



**Lisboa, 13 de Março de 2015**

# **LEDs e iluminação com LEDs**

**Katharina Lorenz**

**Instituto Superior Técnico, Campus Tecnológico e Nuclear  
Portugal**



# “Ano Internacional da Luz 2015”

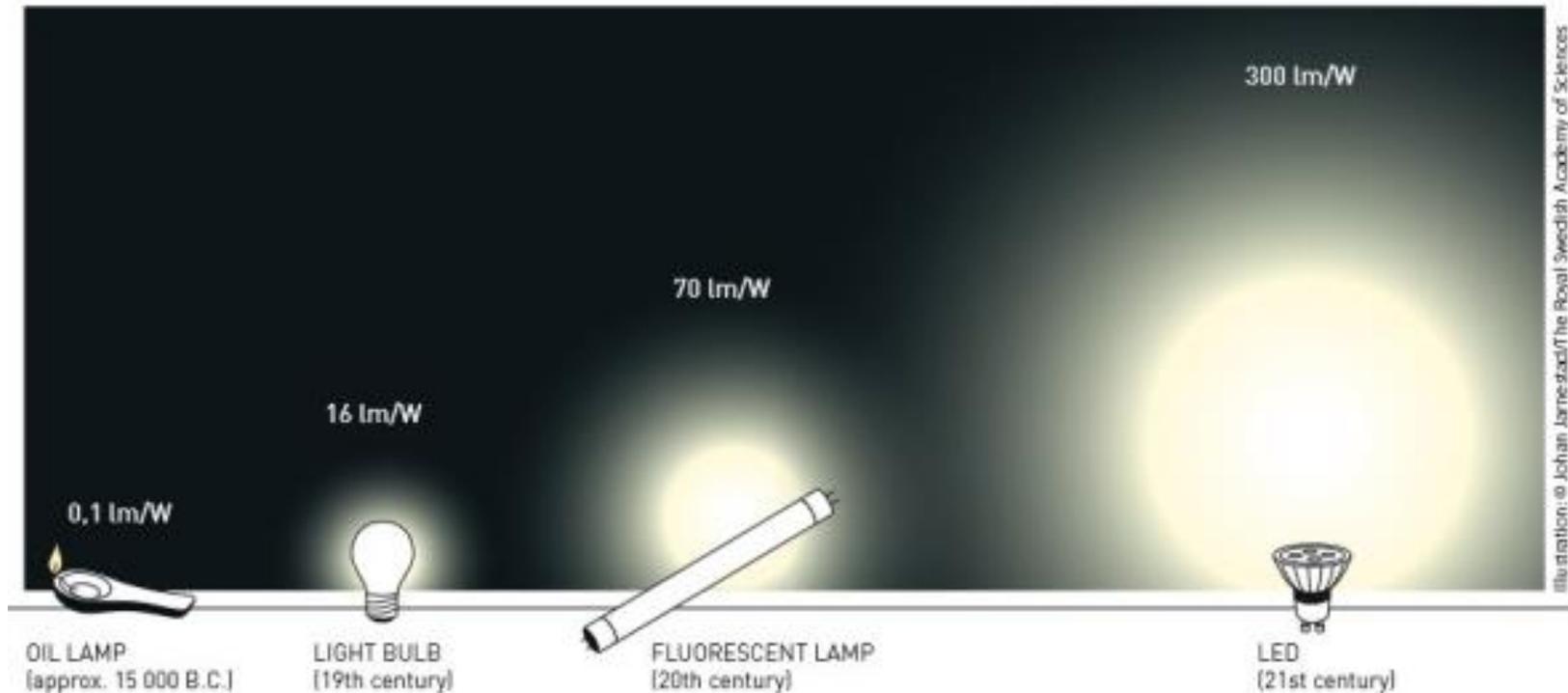
<http://www.light2015.org>

Terra durante a noite



<http://visibleearth.nasa.gov/>

# Uma Pequena História da Luz Artificial



Vantagens dos LED: Baixo consumo de energia, tempo de vida longo, elevada robustez física, pequeno tamanho.

# Prémio Nobel da Física 2014



**Isamu Akasaki**



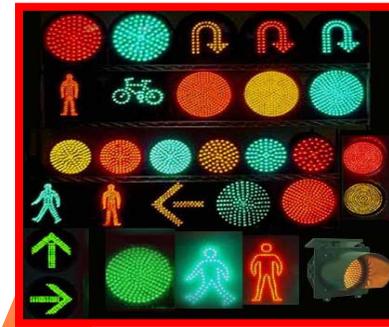
**Hiroshi Amano**



**Shuji Nakamura**

Akasaki, Amano e Nakamura receberam o Prémio Nobel da Física em 2014 pelo seu contributo para o desenvolvimento do LED azul, que está na base do LED branco utilizado na iluminação.

# Aplicações de LED



2012 LED application breakout

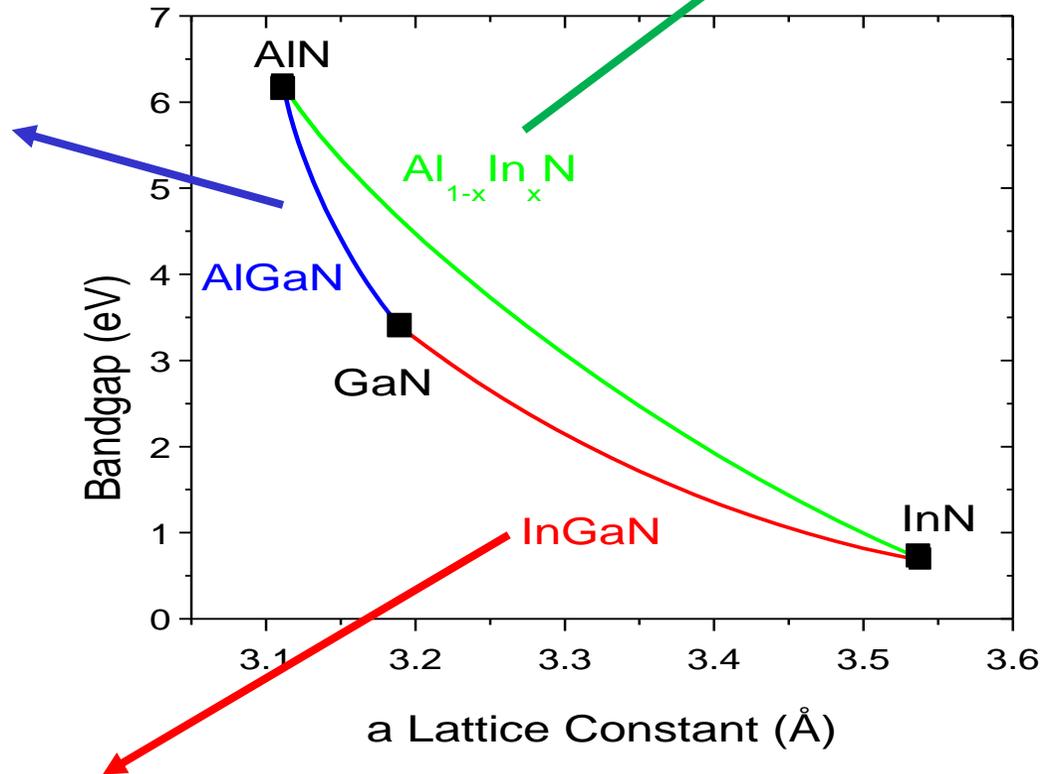
Source: IEK 2008 ([www.viseratech.com](http://www.viseratech.com))

# Nitretos do grupo III

AlGaN:

- Emissores/ Detetores UV
- HEMTS

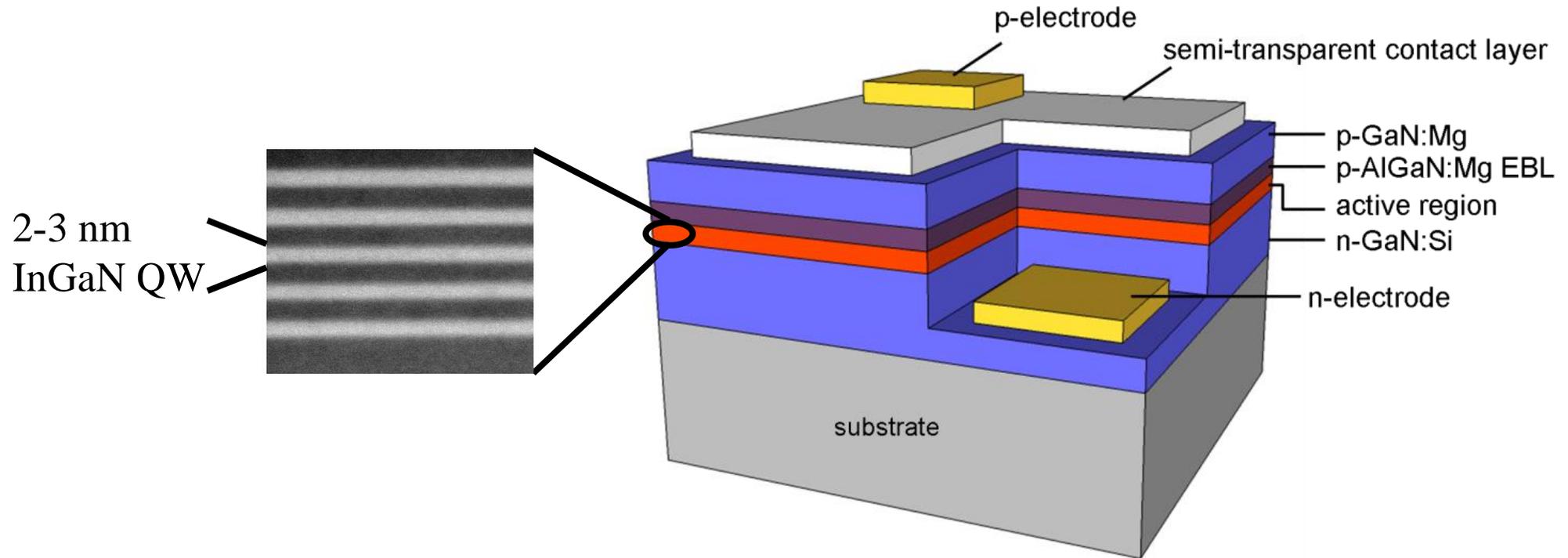
AlInN: - vasta gama de energia



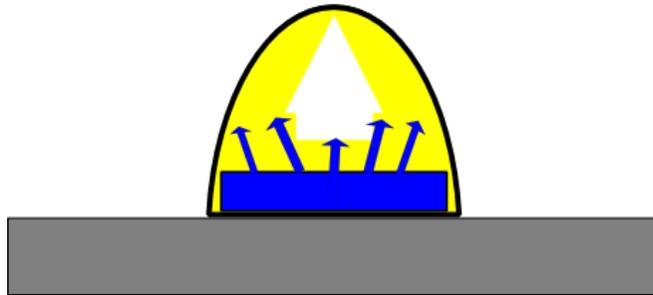
InGaN:  
LED, LASER



# III-N LED



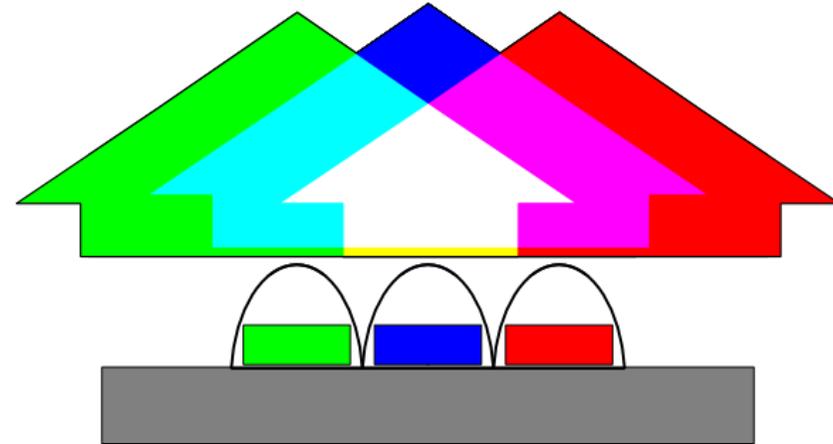
O comprimento de onda de emissão depende do conteúdo de InN nos poços quânticos de InGaIn e das suas espessuras.



## Tecnologia corrente:

LED azul + fósforo amarelo

→ Perdas durante os processos de absorção e emissão

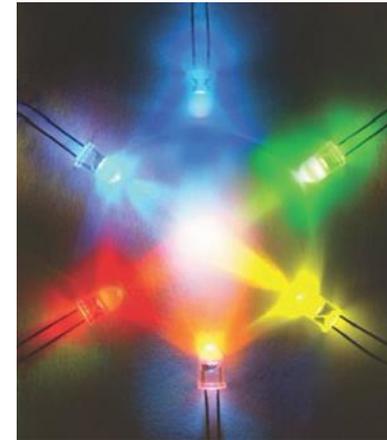
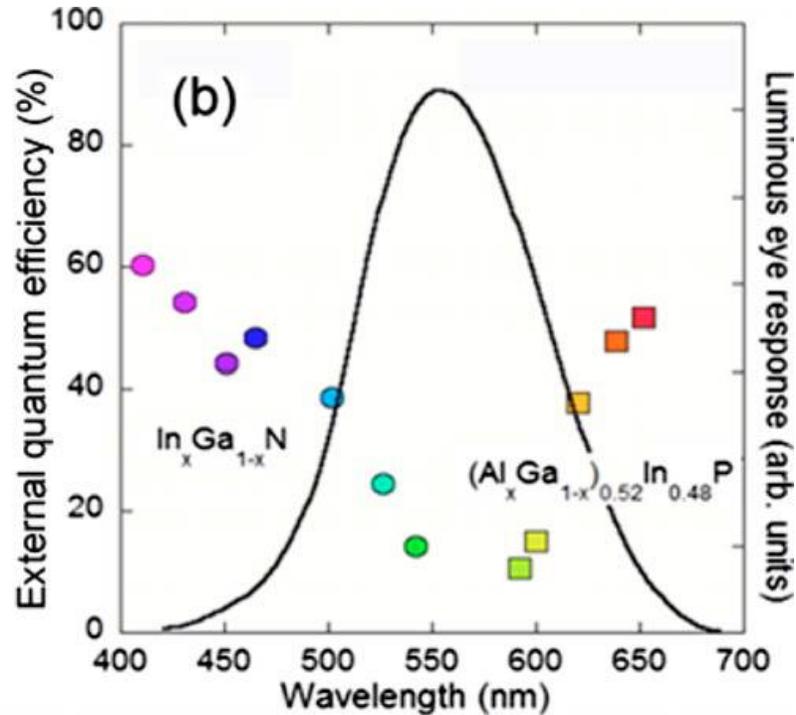


## Tecnologia futura:

Combinação direta de três LEDs (verde+azul+vermelho)

→ Potencialmente mais eficiente  
 → Mais versátil  
 (p.e. adaptar ao ritmo circadiano)

