



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

Facoltà di Ingegneria
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Elettronica

***Fabbricazione e caratterizzazione di sorgenti
LED bianche tramite conversione luminosa
di coloranti basati su perilene***

Tesi di laurea di:
Fulvio Caruso

Relatore:
Ing. Mauro Mosca

Anno Accademico 2010-2011

*L'ingegnere non può seppellire i suoi errori nella tomba come i medici;
né può trasformarli in aria sottile o darne colpa ai giudici come gli avvocati.
Egli non può coprire i suoi insuccessi con alberi o rampicanti come gli architetti,
né, come i politici, riversare gli errori sugli oppositori sperando che la gente dimentichi.
L'ingegnere, semplicemente, non può negare quello che ha fatto
e viene condannato se l'opera non regge.*

Sommario

Lo studio condotto in questo lavoro si concentra sullo sviluppo di una tecnica innovativa per la produzione di LED bianchi utilizzando materiali alternativi ai fosfori tradizionali. Depositando un colorante giallo basato su perilene, in una soluzione di poli-metil-metacrilato, su un dispositivo elettroluminescente blu è stata ottenuta una struttura ibrida organica/inorganica la cui applicazione sostituisce di fatto l'uso di una tipica miscela di terre rare (es. Ce:YAG) nella produzione dei convenzionali LED inorganici. La tesi tratta la descrizione dello stato dell'arte dei dispositivi ad emissione luminosa bianchi cui segue un'ampia discussione della fase sperimentale di preparazione dei campioni; si prosegue con un'analisi dettagliata dei relativi spettri di emissione, dei parametri fotometrici e colorimetrici. Nell'ultima parte del lavoro vengono anche prese in considerazione le misure di degrado delle prestazioni dei coating realizzati in laboratorio. Viene infine presentata una tabella comparativa con alcuni dispositivi commerciali.

Indice

1	Introduzione	2
2	Basi Teoriche	4
2.1	Fisica del dispositivo ad emissione luminosa	4
2.2	Fisiologia dell'occhio umano e percezione visiva	6
2.3	Grandezze radiometriche e fotometriche	8
2.3.1	Funzione di efficienza spettrale luminosa relativa	8
2.3.2	Flusso luminoso	9
2.3.3	Efficienza ottica	10
2.4	La temperatura di colore	10
3	Sorgenti LED Bianche	12
3.1	Stato dell'arte delle sorgenti LED bianche	12
3.1.1	LED bianchi a combinazione di colore	12
3.1.2	LED bianchi monolitici	14
3.1.3	LED bianchi a conversione luminosa	15
3.2	Materiali organici per la fotoluminescenza	16
4	Realizzazione dei LED Bianchi	18
4.1	Preparazione del campione	18
4.2	Setup di misura	21
4.2.1	Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR	21
4.2.2	Newport 1815-C	22
4.2.3	Source-Meter programmabile	23
5	Caratterizzazione Ottica ed Elettrica	26
5.1	Risultati ottenuti	26
5.2	Stress test e degrado del coating organico	42
5.3	Tabelle comparative	53
6	Conclusioni	58
	Bibliografia	59

Capitolo 1

Introduzione

A partire dalla metà degli anni '60 lo sviluppo dei dispositivi elettroluminescenti a stato solido ha segnato la nascita di un nuovo capitolo nella storia dell'elettronica: il diodo ad emissione luminosa (LED) si è imposto nel panorama *consumer* arrivando, favorito dalle innovazioni tecnologiche sui semiconduttori, a più ampi settori di mercato come ad esempio quelli dell'illuminazione domestica, industriale, *automotive* e per aree urbane.

Sebbene gli studi sui primi LED non si fossero dimostrati particolarmente promettenti, la ricerca ha compiuto enormi progressi focalizzando gran parte del suo interesse sui composti III-V ad elevata *bandgap*: fu necessario attendere fino al 1993 quando Shuji Nakamura, ingegnere della Nichia Corporation, sviluppò il primo LED blu ad alta efficienza [1] facente uso di una doppia eterostruttura basata su nitruro di gallio (GaN) e sue leghe ternarie (InGaN/AlGaN).

Tre anni dopo, ancora Nakamura riuscì ad ottenere una luce bianca [2] avendo a disposizione un LED blu e depositando su di esso una lega di cerio e granato di alluminio-ittrio (*Ce:YAG - Yttrium Aluminium Garnet*). Il materiale così ottenuto, generalmente indicato come “fosforo”, assorbe una parte della radiazione incidente su di esso e la riemette mostrando una luminescenza su una porzione differente dello spettro visibile; tale fosforo appare di colore giallo e la sua combinazione con la luce blu può produrre diverse tonalità di bianco. Questa tecnica è nota come *conversione luminosa*.

Sostituendo il Ce:YAG con un colorante organico è ancora possibile sfruttarne l'effetto di fluorescenza: ciò si presenta come un'alternativa alla tecnologia tradizionale e costituisce la base dello studio condotto in questa tesi che si propone di mostrarne i benefici e i risultati sperimentali ottenuti.

Il capitolo 2 richiama la teoria utile per comprendere in dettaglio sia la fisica del diodo LED a semiconduttore, sia la differenza tra grandezze fotometriche e radiometriche, utili per descrivere il comportamento di una generica sorgente di radiazione elettromagnetica percepita dall'osservatore; infine viene illustrato anche il concetto della “temperatura di colore”.

Una sezione del secondo capitolo è dedicata ad una breve dissertazione sull'apparato visivo umano ed alla sua risposta ad uno stimolo luminoso.

