

ZnS 型薄膜电致发光器件中能谷转移过程的蒙特卡罗模拟^{*}

赵 辉 王永生 徐 征 徐叙

(北方交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(1998 年 7 月 15 日收到; 1998 年 8 月 24 日收到修改稿)

计算了 ZnS 中电子谷间散射的速率. 利用蒙特卡罗方法, 研究了 ZnS 型薄膜电致发光器件中电子的能谷转移过程. 得出了能谷转移的瞬态过程, 电场对谷间分布的影响以及不同能谷中电子动能分布的特点. 提出了高能谷的能量存储效应. 这些结果可作为研究电致发光过程的基本数据.

PACC: 7860

1 引 言

薄膜电致发光显示器(TFELD)由于其主动发光、全固体化、耐冲击、反应快、视角大、适用温度宽、工序简单等优点, 已引起了广泛的关注, 且发展迅速^[1]. 以 ZnS:Mn 为发光层的单色 TFELD 已发展成熟并已实现商业化. 目前, TFELD 的研究重点是蓝光亮度的提高, 从而实现彩色及至全色 TFELD.

电致发光(EL)是将电能直接转化为光能的一种发光形式, 其物理过程主要为发光层与绝缘层界面处的电子在电场作用下隧穿至发光层, 而后在高场下加速. 当其能量增大而成为过热电子后, 有可能碰撞激发(或碰撞离化)发光中心, 使其发光. 电子在高场下的输运是 EL 的基本物理过程, 它决定着电子能否达到引起发光中心激发(或离化)的能量, 是 EL 过程的关键.

输运过程是电子被电场加速与被各种散射机制散射这两种过程相互制约的结果, 散射过程严重影响着电子加速的效果. ZnS 具有多能谷的能带结构, 谷间散射对电子加速过程有较大影响^[2]. 同时, 谷间散射伴随着电子动能和势能的转化, 这将影响到电子的动能分布, 从而影响 EL 过程. 关于 TFELD 中电子的谷间转移过程及其对 EL 的影响, 未见报道. 本文利用蒙特卡罗方法, 对 ZnS 中电子的谷间转移过程进行了研究.

2 理论分析

2.1 谷间散射

ZnS 的导带具有 3 个能谷, 分别为 Γ 能谷、L 能谷和 X 能谷. 电子在这些能谷之间的

^{*} 国家高技术研究发展计划(批准号: 715-0082)及高等学校博士学科点专项基金(批准号: 97000401)资助的课题.

转移称为谷间散射. ZnS 的导带结构可用非抛物多能谷模型描述^[3]:

$$E_n(1 + \alpha E_n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \quad (n = \Gamma, L, X),$$

式中 α_n , m_n^* 分别为 n 能谷的非抛物因子及该谷中电子的有效质量. 由于各谷底之间存在能量差, 取 Γ 谷底为势能零点, 则 L, X 谷中电子除动能外, 还具有势能. 谷间散射伴随着电子动能和势能的转化.

谷间散射要满足能量守恒及动量守恒, 需声子参与. 在上述能带模型下, 谷间散射速率为^[3]

$$S(E) = \frac{D_{if}^2 Z_f (m_i^*)^{3/2}}{\sqrt{2\pi} \hbar^2 \rho E_{\text{phonon}}} (1 + 2\alpha_i \Delta E) \sqrt{\Delta E (1 + \alpha_i \Delta E)} \left(\frac{N_q}{N_{q+1}} \right),$$

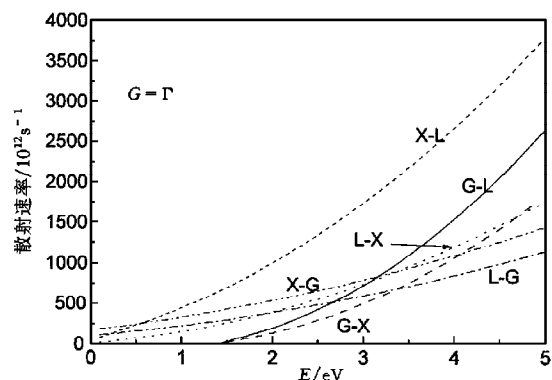


图1 ZnS 中电子在 3 个能谷间散射的速率

材料参数见文献[4]. 由图 1 可见, 谷间散射速率大致在 $10^{12} \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$. 随着电子能量的增加, 谷间散射速率有较大的增长. 由于 L 谷有 4 个等价谷, 向其散射的速率较大. Γ 谷的谷底低于 L 谷和 X 谷, 从 Γ 谷向 X, L 谷的散射存在阈值能量, 约为 1.4 eV .

