

3

Modelos de Simulação das Propriedades Elétricas de OLEDs

3.1

Introdução

De um ponto de vista prático, o objetivo em modelar as propriedades físicas de dispositivos semicondutores é substituir o máximo possível de testes experimentais por simulações numéricas para minimizar o tempo e os recursos aplicados. Contudo, os modelos matemáticos empregados devem conjugar a complexidade do formalismo e o custo computacional de uma forma balanceada. Para a maior parte dos dispositivos, as equações de deriva-difusão apresentam um equilíbrio entre a eficiência computacional e uma descrição acurada da física subjacente.

Entretanto, com a crescente miniaturização desses dispositivos, a aplicação das equações de deriva-difusão [78] se torna cada vez mais restrita. A origem disso é que em dispositivos cada vez menores o percurso livre médio¹ dos portadores de carga não pode mais ser modelado como um *continuum*. Através da miniaturização, esse percurso livre médio se torna cada vez maior em comparação ao tamanho do dispositivo. Além disso, os efeitos quânticos desempenham um papel cada vez mais importante nessa escala.

De todo modo, as equações de deriva-difusão continuam sendo uma importante ferramenta para analisar o comportamento elétrico dos semicondutores, uma vez que os efeitos microscópicos não contemplados por elas aparecem apenas localmente. Nesses pontos, faz-se uso de modelos mais sofisticados. No restante do dispositivo, empregam-se as equações de deriva-difusão, pois elas oferecem uma descrição física apropriada para o cálculo das propriedades elétricas nessas regiões.

¹ O caminho livre médio de uma molécula é a distância que esta percorre antes de se chocar com outra molécula ou com uma das paredes do recipiente que a contém. O mesmo se aplica aos portadores de carga em um material semicondutor.

3.1.1

Equações de Densidade de Corrente

A condutividade dos semicondutores está fortemente conectada ao número de portadores de carga livres. Conforme mencionado no capítulo anterior, esses portadores de carga podem ser tanto elétrons quanto lacunas.

Conforme está implícito no nome do modelo de deriva-difusão, a corrente em um semicondutor é majoritariamente dirigida pelos mecanismos de deriva e difusão. A corrente de deriva é causada por um campo elétrico E , formado devido ao movimento de partículas carregadas livres. Ela é definida pelas Eq. 3.1 e 3.2.

$$J_{n \text{ deriva}} = q\mu_n nE \quad (3.1)$$

$$J_{p \text{ deriva}} = q\mu_p pE \quad (3.2)$$

para elétrons e buracos, respectivamente. Onde q representa a carga elementar, as variáveis n e p denotam as concentrações de elétrons e buracos, respectivamente. As mobilidades de elétrons e buracos, μ_n e μ_p são constantes positivas que dependem de vários parâmetros, como o material semicondutor, a dopagem, a temperatura e o campo elétrico E .

A corrente de difusão é causada pelo movimento dos portadores de carga de forma a compensar concentrações não homogêneas em determinadas regiões do semicondutor. Essas relações são descritas pelas Eq. 3.3 e 3.4.

$$J_{n \text{ difusão}} = qD_n \nabla n \quad (3.3)$$

$$J_{p \text{ difusão}} = -qD_p \nabla p \quad (3.4)$$

onde D_n e D_p são chamados coeficientes de difusão. Analogamente às mobilidades, eles são constantes positivas que dependem do material semiconductor, da dopagem e da temperatura.

Em condições de equilíbrio térmico, as mobilidades μ_n e μ_p e as constantes de difusão relacionam-se conforme as Eq. 3.5 e 3.6.

$$D_n = \frac{kT}{q} \mu_n \quad (3.5)$$

$$D_p = \frac{kT}{q} \mu_p \quad (3.6)$$

Onde T denota a temperatura e k é a constante de Boltzmann. Essas equações são conhecidas como relações de Einstein e são válidas para semicondutores não-degenerados².

Somando-se essas duas contribuições, obtém-se as Eq. 3.7 e 3.8, que descrevem as densidade de corrente de elétrons e buracos.

$$J_n = q\mu_n nE + qD_n \nabla n \quad (3.7)$$

$$J_p = q\mu_p pE - qD_p \nabla p \quad (3.8)$$

Caso um campo magnético seja aplicado ao semiconductor, será preciso considerar uma corrente adicional.

3.1.2

Equações da Continuidade

As Eq. 3.9 e 3.10 são as equações da continuidade descrevem a conservação dos portadores de carga, em função da variação das suas densidades no tempo e do gradiente da densidade de corrente em

² São semicondutores levemente dopados nos quais o nível de Fermi está situado no interior banda proibida, longe das bandas de valência e condução a uma distância equivalente ao produto da constante de Boltzmann pela temperatura (kT). Os portadores de carga em semicondutores não-degenerados são governados pelas estatísticas de Maxwell-Boltzmann.

relação a essas densidades, ou seja, a partir do fluxo de entrada e saída de portadores, considerando também os processos de geração/recombinação.

$$-q\partial_t n + \nabla J_n = qR \quad (3.9)$$

$$q\partial_t p + \nabla J_p = -qR \quad (3.10)$$

onde R descreve a taxa de geração/ recombinação de portadores.

3.1.3

Equação de Poisson

As equações de transporte (3.7)-(3.10) descrevem as concentrações de elétrons e lacunas (n e p), assim as densidades de correntes de elétrons e lacunas (J_n e J_p). Além disso, a existência dessas partículas carregadas gera um campo elétrico. De forma a se obter uma formulação auto-consistente, é preciso introduzir uma equação que determine esse campo elétrico. Essa última se chama equação de Poisson (3.11) e pode ser deduzida a partir da terceira lei de Maxwell, que relaciona o campo elétrico às partículas carregadas.

$$\frac{\partial E}{\partial x} + \frac{q}{\epsilon\epsilon_0} (p + n + N_D^+ + N_A^-) \quad (3.11)$$

onde ϵ_0 é a permeabilidade do vácuo, ϵ é a constante dielétrica do material, N_D^+ é a concentração de impurezas doador e N_A^- é a concentração de impurezas aceitadores.

Juntas, essas equações formam um sistema de equações diferenciais acopladas, cuja solução só é possível através de métodos numéricos. O acoplamento significa que elas devem ser resolvidas simultaneamente, posto que as suas soluções são interdependentes.

3.2

ML-OLEDs com Blendas de Materiais Orgânicos

Esta seção resume o modelo teórico utilizado para simular as propriedades elétricas (tensão x corrente) de OLEDs com múltiplas camadas em dois trabalhos distintos. O primeiro trabalho [16] soluciona as equações do modelo de deriva-difusão descrito acima, para um OLED monocamada com injeção bipolar, no regime estacionário e considerando apenas uma dimensão espacial. De forma a facilitar a resolução desse sistema, foram feitas algumas substituições e considerações quanto aos processos físicos que ocorrem no dispositivo. Foram também feitas as seguintes suposições: (i) ausência de armadilhas profundas; (ii) mobilidade de elétrons e buracos independente do campo elétrico; (iii) mecanismo de recombinação de portadores do tipo Langevin e (iv) contribuição desprezível da corrente de difusão. Desse modo, foram obtidas expressões que relacionam a tensão e densidade corrente, assim como a luminância e densidade de corrente, que descrevem, respectivamente, as características elétricas e ópticas do dispositivo. O segundo trabalho [15] fundamenta-se nesse mesmo modelo matemático e em outro trabalho experimental que trata da fabricação de dispositivos com múltiplas camadas a partir de blendas de compostos orgânicos, cujos resultados demonstraram um aumento considerável na sua eficiência luminosa [79]. Com base nessas considerações, o modelo é estendido para contemplar os ML-OLEDs com blendas na camada de emissão.

Como pode ser visto na Fig. (3.1) esse modelo considera que a região de emissão se encontra entre uma camada de MTE puro, próximo ao catodo, e um MTB puro, próximo ao anodo.

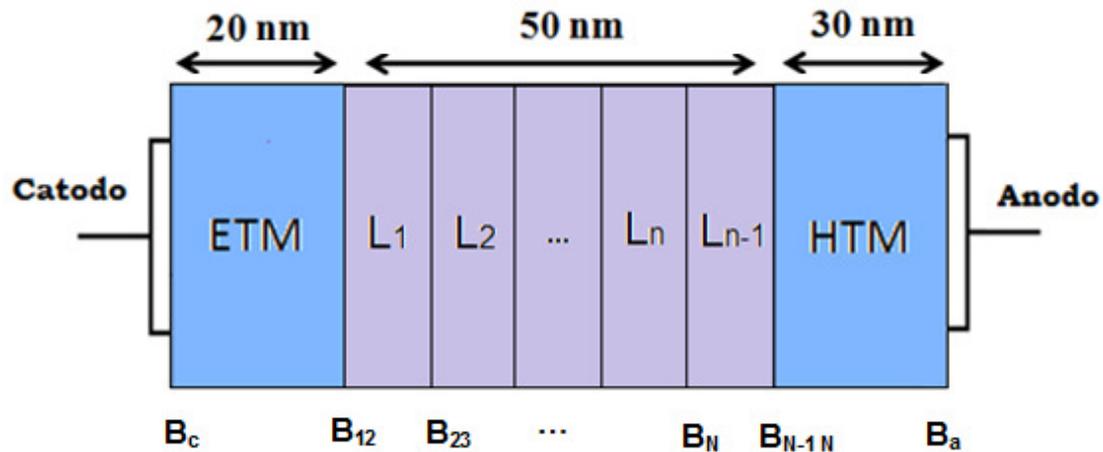


Figura 3.1: Configuração do dispositivo com blindas de materiais orgânicos.