Wu, J. Appl. Phys. 106 (2009) 011101

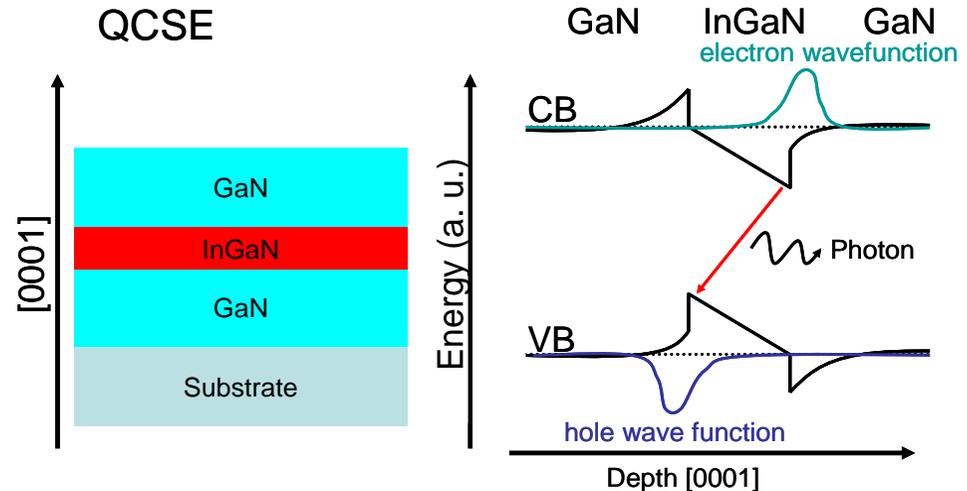


- Baixa eficiência de LEDs verdes
- Mas grande sensibilidade do olho

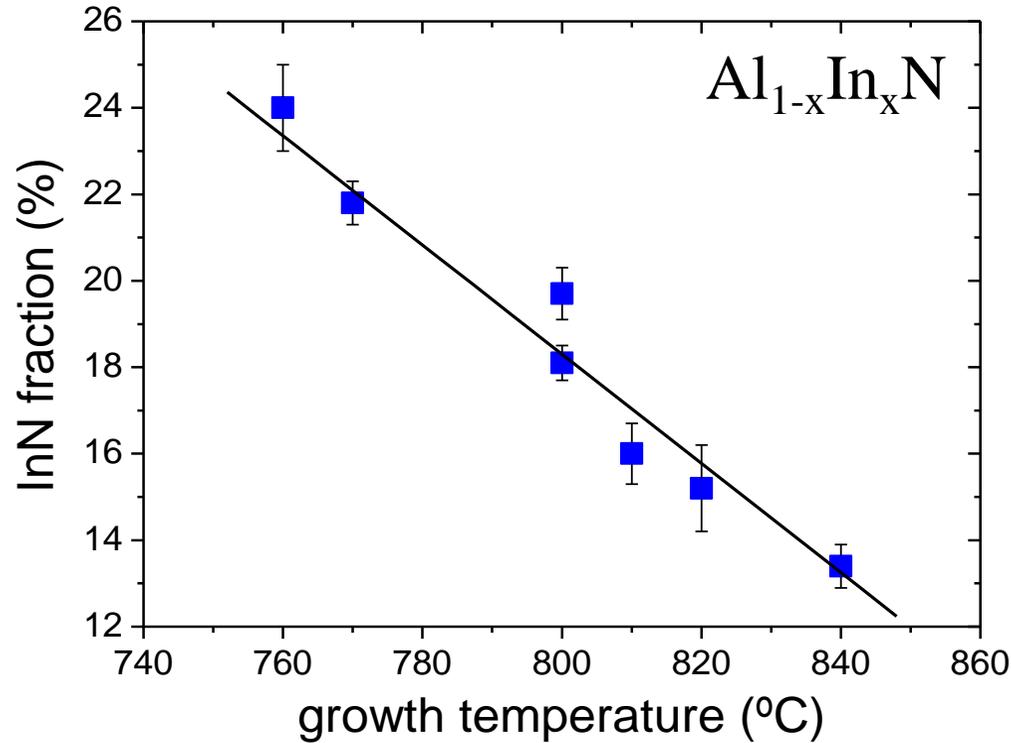
## Problemas de crescimento:

- Baixa incorporação de In a alta temperatura
- Alta densidade de defeitos para crescimento a baixa temperatura
- Tensões em heteroestruturas causam formação de deslocamentos

## Efeito de Stark do confinamento quântico



- Natureza polar da estrutura cristalina da wurtzite
  - Separação espacial da função de onda dos elétrons e buracos
- Redução da eficiência

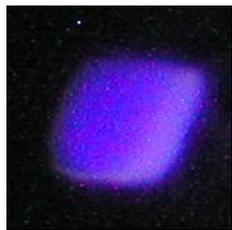


Lorenz et al. PRL 97 (2006) 85501;  
JCG 310 (2008) 4058

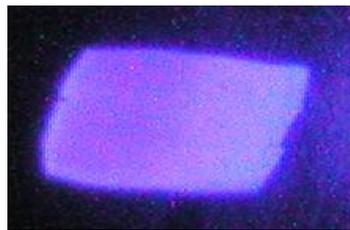
← Incorporação de In durante o crescimento por MOCVD

RBS: análise quantitativa sem necessidade de padrões

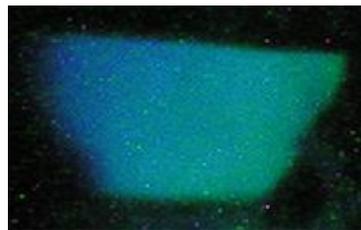
Ionoluminescência de poços quânticos de InGaN ↓



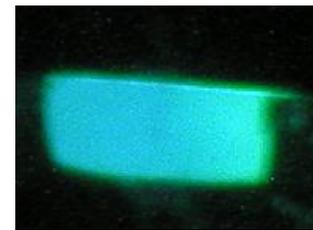
2.5% InN



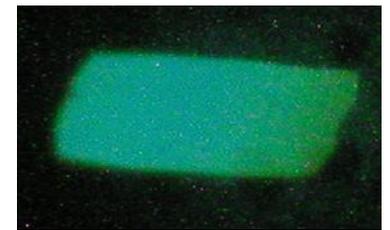
7.6% InN



10.2% InN



10.4% InN

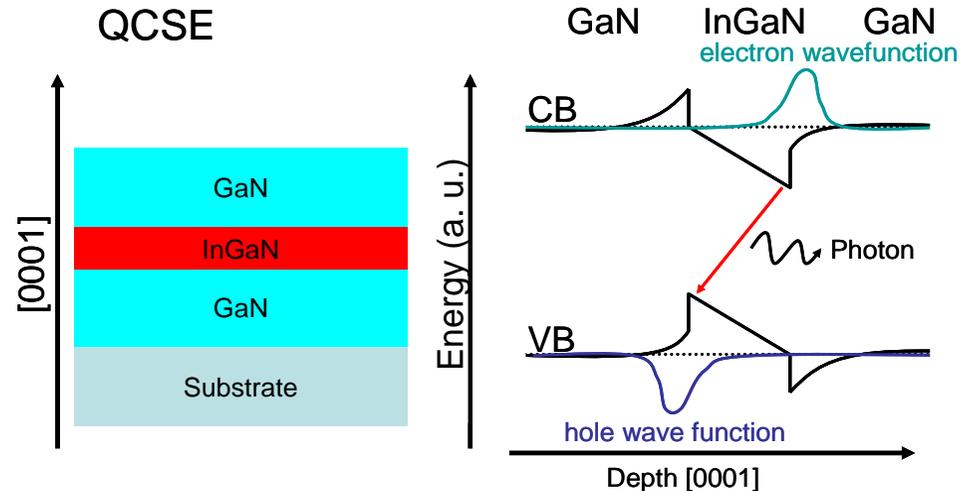


14.2% InN

## Problemas de crescimento:

- Baixa incorporação de In a baixa temperatura
- Alta densidade de defeitos para crescimento a baixa temperatura
- Tensões em heteroestruturas causam formação de deslocamentos

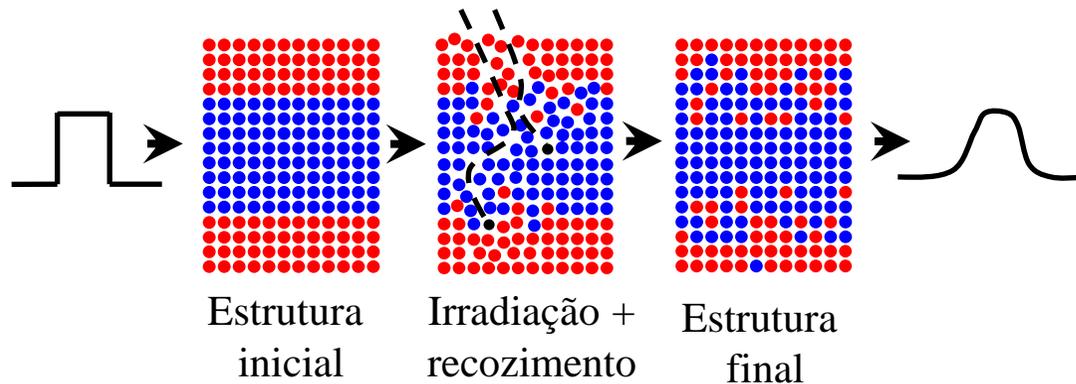
## Efeito de Stark do confinamento quântico



- Natureza polar da estrutura cristalina da wurtzite
- Separação espacial da função de onda dos elétrons e buracos  
→ Redução da eficiência

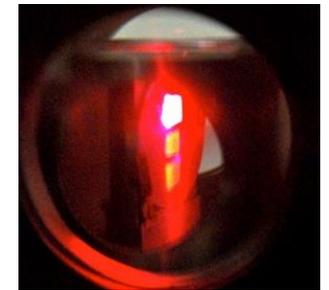
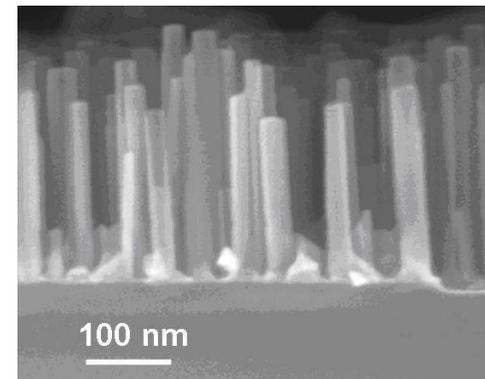
## GreenLight

- Sintonização do hiato energético através de gradientes de composição para controlar o potencial e o Efeito Stark (QCSE)



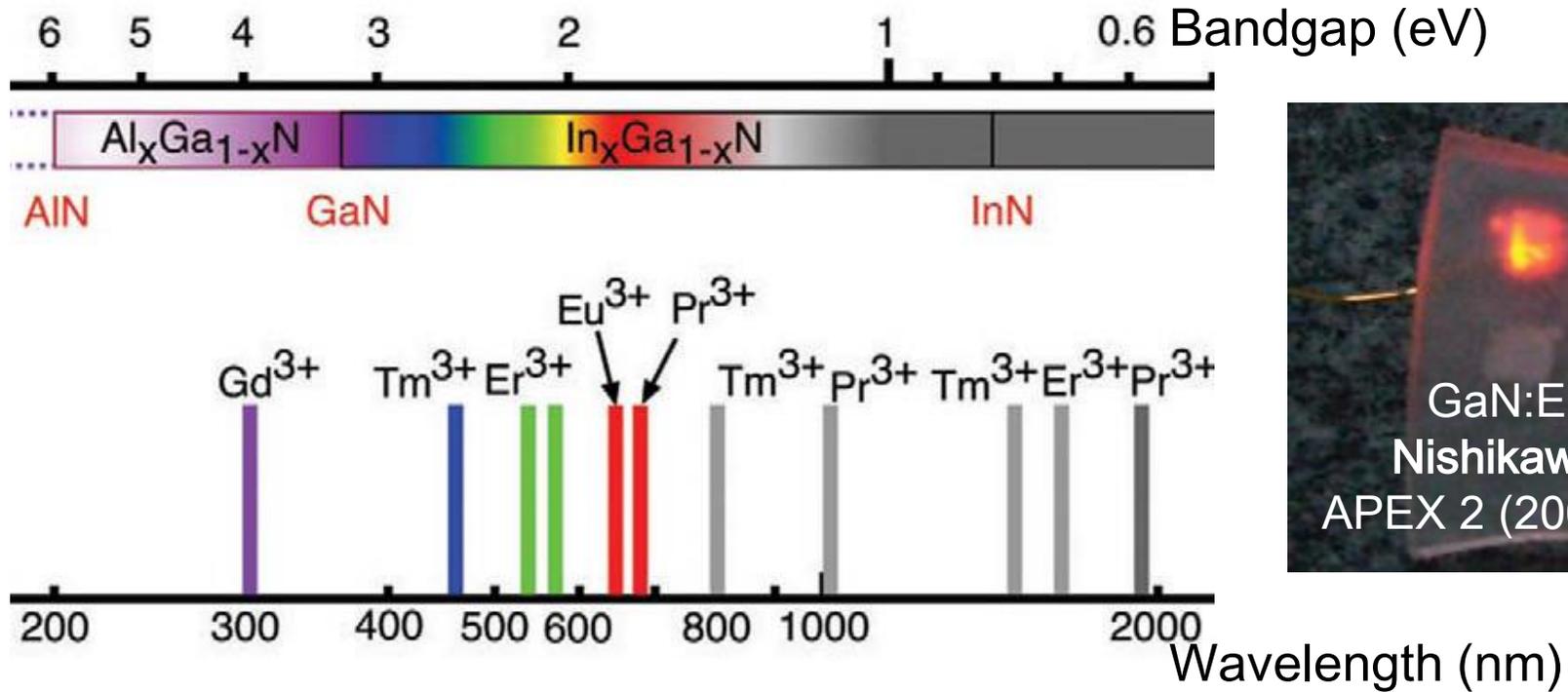
## Nanowires

- Dopagem ótica de semicondutores com largo hiato energético por implantação iónica



Emissão vermelha de GaN dopado com Eu

# Emissores de luz à base de terras raras



Steckl. et al. Mat. Today 10 (2007) 20

Camada eletrônica 4f parcialmente preenchidas

→ Níveis atômicos com energias compatíveis com os hiatos energéticos dos semicondutores

→ Transições entre níveis 4f são insensíveis ao material hospedeiro (emissão de luz nas cores primárias, IV e UV)

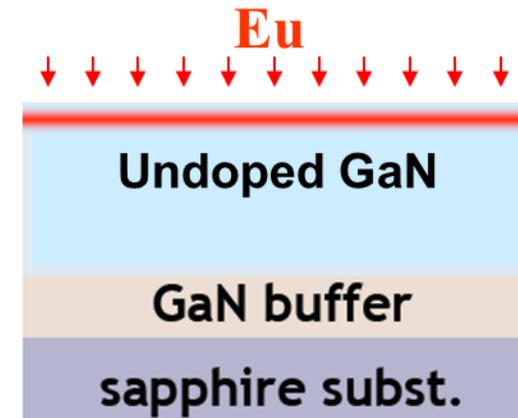
## Implantação iónica

- 300 keV Eu
- $1 \times 10^{13} - 1 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>

## Recozimento:

- 1000-1450 °C in 1 GPa azoto  
(Unipress)

