

## 4

### Otimização de Parâmetros de Dispositivos Moleculares

O fenômeno da eletroluminescência (EL) tem atraído a atenção de cientistas por causa da conversão direta da eletricidade em luz em sólidos não incandescentes e é um fenômeno interessante que pode ser utilizado em dispositivos optoeletrônicos práticos. Normalmente, o processo de desenvolvimento desses dispositivos envolve duas etapas: a etapa química, onde são sintetizadas as moléculas, e a etapa física, onde são estudadas suas propriedades elétricas. Este capítulo descreve o estudo e a otimização de parâmetros dos OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*), que estão associados à etapa física do processo de desenvolvimento.

#### 4.1.

##### Organic Light-Emitting Diodes

Nos últimos anos, semicondutores orgânicos vêm surgindo como uma alternativa para semicondutores inorgânicos para uso na fabricação de *displays*. Os dispositivos eletroluminescentes orgânicos, OLEDs, que estão nesse grupo de semicondutores orgânicos, possuem desempenho suficiente para que vários tipos de aplicações de displays se tornem produtos viáveis [21][22].

Os OLEDs, baseados em compostos orgânicos moleculares, são tipicamente fabricados depositando-se filmes finos destes materiais em alto vácuo. Na figura 63 mostramos a arquitetura típica de um OLED. O anodo consiste de um eletrodo transparente, em geral um filme de óxido de estanho dopado com índio (ITO), que tem o papel de injetar buracos; uma camada de um semicondutor orgânico molecular que transporta de preferência buracos, chamada de camada transportadora de buracos (CTB), formando uma heterojunção com uma camada transportadora de elétrons (CTE), em geral luminescente, e finalmente, o catodo que é um filme metálico injetor de elétrons [23].



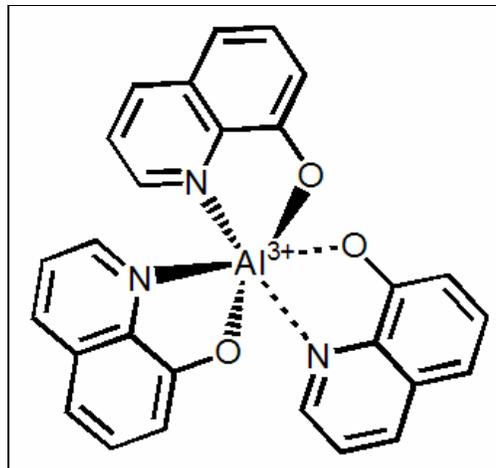


Figura 65 – Estrutura molecular do Alq3.

A eletroluminescência de materiais orgânicos é conhecida desde os anos 1960 [27], no entanto, a intensa atividade de pesquisa começou somente nos últimos anos da década de 1980, logo depois do desenvolvimento de um dispositivo OLED de multicamadas por Tang e VanSlyke [23], que mostraram a emissão brilhante de luz verde do tris(8-hidroxiquinolinolato) de alumínio (III) (Alq3). Neste dispositivo, a luminância excedia a 1000 cd/m<sup>2</sup> com tensões menores que 10 V e com uma eficiência quântica fóton/elétron de 1% (i.e., um fóton por cada 100 elétrons injetados).

Basicamente, o mecanismo de operação nos OLEDs é do tipo injeção, na qual portadores de carga, tal como elétrons e buracos, são injetados e transportados até dentro de uma camada orgânica emissora para recombinar-se e gerar éxcitons. A recombinação dos éxcitons pode ser radiativa e com isso gerar luz [28][29][30][31][32][33].

Dessa forma, os OLEDs eliminam a necessidade de lâmpadas volumosas e indesejáveis ambientalmente, resultando em displays mais finos, mais versáteis e mais compactos. O consumo de baixa potência fornece máxima eficiência e ajuda a minimizar o calor e a interferência elétrica em dispositivos eletrônicos. Dotado de tais características, displays OLED podem mostrar mais informações utilizando menos peso e menos espaço [34][35][36][37][38].

O principal desafio no funcionamento de um OLED é controlar o dispositivo de forma que um número máximo de elétrons e buracos se combinem na camada emissiva (CTB + CTE), tal que a taxa de recombinação tenha comportamento semelhante ao comportamento ilustrado no gráfico da figura 66. Isso porque, em um composto orgânico, a mobilidade dos buracos é muito maior

que a mobilidade dos elétrons (o termo mobilidade é usado para descrever a relação entre a velocidade de elétrons e buracos em um material sólido).

