

# 蒙特卡罗方法模拟薄膜电致发光器件中 碰撞离化的作用\*

和青芳† 徐 征 刘德昂 徐叙

(北京交通大学光电子技术研究所,北京 100044)

(北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室,北京 100044)

(2005 年 6 月 29 日收到,2006 年 1 月 18 日收到修改稿)

基于经验势法得到的能带结构数据,采用分段多项式拟合获得 ZnS 能带结构的解析表达式,建立解析能带模型.使用建立的模型计算得到各能谷的态密度和总的散射速率,并与文献的计算结果进行了对比,验证该解析能带模型既具有非抛物型多能谷能带模型运算速度快、使用方便的优势,又具有与采用全导带模型相近的计算精度.进一步利用该模型进行蒙特卡罗模拟,得到第一导带和第二导带中电子数随电场强度的变化、不同电场中能量分布函数以及包含与不包含碰撞离化情况下电子能量随时间变化的曲线.讨论在外加电场下,电子在导带内各个能谷间和导带间的输运特性,揭示了谷间和带间散射在电子能量分布中的作用,特别是碰撞离化在电子能量分布和电流倍增中起到的重要作用.这些结论对研究提高薄膜电致发光器件的性能有一定的指导意义.

关键词:蒙特卡罗模拟,解析能带模型,多项式拟合,碰撞离化

PACC:7210,7115Q,6120J,7280E

## 1. 引 言

自 1983 年日本夏普公司研制出单色电致发光显示屏以来,电致发光器件已被广泛应用于各种显示技术领域.因为薄膜电致发光器件具有主动发光、全固化、高分辨率等特点,所以它被认为是很有发展前途的平板显示器件.目前薄膜电致发光显示屏的研究焦点在于实现高质量、低电压、全彩色显示.为此,许多研究人员在新材料的选择、薄膜制备等过程中进行着不懈的努力.1989 年徐叙提出的薄膜电致发光器件分层优化理论<sup>[1,2]</sup>,是一个关于通过改善器件结构提高器件发光效率的理论.该理论的核心内容是在传统夹层结构的基础上,把加速过程和发光过程分离,使各层能独立地进行优化,从而提高器件效率.实验结果表明,对不同基质的发光材料(无机、有机和有机/无机复合材料),在这种分层优化结构中,电子能量、发光亮度、发光效率都有不同程度的提高<sup>[3-6]</sup>.实验结果表明,电子经过 ZnS/SiO<sub>2</sub> 层的

加速,电子能量可分别达到 10 和 200 eV<sup>[5]</sup>.利用这些材料作加速层出现了许多新现象,如光谱蓝移<sup>[6]</sup>、亮度提高<sup>[6]</sup>、电流倍增<sup>[7]</sup>等.研究电子在这些无机半导体材料中的输运特性无疑是从理论上揭示这些现象较好的途径.

在各种薄膜输运理论研究中,蒙特卡罗模拟一直是一个重要方法<sup>[8-17]</sup>.根据对导带色散关系表达方式的不同,模拟所用模型一般分为抛物型能带模型、非抛物型能带模型、全导带模型<sup>[15]</sup>和解析能带模型<sup>[11]</sup>.抛物型能带模型和非抛物型能带模型是把导带中每个能谷的色散关系分别表示为抛物型和非抛物型关系式.这两种模型均具有计算运行时间较短的优点,但由于色散关系的表示与实际的能带结构存在较大的误差,特别是在高能区域这种误差尤为明显,因此这两种模型模拟精度较低.全导带模型是把经验势法所得的所有能带结构数据存储于一个数据库中,程序运行时通过查找数据库中的数据得到色散关系对应的物理量,是上述几种模型中模拟精度最高的一种模型.但使用全导带模型模拟时,

\* 国家自然科学基金(批准号:60576016,10374001)、国家重点基础研究发展规划(批准号:2003CB314707)和国家自然科学基金重点项目(批准号:10434030)资助的课题.