2.2 蒙特卡罗模拟

固体中的电输运满足玻耳兹曼方程, 但这一方程难于求解, 特别是在高场的情况下. TFELD 正是工作在高场的条件下. 研究 TFELD 的输运问题有两种方法: 幸运漂移模型^[5,6]和蒙特卡罗模拟^[7,8]. 前者通过唯象的方法研究宏观量之间的关系, 后者则是通过模拟电子在材料中的微观过程, 通过统计得出相应的宏观值. 由于我们要研究 TFELD 中电子的能谷转移过程, 且涉及到瞬态过程的研究, 蒙特卡罗模拟是唯一有效的方法.

一个电子在固体中输运的微观过程是由两种过程交叠组成的, 一是电子在电场作用下的飞行过程, 一是电子被各种散射机制散射的过程. 当电子能量不是很高时, 飞行过程可用经典的方法描述. 只要确定了飞行的时间, 即可由电子的初态求出末态, 而电子的飞行时间可依据总散射速率随机产生. 材料中同时存在多种散射机制, 电子在某一次散射时的具体机制, 可依据各种散射机制速率的相对大小随机确定. 一旦选定了某种散射机制, 则可根据电子的初态及该种散射过程的性质确定散射末态. 这一状态作为下一次飞行过

式中 D_{if} 为谷间形变势, Z_f 为等价谷数目. ρ 为纵波声速. 角标中 i, f 分别为初态谷和末态谷. $\Delta E = E \pm E_{\text{phonon}} - E_{if}$, E_{phonon} 为参与谷间散射的声子的能量, E_{if} 为谷底能量差. N_q, N_{q+1} 为声子数. 谷间散射过程中可能吸收声子, 也可能发射声子. “+”号及 N_q 对应吸收声子过程, “-”号及 N_{q+1} 对应发射声子过程.

利用上述公式, 计算了 300K 下 ZnS 中各种谷间散射的速率随电子能量变化的曲线, 如图 1. 计算中采用的

程的初态.用蒙特卡罗方法研究输运问题,先要利用量子理论,计算材料中各种散射机制的速率,然后利用计算机依次产生符合特定分布的随机数,对上述两种过程进行依次循环的模拟,并通过统计得出所感兴趣的物理量.

3 结果与讨论

我们利用蒙特卡罗方法,考虑了声学声子散射、极化光学声子散射、电离杂质散射及谷间散射等散射机制^[3],对 ZnS 中电子输运过程进行了研究.模拟了 50 000 个电子的输运情况,这一电子数目经过检验,能保证统计结果的精确性和重复性.通过统计,得出了有关能谷转移过程的一些结果.

3.1 谷间转移的瞬态过程

在 TFELD 上加电压后,发光层与绝缘层界面处能级束缚的电子在电场作用下隧穿发射至发光层^[9].发射出的电子能量较低,绝大部分在 Γ 谷.这些电子在发光层中电场的加速下能量增大,并开始向 L, X 谷转移, Γ 谷中的电子数目逐渐减少,如图 2 所示. L, X 谷中的电子也会向其他能谷转移.经过一段时间,各谷中电子数目达到动态平衡.这一瞬

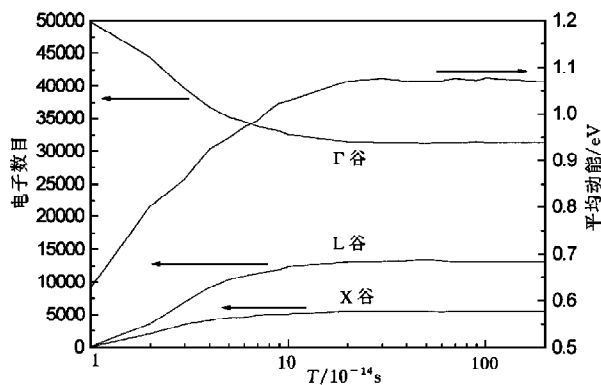


图 2 电子平均动能及各能谷中电子数目的瞬态过程(电场为 2.0 MV/cm)

态过程的时间大致在 0.2—0.3 ps. 图 2 同时给出电子平均动能随时间的变化过程,其瞬态过程的时间基本与谷间分布的瞬态时间相等.在不同场强下的瞬态过程(0.5—5.0 MV/cm),大体相似.限于篇幅,这里只给出场强为 2.0 MV/cm 时的情况.