## GaN filmes finos

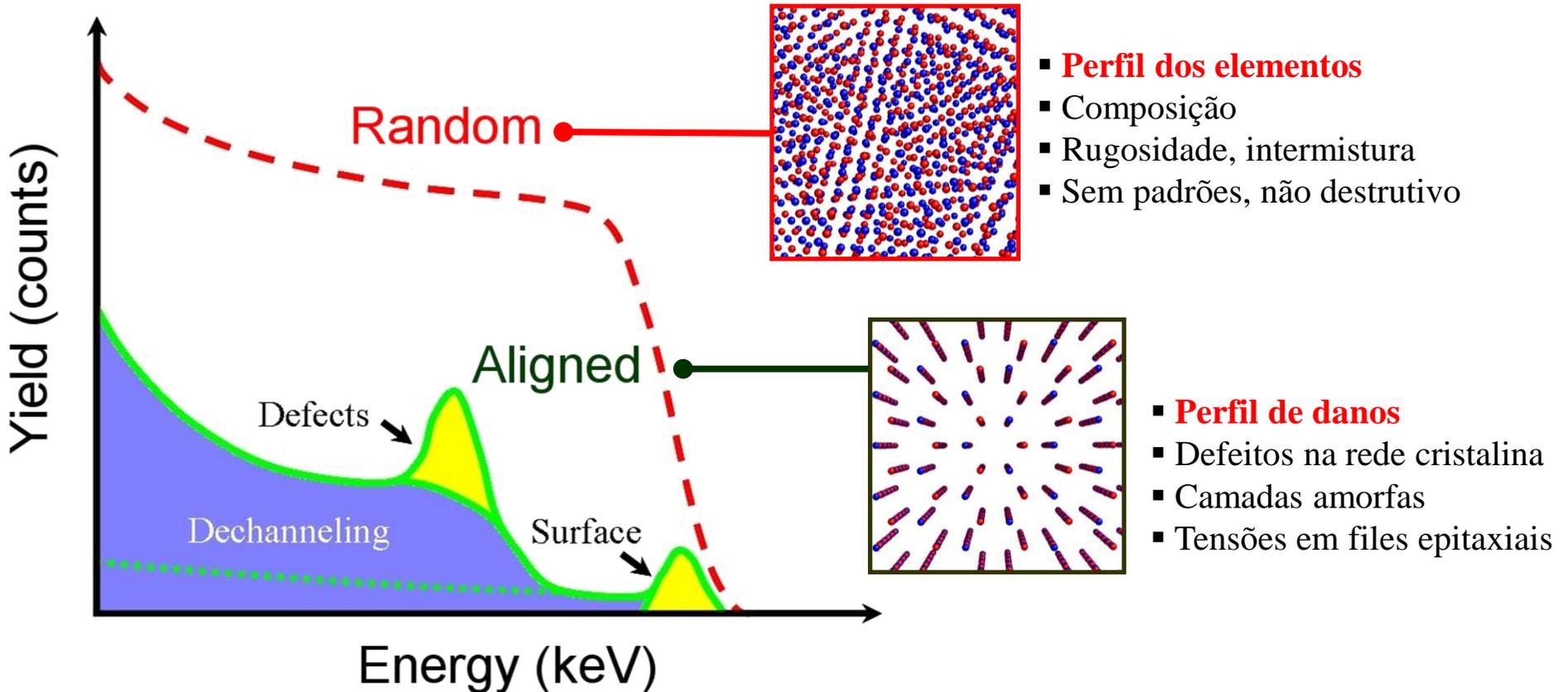
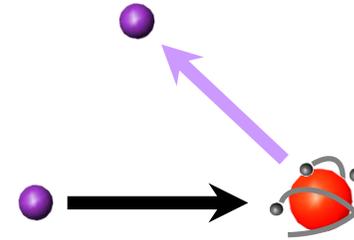


Crescido por MOCVD

# Retrodispersão de Rutherford / Canalisação

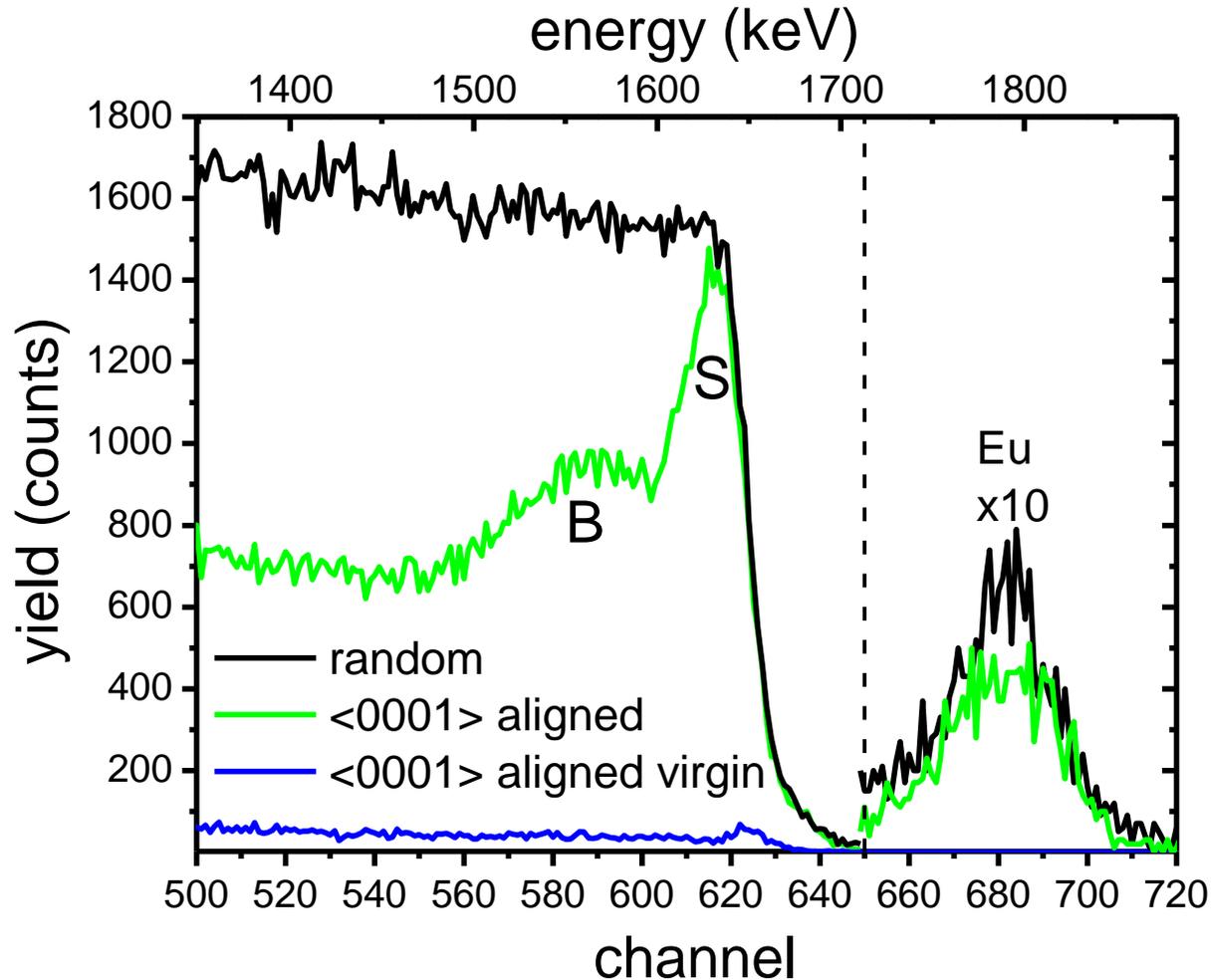
## Conceito

- + Massa (fator cinemático)
- + Concentração (seção eficaz)
- + Resolução em profundidade (poder de paragem)



# Danos de Implantação em GaN

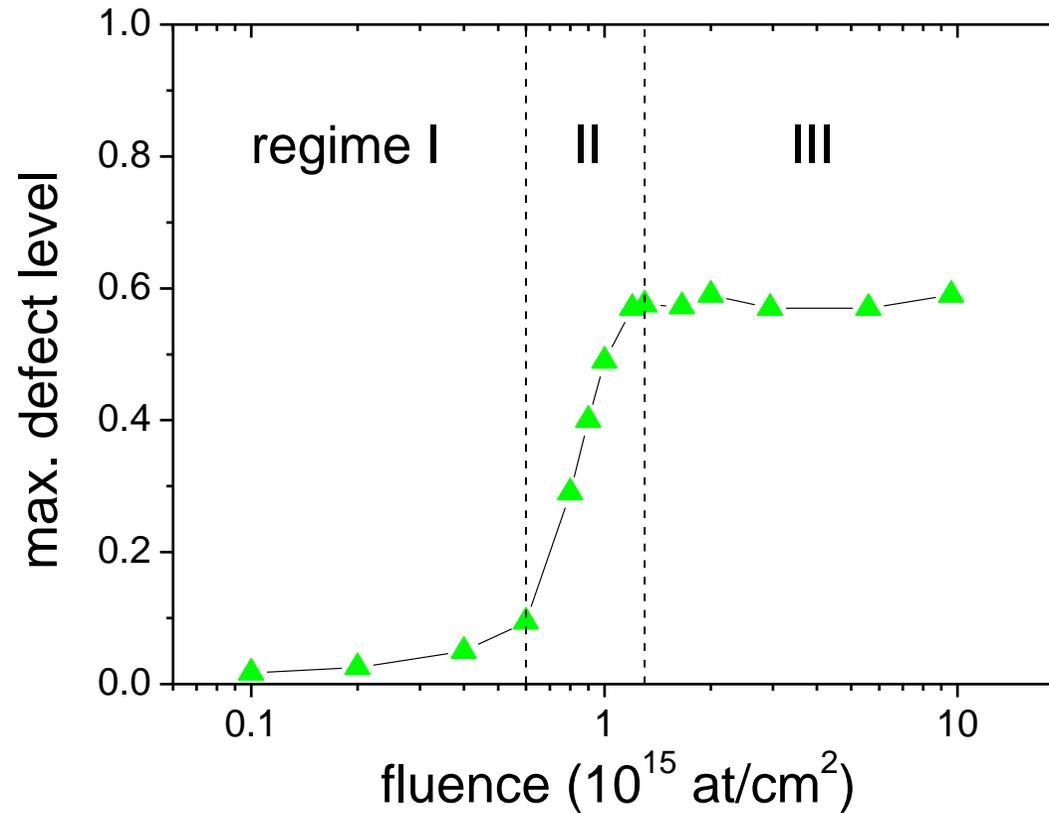
$3 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> Eu; 300 keV at RT



⇒ 2 regiões de danos (superfície / profundidade)

# Acumulação de danos em GaN

Eu implantação 300 keV at RT



Lorenz et al. J. Phys. D  
42 (2009) 165103

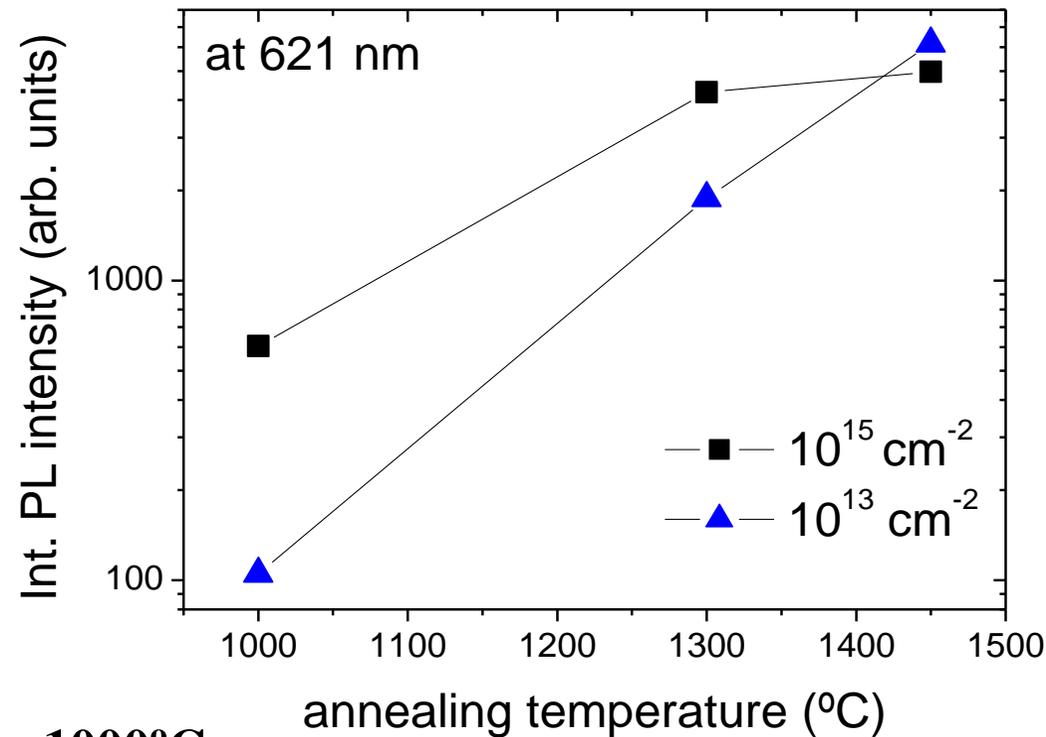
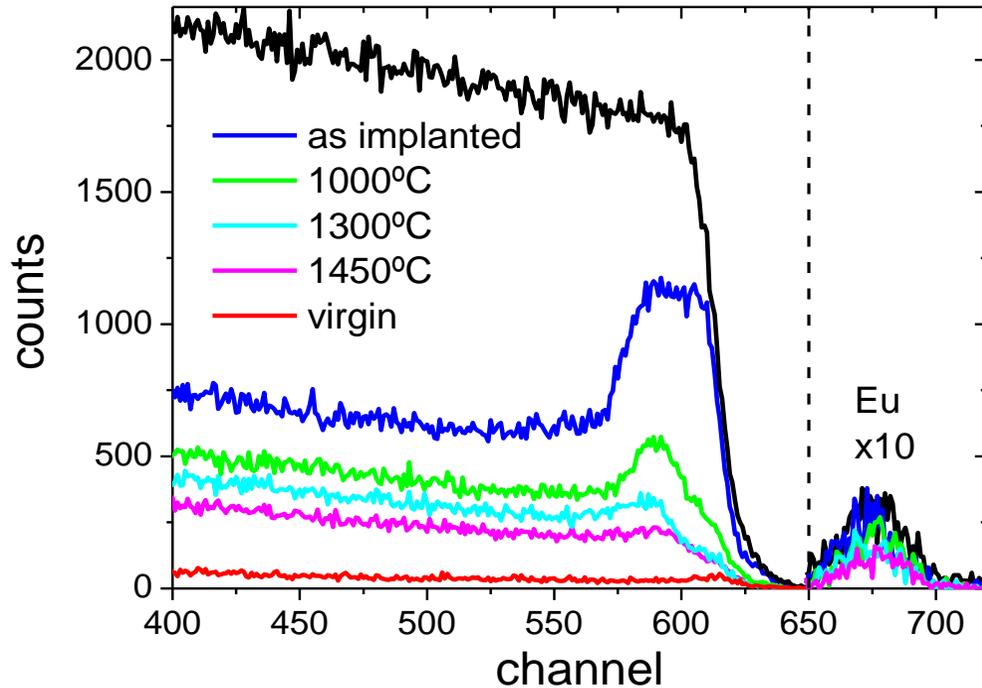
⇒ Curva sigmoidal