† E-mail: qingfanghe@sohu.com

由于要对所有的能带细节进行存储和处理,计算需要的动态存储空间和计算量非常大,所花时间也很长,因此该模型不适合应用于器件模拟器中.解析能带模型是对导带中每个能谷的代表方向进行拟合得到色散关系表达式.在包含的能量范围内,解析能带模型涉及的计算量小,而且精确度也很高.这种方法已在 Si, GaAs 的模拟中进行了尝试,并获得了较好的结果<sup>[12-14]</sup>.为此,我们把这种方法引入到对 ZnS 的蒙特卡罗模拟中<sup>[11]</sup>.

本文在详细叙述 ZnS 解析能带模型建立过程的基础上,计算每一个能谷的态密度分布曲线和总的散射速率,并与文献<sup>[15]</sup>的结果进行比较,表明该解析能带模型既具有非抛物型多能谷能带模型运算速度快、使用方便的优势,又具有与采用全导带模型相近的计算精度.把碰撞离化引入散射机制,进一步模拟得到各能谷中电子数随电场强度的变化曲线、不同电场中能量分布函数以及包含与不包含碰撞离化情况下电子能量随时间变化的曲线,得出电子在各导带内和导带间的输运特征,揭示谷间散射、带间散射在电子能量分布中的作用,特别是碰撞离化对电流倍增和电子能量分布的影响.

## 2. 解析能带模型

用蒙特卡罗方法模拟电子的输运过程,一般是先建立模型,然后利用模型进行蒙特卡罗模拟,并输出需要的各物理量.

建立解析能带模型包括分段拟合导带中各能谷的色散关系式和计算态密度两部分.

### 2.1. 导带的拟合

本文所研究的 ZnS 能带结构涉及两个导带的四个能谷,即第一导带的  $\Gamma$ ,  $L$ ,  $X_1$  三个能谷和第二导带的  $X_2$  能谷.在第一导带的  $\Gamma$  能谷中,考虑到能谷在  $\Delta 111$ ,  $\Delta 100$ ,  $\Sigma 110$  三个方向上色散关系的各向异性,沿上述三个方向把  $\Gamma$  谷色散关系分成三个区域进行拟合.判断某点所处区域的方法,就是将该点的波矢  $k$  分别向  $\Delta$ ,  $\Delta$  和  $\Sigma$  轴投影,投影最大的轴所对应的区域即为该点所处的区域.对于其他三个能谷( $L$  能谷、 $X_1$  能谷和  $X_2$  能谷),由于仅在两个方向上有不同的色散关系,因此分别被分成相应两个区域进行拟合.对上述四个能谷的每个区域再分成两段,分别用含有不同参数的多项式对其不

同布里渊区(BZ)的色散关系进行拟合.

本文的多项式拟合采用二次多项式,分界点的波矢大小用  $k_c$  表示,设  $a$ ,  $b$ ,  $c$  为待定的拟合参数.表 1 为拟合得到的参数,其中  $k$  为波矢的大小,单位为  $2\pi/a_0$ ,  $a_0$  为材料的晶格常数,  $k_{\max}$  是相应区域内电子所能达到  $k$  的最大值.这样由赝势法得到的实际能带数据,可以用几段相应的关系式来表示(这里为 18 个关系式),使模型模拟时具有非抛物型多能谷能带模型运算速度快、使用方便的特点.

表 1 各能谷多项式拟合参数

能谷	方向	$k$ 值	$a$	$b$	$c$
$\Gamma$	$\Gamma-X$	$0 < k < k_c$	0.0354	0.0470	-0.0196
		$k_c < k < k_{\max}$	-0.0383	0.8509	-2.2474
	$\Gamma-L$	$0 < k < k_c$	-0.0171	0.3862	-0.6700
		$k_c < k < k_{\max}$	0.0246	0.0516	-0.0034
	$\Gamma-K$	$0 < k < k_c$	0.0229	0.1269	-0.0708
		$k_c < k < k_{\max}$	-0.0208	0.6292	-1.5431
$L$	$L-\Gamma$	$0 < k < k_c$	-0.0330	0.8376	-1.3738
		$k_c < k < k_{\max}$	0.0331	0.0045	1.2537
	$L-W$	$0 < k < k_c$	0.0047	-0.0050	1.2720
		$k_c < k < k_{\max}$	-0.0063	0.1235	0.9019
$X_1$	$X_1-\Gamma$	$0 < k < k_c$	-0.0117	0.3002	0.5694
		$k_c < k < k_{\max}$	0.0091	0.0517	1.3198
	$X_1-W$	$0 < k < k_c$	0.0327	-0.0045	1.3191
		$k_c < k < k_{\max}$	-0.0450	1.1006	-2.6276
$X_2$	$X_2-\Gamma$	$0 < k < k_c$	-0.0034	0.2456	1.2342
		$k_c < k < k_{\max}$	0.0146	0.0023	2.1153
	$X_2-W$	$0 < k < k_c$	0.0345	-0.0412	2.1155
		$k_c < k < k_{\max}$	0.0057	0.2844	1.1897