3.2 电场对谷间分布的影响

尽管不同场强下的瞬态过程基本相似,各能谷间电子分布的稳态值却因场强而异,如图 3 所示.由图 3 可见,随着场强的增大, Γ 谷中电子数目逐渐减少, L, X 谷中的电子逐渐增多,表明在总体上,电子向高能谷转移.电子的谷间分布在电场较低时随电场变化明显,当电场达到 4—4 MV/cm 时,趋于饱和.与此同时,电子的平均动能随场强的增加而不断

增大,在 4—5 MV/cm 处也未见饱和。

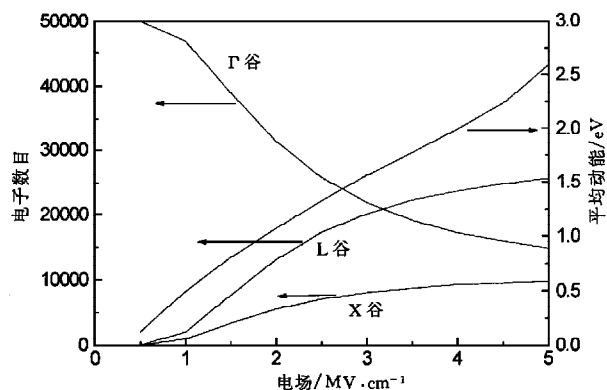


图 3 不同场强下电子平均动能及各能谷电子数目的稳态值

3.3 各能谷中电子的动能分布

图 4 给出了谷间分布达到稳态后,各能谷中电子的动能分布.同时给出了总的动能分布曲线.

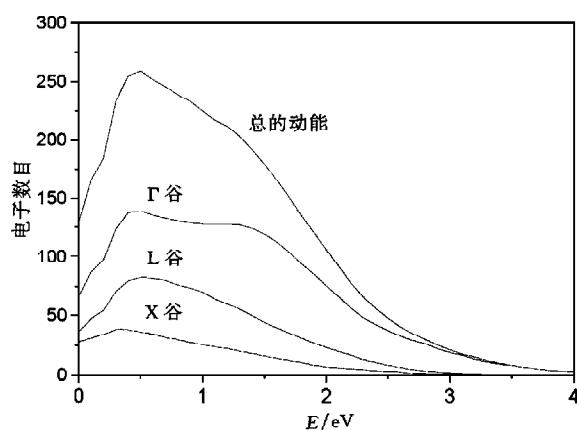


图 4 各能谷电子的动能分布(电场为 2.0 MV/cm)

同时给出了总的动能分布曲线. Γ 谷及总的动能分布曲线在 1.4 eV 左右两侧呈现不同的规律.在 1.4 eV 以下,曲线较为平坦,到 1.4 eV 后,有较快的下降.如前所述, Γ 谷中电子发生谷间散射有一能量阈值,在 1.4 eV 左右.当电子动能小于 1.4 eV 时,不能发生谷间散射,因而 Γ 谷中电子动能分布变化较慢.当动能高于 1.4 eV 时, Γ 谷中电子开始向高能谷转移,曲线下降较快.由于 Γ 谷中电子数目较多,对总的动能分布曲线有较大影响,因则后者呈现与前者类似的规律.

L 谷及 X 谷中电子的动能分布则无此特性,在低能区有一个峰值后,一直较为缓慢地下降,到 3.0 eV 左右开始趋于零.

3.4 高能谷的能量存储效应

如前所述,谷间散射过程伴随着电子动能与势能的转化.当电子由低能谷向高能谷转移时,一部分动能转化为势能.在稳态分布下,去掉电场,动态平衡被破坏,高能谷的电子向低能谷转移,势能又转化为动能.因此,高能谷对电子能量具有存储效应.图 5 给出在 2.0 MV/cm 电场作用下达到稳态分布的系统,当电场消失时向新的稳态转化的过程.由图 5 可见,当电场消失时,L, X 谷的电子减少, Γ 谷的电子增多.到 0.25 ps 时,谷间分布达