⇒ Recozimento dinâmico eficiente

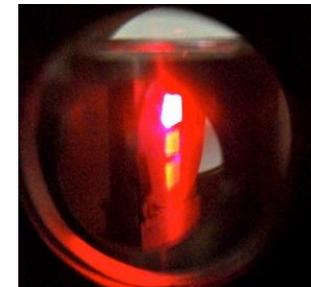
# Recozimento e ativação ótica

RBS/C  
 $1 \times 10^{15}$  Eu/cm<sup>2</sup> 300 keV Eu

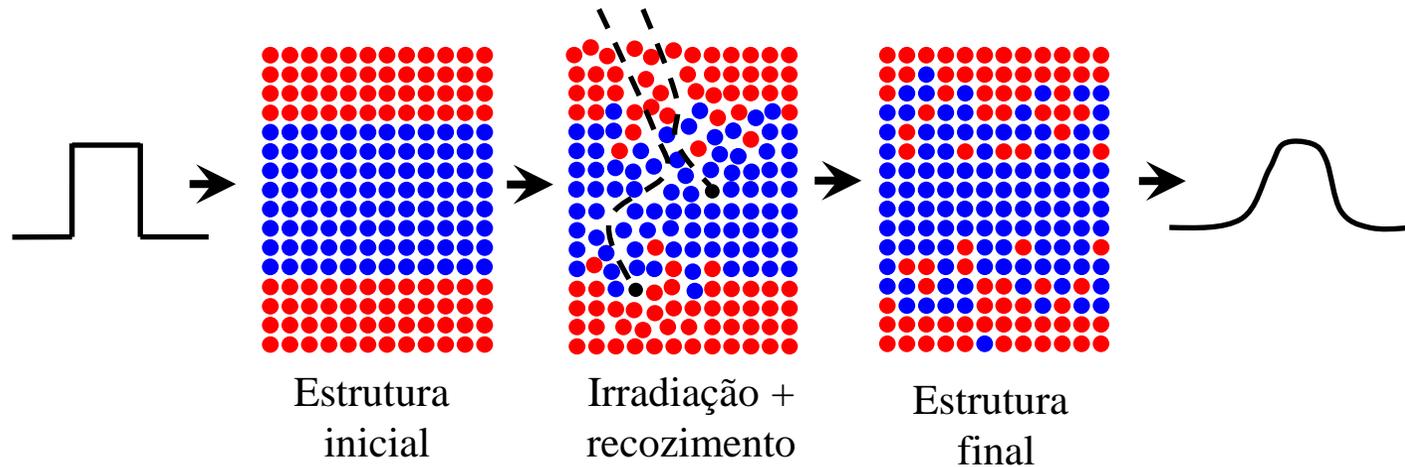
Lorenz et al. Proc. SPIE 8262 (2012) 82620C  
 Roqan, Lorenz et al. PRB 81 (2010) 085209



- **Baixa fluência: Recuperação completa a ~1000°C**  
 (maioritariamente defeitos pontuais)
- **Alta fluência: Defeitos residuais até 1450°C**  
 (falhas de empacotamento termicamente muito estável)
- **Ativação ótica eficiente apesar dos danos de implantação**



# Intermistura de Poços Quânticos

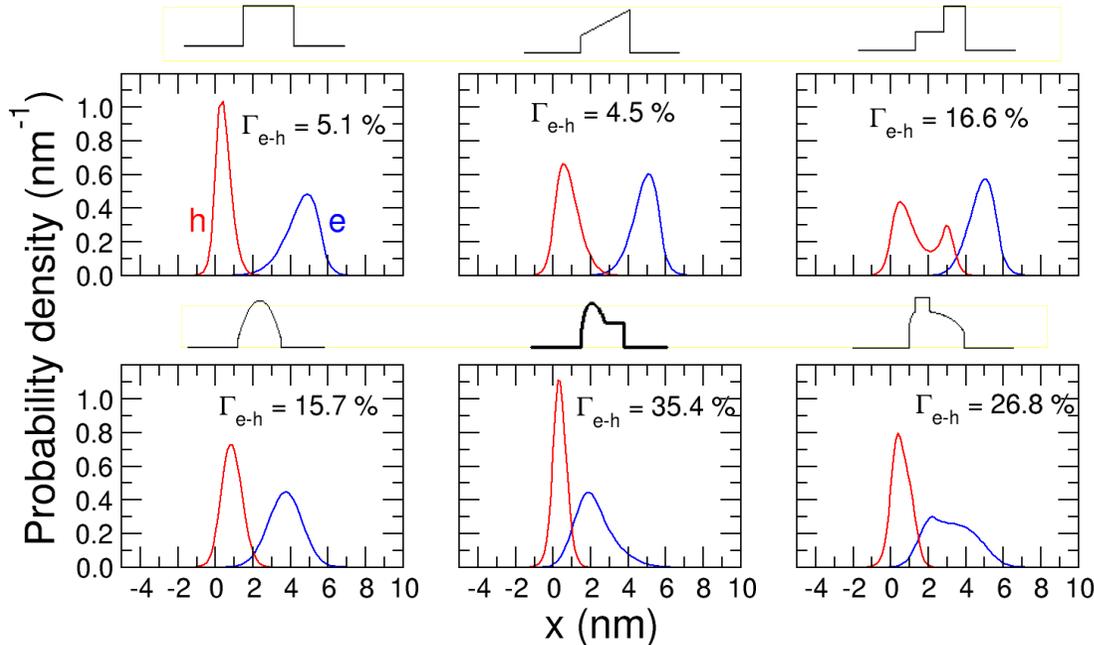


- É difícil controlar o gradiente numa escala sub-nanométrica durante o crescimento.
- Combinação de implantação de recozimentos aumenta a difusividade e permite uma abordagem monolítica
- Técnica utilizada para arsenetos/fosfetos para mudar emissão/absorção
- Ainda não estudado para nitretos

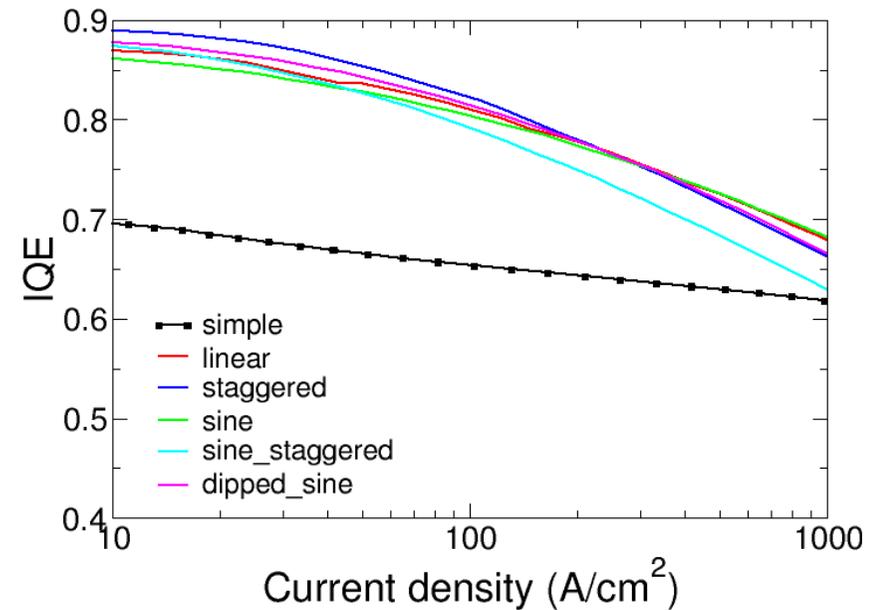
# IFI Poços Quânticos com Gradiente de Composição

O'Donnell, Auf Der Maur, DiCarlo, Lorenz, pss RRL 6, (2012) 49

## Sobreposição das funções de onda elétron-buraco



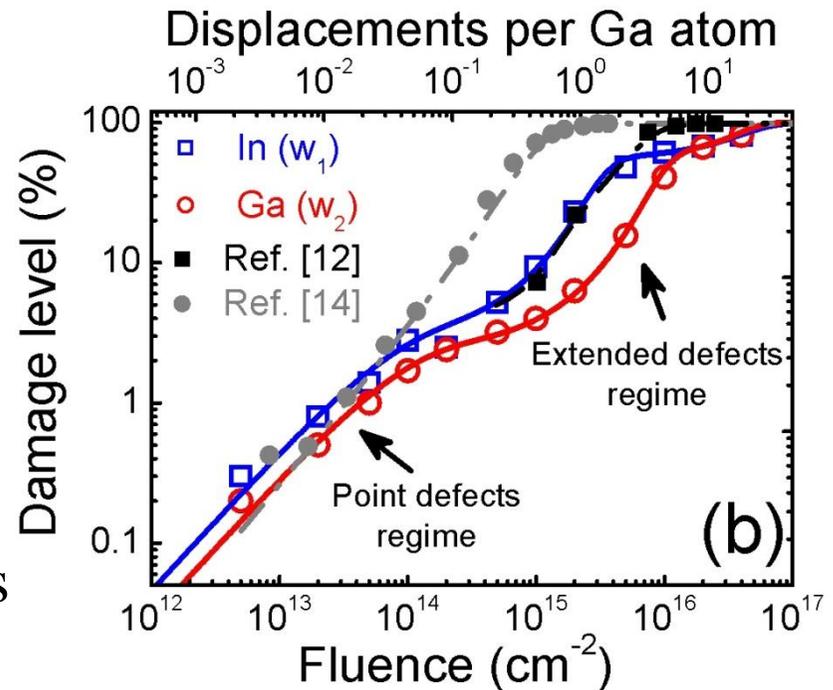
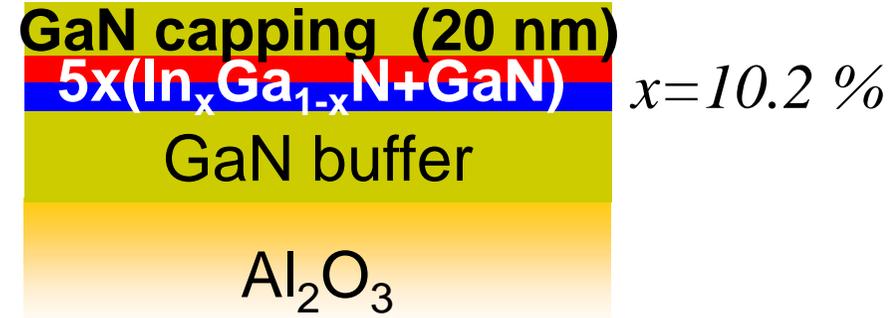
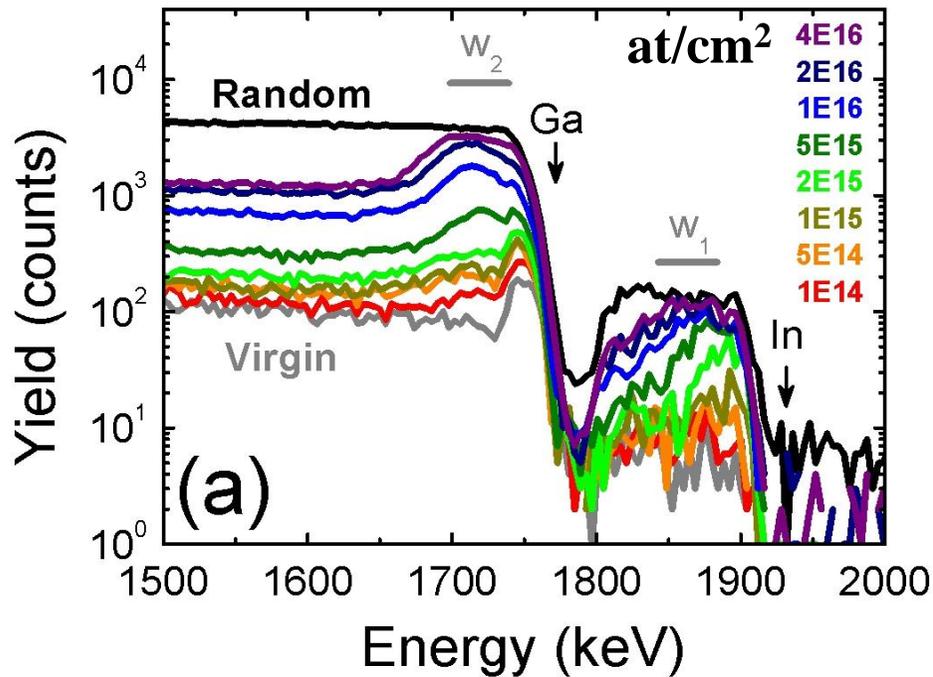
## Eficiência quântica interna



- Sobreposição das funções de onda elétron-buraco muito pequena em poços quânticos convencionais.
- Um gradiente na composição pode aumentar significativamente a eficiência quântica interna.

# Danos de implantação em poços de InGaN

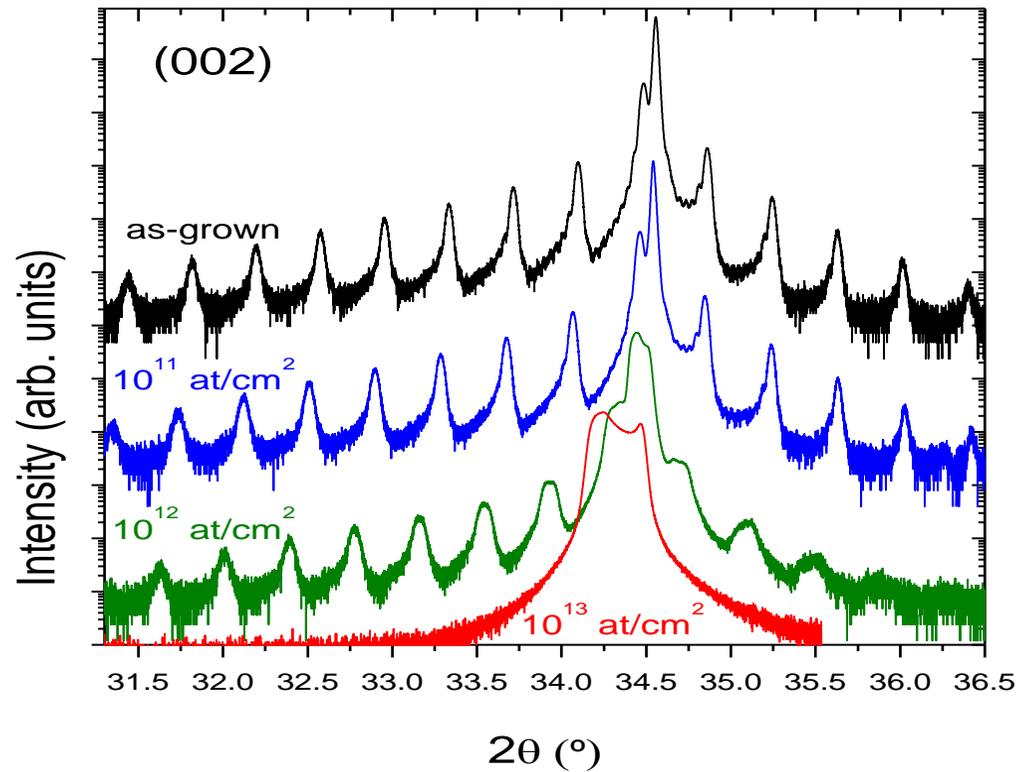
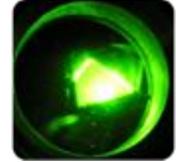
RBS/C  
35 keV N<sup>+</sup>



- Escolher o regime de defeitos pontuais
- Defeitos extensos são muito estáveis

Irradiação com Au a 185 MeV :

- Au atravessa a estrutura III-N inteira e para só no substrato
  - A maior parte da energia é depositada através da interação do ião com os elétrons da amostra
- XRD indica uma intermistura eficiente
- Medidas de CL confirmam uma diminuição do comprimento de onda de emissão em acordo com intermistura.