图 1 为本文拟合得到的能带曲线与由赝势法得到的能带曲线的比较,其中实线为赝势法得到的能带曲线,虚线为利用分段多项式拟合方法得到的能带曲线,结果表明两条曲线符合较好.

### 2.2. 能态密度

能态密度  $D(E)$  是反映半导体材料能带特性的重要参数,它描述了能带中单位能量内的状态数,对电子的散射速率影响很大.能态密度定义为

$$D(E) = \lim_{\Delta Z} \frac{\Delta Z}{\Delta E}, \quad (1)$$

式中  $\Delta Z$  表示能量在  $E-E+\Delta E$  范围内的状态数.模型采用的具体能态密度公式如下:

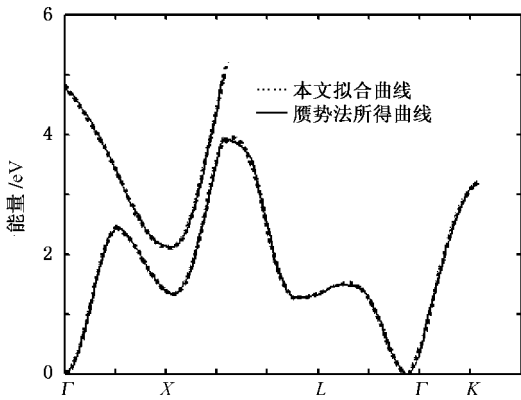


图1 ZnS 能带拟合曲线

$$D(E) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{k \in \text{BZ}} \delta(E - E_n(k)) d^3k. \quad (2)$$

图2为利用(1)(2)式及上述导带的拟合结果,图中给出了计算得到ZnS中各能谷能态密度曲线(曲线1、曲线2、曲线3和曲线4)、第一导带能态密度曲线(曲线5)、第二导带能态密度曲线(曲线4)以及总能态密度曲线(曲线6)。为了便于比较,图2中同时还给出了文献[15]计算得到的能态密度曲线(曲线7)。从图2可以看出,本文所用解析能带模型得出的总能态密度曲线与文献[15]得出的总能态密度曲线有相同的变化趋势。

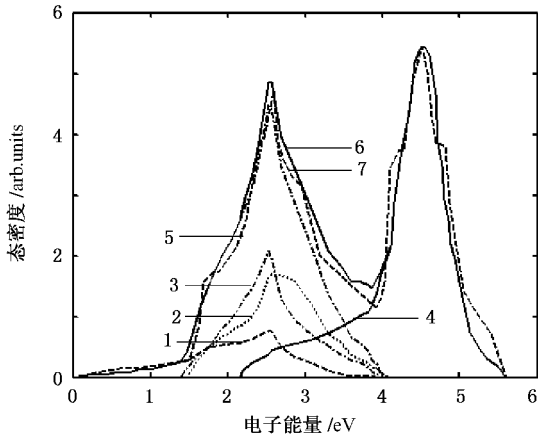


图2 解析能带模型得出的ZnS导带能态密度及文献[15]的全导带态密度曲线。曲线1为 $\Gamma$ 谷的态密度曲线,曲线2为L谷的态密度曲线,曲线3为 $X_1$ 谷的态密度曲线,曲线4为 $X_2$ 谷(或称第二导带)的态密度曲线,曲线5为第一导带的态密度曲线,曲线6为本文模型得到的总态密度曲线,曲线7为文献[15]得到的态密度曲线