Si introduce l'uso dello diagramma di cromaticità facente uso dello spazio CIE 1931 i cui punti individuano uno specifico colore. Mettendo in relazione lo spettro di una sorgente con tre curve dette "funzioni di imitazione del colore" si ottiene un risultato che fornisce i valori di tristimolo, utili per determinare le coordinate del punto da rappresentare nel diagramma.

Nel capitolo 3 si analizzano nel dettaglio i LED illustrando lo stato dell'arte dei dispositivi ad emissione di luce bianca. In questa sezione vengono riassunte e differenziate le strutture più semplici per la realizzazione di un diodo elettroluminescente e sono rapidamente descritte le soluzioni tecnologiche più avanzate. Il capitolo termina presentando i materiali organici per la conversione luminosa facendo riferimento, nello specifico, al colorante utilizzato nella fase sperimentale.

Il capitolo 4 si apre presentando la fase di preparazione del campione utilizzando un *wafer* contenente una matrice di LED blu e descrivendo le procedure chimiche e fisiche adottate al fine di depositare su di esso il *coating* organico. Segue la presentazione degli strumenti utilizzati nel corso della sperimentazione.

Tutto il capitolo 5 è dedicato alla caratterizzazione dei LED realizzati: in esso si conduce un'analisi dettagliata degli spettri di emissione acquisiti, dei parametri ottici (rilevati e calcolati) e delle coordinate di cromaticità caratterizzanti ciascun LED. Infine, vengono discusse le procedure effettuate per sottoporre il dispositivo ad alcune condizioni di stress e i risultati di tali test; si conclude analizzando le possibili cause di degrado delle prestazioni ottiche.

Capitolo 2

Basi Teoriche

2.1 Fisica del dispositivo ad emissione luminosa

Per poter comprendere al meglio il funzionamento del dispositivo elettroluminescente è necessario conoscere i principi fisici che governano l'emissione di luce nei semiconduttori. I diodi LED (*Light Emitting Diode*) sono una classe di dispositivi che emettono radiazione spontanea sotto opportune condizioni: infatti, se polarizzati direttamente, il meccanismo di iniezione dei portatori di carica da una regione del diodo ad un'altra (v. Figura 2.1) fa sì che elettroni attraversino la giunzione e fluiscano nel semiconduttore di tipo p rendendo possibile il processo di ricombinazione.

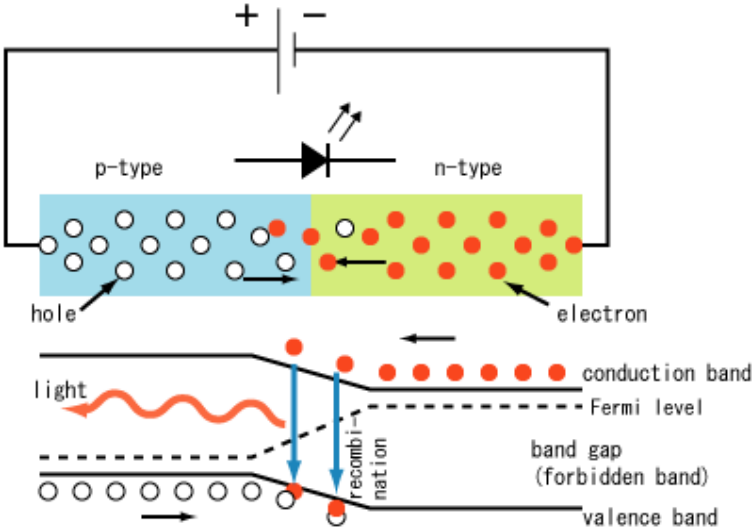


Figura 2.1: Struttura e diagramma a bande di un diodo LED

Bisogna precisare che nei LED il processo di ricombinazione dominante è quello radiativo: ciò avviene quando la struttura energetica delle bande di valenza e di conduzione è tale che, grazie alla transizione interbanda in cui il momento rimane invariato, la probabilità di ricombinazione elettrone-lacuna sia molto elevata. I materiali che hanno questa proprietà sono noti come semiconduttori a *energy gap diretta*. Diversamente, in un semiconduttore a *energy gap indiretta* il processo di ricombinazione risulta molto meno probabile dovendo essere coinvolto un fonone, ovvero un'ulteriore componente energetica necessaria per completare il processo di conservazione del momento. Si osservi la Figura 2.2 che schematizza i due casi.

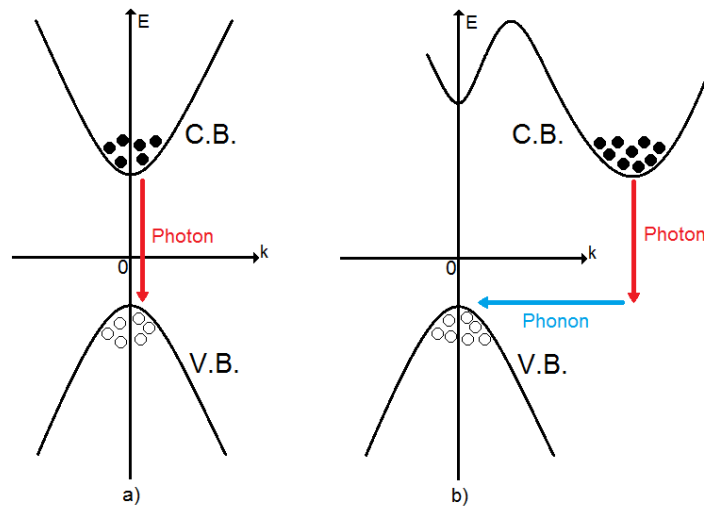


Figura 2.2: Diagramma E vs. k di un processo di ricombinazione a) radiativo b) non radiativo

Nonostante le sue proprietà intrinseche, un semiconduttore a gap diretta può soffrire di alcune cause di ricombinazione non-radiativa quali, ad esempio, la presenza di difetti reticolari o l'effetto di emissione Auger [3]: la minimizzazione di tali inconvenienti è uno tra gli oggetti dei moderni studi sulla fisica dei materiali per l'elettronica.