A camada L1 possui uma concentração elevada de MTE, a qual vai diminuindo gradativamente de forma a se tornar inversa na camada L5, na qual a concentração de MTB é próxima a 100%, conforme pode ser verificado a partir da Fig. 3.2. Esse perfil de concentração na região é importante, pois irá determinar tanto a luminescência quanto a potência consumida de pelo dispositivo.

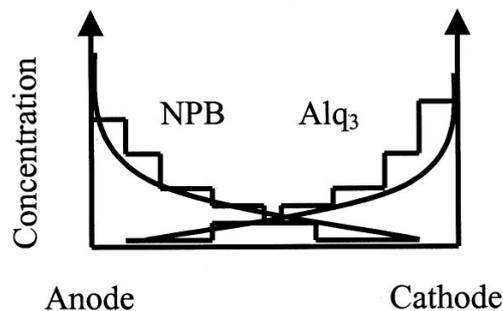


Figura 3.2: Perfil de concentração de NPB e Alq3 nas camadas [77].

Essa região possui N subcamadas com largura L_n e valores de $B_{n-1, n}$ para cada interface entre as subcamadas³. Os valores de $B_{n-1, n}$ são calculados através das Eq. 3.12 e 3.13, que ilustra o cálculo de $B_{1,2}$. Como $B_{1,2}$ é igual a $B_{2,1}$, $B_{1,2}$ aparece nos dois lados da igualdade.

³ B é a densidade de corrente de elétrons sobre a densidade de corrente total do dispositivo.

Para um dispositivo com N subcamadas, N-1 igualdades devem ser resolvidas simultaneamente⁴

$$\frac{L_1 B_{12}^{v_n^{(1)}} (1 - B_{12})^{2-v_n^{(1)}}}{\mu_0^{(1)} v_n^{(1)} (2 - v_n^{(1)})} K_1 = \frac{L_1 B_{12}^{v_n^{(2)}} (1 - B_{12})^{2-v_n^{(2)}}}{\mu_0^{(2)} v_n^{(2)} (2 - v_n^{(2)})} K_2 \quad (3.12)$$

onde

$$K_1 = \int_{B_{12}}^{B_c} dB B^{v_n^{(1)}-1} (1 - B)^{1-v_n^{(1)}}$$

$$K_2 = \int_{B_a}^{B_{12}} dB B^{v_n^{(2)}-1} (1 - B)^{1-v_n^{(2)}} \quad (3.13)$$

Outro fator importante que deve ser considerado são as mobilidades efetivas dos elétrons e buracos nas camadas mistas, as quais são diferentes dos materiais puros. As mobilidades dependem da proporção r e, segundo resultados da literatura para alguns materiais e métodos de mistura, obedecem a uma lei de potência da forma $\mu \propto r^{-n}$, com n podendo assumir os seguintes valores: $0,8 \leq n \leq 2$. No modelo em questão, de forma a abranger um maior número de casos, essa relação foi expandida de acordo com as Eq. 3.14 e 3.15.

$$\mu_n(r) = \alpha(\beta + r)^{-n} \quad (3.14)$$

$$\mu_p(r) = \alpha'(\beta' + 1 - r)^{-n'} \quad (3.15)$$

onde n e n' são valores pré-definidos e podem assumir os seguintes valores: 1, 1.5 e 2. As constantes α , α' , β e β' são determinados a partir

⁴ O número de interfaces consideradas é N-1 porque as interfaces das camadas externas com MTE e MTB puros possuem valores pré-definidos, B_a e B_c , não fazendo parte dos cálculos.

das mobilidades dos MTB e MTE puros e de n e n' e r é a relação entre a proporção de cada material em uma subcamada ($r = \text{MTB} / (\text{MTE} + \text{MTB})$).

A partir desse modelo, procura-se os valores de concentração que conduzam a um valor mínimo de razão entre a tensão e a densidade de corrente, como pode ser visto na Eq. (3.16), pois sabe-se que isso corresponde a um dispositivo mais eficiente, o qual conjuga uma elevada luminância e um menor consumo energético.

$$\frac{V}{J^{1/2}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{2\mu_0^{(i)} L_i^3}{\epsilon^{(i)} \epsilon_0 \mu_e^{(i)} \mu_h^{(i)}} \right)^{1/2} K^{3/2} \times \int_{B_{i+1i}}^{B_{ii+1}} dB B^{3/2v_n^{(i)}-1} (1-B)^{2-3/2v_n^{(i)}} \quad (3.16)$$

onde N é o número de subcamadas e v_n é a mobilidade relativa de elétrons ($v_n = \mu_n / \mu_0$).

3.3

SimOLED: Módulo Elétrico

3.3.1

Aspectos Gerais

O SimOLED é um simulador comercial de OLEDs com base na tecnologia de filmes finos, desenvolvido pela empresa alemã Sim4Tec. Ele possui dois módulos distintos, sendo um para o cálculo das propriedades elétricas e o outro, das propriedades ópticas. Em ambos, as simulações são realizadas através de uma série de parâmetros relativos à fabricação desses dispositivos. Esse módulo é capaz de simular processos elétricos como injeção de carga, transporte de carga nas camadas e entre as interfaces orgânicas e a recombinação elétrons e

buracos. Entre os processos excitônicos⁵ tem-se a difusão e diferentes formas de decaimento não-radiativo [80].

O SimOLED resolve numericamente o sistema de equações (3.7)-(3.10) para o regime estacionário (1-D) e para o regime transitório. Nas equações (3.7) e (3.8) são consideradas armadilhas superficiais e profundas. Além dessas equações é considerada uma quarta equação (3.17), que descreve os processos excitônicos supracitados. A solução dessas equações permite obter densidade de corrente do dispositivo, o campo elétrico interno, a densidade de elétrons, lacunas e éxcitons (singleto e tripleto). A partir da densidade de éxcitons, é feito um cálculo aproximado da luminescência e da eficiência de corrente.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \gamma R + D_s \frac{\partial S_{S/T}}{\partial x} - \frac{S}{\tau_s} - Q \quad (3.17)$$

onde S é a densidade de éxcitons de singleto; D_s é a constante de difusão; γ é um fator relacionado à estatística de spin, que relaciona proporção de éxcitons de singleto e tripleto. No caso dos éxcitons de singleto, esse fator corresponde 0,25 ou 25%; τ_s corresponde ao tempo de vida dos éxcitons; Q representa os termos relativos aos processos de decaimento não-radiativo.

Nesta dissertação, trabalhou-se apenas com o módulo elétrico e, portanto, serão descritas apenas as funcionalidades do mesmo.

3.3.2

Dispositivo Monocamada

a) Injeção de portadores

O SimOLED contempla três mecanismos de injeção de portadores:

⁵ Um processo excitônico é aquele em que a partícula envolvida é um éxciton, assim como um processo eletrônico está relacionado com o elétron.

- (i) Para barreiras de potencial menores que 0.3 eV, presume-se que uma quantidade suficiente de carga é suprida a qualquer instante, caracterizando assim um contato quase-ôhmico⁶;
- (ii) Para barreiras de potencial maiores que 0.3 eV, é aplicada a injeção termiônica⁷;
- (iii) Para camadas de transporte dopadas, assume-se injeção ôhmica, independentemente da barreira de injeção.

b) Transporte de carga

O movimento dos portadores de carga é descrito a partir de dois termos contidos na Eq. 3.7 e 3.8: deriva e difusão. O termo de deriva geralmente é considerado mais relevante por dominar a corrente elétrica e está implementado como sendo proporcional à mobilidade do material, ao campo elétrico e à concentração de carga. O termo de difusão é proporcional ao gradiente da densidade de carga e à mobilidade.

c) Estados de Armadilhas

A distribuição das armadilhas é realizada com base nas seguintes forma hipóteses:

- (i) Os estados de armadilha são não-degenerados⁸;
- (ii) É considerada uma seção transversal de estados de armadilha, estimada como sendo equivalente a área ocupada por uma única molécula;
- (iii) O aprisionamento de portadores é proporcional à concentração de carga e de armadilhas vazias;

⁶ Contato ôhmico é um tipo de contato em que a relação tensão-corrente do dispositivo é linear ($J \propto V$) e obedece à lei de Ohm.

⁷ Na injeção termiônica ($J \propto V^2$) os elétrons adquirem uma elevada quantidade de energia térmica e são capazes de superar a barreira de potencial existente na fronteira eletrodo-material orgânico

⁸ Em física, dois ou mais estados quânticos diferentes são ditos degenerados se eles possuírem a mesma energia.

- (iv) A fuga da armadilha pode ocorrer por ativação térmica, sendo função da profundidade da armadilha e da temperatura.