观察上述各能谷的态密度分布曲线,我们不难

发现各能谷对态密度的贡献。在电子能量达到4 eV之前,总态密度以第一导带的态密度为主,能量高于4 eV后,总态密度以第二导带的态密度为主。

### 3. 蒙特卡罗模拟

电子输运过程的蒙特卡罗方法最早用于半导体器件模拟中,是通过追踪电子在固体材料中运动的微观过程来实现的。该方法现已广泛应用于薄膜电致发光器件的模拟<sup>[8-17]</sup>。

薄膜器件与半导体器件的制备工艺过程不同,导致两者有很大差别,主要表现在界面态、材料内部缺陷态等。界面态会影响输运模拟中初始物理量的值,材料内部缺陷态可以通过修正或补充半导体器件模拟中的散射机制来实现。因为本文只涉及模拟薄膜器件中的一种纯ZnS材料内部电子的输运过程,所以模拟中不涉及界面态和材料内部缺陷对模拟的影响,即与半导体材料中纯ZnS模拟采用的散射公式相同,但需要设定若干初始物理量。文献[16]证明模拟中初始物理量的值对最终稳态结果没有影响。本文模拟中电子的初始能量为0 eV。

高场中电子输运是电子在电场作用下被加速与被各种散射机制相制约的过程,分别被称为自由飞行过程和散射过程。

#### 3.1. 自由飞行

在自由飞行过程中,电子的波矢 $k$ 和位置矢量 $r$ 的变化可表示为

$$\frac{dk}{dt} = -\frac{eF}{\hbar}, \quad (3)$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k),$$

式中 $F = -eE$ 为电子所受的电场力,其中 $e$ 为电子电量, $E$ 为电场强度。自由飞行时间 $t$ 是一个随机数,其概率分布由各种散射机制的散射速率之和唯一地确定。自由飞行结束后,电子将被散射,至于被何种机制散射,则由一个随机数确定,其概率分布由不同散射机制的散射速率的相对大小唯一地确定。设共有 $n$ 种类型的散射机制,其中第 $m$ 种机制的散射速率为 $P_m$ ,程序中用随机函数产生一个在 $[0, 1]$ 区间均匀分布的随机数 $r$ ,当 $r$ 满足

$$\frac{\sum_{i=1}^{m-1} P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} < r \leq \frac{\sum_{i=1}^m P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (4)$$

时,可以判断发生的是第  $m$  种散射.一旦确定了散射类型,就可以利用这一散射机制的物理规律和散射的初态(即自由飞行的末态)来确定散射的末态.这一末态作为下一次自由飞行的初态而重复上述过程,从而实现电子微观运动过程的跟踪模拟.

### 3.2. 散射速率

本文涉及的散射机制除了包括声学声子散射、极性和非极性光学声子散射、谷间、带间散射外,还增加了碰撞离化散射机制.

严格而言,导带中电子在输运过程中散射速率在低能区和高能区的计算方法不同.在低能区,散射速率依赖于波矢量,各种散射机制对电子的散射速率可以通过费米黄金规则计算得到<sup>[17,18]</sup>.本文采用的是文献[8]所述的经典模型(非抛物型能带模型)中的散射速率公式,限于篇幅这里不再赘述.在能区,电子能量强烈地简并,即出现多个量子子带在  $K$  空间重合的情况,因此不能通过费米黄金规则的办法计算得到各种散射机制的散射速率.考虑到散射速率是与电子最终态能量的态密度成正比的,这样高能区的散射速率可通过低能态边界的散射速率由最终态密度计算得到.因此,在本文的模拟中,利用文献[8]中的散射速率公式和上述得到的能态密度分布函数采用以下修正公式计算高能区电子的散射速率<sup>[11]</sup>:

$$P'(E) = \frac{D'(E \pm \hbar\omega)}{D(E \pm \hbar\omega)} P(E), \quad (5)$$

式中  $\hbar\omega$  为参与散射的声子能量;“+”表示吸收声子的过程,“-”表示发射声子的过程, $P(E)$ 和  $P'(E)$ 分别表示修正前后的散射速率, $D(E \pm \hbar\omega)$ 和  $D'(E \pm \hbar\omega)$ 分别为始末态能谷中的态密度.