La lunghezza d'onda della luce emessa dipende dall'*energy gap* ed è data dalla relazione:

$$\lambda = \frac{1,24}{E_{gap}} [\mu m]$$

Quando si combinano due semiconduttori che hanno la stessa *bandgap* si è soliti indicare il risultato ottenuto come "omogiunzione". È facilmente intuibile che una giunzione costituita da due semiconduttori a *bandgap* differente prenda il nome di "eterogiunzione".

Le eterostrutture presentano diversi vantaggi ma il più importante fra tutti riguarda la proprietà di realizzare la zona attiva del LED con un materiale a *bandgap* stretta evitando che il fotone prodotto venga ri-assorbito dal semiconduttore al lato opposto della giunzione grazie alla sua *bandgap* più elevata, rendendo così più efficiente il processo di generazione della luce emessa [4].

Una struttura ancora più intelligente (v. Figura 2.3) prevede l'aggiunta di una seconda eterogiunzione per confinare al meglio i portatori di carica nel semiconduttore a *bandgap* stretta, realizzando quella che è nota come “buca di potenziale”. Le tecniche di manipolazione delle bande di energia dei materiali utilizzati per i dispositivi di ultima generazione si sono raffinate al punto che, ad oggi, la denominazione *bandgap engineering* è diventata di uso comune tra gli specialisti del settore.

I LED a *quantum well* (letteralmente “pozzo quantico”) sono una classe speciale di dispositivi ad eterostruttura in cui la buca di potenziale costituente la regione attiva ha dimensioni inferiori o paragonabili alla lunghezza d'onda di de Broglie.

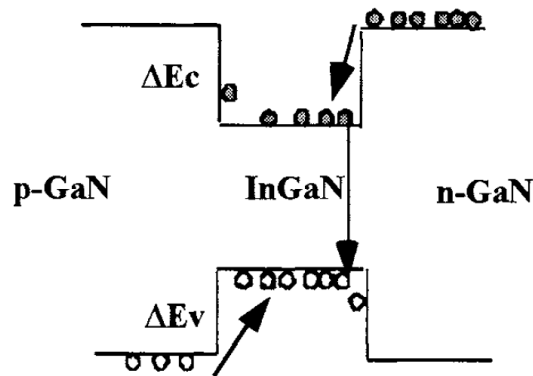


Figura 2.3: Diagramma a bande per una struttura GaN/InGaN a doppia eterogiunzione

2.2 Fisiologia dell'occhio umano e percezione visiva

L'occhio umano è l'organo periferico della visione: in esso, a partire da stimolazioni luminose esterne, si formano delle “immagini” che, trasmesse dal nervo ottico e per le vie ottiche, sono elaborate fino al livello della percezione in aree specifiche della corteccia cerebrale.

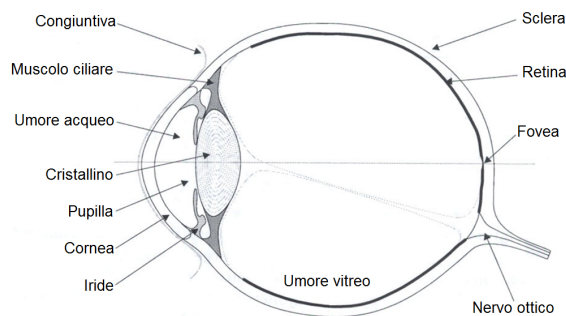


Figura 2.4: Anatomia dell'occhio umano

A dispetto delle sue ridotte dimensioni, l'occhio presenta una notevole complessità anatomica e funzionale (v. Figura 2.4). Di forma grossolanamente sferica, il globo oculare ha un diametro anteroposteriore mediamente di 24,2 mm e supera generalmente quello trasversale

(23 mm) e quello verticale (23,2 mm). L'involucro più esterno dell'occhio è costituito dalla sclera, un tessuto connettivo fibroso di colore biancastro, per i 5/6 della superficie posteriore e dalla cornea nella parte anteriore: questa ha una forma di calotta sferica, somigliante ad un vetrino di orologio. Priva di vasi sanguigni, la cornea è completamente trasparente ed ha una struttura che garantisce deformabilità, resistenza meccanica e una certa impermeabilità. Procedendo verso l'interno si trova l'iride, che costituisce un diaframma con un'apertura (pupilla) che consente il passaggio della luce; l'iride poggia sul cristallino, una sorta di lente biconvessa che può essere contratta da alcuni muscoli al fine di mettere a fuoco o meno l'immagine percepita. Cristallino e cornea delimitano la camera anteriore, uno spazio pieno di una sostanza liquida nota come umore acqueo. La restante cavità del bulbo è riempita dall'umore vitreo, un corpo gelatinoso che ha anch'esso funzione di lente.

Il fondo oculare è completamente rivestito dalla retina, una sottile membrana ricca di terminazioni nervose sensibili alle radiazioni elettromagnetiche aventi lunghezza d'onda compresa nello spettro visibile. La retina costituisce l'organo ricevitore vero e proprio.

La stimolazione luminosa provoca modificazioni chimiche nel pigmento contenuto nei fotorecettori retinici che si trasformano in un potenziale elettrico il quale va percorrendo l'intera via ottica fino alla corteccia occipitale visiva. Alla formazione dell'immagine concorrono la sensazione luminosa (aspetto quantitativo della luce, con sede nei recettori di tipo "bastoncelli") e la percezione dei colori (aspetto qualitativo della luce, con sede nei recettori di tipo "coni").