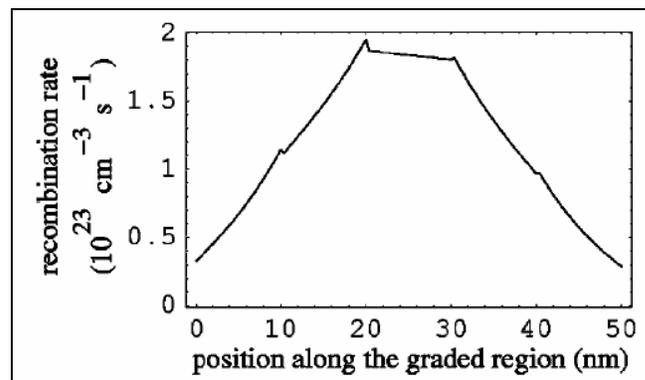


Figura 66 – Taxa de recombinação ao longo das camadas de um dispositivo.

Para vencer os desafios impostos pela tecnologia dos OLEDs, pesquisadores em todo o mundo buscam alternativas de modelos para melhorar a eficiência desses dispositivos. A variação dos materiais dos eletrodos, assim como a variação dos materiais da camada emissiva (MTB – material transportador de buraco, que compõe a CTB – e MTE – material transportador de elétrons, que compõe a CTE) são algumas das alternativas utilizadas [39][40].

Além da variação de materiais, alguns modelos de estrutura dos OLEDs foram criados: camada emissiva com duas camadas de materiais diferentes (como na figura 63), camada emissiva com somente uma camada, onde MTB e MTE são misturados, camada emissiva com várias CTBs e CTEs, entre outras [41][42][43][44][45].

Além do desafio de se aumentar a eficiência dos OLEDs, a fabricação desses dispositivos ainda é muito complexa, fazendo com que o processo seja mais demorado e custoso do que o desejado, visto que muito material é perdido, onde técnicas como a deposição de material são utilizadas para a construção desses dispositivos [46][47]. Assim, a modelagem matemática do comportamento elétrico pode permitir a criação de simuladores que possibilitem um estudo mais profundo de um determinado modelo de OLED, sem dispendir muito tempo e material [45][48][49].

## 4.2.

### Otimização de Parâmetros

Alguns modelos matemáticos do comportamento elétrico dos OLEDs foram elaborados, como pode ser visto em [45] e [48], onde um dispositivo pode ser caracterizado por um conjunto de parâmetros. Dependendo da modelagem, a configuração dos parâmetros representa uma determinada característica de um dispositivo, como por exemplo a relação entre tensão aplicada e fluxo de corrente, onde a otimização dos parâmetros depende da estrutura de cada dispositivo.

Com base no modelo proposto por [45], a otimização é feita levando em consideração uma estrutura cuja camada emissiva possui subcamadas (figura 67), onde cada subcamada possui uma proporção de MTE e uma proporção de MTB (por exemplo, uma parte de MTE para cinco partes de MTB).

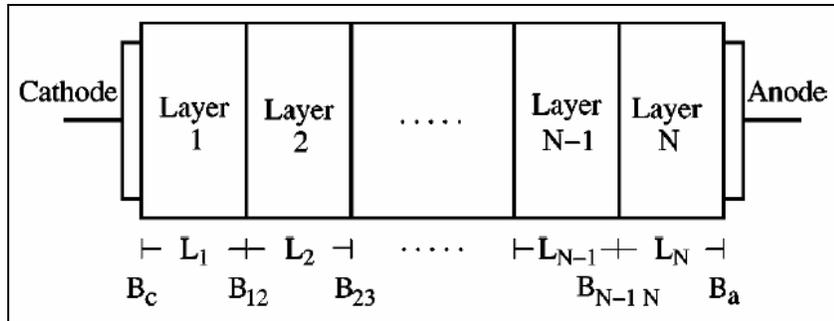


Figura 67 – Estrutura de subcamadas do dispositivo [45].