图3是利用以上解析能带模型计算得到的总散射速率曲线与文献[15]中全导带模型计算得到的总散射速率曲线的比较.从图3可以看出,采用解析能带模型得出的散射速率变化曲线与文献[15]得出的曲线具有相同的变化趋势.

通过上述态密度、散射速率与文献相应结果的对比,表明本文建立的解析能带模型计算精度较高,而且利用本文模型模拟与非抛物型能带模型模拟计算时间相当.

### 3.3. 模拟结果及讨论

在以上建立的解析能带模型基础上,进一步利用蒙特卡罗方法模拟了外加电场在  $1.5 \text{ MeV/cm}$  以

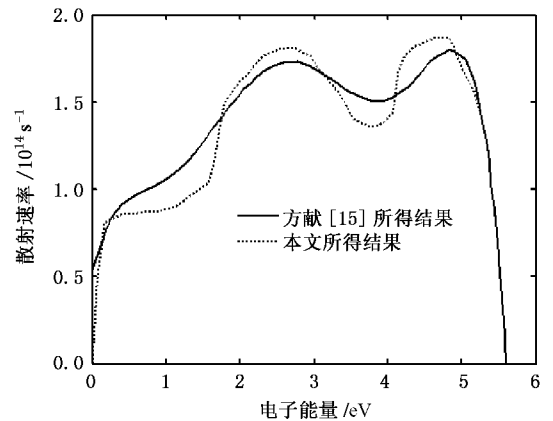


图3 本文计算的 ZnS 散射速率变化曲线与文献[15]计算结果的比较

下,电子在 ZnS 中的输运过程,得到各能谷中电子数随外加电场的变化曲线、电子能量分布函数以及电子平均能量随时间的变化曲线.

图4为电子平均能量随时间的变化曲线.从图4可见,当外加电场不超过  $1 \text{ MV/cm}$  时,不发生碰撞离化,当高于  $1 \text{ MV/cm}$  之后,电子平均能量有急剧增加的趋势.当电子能量达到碰撞离化的阈值时,发生碰撞离化,使得电子能量趋于平衡.本文采用的碰撞离化阈值为  $3.6 \text{ eV}$ .

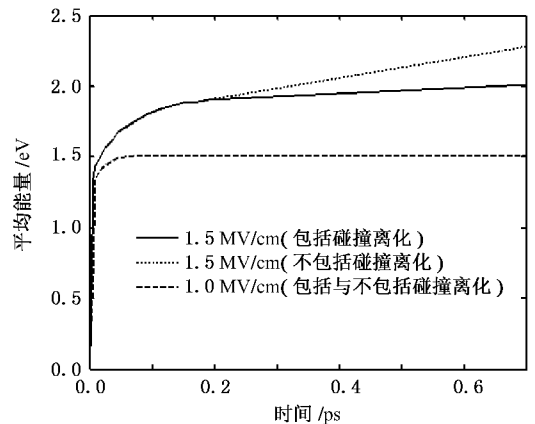


图4 电子平均能量随时间的变化曲线

图5为两导带中电子数随外加电场的分布情况.从图5可见:在外加电场较低时,电子主要分布在第一导带,此时电子能量较低,散射主要为声学声子散射、光学声子散射和第一导带中三个能谷间的散射.随外加电场的增加,谷间散射增强,但谷间散射损失的能量不足以抵消外电场对电子的加速作用,使电子向高能谷转移.当电子能量增加到一定值,第一导带与第二导带的谷间散射(即所谓带间散

射增强,电子进入第二导带.随着第二导带电子数的增加,第一导带电子数逐渐减少.