I bastoncelli sono mediamente distribuiti su tutta la superficie della retina. Grazie ad una proteina nota col nome di rodopsina, che si forma esclusivamente in assenza di luce, i bastoncelli sono attivi soltanto se colpiti da radiazioni luminose non molto intense, tipiche della semioscurità: essi danno luogo alla visione notturna o "scotopica". Nei coni sono presenti tre tipi di proteine (le opsine) ciascuna sensibile ad una differente lunghezza d'onda e sono le responsabili della visione tricromatica. I coni sono distribuiti fittamente nella parte centrale della retina (la fovea) e sono molto più radi nelle zone periferiche: questa disuniformità è la causa della maggiore nitidezza con la quale vengono distinti gli oggetti le cui immagini vengono a formarsi nella fovea, cioè quelli verso i quali è direttamente rivolto lo sguardo, mentre ai bordi del campo visivo i contorni sono molto meno definiti.

I coni danno luogo alla visione diurna o "fotopica" e hanno una risposta rapida alla variazione dell'intensità della radiazione, contrariamente ai bastoncelli. Questo fa sì che nella visione fotopica i colori vengano percepiti correttamente al più in pochi secondi, mentre la visione notturna richiede diversi minuti per il processo di adattamento e con una definizione delle immagini complessivamente scarsa.

La sensazione visiva è distinta da tre caratteri:

- la brillantezza, proprietà in base alla quale un corpo sembra emettere più o meno luce
- la tinta, quella caratteristica della percezione visiva che permette di distinguere i colori
- la saturazione, che indica la purezza cromatica della luce ossia quanto è “mescolata” con la luce bianca

Questi tre caratteri sono puramente soggettivi e caratteristici della sensazione psicofisica. Il problema principale della fotometria è la corrispondenza tra le caratteristiche fisiche dello stimolo, oggettive e descrivibili tramite parametri radiometrici, e la percezione visiva.

2.3 Grandezze radiometriche e fotometriche

La radiometria è una branca della fisica che si occupa delle misure della radiazione ottica, ovvero radiazione elettromagnetica caratterizzata da una frequenza compresa nell'intervallo fra $3 \cdot 10^{11}$ e $3 \cdot 10^{16}$ Hz, corrispondente a lunghezze d'onda che variano tra 10 nm e 1 mm (ultravioletto, visibile e infrarosso). Con le tecniche fotometriche, invece, si intende misurare la radiazione elettromagnetica così come percepita dall'occhio umano e non in termini della sua potenza assoluta.

Di fatto, la fotometria è identica alla radiometria ma nel primo caso tutte le grandezze vengono correlate alla risposta dell'occhio umano. La Tabella 2.1 illustra l'analogia tra alcune unità di misura per le stesse quantità nel caso in cui ci si riferisca ad una grandezza radiometrica o fotometrica.

Grandezza	Radiometrica	Fotometrica
potenza	$watt(W)$	$lumen(lm)$
potenza per unità di superficie	W/m^2	$lm/m^2 = lux(lx)$
potenza per unità di angolo solido	W/sr	$lm/sr = candela(cd)$

Tabella 2.1: Analogie tra grandezze radiometriche e fotometriche

Più precisamente, la potenza ottica prende il nome di *flusso radiante* in radiometria e *flusso luminoso* in fotometria; di quest'ultimo verrà data una definizione nel Paragrafo 2.3.2. Tutte le grandezze di seguito descritte seguono lo standard CIE 127:2007 [5].

2.3.1 Funzione di efficienza spettrale luminosa relativa

Due sorgenti luminose a differenti lunghezze d'onda non danno mai luogo a uguali sensazioni perché le caratteristiche percepite sono diverse. Quando è in condizioni di visione fotopica adattata, la radiazione monocromatica capace di destare la massima sensazione luminosa nell'occhio umano è quella a lunghezza d'onda di 555 nm (colore giallo-verde).

La funzione che descrive la risposta dell'occhio umano è nota come *efficienza spettrale luminosa relativa* e si indica con $V(\lambda)$. Tale funzione si modifica lievemente e trasla verso lunghezze d'onda inferiori passando dalla visione fotopica a quella scotopica.

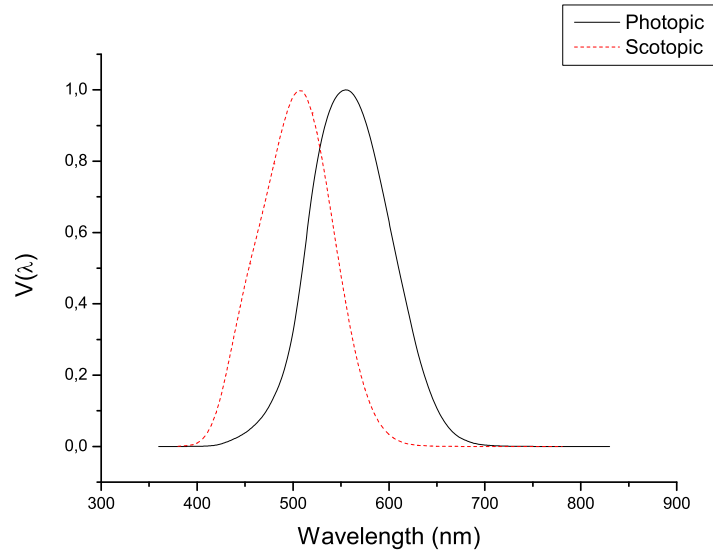


Figura 2.5: Funzione di efficienza spettrale luminosa relativa: visione fotopica (curva solida in nero), visione scotopica (curva tratteggiata in rosso)

La CIE fornisce, per la funzione di efficienza spettrale luminosa relativa, dati in un range compreso tra:

- 360 nm e 830 nm per la curva fotopica
- 380 nm e 780 nm per la curva scotopica

lasciando inteso che ciascuna funzione vale 0 al di fuori degli intervalli specificati.