# Conclusões

- **Nos próximos anos LEDs vão substituir fontes de luz convencionais na iluminação (lâmpadas incandescentes e fluorescentes).**
- **Feixes de iões apresentam um conjunto de técnicas interessantes para a caracterização e modificação de materiais óticos.**



# Colaboradores e Financiamento

IST (Implantações, RBS, XRD)

A. Redondo-Cubero, M. Sequeira, M. Peres, M. Lourenço, D. Faye, F. Rocha, M. Felizardo, L. Alves, C. Cruz, N. Franco, S. M. C. Miranda, S. Magalhães, N. Catarino, N. Barradas, E. Alves

Universidade de Aveiro e i3N, Portugal (PL)

T. Monteiro, J. Rodrigues, N. Ben Sedrine, M. R. Correia, T. C. Esteves

Universidade de Strathclyde, U.K. (PL, CL)

Rensselaer Polytechnic Institute, EUA (crescimento)

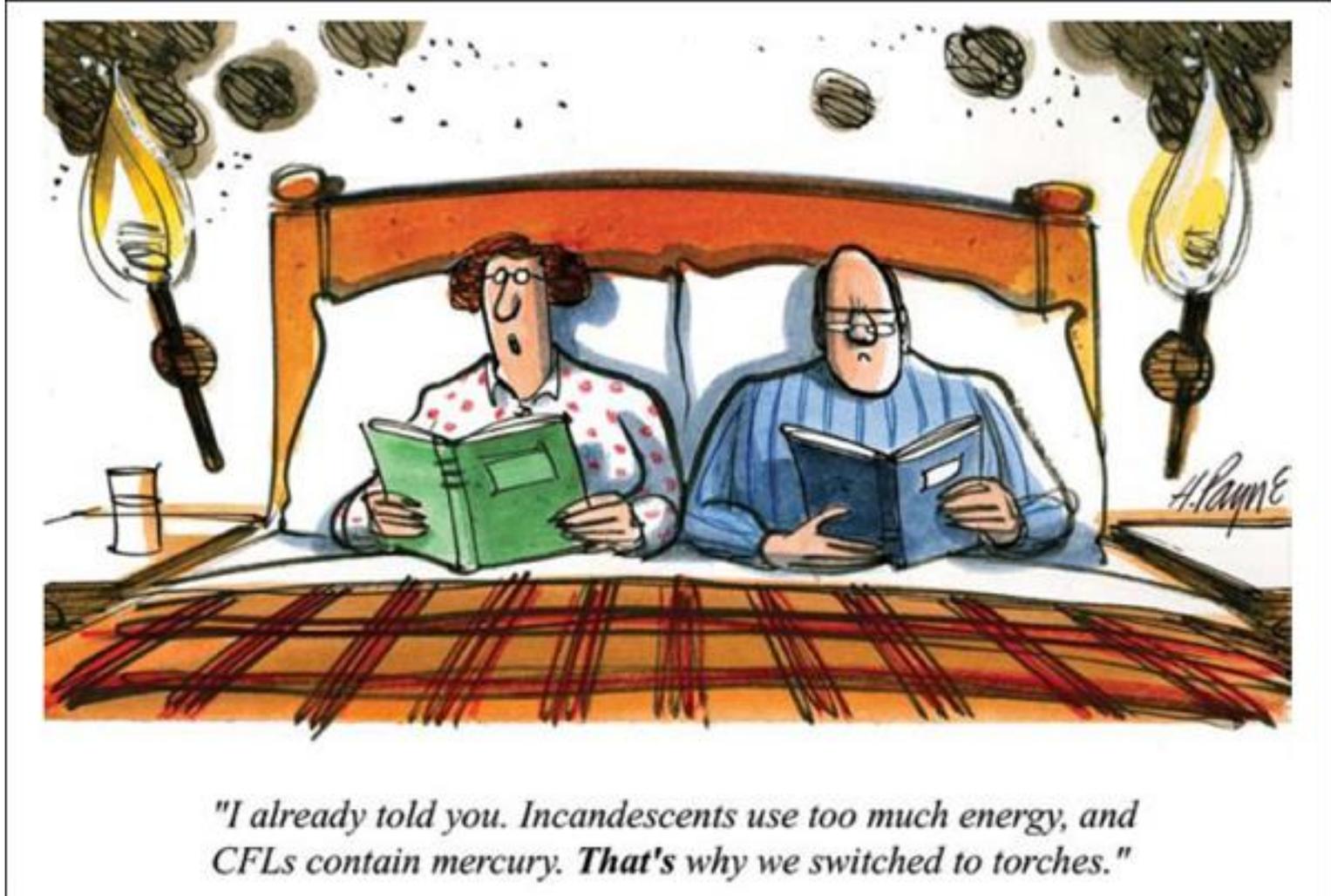
Universidade de Jena, Alemanha (in-situ implantação-RBS)

UNIPRESS, Polónia (Recozimento)

Australian National Laboratory Canberra, Austrália (SHI)

Financiamento pela FCT

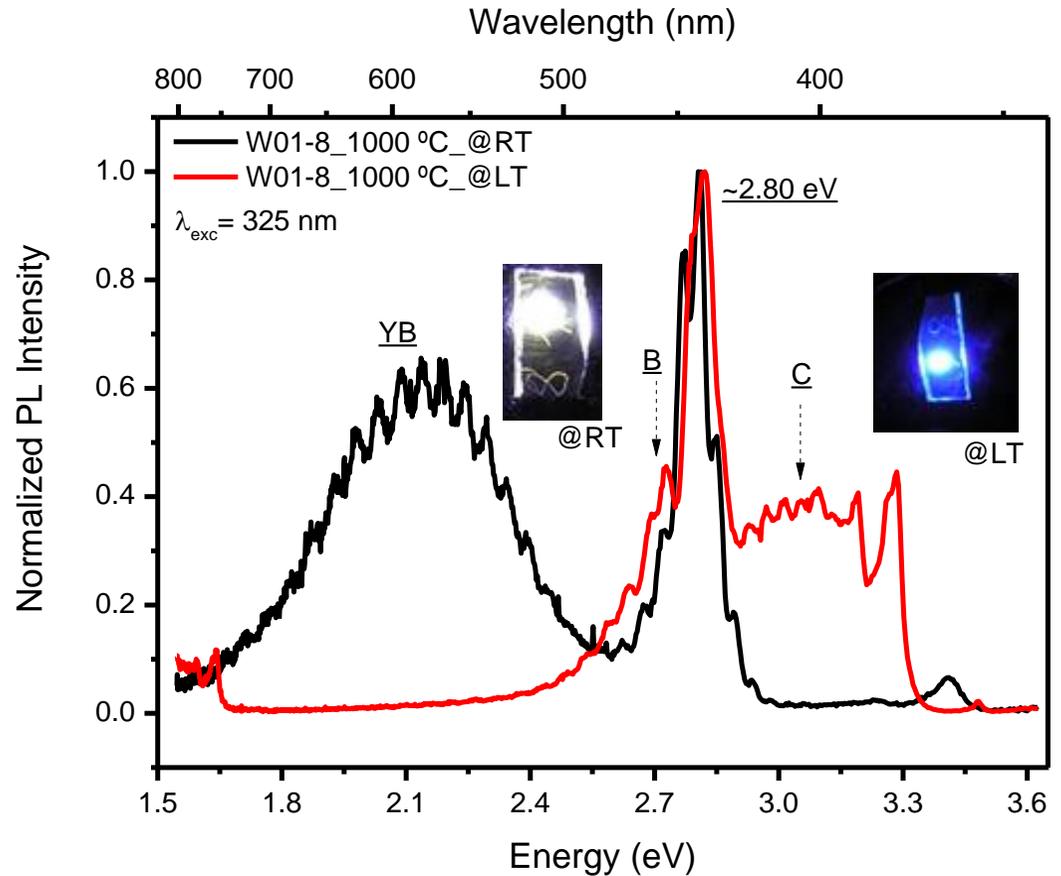
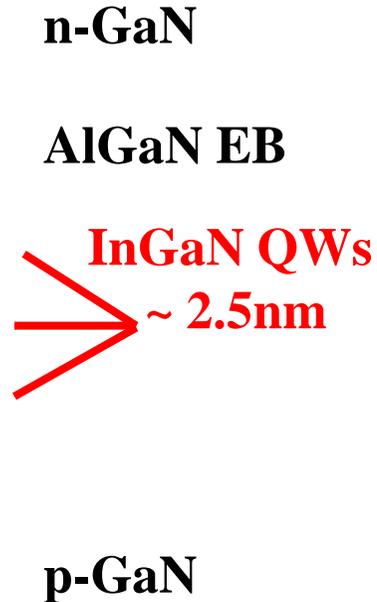
# Obrigada!



# From blue make white

Complete blue-emitting LED structure submitted to annealing

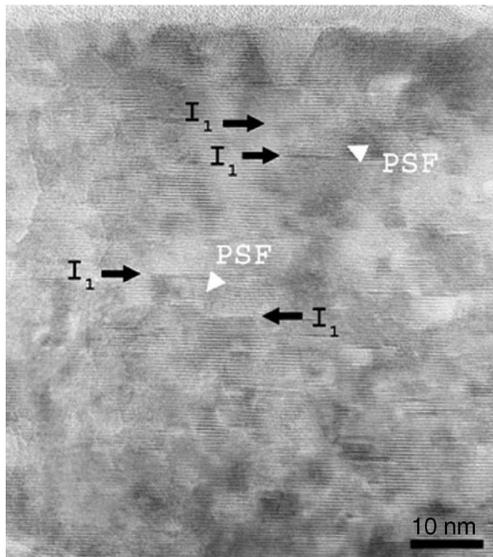
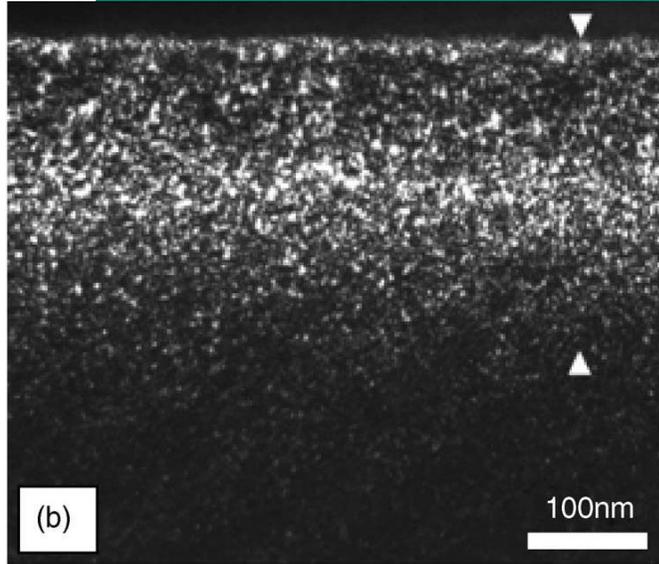
HAADF-STEM



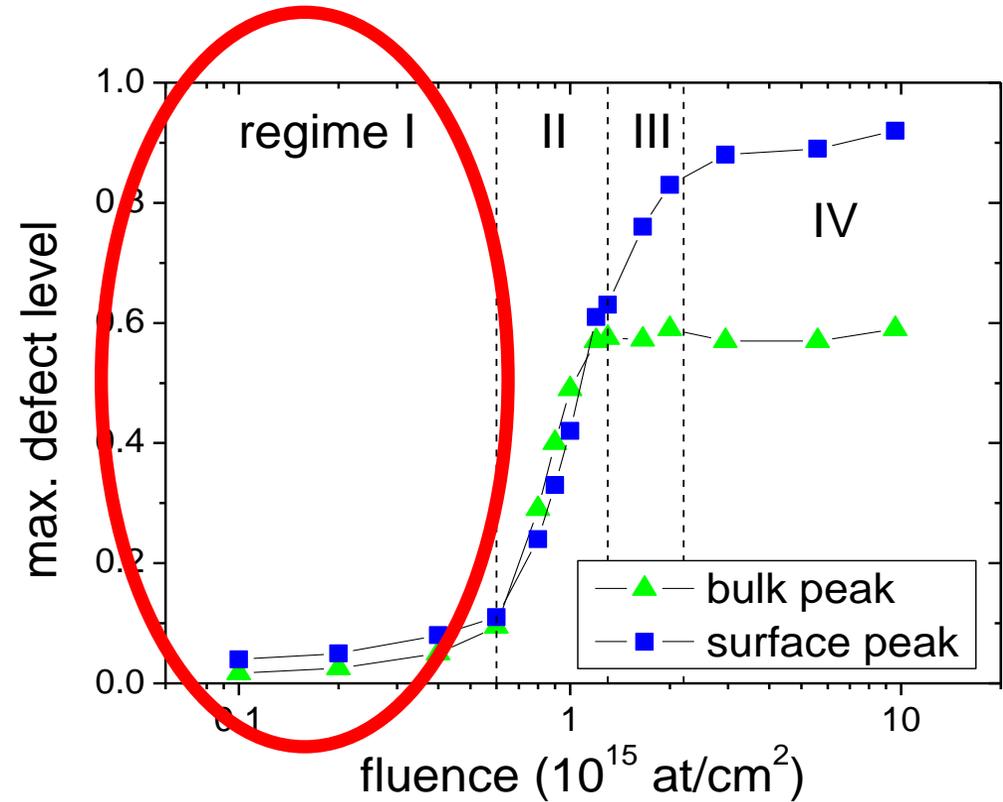
Monolithic white light emitter at RT after annealing at 1000°C