Como pode ser visto na figura 67, o modelo possui N subcamadas com largura  $L_n$  e valores de  $B_{n-1n}$  ( $B$  é fluxo de corrente de elétrons sobre o fluxo de corrente total do dispositivo) para cada interface entre as subcamadas. Os valores de  $B_{n-1n}$  são calculados através da equação 3, que ilustra o cálculo de  $B_{12}$ . Como  $B_{12}$  é igual a  $B_{21}$ ,  $B_{12}$  aparece nos dois lados da igualdade.

Para um dispositivo com N subcamadas, N-1 igualdades devem ser resolvidas simultaneamente (em [45], o número de interfaces consideradas é N-1 porque as interfaces externas das subcamadas externas com MTE e MTB puros possuem valores pré-definidos,  $B_a$  e  $B_c$ , não fazendo parte dos cálculos).

$$\frac{L_1 B_{12}^{v_e^{(1)}} (1 - B_{12})^{2 - v_e^{(1)}}}{\mu_0^{(1)} v_e^{(1)} (2 - v_e^{(1)})} K_1 = \frac{L_2 B_{12}^{v_e^{(2)}} (1 - B_{12})^{2 - v_e^{(2)}}}{\mu_0^{(2)} v_e^{(2)} (2 - v_e^{(2)})} K_2 \quad (3)$$

Como já foi dito anteriormente, cada subcamada possui uma proporção de MTE e MTB, portanto as mobilidades de cada subcamada devem ser calculadas de acordo com as proporções dos materiais (equações 4 e 5).  $n$  e  $n'$  são valores pré-definidos, podendo assumir valores 1, 1,5 e 2.  $a$ ,  $a'$ ,  $b$  e  $b'$  são calculados através dos valores de  $n$ ,  $n'$  e das mobilidades de cada material em uma subcamada.  $r$  é a relação entre a proporção de cada material em uma subcamada ( $r = \text{MTB} / (\text{MTE} + \text{MTB})$ ).

$$\mu_n(r) = a(b+r)^{-n} \quad (4)$$

$$\mu_p(r) = a'(b'+1-r)^{-n'} \quad (5)$$

Em [45], a característica modelada do dispositivo foi a relação entre a tensão aplicada e o fluxo de corrente no dispositivo, como pode ser visto na equação 6 onde  $N$  é o número de subcamadas,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo. Quanto menor for o valor dessa relação, ou seja, quanto menos tensão aplicada produzir maior fluxo de corrente, maior será a eficiência do dispositivo.

$$\frac{V}{J^{1/2}} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{2\mu_0^{(i)} L_i^3}{\epsilon^{(i)} \epsilon_0 \mu_e^{(i)} \mu_h^{(i)}} \right)^{1/2} K_i^{3/2} \times \int_{B_{i-1i}}^{B_{ii+1}} dB B^{3/2} v_e^{(i)-1} (1-B)^{2-3/2} v_e^{(i)} \quad (6)$$

Portanto, nesta dissertação foi desenvolvido um AG com o objetivo de buscar dispositivos que possuam o menor valor possível da relação entre a tensão aplicada e o fluxo de corrente. A representação do cromossomo do AG determina as proporções dos materiais de cada subcamada da camada emissiva (CTB + CTE) no dispositivo. Cada par de genes com valores reais representa as proporções de cada material em uma subcamada.

Como foi proposto por [45], a proporção de cada material é representada pelo número de partes que o material pode ter em relação ao outro material. Neste trabalho, cada material pode ter no mínimo uma parte e no máximo 20 partes em relação ao outro material em uma subcamada.

Levando em consideração que duas camadas vizinhas não podem conter, para cada material, uma diferença maior do que 5, implicando em uma restrição no AG, a estrutura do cromossomo foi definida da seguinte forma: os dois primeiros genes possuem o valor das proporções dos materiais da primeira subcamada interna mais próxima do catodo (as subcamadas externas possuem somente um material, a mais próxima do catodo possui somente MTE e a mais próxima do anodo possui somente MTB). Os genes restantes, que correspondem às subcamadas internas restantes, possuem o valor da diferença entre as camadas anteriores, que pode ser no máximo de valor 5. A figura 68 ilustra um exemplo de um cromossomo que modela um dispositivo com 5 subcamadas internas.