2.3.2 Flusso luminoso

Si tratta di una grandezza proporzionale alla potenza della radiazione, espressa dalla seguente relazione:

$$\Phi_V = K_M \int_{360}^{830} V(\lambda)P(\lambda) d(\lambda)$$

dove K_M è un fattore costante che, per la visione fotopica, vale 683 lm/W ; $V(\lambda)$ è la funzione di efficienza spettrale luminosa relativa già descritta nel paragrafo precedente e $P(\lambda)$ è la distribuzione spettrale di potenza della sorgente di emissione.

Teoricamente l'integrale andrebbe esteso a tutto lo spettro elettromagnetico ma la presenza di $V(\lambda)$ rende nullo il flusso per lunghezze d'onda esterne al campo di visibilità della radiazione.

Considerando che la $V(\lambda)$ è adimensionale e che $P(\lambda)$ è espressa in W/nm , facendo un breve calcolo è possibile verificare che il flusso luminoso ha le dimensioni del *lumen* (lm).

2.3.3 Efficienza ottica

Anche noto come “rendimento luminoso”, l’efficienza ottica è uno dei parametri principali che definiscono le prestazioni di una sorgente di luce artificiale ed è dato dal rapporto tra il flusso luminoso e la potenza elettrica ad essa fornita. Tale grandezza fotometrica si esprime in lm/W e per indicarla si adotta tipicamente il simbolo η_V :

$$\eta_V = \frac{\Phi_V}{P_{el}}$$

In letteratura è facile che si incontrino parametri simili generando, così, una certa confusione. Uno dei più utilizzati nell’ambito della ricerca scientifica sui LED è la *Wall-Plug Efficiency* che rappresenta una misura dell’efficienza di conversione energetica basata sul flusso radiante; poiché quest’ultima grandezza costituisce la potenza ottica totale (UV+visibile+IR) di una sorgente, essa non fornisce un’informazione pesata con la risposta dell’occhio umano, pertanto, nel seguito di questa trattazione, ci si riferirà all’efficienza ottica analogamente alla notazione anglosassone di “*luminous efficacy of a source*” che la definisce come quella grandezza che esprime quanto bene una sorgente luminosa produce luce visibile.

2.4 La temperatura di colore

È noto che lo spettro di emissione di un corpo nero mostra un picco che è legato alla sua temperatura dalla legge dello spostamento di Wien:

$$\lambda_{max} = \frac{2,89 \cdot 10^6}{T} [nm]$$

dove λ_{max} è la lunghezza d’onda associata al picco e T è la temperatura espressa in Kelvin. La Figura 2.6 mostra l’andamento dello spettro di un corpo nero per T crescenti.

I corpi, che a freddo non sembrano emettere radiazione, se vengono riscaldati opportunamente appaiono via via più luminosi, mentre la tinta della luce va cambiando. Questo fenomeno permette, ad esempio, la valutazione approssimata della temperatura del metallo arroventato nella lavorazione artigianale dell’acciaio.

Anche se una sorgente reale ha proprietà differenti da quelle di un corpo nero si considera l’analogia ancora valida. La temperatura di colore si definisce come la temperatura alla quale dovrebbe portarsi un corpo nero affinché la radiazione emessa abbia una tinta quanto più vicina possibile a quella della sorgente considerata.

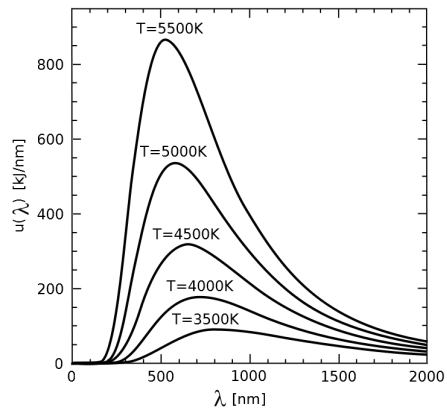


Figura 2.6: Radiazione di corpo nero

Se si considera il diagramma di cromaticità CIE [6], in cui è possibile individuare un valore di saturazione e luminosità, la temperatura di colore si muove lungo una curva nota come “luogo di Planck” (v. Figura 2.7). Una luce *calda* corrisponde ad una temperatura bassa, viceversa una temperatura elevata produce luce *fredda*: questo è in contrasto con ciò che la nostra mente è intuitivamente portata a pensare perché tende ad associare al giallo-arancio il concetto di *caldo*, inteso come temperatura alta, e al bianco-azzurro quello di *freddo*, comunemente attribuito ad una bassa temperatura.