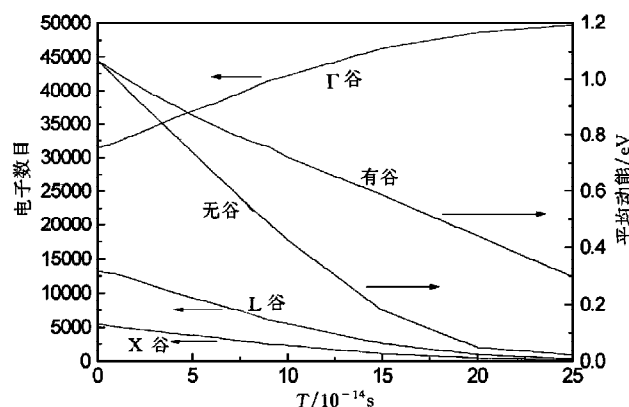


图 5 电场消失后的能谷转移过程(初始电场 2.0 MV/cm)

到无电场时的稳态值.图 5 同时给出电子动能随时间的变化过程.为表明高能谷对能量的存储效应,我们计算了不存在高能谷电子分布情况下电子平均动能的衰减过程,结果见图 5.比较两条曲线可得,高能谷的能量存储效应使电子平均动能的衰减时间增加了 1 倍左右.对于如何利用这一效应改进 TFELD 的材料、结构及操作条件,还需进一步研究.

4 结 论

在对谷间散射过程分析的基础上,利用蒙特卡罗方法,研究了 ZnS 型 TFELD 中电子的能谷转移过程.能谷分布的瞬态过程持续 0.2—0.3 ps,与电子平均动能的瞬态过程大致相当.随着发光层中电场强度的增大,电子分布向高能谷转移,至 4—5 MV/cm 时趋于饱和.各能谷中电子的动能分布呈不同的特点, Γ 谷中电子动能分布曲线在 1.4 eV 处有一个峰,而 L, X 谷中则不存在.这是由谷间散射的特性所决定的.高能谷对电子能量具有存储效应,它使电场消失后电子的衰减过程减慢.

本文的结果为研究 TFELD 中的物理过程提供了基本的数据.例如,在用解析的方法研究电子加速,碰撞激发,电子倍增等过程时,一般认为大部分电子处在 Γ 谷而采用 Γ 谷中的参数进行计算,如有效质量、非抛物因子等^[10,11].事实上,根据我们的计算结果,电子在其他能谷有相当的分布(由图 3,当场强为 2.0 MV/cm 时 L, X 两谷中约有 40% 的电子).因此,仅仅采用 Γ 谷中的参数会引入较大的误差.在这些研究中,应当依据谷间分布的实际情况,对有关参数进行加权平均,从而更好地描述实际物理过程.

[1] Y. A. Ono, *World Scientific*, **6**(1995), 5.

[2] K. Bhattacharyya, S. M. Goodnick, J. F. Wager, *J. Appl. Phys.*, **73**(1993), 3390.

[3] C. Jacoboni, R. Lugli, *The Monte Carlo Method for Semiconductor Device Simulation* (Springer-Verlag Wien, New York, 1989), p. 38.

[4] K. Brennan, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 4024.

[5] B. K. Ridley, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **16**(1983), 3373.

- [6] E. Bringuier, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 4505.
- [7] K. Brennan, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 628.
- [8] R. Mach, *J. Cryst. Growth*, **10**(1990), 967.
- [9] W. E. Howard, O. Sahni, P. M. Alt, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 639.
- [10] E. Bringuier, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 4505.
- [11] E. Bringuier, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 7974.

MONTE CARLO SIMULATION ON ELECTRON INTERVALLEY TRANSFER PROCESS IN ZnS-TYPE THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT DEVICES *

ZHAO HUI WANG YONG-SHENG XU ZHENG XU XU-RONG

(Institute of Optoelectronic Technology, Northern Jiaotong University, Beijing 100044)

(Received 15 July 1998; revised manuscript received 24 August 1998)

ABSTRACT

Based on the calculation about intervalley scattering rates in ZnS, intervalley transfer process in ZnS-type thin-film electroluminescent devices is investigated through Monte Carlo simulation. The transient process of intervalley transfer, the influence of electric field on intervalley distribution and the electron kinetic energy distributions in different valleys are obtained. We propose that high valley could store energy. These results could be used as the basic data on the study of electroluminescent process.

PACC: 7860

* Project supported by the Foundation of High Technology Research and Development Plan (Grant No. 715-0082) and by the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 97000401).