Assim, os estados de armadilha são uma função da profundidade, da concentração e da seção transversal das armadilhas.

d) Processos de recombinação e decaimento radioativo

O SimOLED considera duas possíveis possibilidades de recombinação: entre os portadores livres e entre estes últimos e os portadores aprisionados nas armadilhas. O mecanismo de recombinação empregado para esses casos é do tipo Langevin, descrito mais detalhadamente no item 2.5.2. A difusão dos éxcitons formados através do material orgânico é implementada pelo processo de salto entre moléculas. Esse processo é influenciado pelos parâmetros tempo de vida e a distância do salto. O decaimento radioativo é fortemente influenciado pela escolha do tempo de vida, e deve de ser definido pelo usuário através do parâmetro “eficiência do decaimento radioativo”, tanto no caso éxcitons de singleto quanto de tripleto.

e) Mecanismos de Supressão de Éxcitons

Dentre os vários mecanismos de supressão de éxcitons existentes, três julgados como mais relevantes se encontram presentes no SimOLED:

- (i) Supressão de éxcitons nos eletrodos devido ao material utilizado no eletrodo e à interdifusão do material do eletrodo na camada orgânica;
- (ii) Supressão de éxcitons nos portadores livre e armadilhados;
- (iii) Supressão de éxcitons a partir de colisões com outros éxcitons (tripleto-tripleto).

No caso do item (i), o comprimento de interdifusão decai exponencialmente conforme se avança em direção ao interior do material

orgânico e deve ser especificado pelo usuário. O item (ii) é proporcional à concentração dos portadores de carga e de éxcitons, a uma seção transversal efetiva e à velocidade de deriva dos portadores livres. Dentre eles, a seção transversal de supressão de éxcitons é um parâmetro que se destaca por ter uma considerável influência na luminescência do dispositivo. O item (iii) é similar ao item (ii), contudo, com sua influência é apenas significativa para uma alta concentração de éxcitons, como no caso dos sistemas de tripletos, a sua aplicação só é válida nesses casos.

f) Emissão e Luminância

Para calcular a emissão do dispositivo, o modelo do SimOLED considera a densidade dos éxcitons e faz as seguintes suposições:

- (i) Os fótons são emitidos isotropicamente no substrato (emissão Lambertiana);
- (ii) Efeito de absorção e microcavidade não são incluídos;
- (iii) Assume-se que o catodo é totalmente reflexivo;
- (iv) A área do diodo é muito maior que a espessura do substrato.

No módulo elétrico o valor da luminância é calculado de forma aproximada através da multiplicação de quatro fatores: a “eficiência quântica externa”, a emissão interna, a média da energia dos fótons emitidos e a eficácia. Esse último fator está relacionado à sensibilidade do olho humano e é necessário para converter o resultado em unidades fotométricas (cd/m^2).

3.3.3

Dispositivo Multicamada

O tratamento das camadas individuais de um OLED multicamada é precisamente igual ao que foi descrito nas seções anteriores. Para dispositivos multicamada, no entanto, a existência de interface orgânicas entre camadas vizinhas afeta de forma expressiva o transporte e

recombinação de carga, a difusão dos éxcitons no seu interior, tendo então de ser consideradas no cálculo das suas características elétricas.

a) Transporte de Portadores Livres

Como dito acima, as interfaces orgânicas desempenham um papel fundamental na dinâmica dos dispositivos multicamada, devido à formação de barreiras energéticas entre as camadas adjacentes, pelo desalinhamento dos orbitais HOMO e LUMO de cada uma delas. A probabilidade dos portadores de carga atravessarem essa barreira é sempre igual a um para barreiras nulas ou positivas. Para barreiras negativas⁹, a probabilidade é calculada pelo SimOLED considerando as seguintes hipóteses:

- (i) A distribuição da densidade de estados (DE) é Gaussiana tendo um largura de banda σ ;
- (ii) Uma ocupação homogênea da densidade de estados na interface orgânica;
- (iii) O campo elétrico reduz a barreiras energéticas entre as interfaces;
- (iv) A probabilidade de uma carga entrar na DE da camada contígua em um nível energético mais alto ocorre por ativação térmica, enquanto a descida para um nível menor ocorre instantaneamente (Fig. 3.3).

⁹ A carga precisa ganhar energia para ultrapassá-la

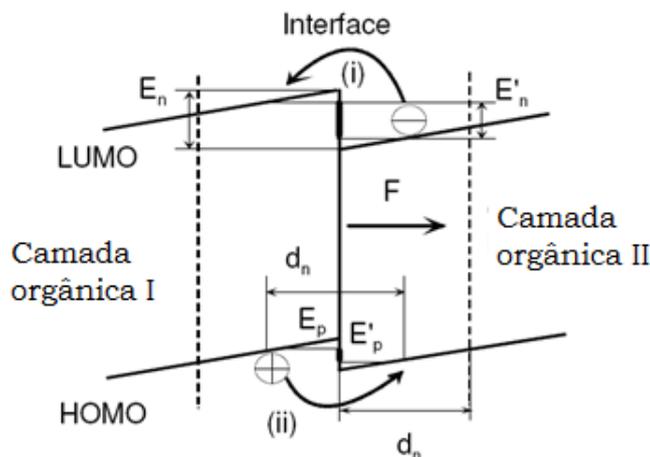


Figura 3.3: Representação esquemática da interface entre duas camadas orgânicas, onde E_n e E_p são as barreiras para injeção de elétrons e buracos, E'_n e E'_p são as [79].

Por conseguinte, a probabilidade de se atravessar a barreira está fortemente correlacionada à sua altura e à largura da DE dos compostos orgânicos presentes nas camadas.

b) Processo de difusão dos éxcitons

A propagação dos éxcitons pode ser dificultada por um desnível entre as energias excitônicas dos diferentes materiais, analogamente ao transporte dos portadores livres (ig. 3.4). O cálculo da diferença energética a ser superada é feito da energia dos fótons da camada orgânica. Essa difusão pelas interfaces internas ocorre de duas formas:

- (i) É ilimitada no sentido em que a energia excitônica decresce
- (ii) A sua probabilidade é menor do que um no sentido oposto

Essas probabilidades são calculadas de acordo com o que foi citado no tópico anterior.

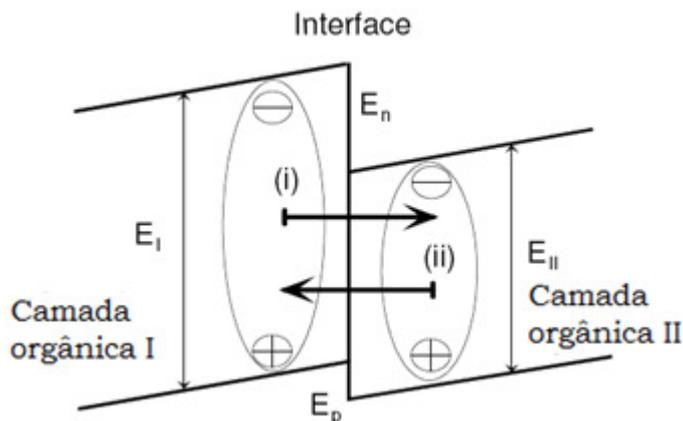


Figura 3.4: Difusão de um éxciton através da interface entre duas camadas orgânicas, onde E_I e E_{II} corresponde às energias excitônicas em cada camada, e não ao gap HOMO-LUMO.

3.3.4

Exemplos de Dispositivos Simulados

Os exemplos presentes nesta seção visam examinar o comportamento optoeletrônico dos OLEDs em relação às modificações realizadas em sua arquitetura, tais como a variação no número de camadas orgânicas e a utilização de diferentes materiais no anodo e catodo, pois que isso altera os processos de injeção, transporte e recombinação de portadores de carga.

a) Dispositivo Monocamada

O dispositivo simulado possui uma única camada e espessura total de 100 nm e os materiais empregados no anodo, no catodo e na CEL foram os seguintes, respectivamente: ITO, LiF/Al e Alq3. O objetivo desse experimento é simular as características elétricas (JxV) de um diodo orgânico de camada única (Fig. 3.5) e analisar a sua luminância, verificando se ele possui uma baixa eficiência de emissão e concorda com as previsões teóricas e empíricas, testando assim a acurácia do simulador.