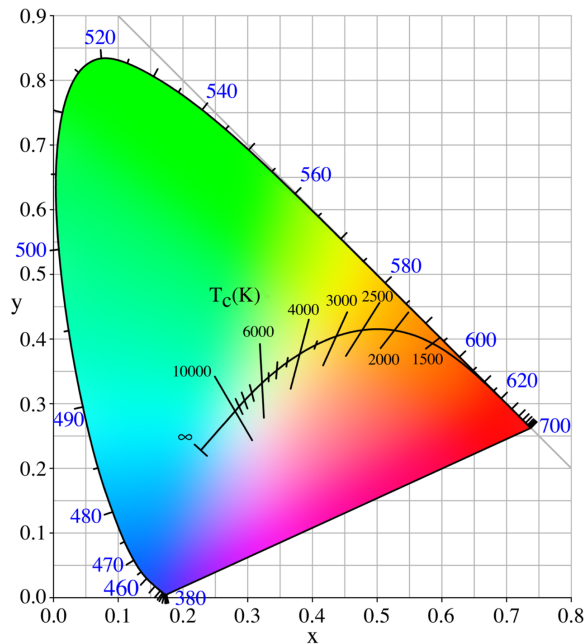


Figura 2.7: Diagramma di cromaticità x-y CIE (1931)

Capitolo 3

Sorgenti LED Bianche

3.1 Stato dell'arte delle sorgenti LED bianche

Molte sono le tecniche con cui è possibile ottenere un LED bianco, tuttavia in questa trattazione si è deciso di suddividerle in tre grandi famiglie:

- LED bianchi a combinazione di colore
- LED bianchi monolitici
- LED bianchi a conversione luminosa

3.1.1 LED bianchi a combinazione di colore

Il modo più intuitivo per ottenere luce bianca è quello di combinare i tre colori fondamentali. Essenzialmente, l'idea alla base di questa soluzione propone l'utilizzo di tre dispositivi che emettono nel blu, verde e rosso. In Figura 3.1 si osserva la distribuzione spettrale di intensità dovuta alle emissioni di un LED RGB commerciale della casa produttrice CREE: si noti che le curve sono state normalizzate.

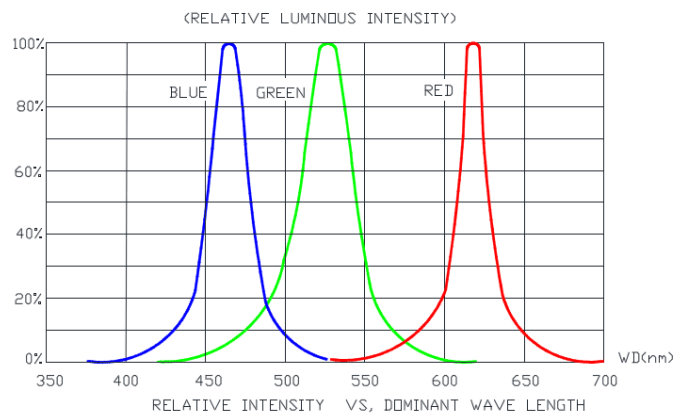


Figura 3.1: Distribuzione spettrale dell'intensità di tre diodi componenti un LED RGB

Sono diversi i fattori che non giocano particolarmente a favore di questi dispositivi. La qualità del bianco dipende dalla scelta delle tre lunghezze d'onda e dalla larghezza degli spettri di emissione dei singoli LED, in più ciascun materiale risente in maniera diversa delle variazioni di temperatura rendendo il risultato complessivo più arduo da gestire in termini di stabilità: va detto che, malgrado tutto, questa famiglia di dispositivi ha una durata di vita più lunga rispetto ad altri LED.

In alcuni casi la struttura a combinazione di colore comprende a sua volta un LED bianco classico, prodotto con la tecnica che verrà descritta più in dettaglio nel paragrafo 3.1.3, per ottenere un ulteriore parametro che contribuisca alla variazione della tonalità, realizzando un dispositivo che dinamicamente può variare tra una luce più bianca e una più fredda.

In Figura 3.2 si riporta l'ingrandimento di una foto di un LED CREE "Multi-Chip", mentre le Figure 3.3 e 3.4 mostrano rispettivamente lo spettro "combinato" totale e i singoli spettri di emissione.

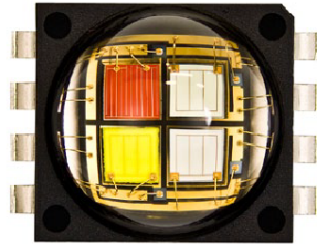


Figura 3.2: Modulo LED CREE XLamp MC-E

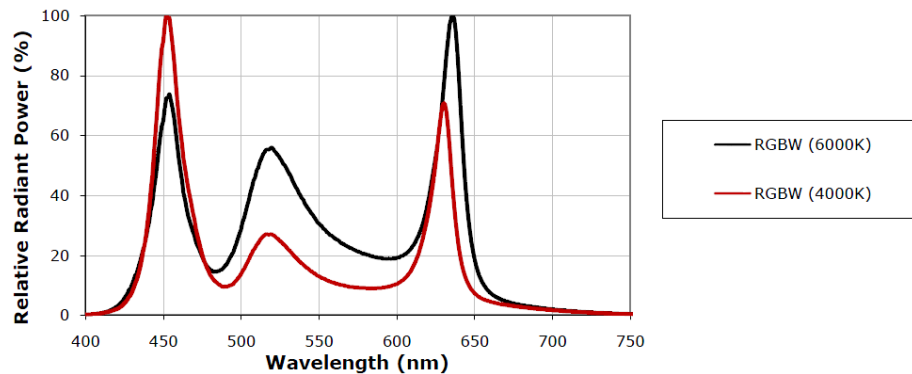


Figura 3.3: Spettro di emissione del modulo LED CREE MC-E ottenuto accendendo tutti e quattro i diodi

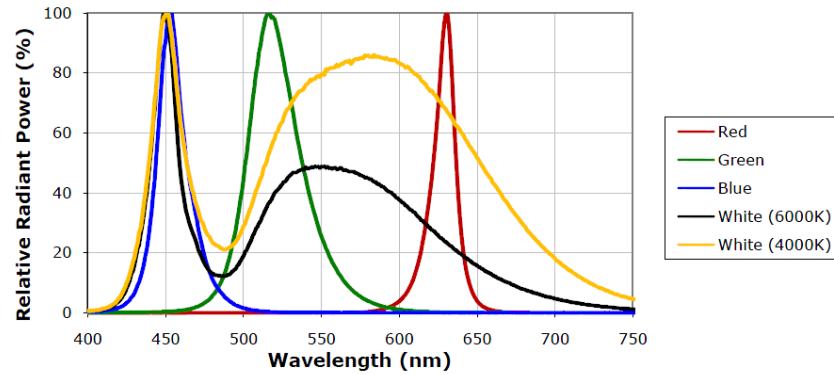


Figura 3.4: Distribuzione spettrale dell'intensità dei quattro diodi del modulo LED CREE MC-E accesi singolarmente