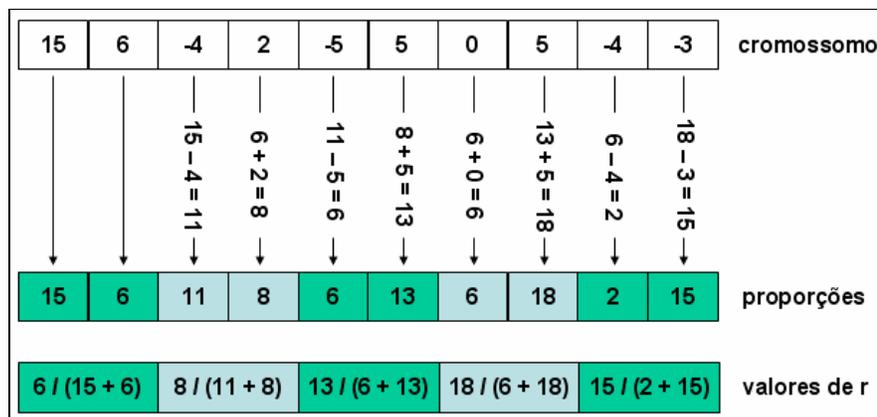


Figura 68 – Exemplo de cromossomo do AG com 5 subcamadas internas.

De forma a não permitir que os limites mínimo e máximo de proporção de cada material sejam ultrapassados, foram implementados operadores genéticos e um segmento especiais para este caso. Se um valor de gene implicar em um valor de proporção fora do limite estabelecido, o sinal do gene é invertido.

### 4.3.

#### Experimentos

Utilizando a modelagem proposta do AG, experimentos foram feitos e comparados com os resultados obtidos em [45], apresentados na figura 69. Seguindo os resultados obtidos por [45], cinco experimentos foram realizados variando os valores de  $n$  e  $n'$ . Em todos os experimentos, os seguintes parâmetros da modelagem do comportamento elétrico e do AG foram utilizados:

$n$	$n'$	[Alq <sub>3</sub> ]:[NPB]	$V/J^{1/2}$ grad. {mix.}	$r_{\min}$	$\Delta_P$
1	1	10:1,6:1,1:1,1:6,1:10	22.8 {26.3}	0.50	13%
2	2	2:1,2:1,1:1,1:2,1:2	18.0 {19.7}	0.49	09%
3/2	3/2	3:1,2:1,1:1,1:2,1:3	20.3 {22.5}	0.50	10%
3/2	2	3:1,2:1,1:1,1:2,1:3	19.3 {21.0}	0.47	08%
1	2	7:2,5:2,3:2,2:3,1:2	20.9 {23.1}	0.44	10%

Figura 69 – Resultados obtidos em [45].

Parâmetros da modelagem do comportamento elétrico:

- Número de camadas internas: 5;
- Largura de cada camada: 10 nm;
- MTE: Alq<sub>3</sub> ( $\mu_e = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  e  $\mu_p = 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ );
- MTB: NPB ( $\mu_e = 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  e  $\mu_p = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ );
- Constante dielétrica: 3,5 para ambos Alq<sub>3</sub> e NPB puros;
- Ba: 0,015;
- Bc: 0,985;

Parâmetros do AG:

- Gerações: 50
- População: 30
- *Crossover*: [0,9 – 0,8]
- *Mutação*: [0,3 – 0,5]
- *Steady State*: [0,4 – 0,2]

Na figura 70, a curva média de evolução dos 10 experimentos com valores de  $n$  e  $n'$  iguais a 1 é apresentada, onde o melhor indivíduo teve a configuração 2:7, 4:10, 4:5, 7:8, 4:4 e o valor de  $V/J^{1/2}$  igual a  $4,66 \times 10^{-4}$ . A figura 71 apresenta a curva média de evolução dos 10 experimentos com valores de  $n$  e  $n'$  iguais a 2 onde o melhor indivíduo teve a configuração 15:5, 14:8, 18:3, 15:6, 13:1 e o valor de  $V/J^{1/2}$  igual a  $3,35 \times 10^{-2}$ . A figura 72 apresenta a curva média de evolução dos 10 experimentos com valores de  $n$  e  $n'$  iguais a 1,5 onde o melhor indivíduo teve a configuração 10:1, 14:3, 9:7, 6:3, 8:6 e o valor de  $V/J^{1/2}$  igual a  $4,38 \times 10^{-3}$ .