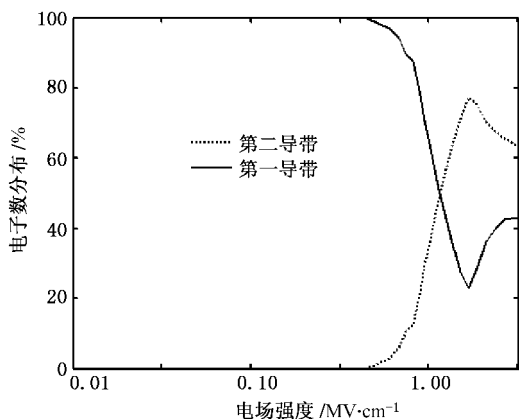


图5 第一导带和第二导带电子数随外加电场的变化

从图5还可看出,当外加电场达到1.1 MV/cm,第二导带电子数达到最大值,以后开始下降,同时第一导带电子数到最低点.随外电场的继续增加,电子数又开始增加.这主要是由于发生带间碰撞离化的结果.

为了进一步说明导带内谷间散射、带间散射以及碰撞离化对输运过程的影响,我们又计算了若干个电场强度下电子的能量分布.图6为外加电场分别为0.2, 0.5, 1.0, 1.5 MV/cm时,输运达到稳态时的电子能量分布函数.

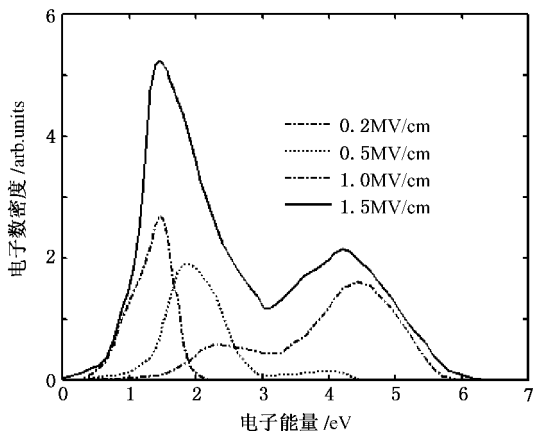


图6 电子能量分布函数

电子能量分布函数描述了电子输运过程中,具有各种能量的电子在总电子数中所占比例的分布情况,是描述输运过程最基本的函数,也是蒙特卡罗模

拟中最基本的计算结果.从图6可看出,电子的谷间散射在电场较低时随电场变化明显,外加电场不超过1 MV/cm时,电子能量较低,电子主要集中在第一导带上.随外加电场的升高,谷间散射增强,第一导带上电子逐渐进入相同导带内不同高能谷,电子向高能态转移,低能电子数减小,高能电子数增加,外电场越高,高能拖尾就越显著.当外加电场大于1 MeV时,带间散射增强,随第一导带上电子数减少,第二导带上电子数快速增加,电子能量也迅速提高,当电子能量达到碰撞离化的阈值时,碰撞离化产生.根据碰撞离化理论,导带中高能电子与价带中束缚电子相互作用,损失一部分能量后的高能电子与价带中离化的电子分别进入相应低导带能谷中.碰撞离化作用使得高能电子数减少,低能电子数快速增加.从图5、图6均可看到,碰撞离化增加了第一导带中的电子数,第二导带中的电子数则相应减少.碰撞离化在一定程度上降低了电场对电子的加速作用,使电子能量迅速达到动态平衡,输运过程进入稳态,如图4所示.在碰撞离化过程中,由于低能电子数迅速增加,使得电路中电流增大,出现所谓电流倍增效应.如果外加电场足够大,则导致碰撞离化更强烈,电流急剧倍增,出现半导体理论中的雪崩现象.

## 4. 结 论

本文首先详细叙述了ZnS解析能带模型的建立过程,然后在所建模型基础上,通过计算得到各能谷的态密度、散射速率并与文献结果进行了比较,验证该解析能带模型具有与采用全导带模型相近的计算精度.由于利用该模型进行的模拟运行时间短,所以适合在模拟器中应用.此外,利用本文建立的模型进行蒙特卡罗模拟结果表明:当外加电场低于1 MV/cm时,不发生碰撞离化,电子向高能谷移动过程中除发生声学声子散射、光学声子散射外,还发生谷间和带间散射.当外加电场超过1 MV/cm时,产生碰撞离化.碰撞离化引起高导带高能电子数减少,低导带电子数迅速增加.碰撞离化是高场强下电子能量趋于稳定以及电路中出现电流倍增的主要因素.本文所叙述的解析能带模型建立过程,虽然是基于ZnS材料,但该方法也同样适用于已知能带结构和相关参数的其他材料.