3.1.2 LED bianchi monolitici

Una delle tecniche più innovative per la generazione di luce bianca è quella monolitica. Attraverso un processo tecnologico avanzato si realizza una struttura a Multi-Quantum Well (MQW) che integra più LED: alcune soluzioni prevedono che si realizzi l'alternanza fra diodi blu e diodi che emettono nel giallo-verde [7] per ottenere un bianco freddo dalla combinazione dei due colori, altre invece prevedono una tecnologia che integra fino a tre tipi di LED [8] differenti nella stessa struttura sfruttando, ancora una volta, multipli pozzi quantici.

Le difficoltà relative a questa tecnologia riguardano la gestione dei difetti puntuali nei semiconduttori che può portare ad una seria limitazione sulla durata di vita del dispositivo. Il controllo del flusso di processo costituisce sicuramente uno step critico nella produzione di tali LED.

La Figura 3.5 mostra una tipica struttura del tipo descritto.

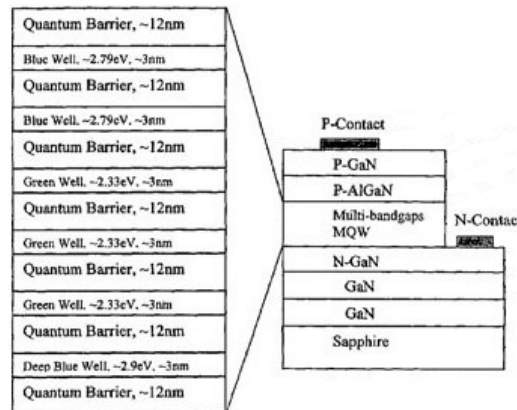


Figura 3.5: Struttura MQW di un LED bianco monolitico

3.1.3 LED bianchi a conversione luminosa

Una delle soluzioni più diffuse per la produzione di LED bianchi consiste nella conversione di una parte della luce, proveniente da una sorgente nota, eccitando uno o più materiali che emettono a lunghezza d'onda maggiore. Il risultato, come per i LED a combinazione di colore, prevede uno spettro di emissione modificato rispetto a quello della singola sorgente con il grosso vantaggio che il fenomeno della fotoluminescenza sostituisce l'integrazione di ulteriori dispositivi a stato solido, qui non necessari.

La scelta meno effettuata dal punto di vista industriale riguarda l'impiego di un LED UV che eccita tre fosfori, materiali basati sull'impiego di cerio, terbio e manganese, per ottenere una fluorescenza blu, verde e rossa; la Figura 3.6 mostra lo spettro di un dispositivo così realizzato che produce un bianco più "naturale".

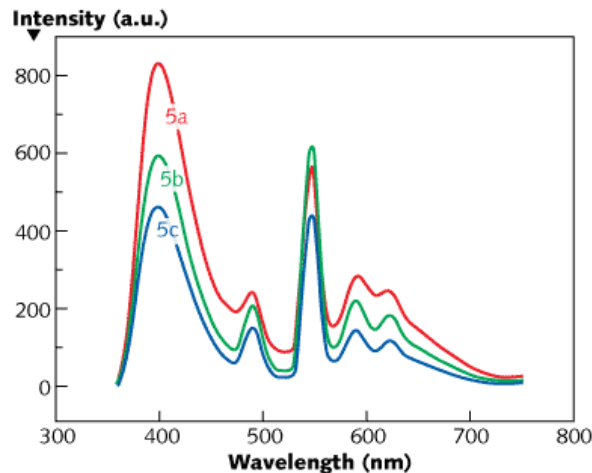


Figura 3.6: Spettro di emissione di un LED bianco costituito dalla combinazione di un LED UV e tre fosfori differenti. Le tre curve si riferiscono a diverse concentrazioni di fosfori impiegati nella struttura

Il fatto che la luce bianca ottenuta sia meno sensibile alle variazioni di temperatura, in quanto i fosfori risultano dipendenti contemporaneamente dalla stessa sorgente UV, gioca sicuramente un punto a favore di questa tecnica. Il prezzo da pagare è sia l'aumento della tensione diretta di polarizzazione, a causa della maggiore banda proibita del diodo ultravioletto, sia il processo di deposizione che deve essere controllato per ciascun fosforo: questi inconvenienti possono far ridurre l'efficienza di questi LED al 15%.

La soluzione più comune, così come fu sviluppata da Shuji Nakamura, prevede l'uso di Ce:YAG, una miscela di terre rare che ha formula chimica $Y_3Al_5O_{12}$ ed è drogata con piccole quantità di cerio. Il picco di emissione del fosforo può variare tra i 510 e i 570 nm semplicemente cambiando la composizione dello YAG.

Dato il rendimento particolarmente elevato, questa tecnologia è tra le più adottate dai grossi produttori di dispositivi elettroluminescenti (Nichia, Osram, Philips Lumileds, etc...).

La combinazione degli spettri dà come risultato un bianco freddo: l'elevata temperatura di colore costituisce, oggi, uno dei punti particolarmente critici della tecnica. La Figura 3.7 mostra la combinazione dei due spettri di emissione e di fluorescenza.