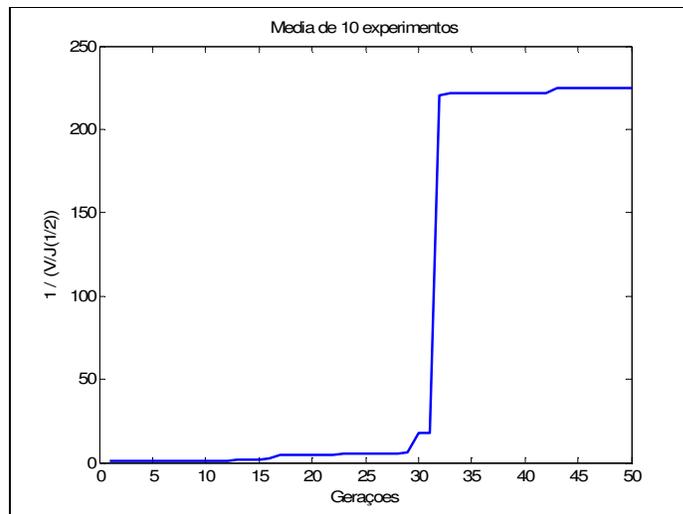


Figura 70 – Curva de evolução dos experimentos com  $n$  igual a 1 e  $n'$  igual a 1.

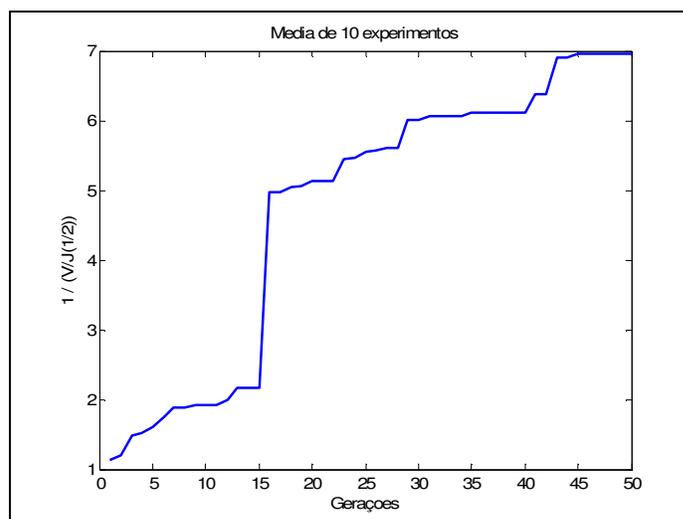


Figura 71 – Curva de evolução dos experimentos com  $n$  igual a 2 e  $n'$  igual a 2.

A figura 73 apresenta a curva média de evolução dos 10 experimentos com valores de  $n$  e  $n'$  iguais a 1,5 e 2 respectivamente, onde o melhor indivíduo teve a configuração 20:5, 19:1, 17:2, 13:7, 17:8 e o valor de  $V/J^{1/2}$  igual a  $9,86 \times 10^{-3}$ . Já a figura 74 apresenta a curva média de evolução dos 10 experimentos com valores de  $n$  e  $n'$  iguais a 1 e 2 respectivamente, onde o melhor indivíduo teve a configuração 8:6, 5:7, 1:9, 6:8, 4:8 e o valor de  $V/J^{1/2}$  igual a  $2,85 \times 10^{-2}$ .

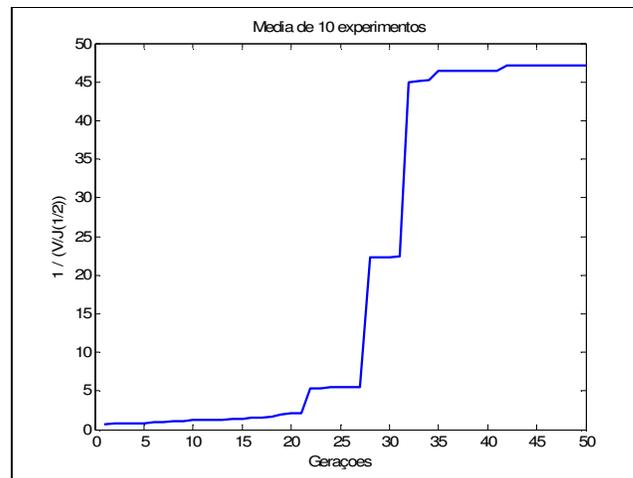


Figura 72 – Curva de evolução dos experimentos com  $n$  igual a 1,5 e  $n'$  igual a 1,5.