# Acumulação de danos em GaN

TEM  
0002  
dark field

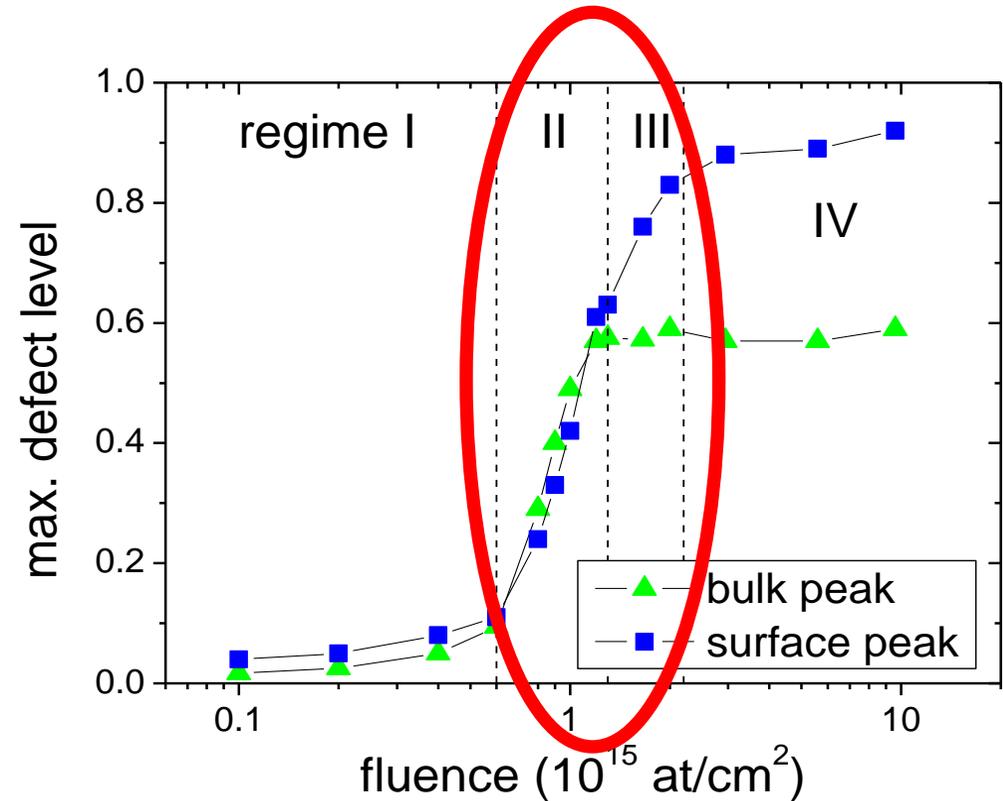
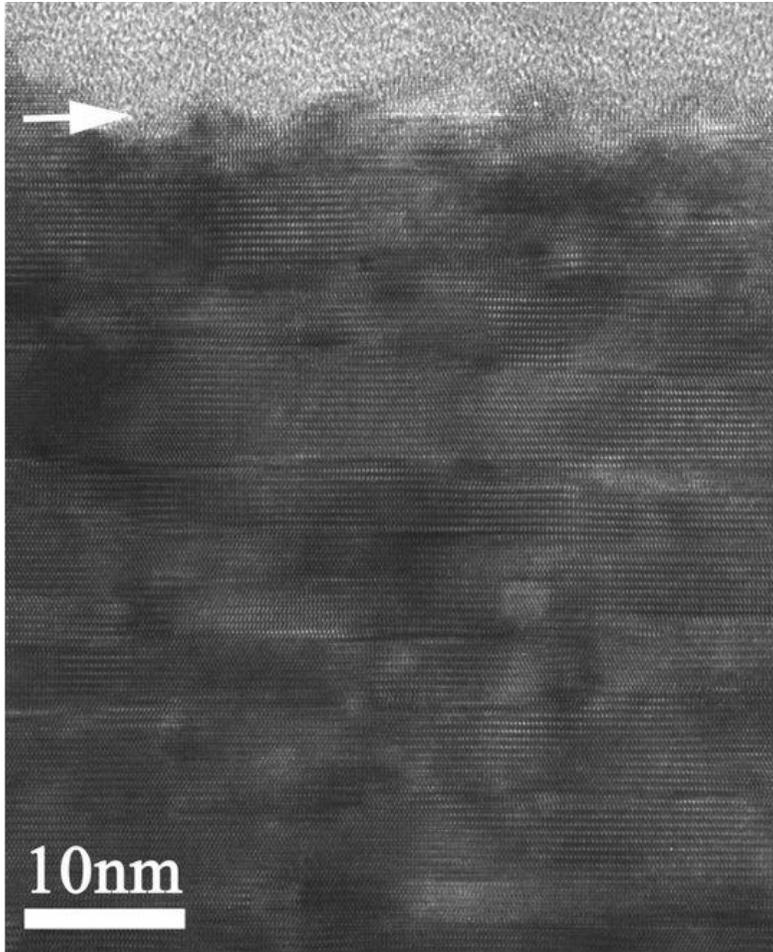


HRTEM



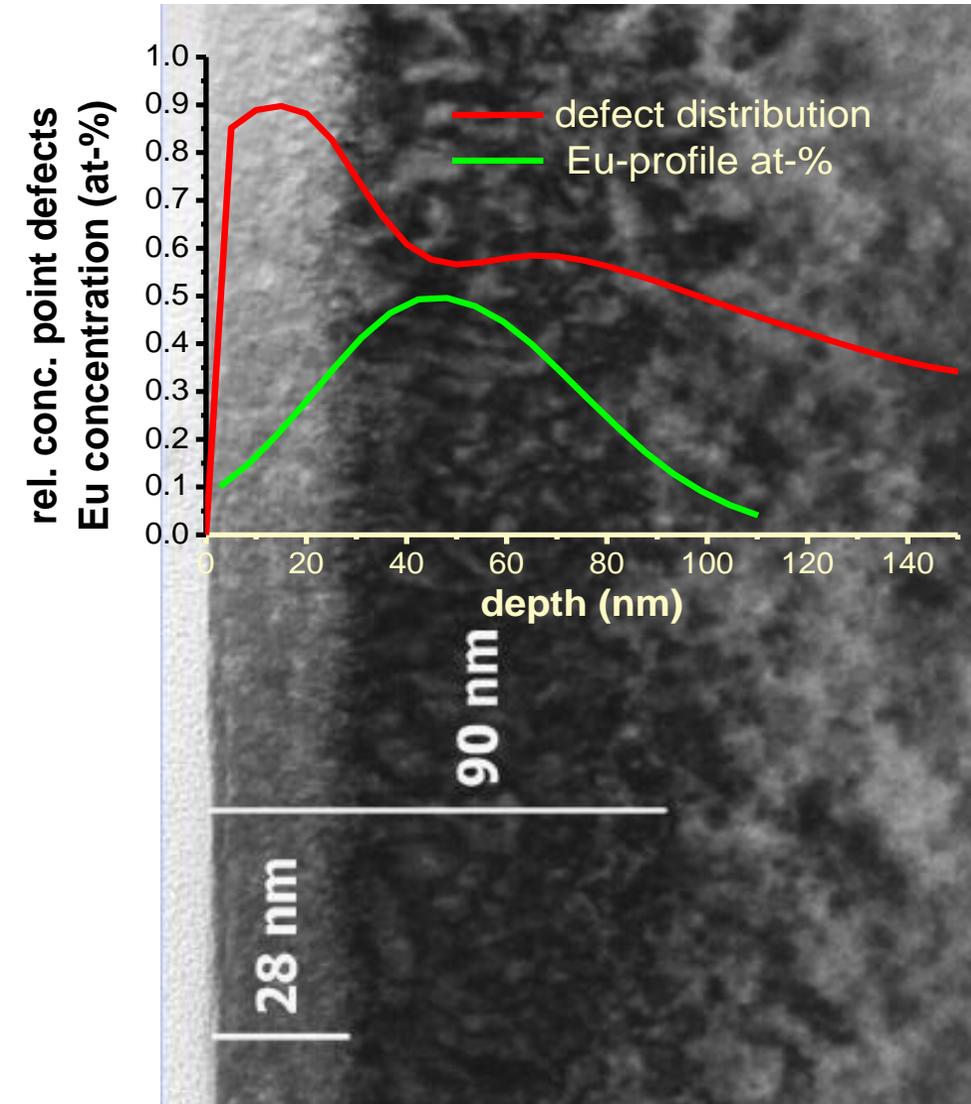
- Aglomerados de defeitos pontuais
- Concentração baixa de falhas de empacotamento (FE)

HRTEM

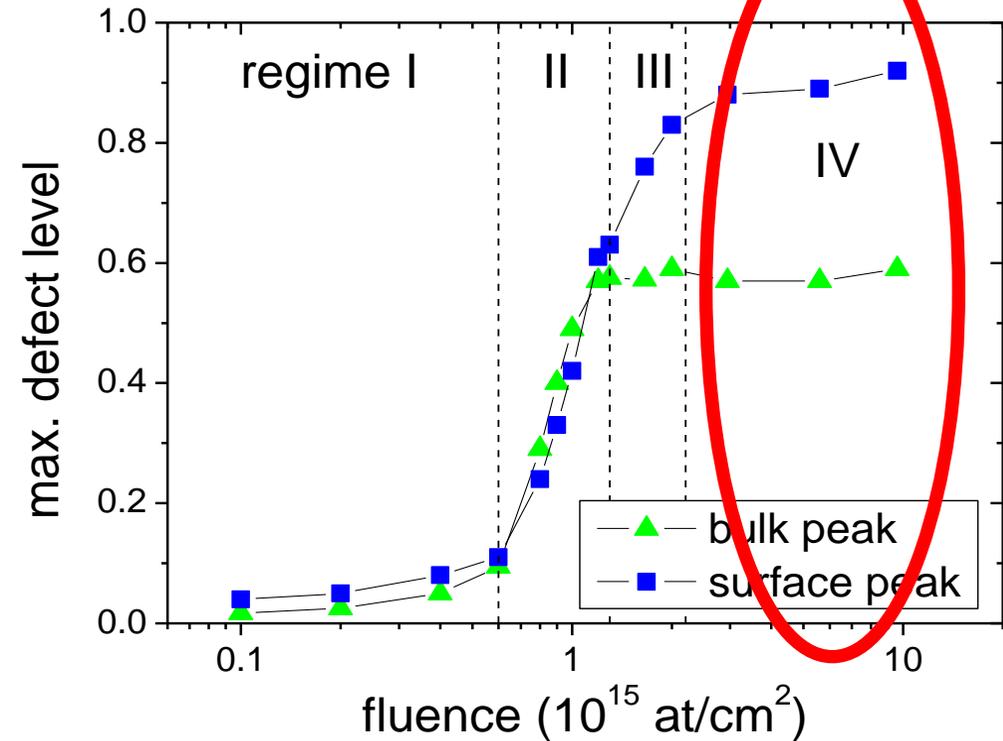


- Densidade crescente de defeitos extensos
- Rede densa de FE (basais e prismáticos)
- Recozimento torna-se difícil

# Acumulação de danos em GaN



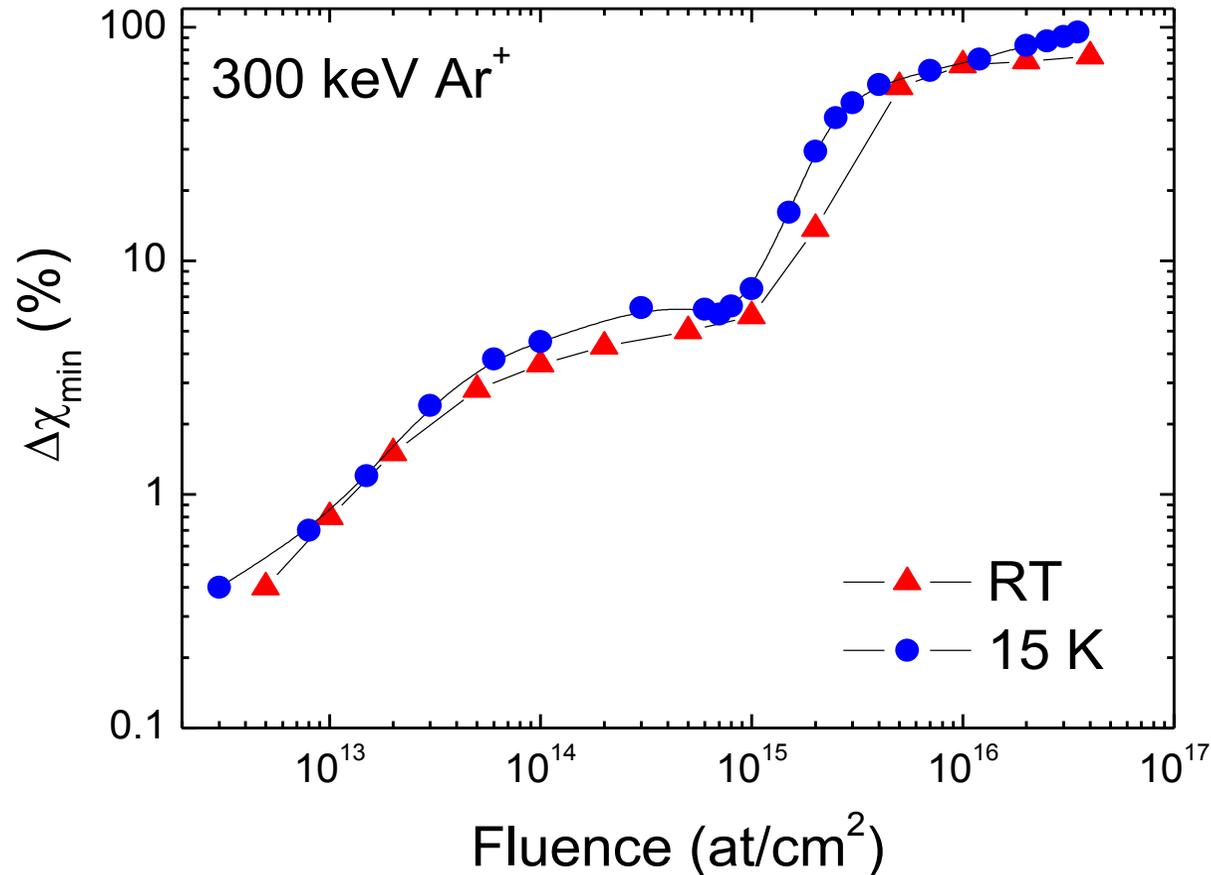
Ruterana, Lorenz et al. JAP 109 (2011) 013506



- Camada superficial nanocristalina
- Saturação da densidade de FE
- Defeitos pontuais migram para a superfície através da rede de FE

# Low T vs. RT implantation

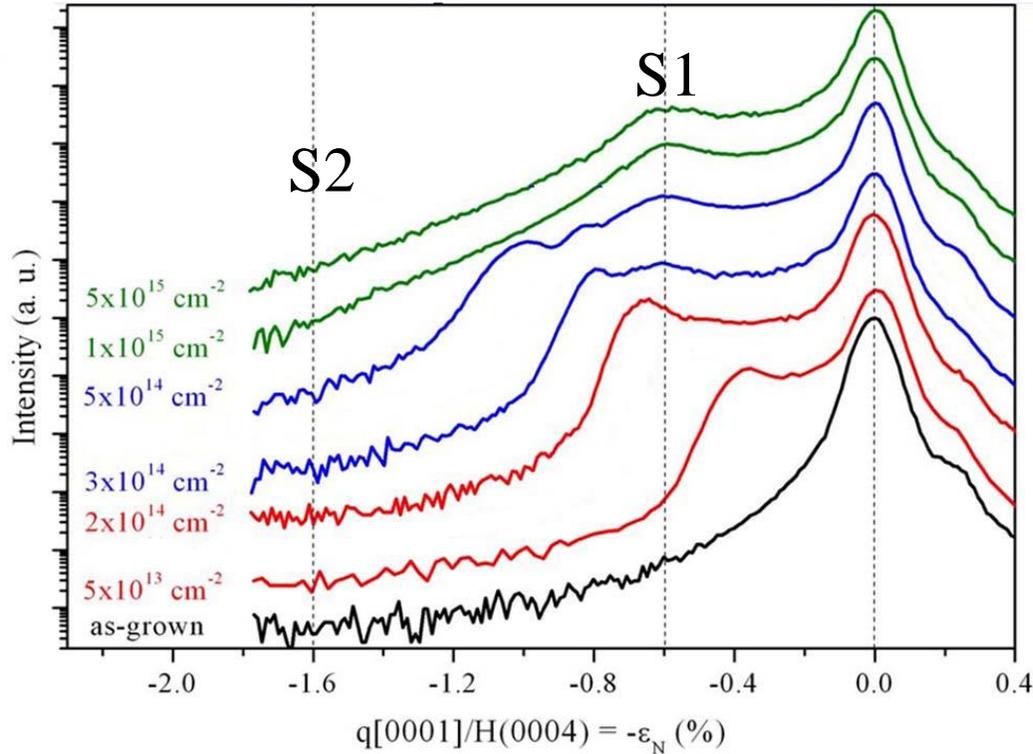
Wendler, Lorenz et al. NIM B 307 (2013) 394