- [ 1 ] Xu X R 1989 *Sprin. Proc. Phys.* **38** 32 867 ]
- [ 2 ] Xu X R , Lei G , Shen M Y *et al* 1990 *J. Cryst. Growth* **101** 1004
- [ 3 ] Xu X R , Xu X L 2000 *Chin. J. Lumin.* **4** 285
- [ 4 ] Lou Z D , Xu Z , Xu X R 2001 *Chem. Phys. Lett.* **4** 420
- [ 5 ] Lou Z D , Xu Z , Xu C X *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 139 ( in Chinese ) [ 娄志东、徐 征、徐春祥等 1998 物理学报 **47** 139 ]
- [ 6 ] Xu X R , Xu Z , Teng F *et al* 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 553 ( in Chinese ) [ 徐叙 、徐 征、滕 枫等 2003 发光学报 **24** 553 ]
- [ 7 ] Lenzlinger M , Snow E H 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 287
- [ 8 ] Schreiber E , Fitting H J 2002 *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **124** 25
- [ 9 ] Bude J , Hess K 1992 *J. Appl. Phys.* **7** 3554
- [ 10 ] Zhao H , Wang Y S , Xu Z *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 533 ( in Chinese ) [ 赵 辉、王永生、徐 征等 1999 物理学报 **48** 533 ]
- [ 11 ] Zhao H , He D W , Wang Y S *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 867 ( in Chinese ) [ 赵 辉、何大伟、王永生等 2000 物理学报 **49**
- [ 12 ] Brunetti R , Jacoboni C , Venturi F *et al* 1989 *Sol. Stat. Electron.* **32** 1663
- [ 13 ] Wang X , Chandramouli V , Maziar C M *et al* 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 3339
- [ 14 ] Mouton O , Thobel J L , Fauquembergue R 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 3160
- [ 15 ] Kevin B 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 4024
- [ 16 ] Zhao H 1999 *Ph. D. Thesis* ( Beijing : Northern Jiaotong University ) ( in Chinese ) [ 赵 辉 1999 博士学位论文( 北京 北方交通大学 ) ]
- [ 17 ] Mark L 1990 *Fundamentals of Carrier Transport* ( Volume X ) ( New York : Addison-Wesley Publishing Company ) p45
- [ 18 ] Jacoboni C , Reggiani L 1983 *Rev. Mod. Phys.* **55** 645

## Monte Carlo simulation of the effect of impact ionization in thin-film electroluminescent devices<sup>\*</sup>

He Qing-Fang<sup>†</sup> Xu Zheng Liu De-Ang Xu Xu-Rong

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

( Key Laboratory of Luminescence and Optical Information of Ministry of Education , Beijing Jiaotong University , Beijing 100044 , China )

( Received 29 June 2005 ; revised manuscript received 18 January 2006 )

### Abstract

By fitting the empirical pseudopotential band structure data using piecewise polynomials , an analytical band model of ZnS is presented for thin-film electroluminescent devices. The density of states and scattering rates are calculated using the above model. As compared with the results from the full band model , we have shown that our model , which takes less time , has the same precision as that obtained from the full band model. Using Monte Carlo method , we simulated the field-dependent electron occupation functions of 1st and 2nd bands , electron energy distribution functions under four-electron fields and the dependence of electron energy on time with or without impact ionization. This shows that the inter-valley scattering , inter-band scattering and impact ionization are important for transporting electrons among valleys. Another important result is that the effect of impact ionization on current multiplication and electron energy distribution is also discussed.

**Keywords :** Monte Carlo simulation , analytical band model , polynomial fitting , impact ionization

**PACC :** 7210 , 7115Q , 6120J , 7280E

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60576016 , 10374001 ) , the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2003CB314707 ) and the Key Program of the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10434030 ).

<sup>†</sup> E-mail : qingfanghe@sohu.com