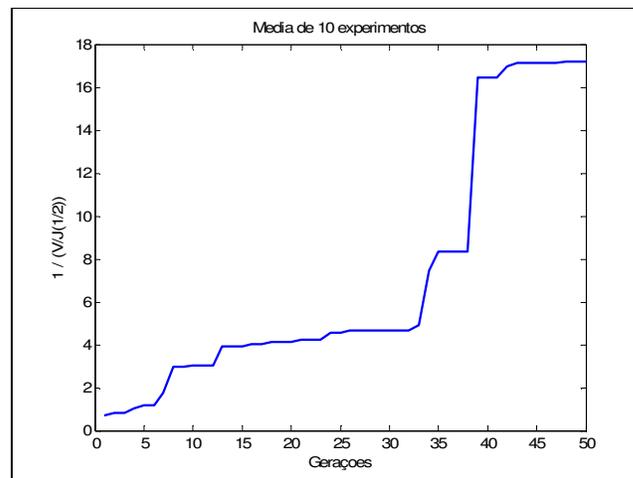


Figura 73 – Curva de evolução dos experimentos com  $n$  igual a 1,5 e  $n'$  igual a 2.

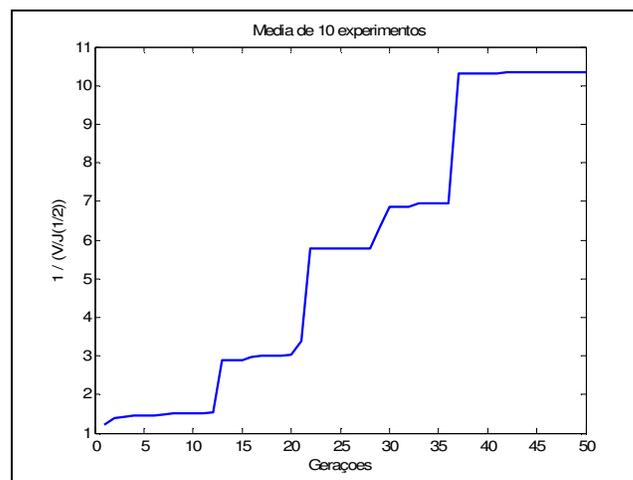


Figura 74 – Curva de evolução dos experimentos com  $n$  igual a 1 e  $n'$  igual a 2.

Como pode ser visto nas curvas médias de evolução, os valores indicados são referentes a  $1/(V/J^{1/2})$ , pois o objetivo do AG é minimizar o valor de  $V/J^{1/2}$ , maximizando portanto  $1/(V/J^{1/2})$ , visto que o GACOM (ver Apêndice 1) somente maximiza os valores de *fitness* dos indivíduos. A tabela 7 apresenta os valores de  $V/J^{1/2}$  da tabela 1 de [45] e dos experimentos realizados neste trabalho.

n	n'	$V/J^{1/2}$ em [45]	$V/J^{1/2}$ obtido	Conf. em [45]	Conf. obtido
1	1	22,8	$4,66 \times 10^{-4}$	10:1,6:1,1:1, 1:6,1:10	2:7,4:10,4:5, 7:8,4:4
2	2	18,0	$3,35 \times 10^{-2}$	2:1,2:1,1:1, 1:2,1:2	15:5,14:8,18:3, 15:6,13:1
1,5	1,5	20,3	$4,38 \times 10^{-3}$	3:1,2:1,1:1, 1:2,1:3	10:1,14:3,9:7, 6:3,8:6
1,5	2	19,3	$9,86 \times 10^{-3}$	3:1,2:1,1:1, 1:2,1:3	20:5,19:1,17:2, 13:7,17:8
1	2	20,9	$2,85 \times 10^{-2}$	7:2,5:2,3:2, 2:3,1:2	8:6,5:7,1:9, 6:8,4:8

Tabela 7 – Valores de  $V/J^{1/2}$  apresentados em [45] e obtidos nesta dissertação.

Os valores de  $V/J^{1/2}$  obtidos são muito menores do que os apresentados em [45], visto que os valores de [45] foram escolhidos manualmente para comparar dois modelos estudados. Assim, com a utilização de um AG neste trabalho, conseguiu-se encontrar soluções muito melhores que em [45].