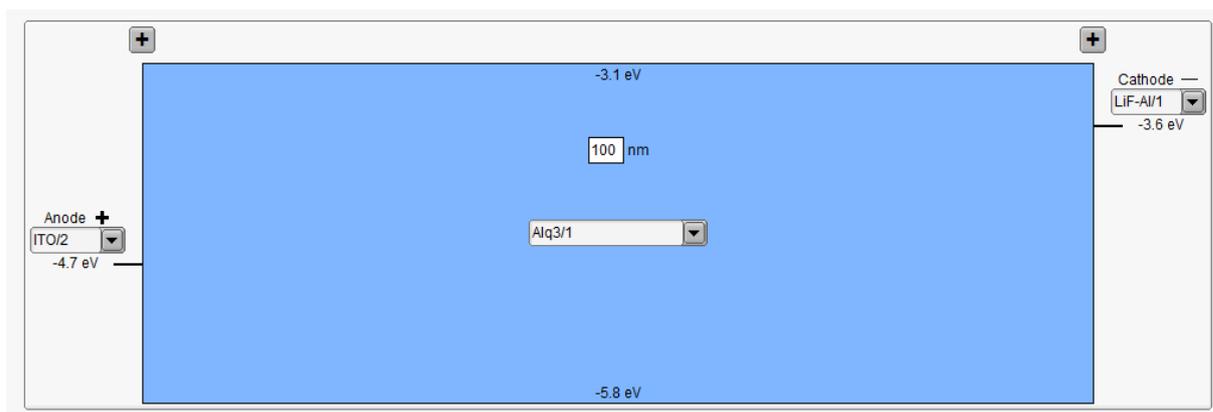


Figura 3.5: Representação do OLED monocamada no SimOLED.

Na Tab. 3.1 encontram-se os diferentes valores de tensão aplicados (V) ao dispositivo, as respectivas densidades de corrente (J) resultantes, a relação entre essas duas variáveis ($V/J^{0.5}$) que, conforme expresso anteriormente, determina a eficiência do dispositivo, e a sua luminância (L). Conforme pode ser observado, a luminância apresentada pelo dispositivo é extremamente pequena, mesmo para o valor máximo de tensão analisado. Mesmo se a tensão fosse elevada para 20 V, esse valor continuaria insignificante.

Tensão (V)	Dens. de Corrente (A/cm^2)	$V/J^{0.5}$ ($V/A^{0.5}.cm$)	Luminância (cd/m^2)
2	2.89E-06	1.18E+03	2.93E-14
3	2.88E-05	5.59E+02	4.30E-13
4	1.39E-04	3.39E+02	3.07E-12
5	4.74E-04	2.30E+02	1.52E-11
6	1.31E-03	1.66E+02	5.89E-11
7	3.11E-03	1.26E+02	1.93E-10
8	6.55E-03	9.88E+01	5.60E-10
9	1.26E-02	8.02E+01	1.48E-09
10	2.25E-02	6.67E+01	3.62E-09
11	3.79E-02	5.65E+01	8.38E-09
12	6.08E-02	4.87E+01	1.85E-08
13	9.38E-02	4.24E+01	3.92E-08
14	1.40E-01	3.74E+01	8.01E-08
15	2.04E-01	3.32E+01	1.59E-07

Tabela 3.1: Tensão, densidade de corrente e luminância do exemplo 1.

Observando-se a Fig. 3.6, que mostra a variação na densidade de éxcitons de singleto em relação à posição do anodo, é possível visualizar melhor o que foi dito a esse respeito no capítulo anterior. Nesse caso, o

maior valor de densidade se localiza nas imediações do anodo, contudo, a formação de éxcitons ocorre por toda a extensão do dispositivo, formando assim uma região de recombinação irregular. Assim, um grande percentual de éxcitons decai não radioativamente e isso afeta de forma significativa o desempenho do dispositivo. Isso ocorre devido à mobilidade dos elétrons ser duas ordens de grandeza superior à mobilidade dos buracos dos buracos no Alq3.

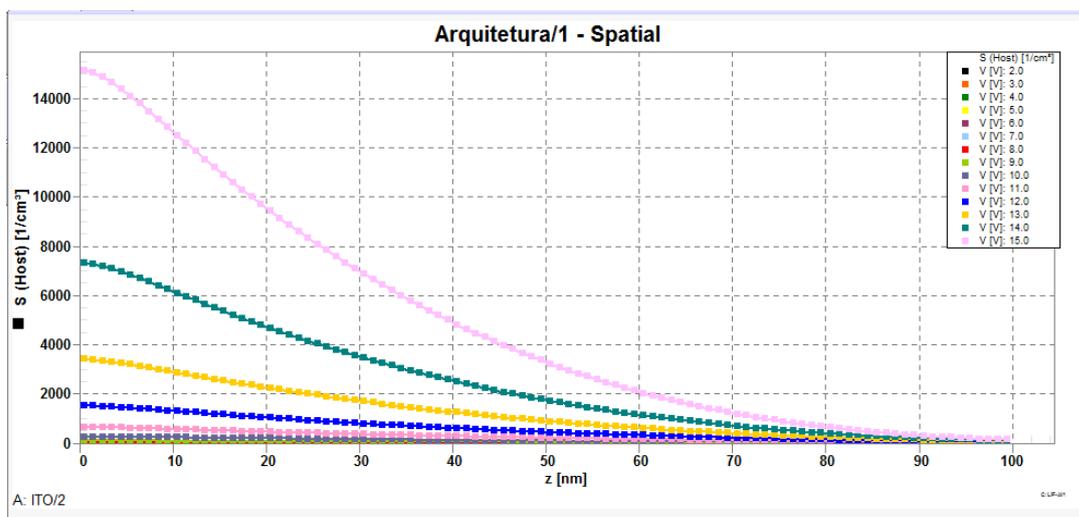


Fig. 3.6: Densidade de éxcitons no interior do OLED monocamada.

b) Dispositivo Bicamada

O dispositivo simulado uma espessura total de 100 nm e possui duas camadas orgânicas, cada qual com espessura de 50 nm; a primeira é responsável pelo transporte de buracos e a segunda, pelo transporte de elétrons. Os materiais empregados no anodo, no catodo, na CTB e na CTE/CEL foram os seguintes, respectivamente: ITO, LiF/Al, NPB e Alq3. O intuito desse experimento é simular as características elétricas ($J \times V$) de um diodo orgânico com duas camadas (Fig. 3.7), analisar sua luminância e comparar com o primeiro experimento. Uma ferramenta importante para confrontar os resultados de ambos os dispositivos é a relação $V/J^{0,5}$, a qual foi empregado anteriormente em outros trabalhos [13,14].



Figura 3.7: Representação do OLED bicamada no SimOLED.

Na Tab. 3.2 encontram-se os diferentes valores de tensão aplicados (V) ao dispositivo, as respectivas densidades de corrente (J) resultantes, a relação entre essas duas variáveis ($V/J^{0.5}$) e a sua luminância (L). Comparando-se o presente dispositivo com o anterior é possível verificar que os valores de $V/J^{0.5}$ do segundo dispositivo são ligeiramente maiores que os do primeiro. Com base nessa lógica, a sua eficiência deveria ser menor, mas ocorre justamente o oposto, ou seja, a luminância é quase nove ordens de grandeza maior.

Tensão (V)	Dens. de Corrente (A/cm^2)	$V/J^{0.5}$ ($V/A^{0.5}.cm$)	Luminância (cd/m^2)
2	1.25E-06	1.79E+03	2.40E-05
3	1.34E-05	8.20E+02	8.11E-04
4	6.67E-05	4.90E+02	5.62E-03
5	2.34E-04	3.27E+02	2.19E-02
6	6.56E-04	2.34E+02	6.52E-02
7	1.56E-03	1.77E+02	1.67E-01
8	3.25E-03	1.40E+02	3.91E-01
9	6.05E-03	1.16E+02	8.72E-01
10	1.03E-02	9.85E+01	1.91E+00
11	1.54E-02	8.86E+01	4.31E+00
12	2.32E-02	7.88E+01	9.60E+00
13	3.64E-02	6.81E+01	2.03E+01
14	5.84E-02	5.79E+01	4.10E+01
15	9.45E-02	4.88E+01	7.83E+01

Tabela 3.2: Tensão, densidade de corrente e luminância do exemplo 2.

Muito embora o primeiro dispositivo possua uma densidade de corrente total mais elevada, há um desequilíbrio entre a corrente de elétrons e a corrente de buracos, pois a injeção de buracos não ser eficientes quanto a injeção de elétrons. Isso ocorre devido à elevada barreira de potencial entre o ITO e o Alq3. Isso ocasiona um menor número de pares elétron-buraco. Além disso, deve-se considerar uma parcela considerável desses éxcitons decaem não radiativamente nas proximidades do anodo. No presente caso, devido à existência de camadas com propriedades de transporte distintas, a zona de recombinação é deslocada para perto da heterojunção e assim a o decaimento não radiativo diminui bastante. Nas Fig. 3.6 e 3.8, pode-se observar que o número de éxcitons por centímetro quadrado é maior no dispositivo bicamada.