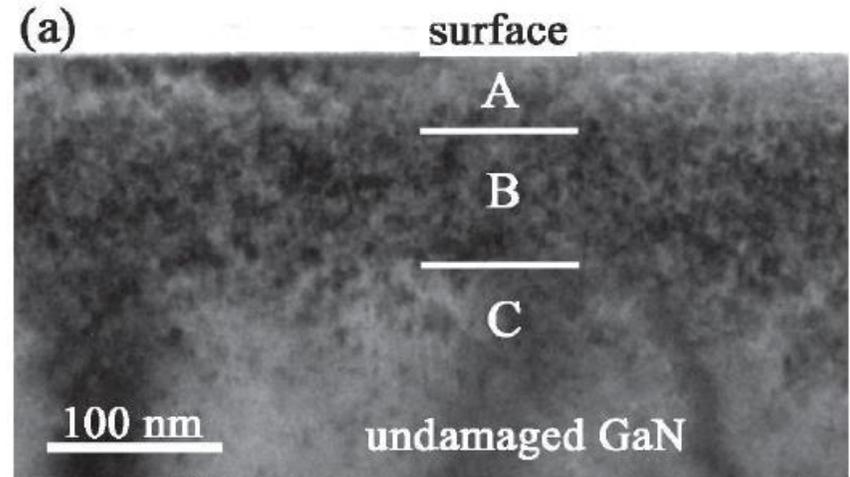
- Similar damage build-up curves at 15 K and RT
- Dynamic annealing/defect re-arrangement probably strain driven

Lacroix, Lorenz et al. EPL 96 (2011) 46002

XRD  $2\theta-\omega$



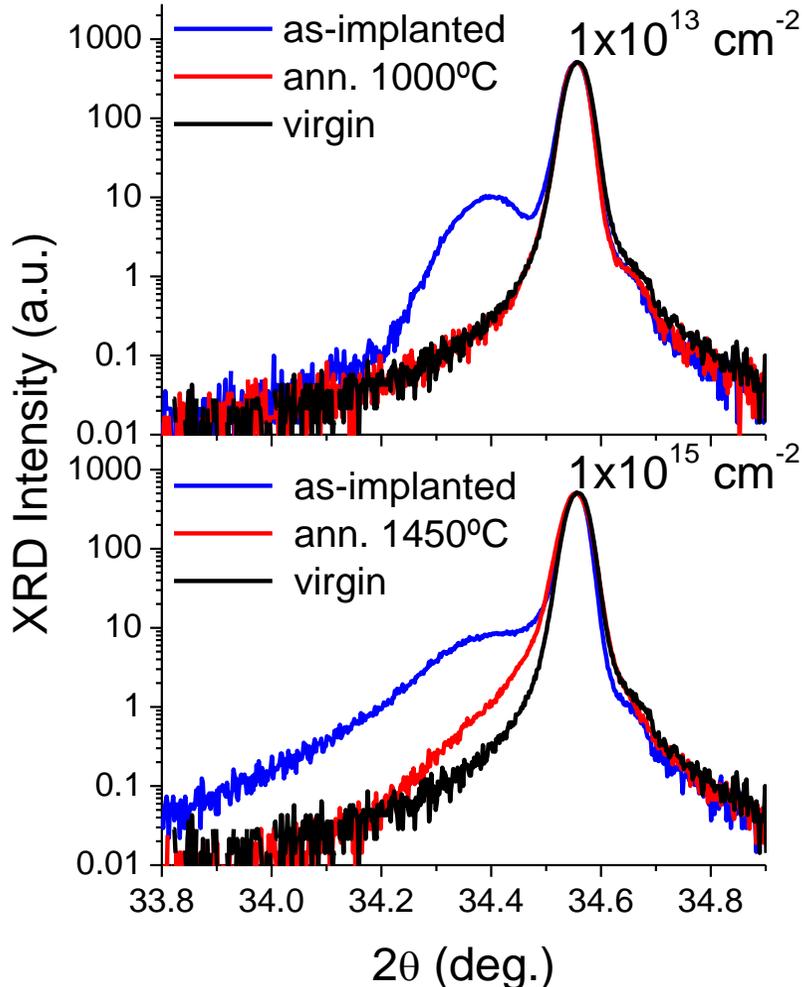
$5 \times 10^{14}$  Eu/cm<sup>2</sup> 300 keV Eu



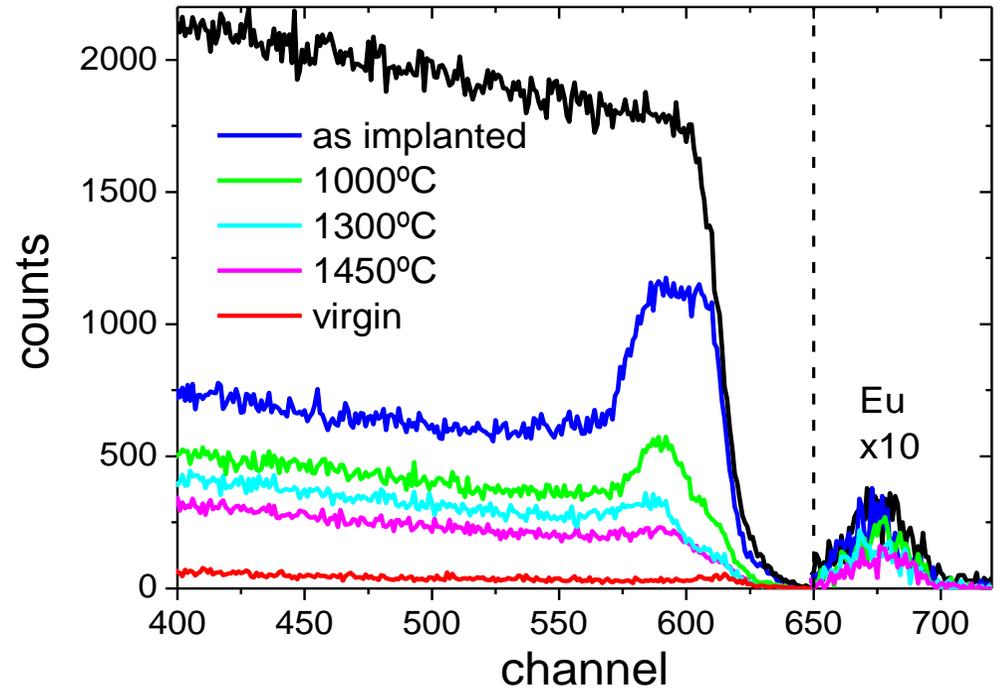
- Implantation defects cause homogeneously strained layers.
- Strain saturates in layer B due to stacking fault formation (S1) while it is still increases in layer C due to large defect clusters (S2).

# Annealing of implantation damage

XRD (002)  $2\theta-\omega$



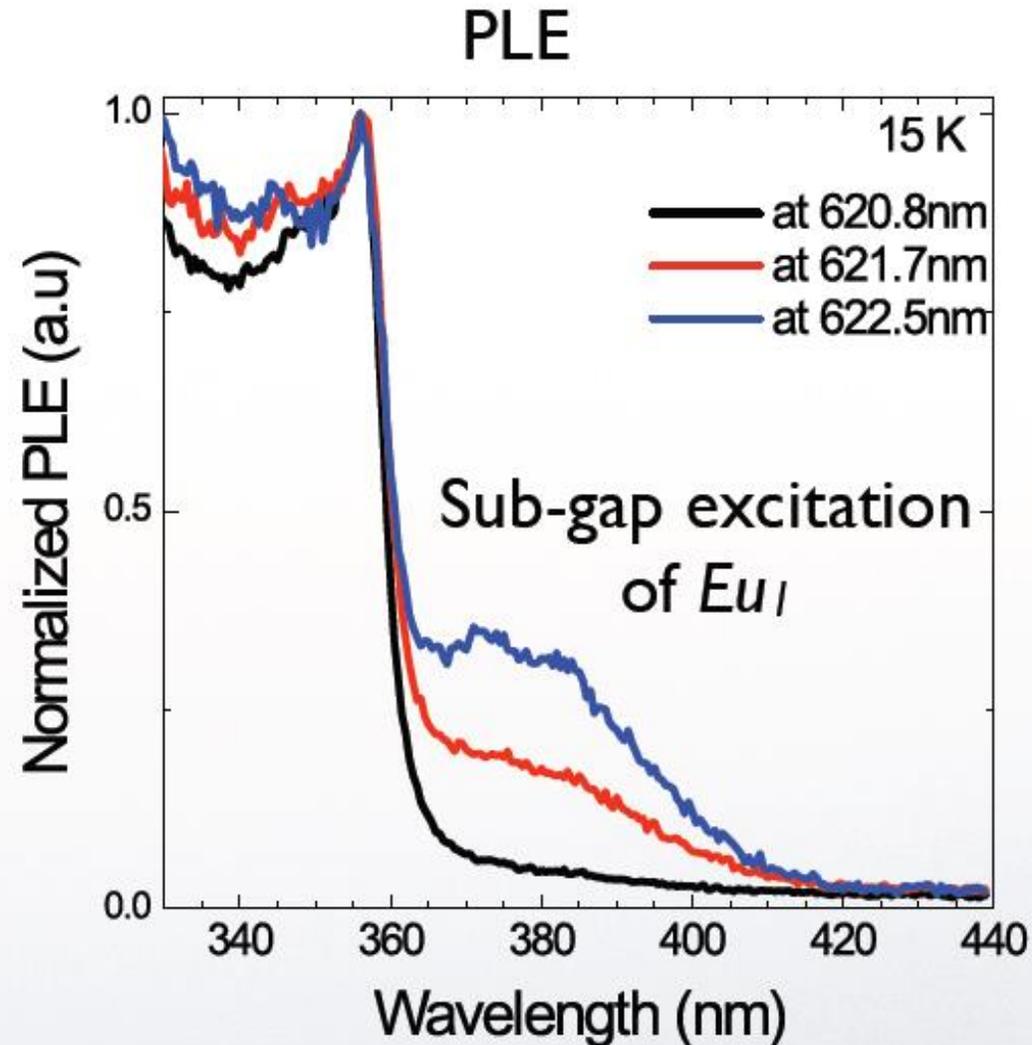
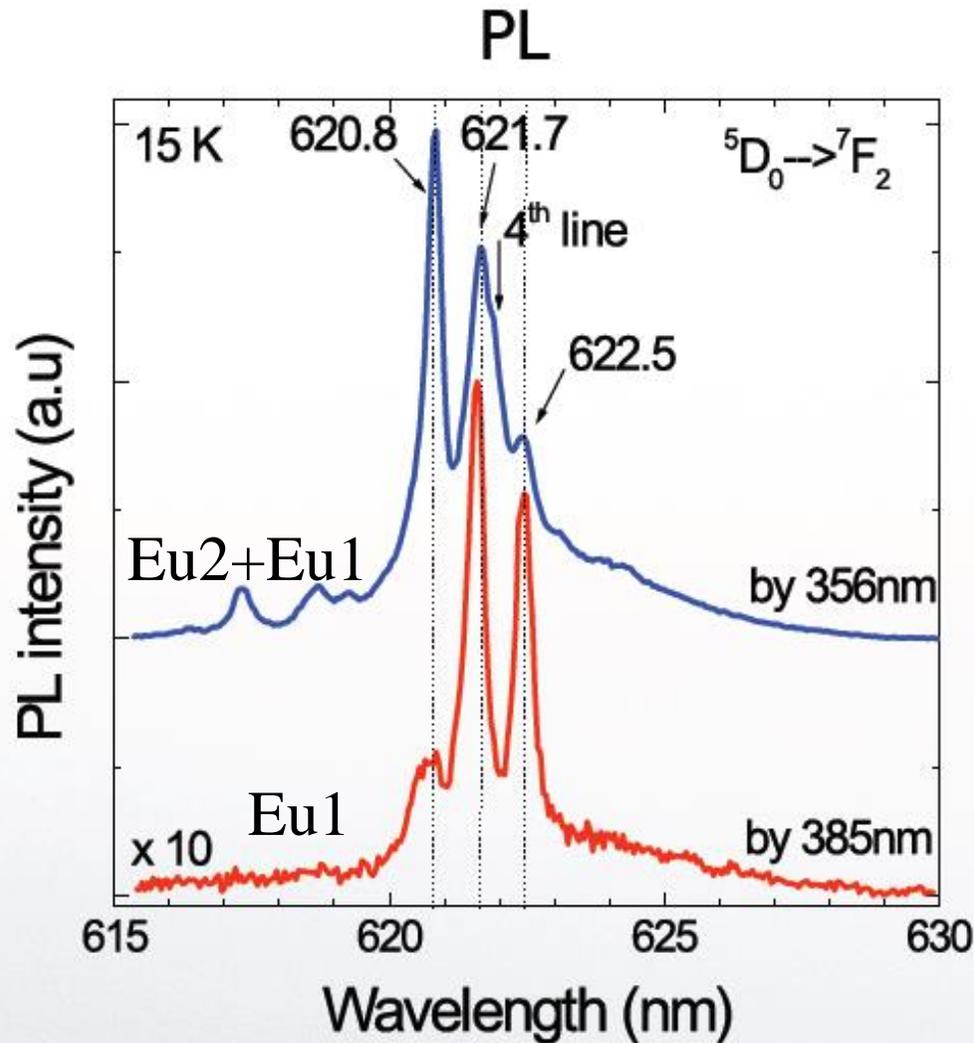
RBS/C  
 $1 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$  300 keV Eu



- **Low fluence: Full recovery at  $\sim 1000^\circ\text{C}$**  (mainly point defects)
- **High fluence: Retained defects even at  $1450^\circ\text{C}$**  (thermally stable stacking faults)
- **Eu on near-substitutional Ga-sites**

