(1/C)dV = -C'/C^2 \quad (16)$$

$$d^2(1/C)/d^2V = [-C''C^2 + 2C_s(C'_s)^2]/C_s^3 = [-C''C^2 + 2C(C')^2]/C^4 \quad (17)$$

若将(13)式代入, 则有

$$C'_s C_s^2 - 2C_s(C'_s)^2 = [C^2/9V_{th}^2(C')^2][C''C^2 - 2C(C')^2] \quad (18)$$

将(14)式代入, (18)式得

$$\frac{C^2 C'_s}{6V_{th}^2 C_s} - \frac{(C_s - C) C' C_s^2}{3V_{th} C} - 2C_s(C'_s)^2 = \frac{C^2}{9V_{th}^2(C')^2} [C''C^2 - 2C(C')^2] \quad (19)$$

再将(11)式和(13)式代入(19)式并整理可得

$$CC''/(C')^2 + \frac{3}{2}\sqrt{C/(3V_{th}C')} - 3 = 0 \quad (20)$$

若设一函数 $FB(V)$ 为

$$FB(V) = CC''/(C')^2 + \frac{3}{2}\sqrt{C/(3V_{th}C')} - 3 \quad (21)$$

则其值在 $\phi = 0$ 时等于零。

基于以上分析可知:

- (1) 根据测量的 $C-V$ 特性曲线, 计算 $FB(V)$ 值, 求出 $FB(V) = 0$ 时的电压值 V ; (2) 利用(13)式, 将 C 和 C' 在 $V = V_0$ 时的值代入可得到 C_s 值, 同时可得到 C_L 值; (3) 若衬底为均匀掺杂, 则平带电压 $V_{FB} = V_0$, 并且由 $C_s = A\epsilon_s/L_D(\epsilon_s)$ 可确定出 N_s 值; (4) 由 N_s 值可得到金属-半导体接触电势差 V_{ms} 值, 又由 V_{FB} 的表达式

$$V_{FB} = -V_{ms} - Q_L A / C_L \quad (22)$$

可获得膜中电荷密度 Q_L/q 的值。

3. 实验结果及其计算

图 1 示出了 Al 栅 n 型硅 MLS 结构不饱和 $C-V$ 特性曲线, LB 单分子膜采用硬脂酸 $C_{20}H_{40}O_2$ 。该分子不溶于水而溶于有机溶剂, 分子的链长为 26.8 \AA , 折射率 $n_0 = 1.56$, 熔点约为 72°C , 其中 $-\text{COOH}$ 基团是亲水性的, $-\text{CH}_3$ 基团为疏水性的。单分子层膜厚度为 25 \AA 。

由图 1 所示曲线, 通过数值计算可获得 $FB(V)$ 与 V 的关系曲线, 如图 2 所示。由 $BF(V) = 0$ 可得 $V_0 = -0.253\text{V}$, 所以平带电压 V_{FB} 为 $V_{FB} = V_0 = -0.253\text{V}$ 。

由 $V_0 = -0.253\text{V}$ 可得: $C = 190.386\text{pF}$, $C' = 28.513\text{pF}$, 则由(13)式可得 $C_s = 1762.939\text{pF}$, 则 $C_L = 213.45\text{pF}$ 。

由 C_s 可得德拜长度 $L_D = 7.325 \times 10^{-8}\text{m}$, 则由 L_D 可得半导体中杂质浓度 $N_s = \epsilon_s V_{th} / (L_D^2 q) = 3.18 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。

本实验中所用栅极金属为 Al, 其逸出功 $W_m = 4.26\text{eV}$ 。由于

$$N_s = N_C \exp[(E_F - E_c)/kT] \quad (23)$$

所以可得: $E_c - E_F = 0.236\text{eV}$ 。考虑到亲和势 χ 值为 4.05eV , 所以硅的逸出功 $W_s = \chi + E_c - E_F = 4.286\text{eV}$ 。由此可得金属-半接触电势差 $V_{ms} = (W_s - W_m)/q = 0.026\text{V}$ 。

MLS 结构中单位 LB 膜电容为 $C_L/A = 1.73 \times 10^{-9}\text{F/cm}^2$, 则由(22)式可得单位面积电荷密度 $Q_L/q = 2.45 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ 。

4. 结论

对于超薄的单层 MLS 结构, 由于其 $C-V$ 特性曲线不饱和, 无法确定其最大电容值, 所以用常规的 $C-V$ 方法不能获得 LB 膜中电荷密度的值。为了解决这一问题, 本文介绍了一种新的求解方法。实际计算表明, 此方法可用于确定 LB 膜中电荷密度的值。

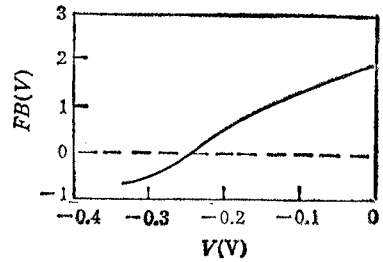


图 2 $FB(V)$ 与 V 的关系

参 考 文 献

- [1] 专集,日本科学与技术, No. 2, (1987), pp. 1—76.
[2] J. P. Lloyd et al., *Thin Solid Films*, **99**(1983) 1, 297—304.
[3] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd Ed. Wiley, New York, (1981), pp. 362—379.

DETERMINATION OF CHARGE DENSITY IN LB MONOFILM

Zheng Jiang Huang Qin Zhang Zuolan Wei Tongli Lin Ci Wei Yu

(Southeast University, Nanjing 210018)

Abstract A modified $C-V$ method for determination of charge density in LB monofilm is presented. The inaccuracy problem of the conventional $C-V$ method is overcome entirely. The method is proved to be applicable by determining the charge density in the $C_{60}H_{40}O_2$ monofilm.

Key words LB monofilm; $C-V$ method; Charge density