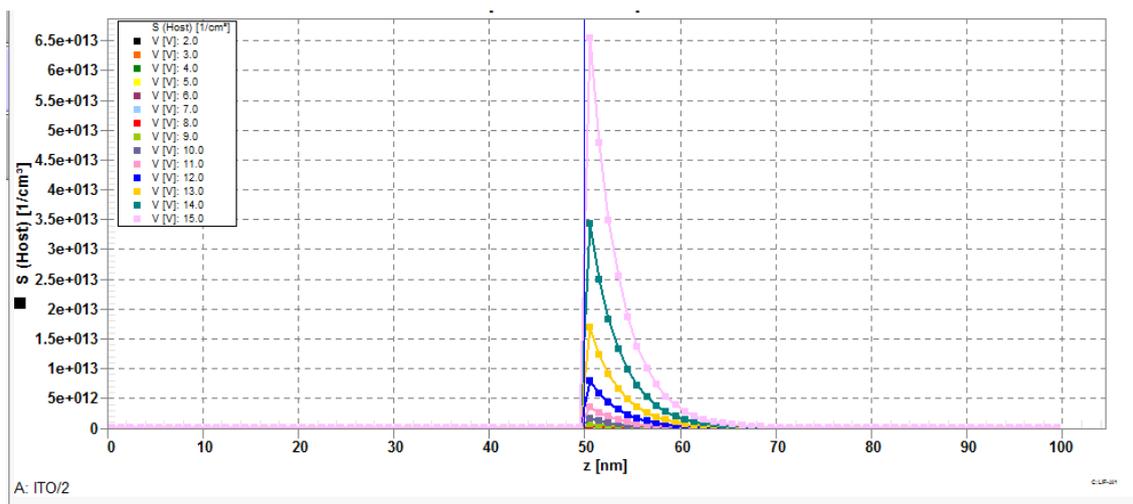


Figura 3.8: Densidade de éxcitons no interior do OLED bicamada.

c) Dispositivo Tricamada

O dispositivo simulado uma espessura total de 100 nm e possui três camadas orgânicas, a primeira com espessura de 10 nm, a segunda com 40 nm e a terceira com 50 nm. A diferença entre esse dispositivo e o

anterior é a existência de uma camada injetora de buracos. Os materiais empregados no anodo, no catodo, na CIB, na CTB e na CTE/CEL foram os seguintes, respectivamente: ITO, LiF/Al, CuPc, NPB e Alq3. O intuito desse experimento é simular as características elétricas (JxV) de um diodo orgânico com três camadas (Fig. 3.9), analisar sua luminância e comparar com os outros experimentos.



Figura 3.9: Representação do OLED tricamada no SimOLED.

Na Tab. 3.3 encontram-se os diferentes valores de tensão aplicados (V) ao dispositivo, as respectivas densidades de corrente (J) resultantes, a relação entre essas duas variáveis ($V/J^{0.5}$) e a sua luminância (L). Analisando o presente dispositivo com o anterior, verifica-se uma luminância treze ordens de grandeza maior em relação ao primeiro dispositivo e três ordens de grandeza em relação ao segundos. Os valores de $V/J^{0.5}$ são menores do que os casos anteriores. Isso ocorre devido à camada de CuPc que causa uma diminuição na barreira de potencial do exemplo anterior e assim permite uma maior injeção de buracos no dispositivo. O transporte de buracos também é favorecido pela existência de duas heterointerfaces, CuPc/NPB e NPB/Alq3, as quais também causam suavização da barreiras de potencial entre as camadas.

Tensão (V)	Dens. de Corrente (A/cm ²)	V/J ^{0,5} (V/A ^{0,5} .cm)	Luminância (cd/m ²)
2	1.72E-05	2.23E+02	5.37E-02
3	1.81E-04	1.52E+02	1.08E+00
4	6.90E-04	1.14E+02	6.86E+00
5	1.93E-03	8.76E+01	3.05E+01
6	4.69E-03	6.83E+01	1.08E+02
7	1.05E-02	5.41E+01	3.20E+02
8	2.19E-02	4.38E+01	7.90E+02
9	4.23E-02	3.62E+01	1.67E+03
10	7.63E-02	3.06E+01	3.13E+03
11	1.29E-01	2.63E+01	5.41E+03
12	2.08E-01	2.29E+01	8.84E+03
13	3.21E-01	2.03E+01	1.38E+04
14	4.74E-01	1.82E+01	2.06E+04
15	6.76E-01	4.82E+02	2.96E+04

Tabela 3.3: Tensão, densidade de corrente e luminância do exemplo 3.

Como pode ser observado a partir da Fig. 3.10, a zona de recombinação também se localiza nas adjacências da heterointerface NPB/Alq3. Devido à maior quantidade de lacuna presente, há um aumento significativo na densidade de éxcitons. Nesse caso, o aumento foi de três ordens de grandeza, assim como no dispositivo bicamada.

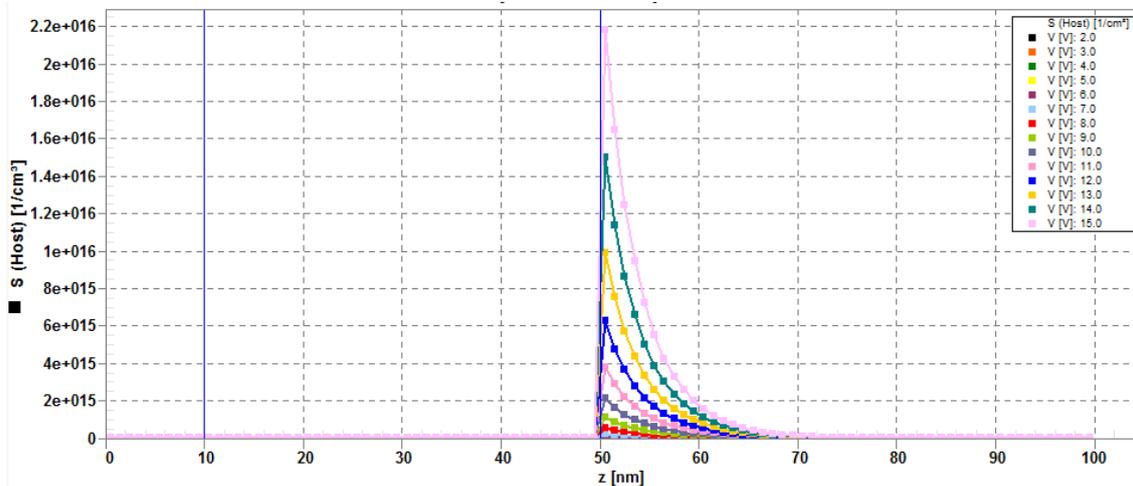


Figura 3.10: Densidade de éxcitons no interior do OLED tricamada.

Uma alternativa para melhorar ainda mais o desempenho seria adicionar um material injetor de elétrons entre o Alq3 e o LiF/Al, formando assim um dispositivo com quatro camadas.

3.3.5

Simulação x Experimental

Com o intuito de verificar a acurácia do SimOLED, foram realizados seis experimentos simulados a partir de dados experimentais. O primeiro e o segundo experimento correspondem às simulações de dois ML-OLEDs do tipo NPB/5L-NPB:Alq3/Alq3, onde a região entre as camadas de NPB e Alq3 consiste em 5 sub-camadas compostas por blendas desses mesmos materiais orgânicos. Enquanto no primeiro as concentrações na região supracitada foram determinadas a partir do conhecimento do especialista [15], no segundo, os valores de concentração de MTE e MTB foram otimizados através da AGs [14]. Os perfis de concentração associados a cada um dos dispositivos simulados podem ser vistos na Tab. 3.4. Os experimentos seguintes consistem em quatro ML-OLED do tipo NPB/Al3, fabricados com variação na espessura das camadas, cujas configurações são mostradas na Tab. 3.5.

OLED NPB/5L-NPB:Alq3/Alq3	
Dispositivo	Perfis de Concentração
1	3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3
2	2,49:1, 2,49:1, 0,46:1, 0,44:1, 0,44:1

Tab. 3.4: Configurações dos dispositivos simulados no experimento 1 e 2.

OLED NPB/Alq3	
Dispositivo	Espessura (nm)
3	35/65
4	45/55
5	55/45
6	65/45

Tab. 3.5: Configurações dos dispositivos simulados no experimento 3, 4, 5 e 6.

a) ML- OLED projetado pelo especialista

Conforme descrito anteriormente, o modelo de simulação de blendas empregado contém uma região de emissão composta por 5 sub-camadas, cada uma delas com diferentes proporções de MTE e MTB, conforme pode ser verificado na Tab. 3.4. Como essa diferença nas proporções altera as propriedades optoeletrônicas das blendas, pode-se considerar que cada camada contém um material. Assim, na montagem

do experimento no SimOLED, configurou-se um material para cada uma das concentrações dispostas na Tab. 3.4.

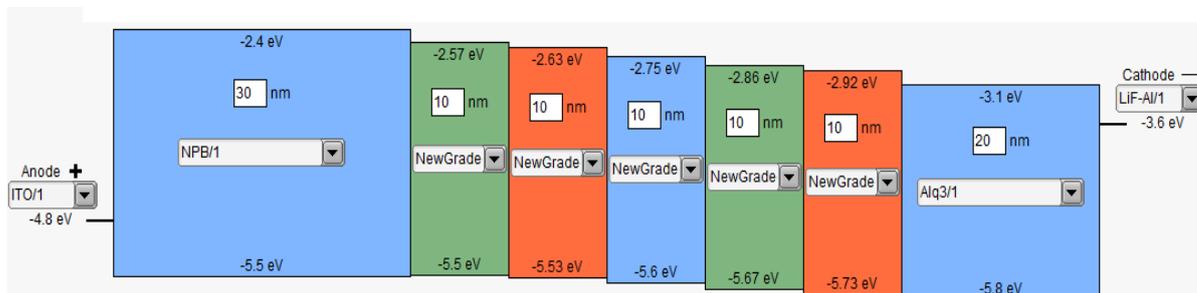


Figura 3.11: ML-OLED proposto pelo especialista [14].