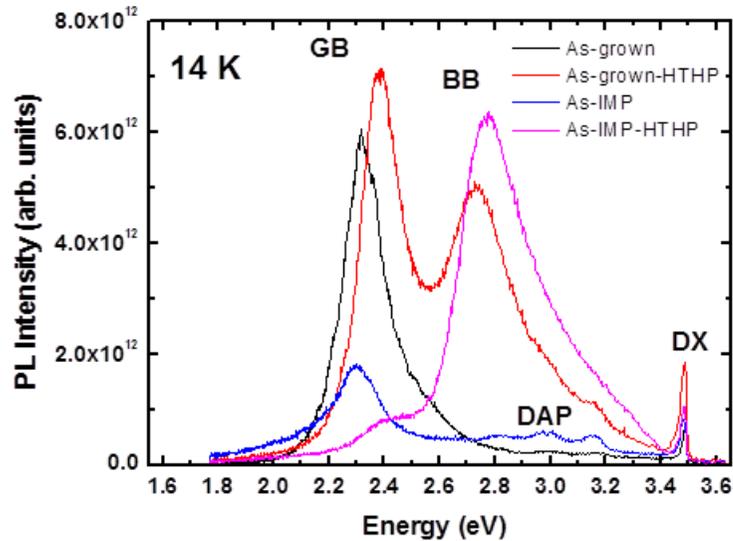
Lorenz et al. Proc. SPIE 8262 (2012) 82620C

# Two majority Eu-centres in implanted GaN



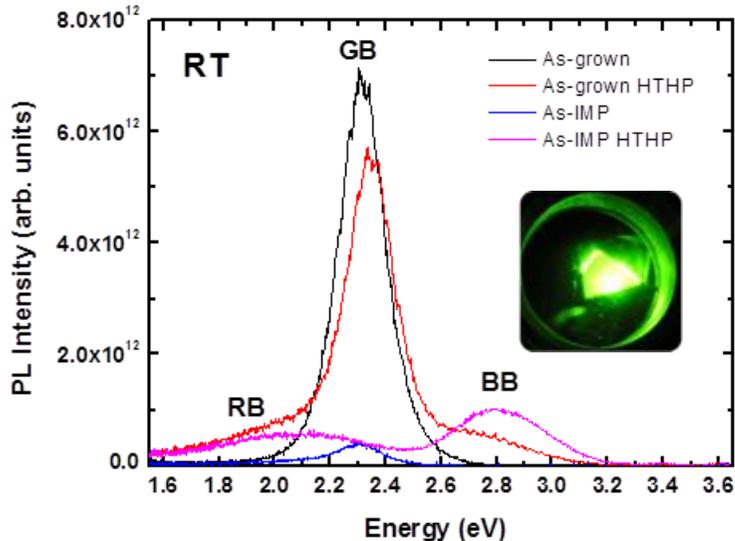
K. Wang *et al*, Applied Physics Letters, 87, 112107 (2005)

# Quantum Well Intermixing (QWI)

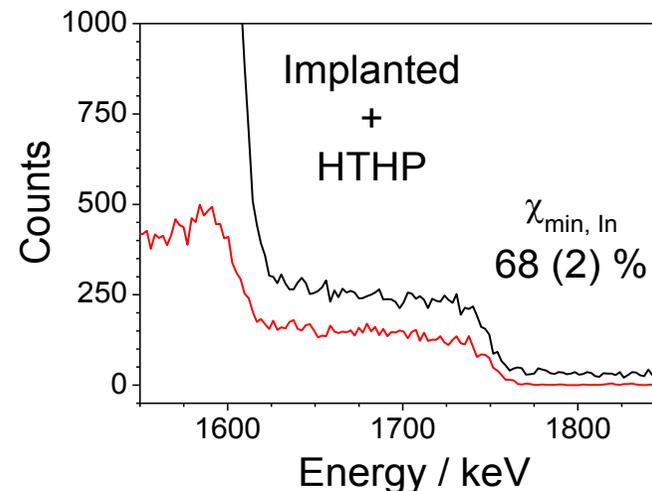
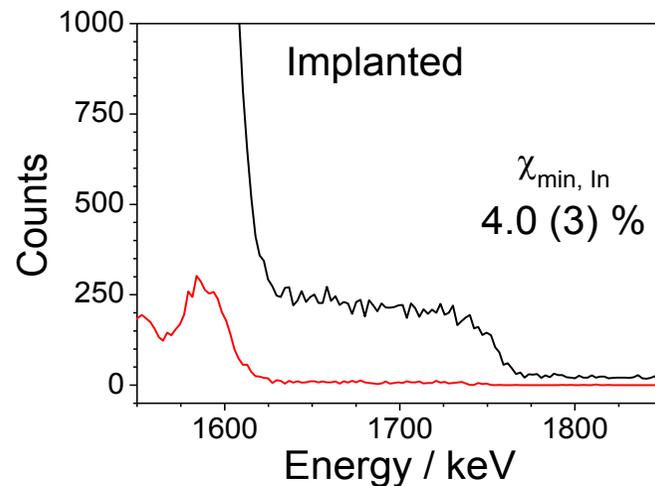
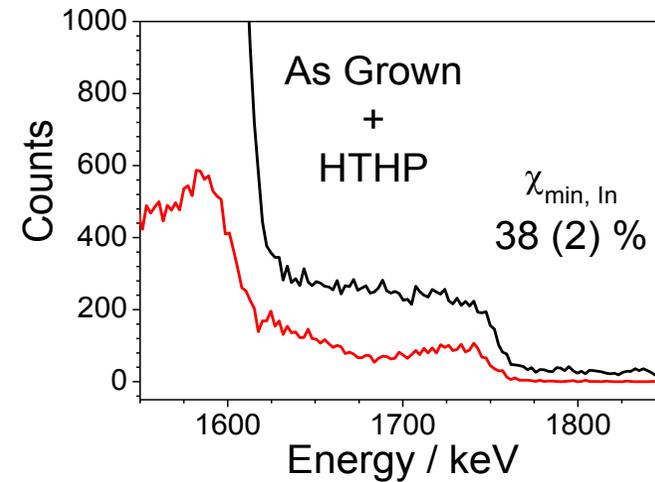
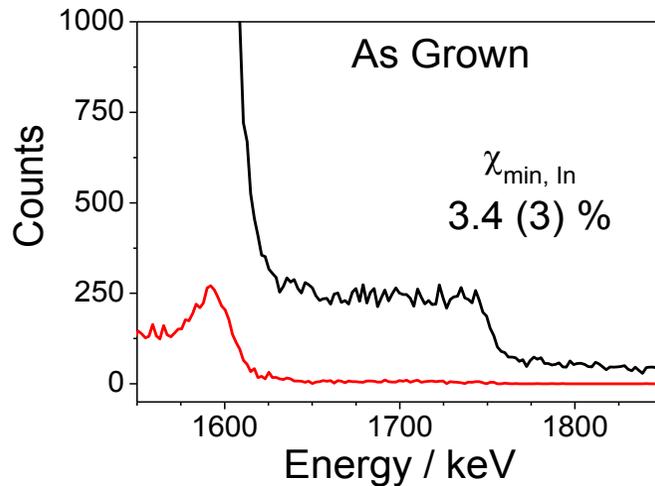


## High temperature annealing at 1400°C

- QW photoluminescence (PL) is strongly decreased after implantation of low fluence of N ( $7 \times 10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>)
- Photoluminescence shows little changes after annealing up to 1400°C:
  - some defect bands arise (red and blue bands)
  - slight blue shift of QW green PL indicative of intermixing
- Implantation damage is not recovered



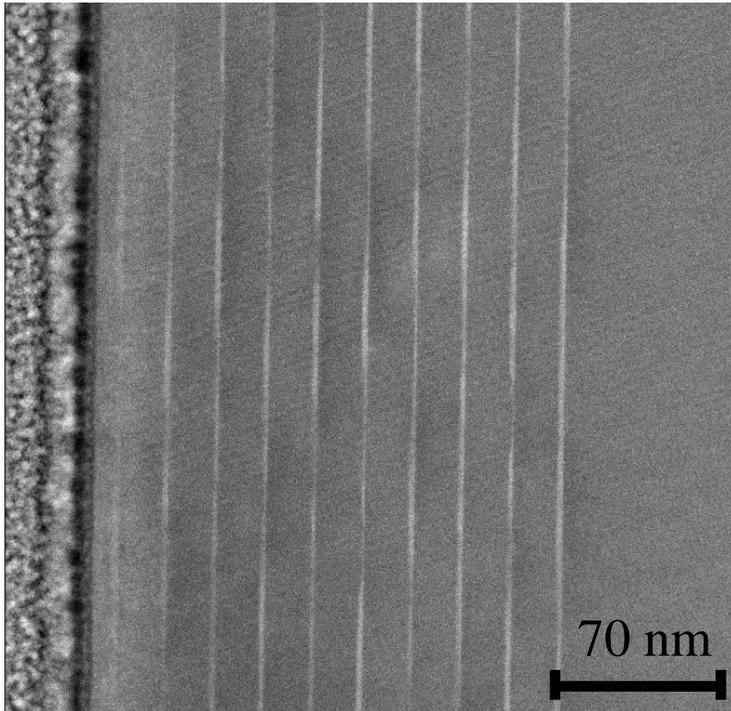
# Crystal Quality



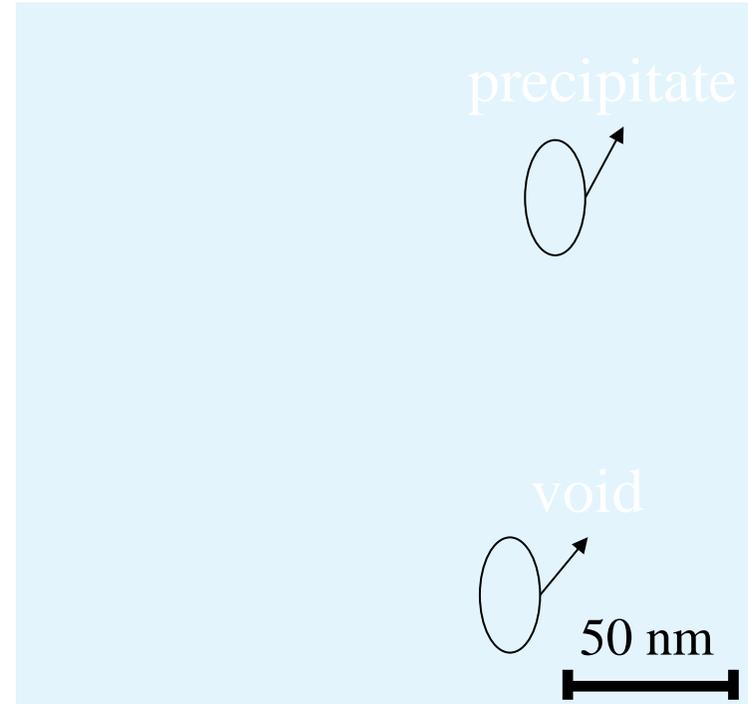
- RBS/C shows little damage after annealing but a strong increase of the minimum yield after annealing

# High Temperature Annealing of QWs

HAADF/TEM



As-Grown



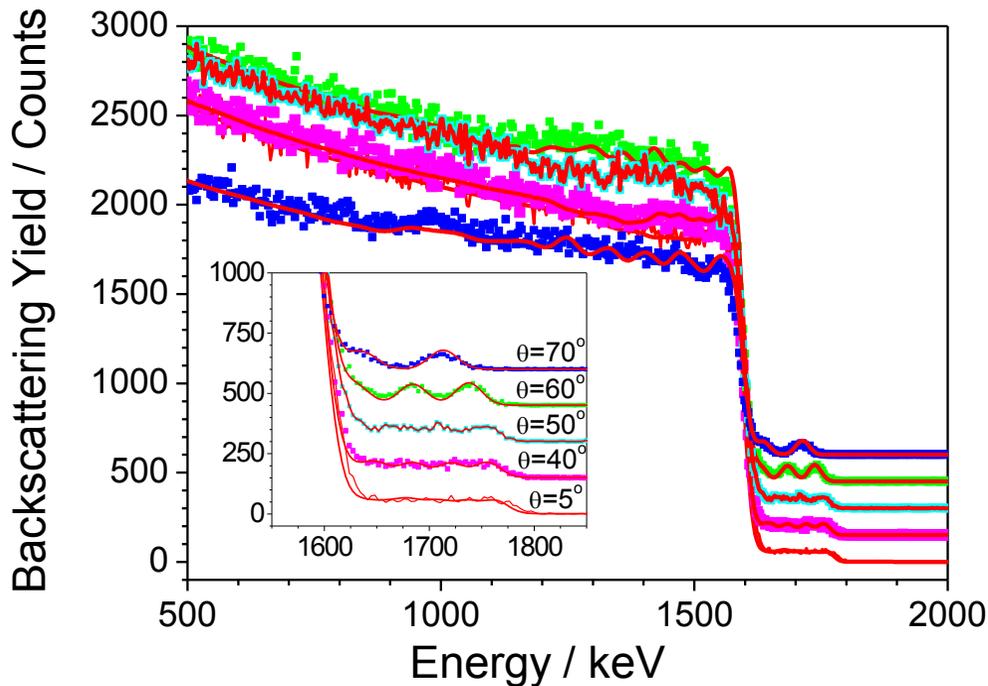
Annealed 1400°C

- Extreme stability of InGaN QWs at high temperatures
- Precipitation and void formation at 1400°C (600°C above the growth temperature)
- Little intermixing but quantification is difficult

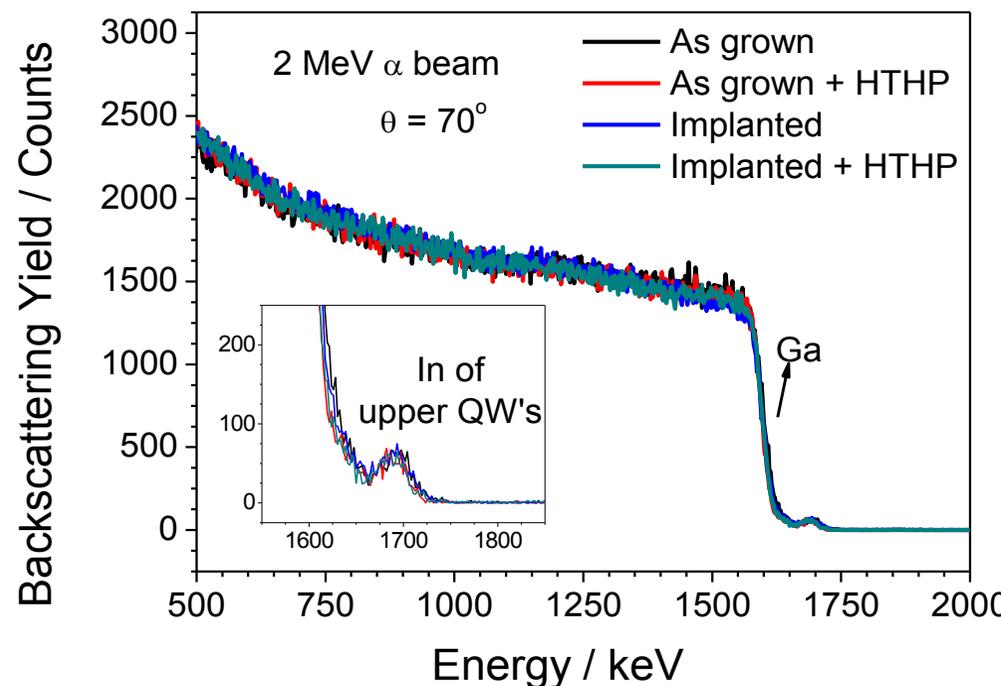
# High Temperature Annealing of QWs

## High resolution RBS

As-grown



Annealing



- No pronounced intermixing observed in high resolution RBS