Como as MIE e MIB e as energias dos orbitais HOMO e LUMO nas camadas com blendas não são iguais às dos materiais puros, foi necessário determiná-las para efetuar as simulações. As mobilidades foram facilmente obtidas com o auxílio do simulador implementado em [14]. Para determinar as energias dos orbitais HOMO e LUMO em cada uma das camadas foi criada uma metodologia com base no conceito de média aritmética ponderada, de acordo com a Eq. 3.20 e 3.21.

$$E_{HOMO\ MTE:MTB} = \frac{pMTE.HOMO_{Alq3} + pMTB.HOMO_{NPB}}{pMTE + pMTB} \quad (3.20)$$

$$E_{LUMO\ MTE:MTB} = \frac{pMTE.LUMO_{Alq3} + pMTB.LUMO_{NPB}}{pMTE + pMTB} \quad (3.21)$$

onde pMTE e pMTB são as proporções de MTE e MTB na camada, respectivamente e $HOMO_{Alq3}$, $LUMO_{Alq3}$, $HOMO_{NPB}$ e $LUMO_{NPB}$ são as energias dos orbitais HOMO e LUMO do Alq3 e NPB puros.

Os valores obtidos para as MIE, MIB, HOMO e LUMO das camadas com blendas para este primeiro dispositivo podem ser visto nas Tab. 3.6.

Configuração das Camadas				
Camada	LUMO	HOMO	$\mu(e)$	$\mu(h)$
1	2,92	5,73	$6,5790 \times 10^{-7}$	$1,5347 \times 10^{-7}$
2	2,86	5,70	$4,5483 \times 10^{-7}$	$1,8284 \times 10^{-7}$
3	2,75	5,65	$2,6423 \times 10^{-7}$	$2,8019 \times 10^{-7}$
4	2,63	5,60	$1,7749 \times 10^{-7}$	$5,0995 \times 10^{-7}$
5	2,57	5,58	$1,5045 \times 10^{-7}$	$7,7784 \times 10^{-7}$

Tab. 3.6: Parâmetros de simulação do dispositivo não otimizado.

A simulação foi realizada para uma faixa de tensão de 10 a 20 V, com incremento de 1 V, e para uma temperatura de 298 K, que corresponde à temperatura ambiente. As mobilidades foram consideradas com dependentes do campo elétrico e da temperatura, de forma a se aproximar mais das condições experimentais. Na Fig. 3.12 encontra-se o gráfico com a densidade de éxcitons de singleto em função da distância do anodo no OLED simulado, para uma tensão de 20V. A partir desse gráfico, verifica-se um aumento na densidade de éxcitons tanto do lado do anodo quanto do catodo, conforme se aproxima do centro da camada emissora, onde ocorre o pico da zona da densidade. No lado do catodo, contudo, verifica-se uma queda na densidade de éxcitons entre as camadas 1 e 2. Isso ocorre por que o número de éxcitons gerados no Alq3 puro é maior do que na primeira camada da região de blendas, mesmo que nessa última haja transferência de éxcitons do NPB para o Alq3, isso não é suficiente para superar os éxcitons formados na camada pura. Realizou-se outra simulação, para uma faixa de 18 a 19 V, com incremento de 0,11 V, de forma a fazer um ajuste entre os resultados experimentais e as simulações. Nesse caso, foi encontrado um valor de 913,5 mA/cm para a densidade de corrente, aplicando-se uma tensão de 18,44 V.

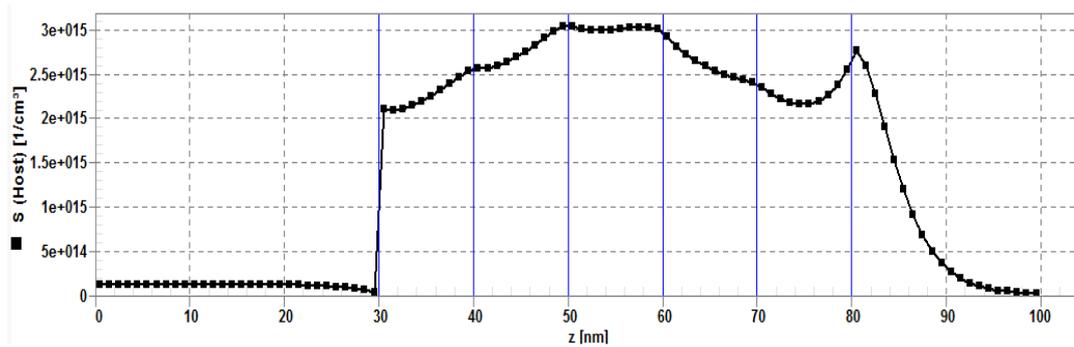


Figura 3.12: Zona de recombinação de OLED proposto em [14].

b) ML-OLED projetado por AG

A metodologia empregada para o dispositivo otimizado foi semelhante à descrita no item anterior. Analisando-se a configuração proposta pelo GA, presente na Tab. 3.4 e o valores dos parâmetros na Tab. 3.7, percebe-se que o dispositivo de 5 camadas pode facilmente ser reduzido a um dispositivo equivalente com 2 camadas de blendas (Fig. 3.13).

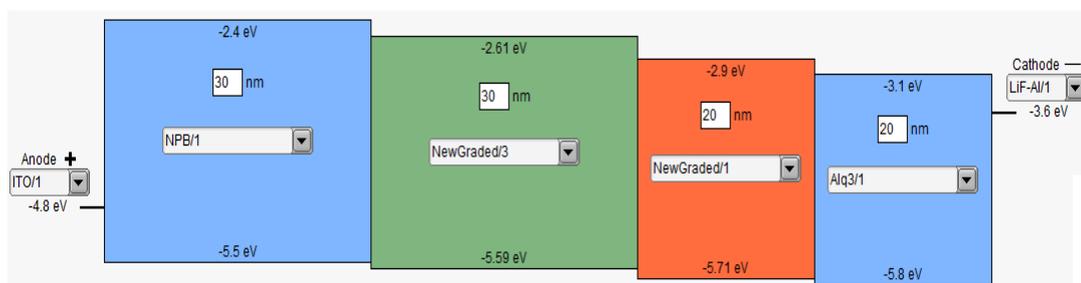


Figura 3.13: ML-OLED proposto por AG [15].

Assim as camadas 1 e 2, que tem proporções NPB:Alq3 iguais e 10 nm de espessura cada um, forma uma única camada de 20 nm. Já nas três camadas seguintes, verifica-se que a proporção na camada 3 é ligeiramente maior do que nas camadas 4 e 5, mas as energias do HOMO são iguais e os valores do LUMO, MIE e MIB são muito próximos. Como as simulações demonstraram que essa diferença não é muito significativa, considerou-se as que três camadas tinham a mesma proporção, de 0,44:1, formando uma única camada com 30 nm de espessura.

Configuração das Camadas				
Camada	LUMO	HOMO	$\mu(e)$	$\mu(h)$
1	2,9	5,71	$5,5333 \times 10^{-7}$	$1,6530 \times 10^{-7}$
2	2,9	5,71	$5,5333 \times 10^{-7}$	$1,6530 \times 10^{-7}$
3	2,62	5,59	$1,7091 \times 10^{-7}$	$5,5402 \times 10^{-7}$
4	2,61	5,59	$1,6763 \times 10^{-7}$	$5,7956 \times 10^{-7}$
5	2,61	5,59	$1,6763 \times 10^{-7}$	$5,7956 \times 10^{-7}$

Tab. 3.7: Parâmetros das blendas da região de emissão.

A simulação foi realizada para uma faixa de tensão de 10 a 20 V, com incremento de 1 V, e para uma temperatura de 298 K, que corresponde à temperatura ambiente. As mobilidades foram consideradas com dependentes do campo elétrico e da temperatura, de forma a se aproximar mais das condições experimentais. Na Fig. 3.14 encontra-se o gráfico com a densidade de éxcitons de singleto em função da distância do anodo no OLED simulado, para uma tensão de 20 V. De forma semelhante ao dispositivo anterior, verifica-se um aumento na densidade de éxcitons, tanto do lado do anodo quanto do catodo, conforme se aproxima do centro da camada emissora. Nesse caso, porém, o pico da densidade de éxcitons ocorre entre a segunda e a terceira camada da região de blendas. Verifica-se também um segundo pico na interface entre a camada com Alq3 puro e a primeira camada de blendas. Realizou-se outra simulação, para uma faixa de 17 a 18 V, com incremento de 0,11 V, de forma a fazer um ajuste entre os resultados experimentais e as simulações. Para esse OLED, foi encontrado um valor de 501,5 mA/cm² para a densidade de corrente, a uma voltagem de 17,11 V.

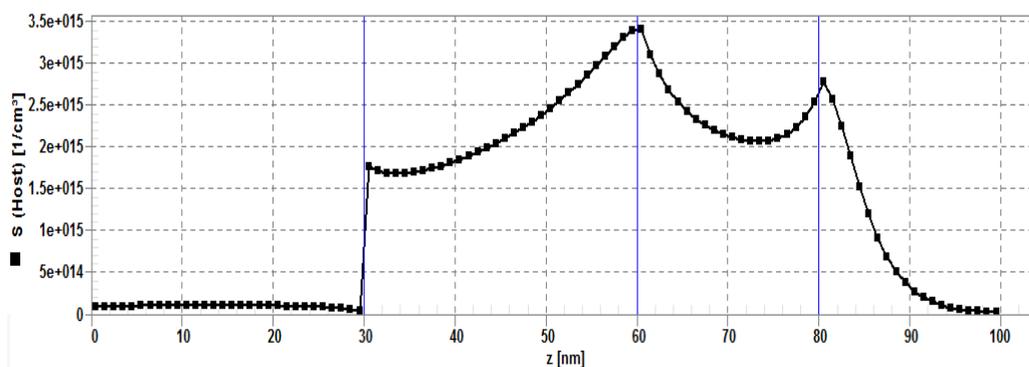


Figura 3.14: Zona de recombinação de OLED proposto pelo AG.

Nota-se uma diferença de 1,33 V entre tensões de operação dos dispositivos simulados no ajuste com os dados experimentais. No primeiro dispositivo, a tensão aplicada e a densidade de corrente são, respectivamente, 2,37% e 1,47% maiores do que os valores experimentais. No segundo, a tensão aplicada é 4,94% menor e a densidade de corrente é 0,29% menor do que os valores experimentais. Os valores de densidade de corrente dos dispositivos simulados estão bastante próximos do experimental, contudo, as tensões aplicadas deveriam ser iguais. Atribui-se essa divergência à metodologia empregada para a definição dos orbitais HOMO e LUMO das camadas intermediárias.

Dispositivo	Simulação		Experimental	
	Tensão (V)	J (mA/cm ²)	Tensão (V)	J (mA/cm ²)
1	18,44	913,5	18	900
2	17,11	501,5	18	500

Tab. 3.8: Resultados experimentais e de simulação.

Uma observação importante é que o cálculo de $V/J^{0,5}$ para os dispositivos não otimizados, resultou em valores menores do que os dispositivos otimizados por AG. As próprias simulações indicam uma luminância de 46.690 cd/m² para o primeiro e 42.160 cd/m² para o segundo, sob uma tensão de 20 V. Nesse caso, seria preciso que os dispositivos fossem fabricados novamente, de forma a verificar os valores de luminância.

c) OLEDs com variação na espessura das camadas

Os experimentos seguintes consistem em quatro ML-OLED do tipo NPB/Alq3, fabricados com variação na espessura de ambas as camadas. A camada de NPB começa com espessura de 35 nm, a qual aumenta em 10 nm a cada experimento, e a camada de Alq3 tem uma espessura inicial de 65 nm, a qual aumenta em 10 nm, sucessivamente.

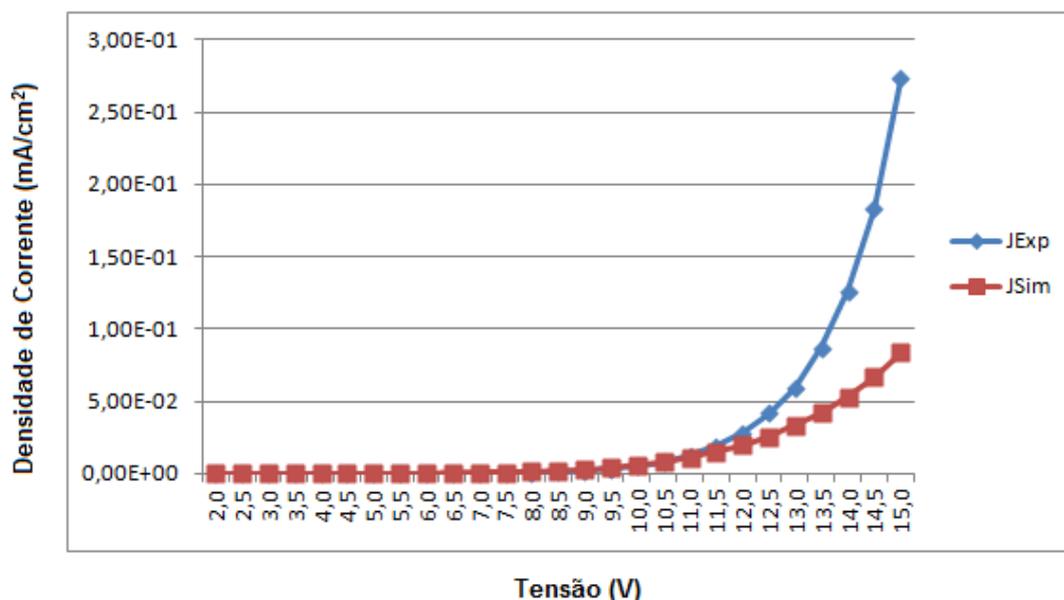


Figura 3.15: Simulação x experimental dos OLEDs NPB (35 nm)/Alq3 (65 nm).

A Fig. 3.15 mostra a ajuste simulação/experimental para um dispositivo com 35 nm de NPB e 65 nm de Alq3. Nesse caso, o MAPE calculado foi de 50,7%, que é um erro elevado. pontos. Observando-se a Tab. 3.9 é possível verificar que há uma diferença de mais de uma ordem de grandeza os três últimos pontos de 14 a 15 V dos dados experimentais e de simulação embora os três pontos anteriores a esses, de 12,5 a 13 V também não estejam com um ajuste tão bom, apesar de melhores. Apesar disso o ajuste entre os dados está razoável.

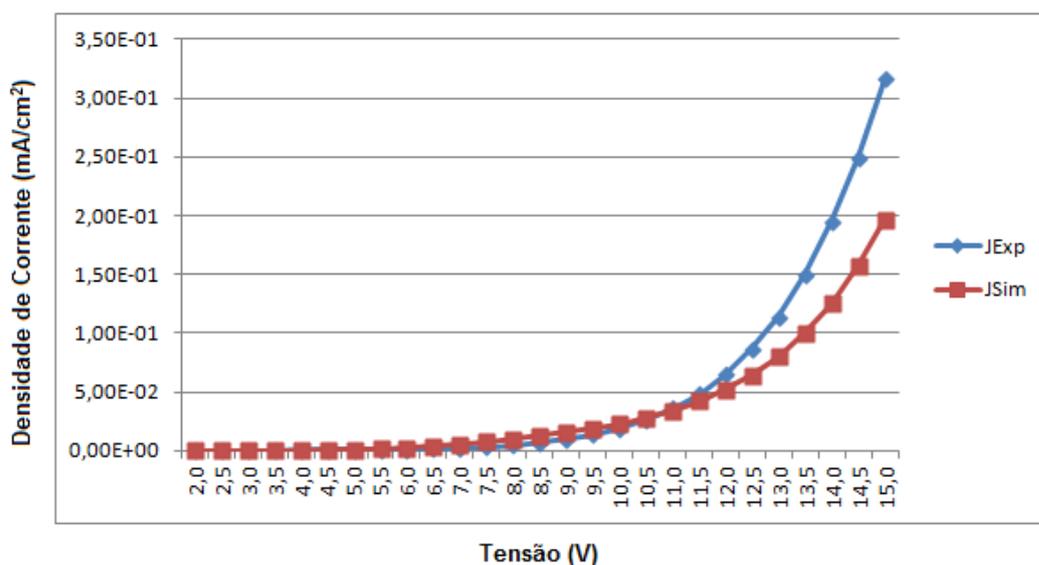


Figura 3.16: Simulação x experimental dos OLEDs NPB (45 nm)/Alq3 (55 nm).

A Fig. 3.16 mostra a ajuste simulação/experimental para um dispositivo com 45 nm de NPB e 55 nm de Alq3. Nesse caso, o MAPE calculado foi de 60,1%, um pouco acima do anterior. Observa-se que os seis últimos pontos da curva do dispositivo simulado possuem um desajuste em relação aos dados experimentais. Além disso, nota-se que alguns pontos entre 7 e 10 V também não estão bem alinhados, o que pode ser confirmado com auxílio da Tab. 3.9.

OLED NPB/Alq3 – Dados Experimentais e de Simulação								
	35/65 (nm)		45-55 (nm)		55-45 (nm)		65-35 (nm)	
V	J _{Exp}	J _{Sim}						
2,0	6,26E-06	3,74E-07	1,13E-05	5,48E-06	6,79E-06	4,60E-06	9,60E-06	3,65E-06
2,5	8,97E-06	1,40E-06	1,52E-05	2,15E-05	9,78E-06	1,79E-05	1,62E-05	1,41E-05
3,0	9,56E-06	3,94E-06	2,66E-05	6,04E-05	2,03E-05	5,00E-05	2,55E-05	3,92E-05
3,5	1,16E-05	9,36E-06	1,47E-04	1,41E-04	4,27E-05	1,16E-04	5,22E-05	9,06E-05
4,0	1,83E-05	1,99E-05	4,15E-04	2,92E-04	8,05E-05	2,38E-04	9,77E-05	1,85E-04
4,5	4,21E-05	3,92E-05	9,42E-04	5,49E-04	1,38E-04	4,45E-04	1,75E-04	3,42E-04
5,0	5,18E-05	7,24E-05	4,68E-04	9,59E-04	2,96E-04	7,71E-04	3,05E-04	5,89E-04
5,5	6,30E-05	1,28E-04	6,97E-04	1,58E-03	3,41E-04	1,26E-03	4,82E-04	9,49E-04
6,0	1,44E-04	2,16E-04	1,09E-03	2,46E-03	5,25E-04	1,94E-03	7,59E-04	1,45E-03
6,5	1,65E-04	3,54E-04	1,64E-03	3,67E-03	8,83E-04	2,87E-03	1,16E-03	2,12E-03
7,0	2,80E-04	5,63E-04	2,14E-03	5,26E-03	1,61E-03	4,06E-03	1,74E-03	2,96E-03
7,5	4,45E-04	8,72E-04	3,16E-03	7,30E-03	2,16E-03	5,54E-03	2,61E-03	4,02E-03
8,0	7,33E-04	1,32E-03	4,65E-03	9,82E-03	3,12E-03	7,37E-03	3,81E-03	4,99E-03
8,5	1,26E-03	1,95E-03	6,72E-03	1,29E-02	4,72E-03	8,98E-03	5,58E-03	5,91E-03
9,0	2,05E-03	2,84E-03	9,66E-03	1,58E-02	6,90E-03	1,07E-02	8,12E-03	7,04E-03
9,5	3,25E-03	4,05E-03	1,36E-02	1,90E-02	9,73E-03	1,28E-02	1,15E-02	8,38E-03
10	5,08E-03	5,67E-03	1,90E-02	2,28E-02	1,40E-02	1,53E-02	1,61E-02	1,00E-02
10,5	7,97E-03	7,81E-03	2,63E-02	2,75E-02	1,98E-02	1,84E-02	2,22E-02	1,21E-02
11	1,24E-02	1,13E-02	3,60E-02	3,42E-02	2,77E-02	2,29E-02	3,02E-02	8,12E-02
11,5	1,88E-02	1,51E-02	4,85E-02	4,19E-02	3,85E-02	2,80E-02	4,01E-02	1,08E-01
12	2,81E-02	1,99E-02	6,51E-02	5,16E-02	5,17E-02	3,47E-02	5,42E-02	1,42E-01
12,5	4,16E-02	2,58E-02	8,68E-02	6,40E-02	7,13E-02	4,31E-02	7,20E-02	1,86E-01
13	5,87E-02	3,31E-02	1,14E-01	8,00E-02	9,64E-02	5,39E-02	9,49E-02	2,40E-01
13,5	8,68E-02	4,21E-02	1,50E-01	1,00E-01	1,29E-01	6,79E-02	1,24E-01	3,06E-01
14	1,26E-01	5,33E-02	1,95E-01	1,25E-01	1,73E-01	8,54E-02	1,61E-01	3,87E-01
14,5	1,83E-01	6,67E-02	2,49E-01	1,57E-01	2,33E-01	1,08E-01	2,09E-01	4,84E-01
15,0	2,73E-01	8,34E-02	3,16E-01	1,97E-01	3,09E-01	1,36E-01	2,70E-01	6,00E-01

Tab. 3.9: Valores das densidades de corrente (mA/cm^2) obtidos experimentalmente e por simulação para uma faixa de tensão de 2 a 15 V.

A Tab. 3.10 contém medidas diferentes de erro para cada dispositivo utilizando o erro percentual médio absoluto MAPE.

Experimento	MAPE (%)
3	50,7
4	60,1
5	103
6	88,4

Tab. 3.10: Erros relativos ao ajuste entre as simulações e os dados experimentais.

A Fig. 3.17 mostra a ajuste simulação/experimental para um dispositivo com 55 nm de NPB e 45 nm de Alq3. Nesse caso, o MAPE calculado foi de 103%, que é um erro bastante elevado. Na Tab. 3.9, observa-se que a maioria dos pontos não está com um alinhamento perfeito, justificando assim o erro relativamente grande.

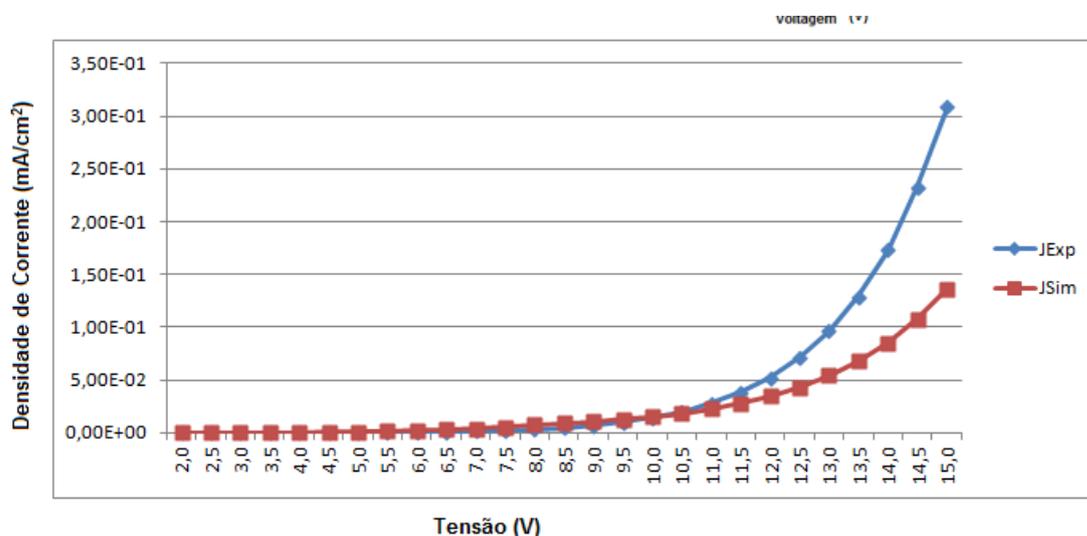


Figura 3.17: Simulação x experimental dos OLEDs NPB (55 nm)/Alq3 (45 nm).

A Fig. 3.18 mostra a ajuste simulação/experimental para um dispositivo com 65 nm de NPB e 35 nm de Alq3. Nesse caso, o MAPE calculado foi de 88,4%, apesar de o gráfico aparentar um ajuste pior do que no experimento anterior. Entretanto, os dados contidos nas duas últimas colunas da Tab. 3.9 validam esse resultado, pois verifica-se que os pontos simulados estão realmente bem próximos dos pontos experimentais.

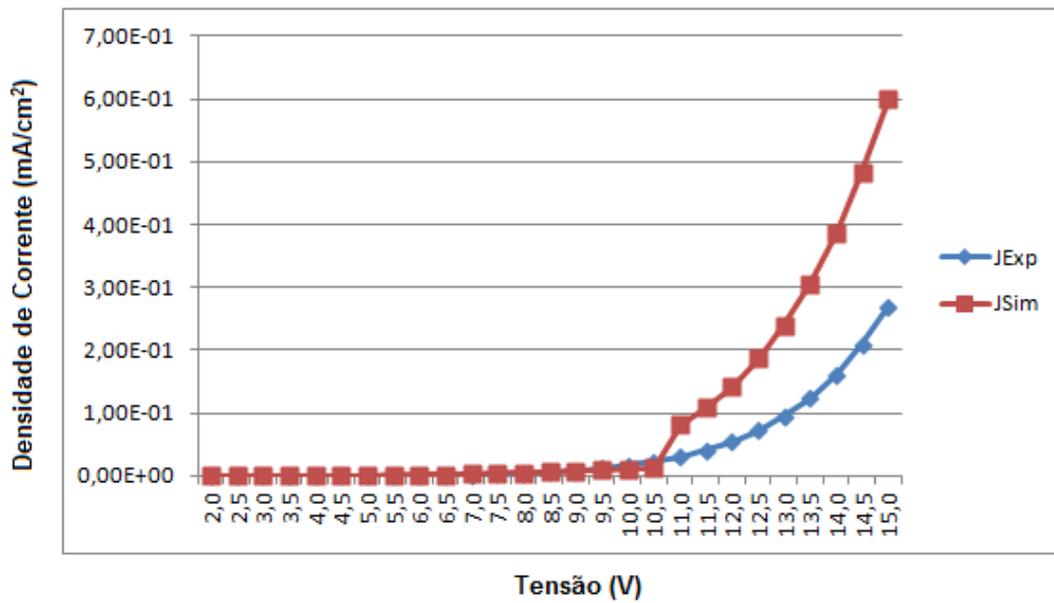


Figura 3.18: Simulação x experimental dos OLEDs NPB (65 nm)/Alq3 (35 nm).

Para cada uma das configurações foram realizados três experimentos. Assim, os dados experimentais contidos na Tab. 3.9 correspondem à média desses experimentos. Por último, atribuem-se os erros encontrados a possíveis condições experimentais e/ou parâmetros dos materiais utilizados na simulação. É necessário fazer mais experimentos e simulações para obter um ajuste melhor.