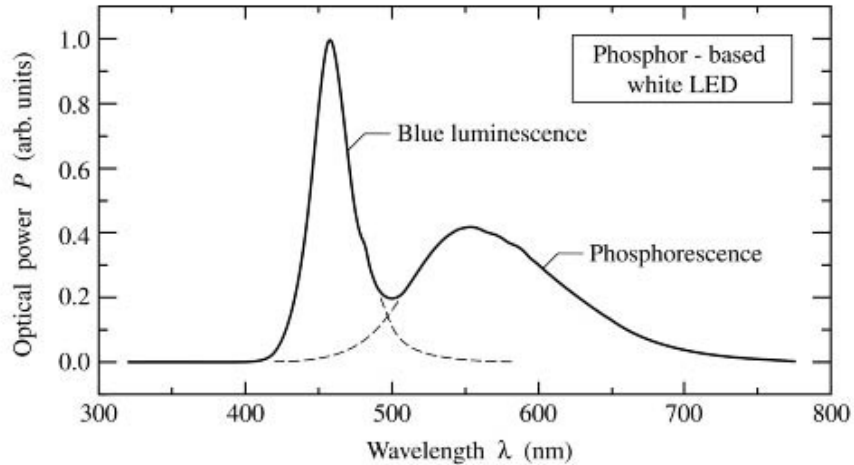


Figura 3.7: Spettro di emissione di un LED bianco Nichia ottenuto dalla combinazione di un LED blu GaN e Ce:YAG

3.2 Materiali organici per la fotoluminescenza

Diversi studi nel settore dell'illuminazione a stato solido hanno dimostrato che un'ottima conversione luminosa è ottenibile anche sfruttando la fotoluminescenza di un materiale organico: l'uso di tale luminifero abbatte notevolmente i costi di produzione in quanto rende non necessaria l'integrazione di altri LED o la produzione di un fosforo inorganico con terre rare.

Una delle ragioni per cui l'uso di un materiale organico è una soluzione preferibile a quella impiegata nel classico LED a conversione luminosa risiede nell'ampio spostamento di Stokes (v. Figura 3.8), ossia la differenza (in termini di lunghezze d'onda) tra le posizioni dei massimi degli spettri di assorbimento e di emissione: ciò accade quando un sistema, assorbendo un fotone, guadagna energia portandosi in uno stato eccitato e, tornando allo stato fondamentale, si rilassa emettendo un fotone ad energia inferiore.

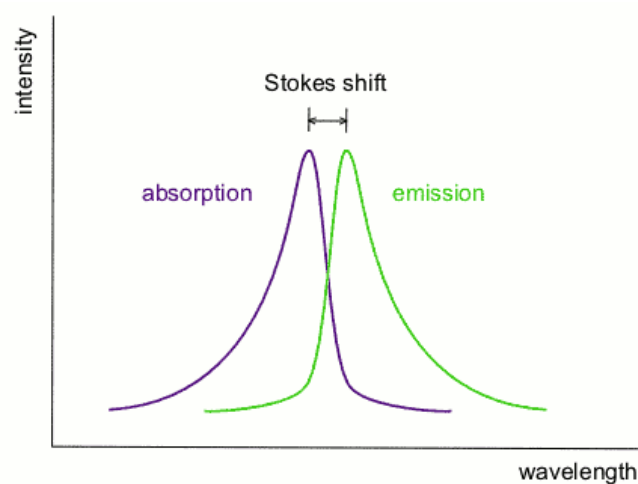


Figura 3.8: Spostamento di Stokes

Quando lo spostamento di Stokes risulta eccessivamente piccolo si ha una sovrapposizione troppo marcata tra le curve rendendo probabile il fenomeno del ri-assorbimento; questo problema si manifesta con il Ce:YAG e ciò limita l'efficienza globale del dispositivo ad emissione di luce bianca.

Hide *et al.* [9] presentarono nel 1997 il primo studio sull'impiego di due polimeri coniugati quali elementi che assorbono la radiazione blu ed emettono nel rosso (MEH-PPV, poli[(2-metossi-5-etilesilossi)-p-fenilenevinilene]) e nel verde (BuEH-PPV, poli[2-butil-5-(2-etil)-esil-p-fenilenevinilene]) ottenendo risultati soddisfacenti seppur utilizzando materiali facilmente ossidabili e quindi degradabili.

Altri lavori, come quello di Ermakov *et al.* [10] fanno uso di materiali più resistenti all'azione degli agenti atmosferici, utilizzando DMAC (4-dimetil-amminocalcone) per l'emissione nel verde e giocando sull'ordine di deposizione fra il luminoforo e un colorante rosso (*Nile Red*).

In questa trattazione si illustra l'utilizzo di un colorante giallo a base perilene (BASF Lumogen F Yellow 083 Dye) disperso in una matrice di PMMA (poli-metil-metacrilato) quale *coating* che sfrutta proprietà fotometriche analoghe a quelle di un fosforo inorganico e beneficia sia dei vantaggi dell'elevata efficienza ottica del materiale organico che della resistenza all'ossidazione.

Capitolo 4

Realizzazione dei LED Bianchi

4.1 Preparazione del campione

Per questo lavoro di tesi è stato fornito un frammento di wafer da NOVAGAN Sàrl (Losanna, Svizzera), uno *spin-off* di EPFL (*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*) specializzato nell'epitassia di dispositivi III-V a nitruri per applicazioni fotoniche, di elettronica ad alte frequenze o di potenza.

Il campione contiene dei moduli cresciuti su un substrato di zaffiro, ciascuno dei quali dispone di 6 LED con anodi circolari i cui diametri vanno da $50\ \mu\text{m}$ a $500\ \mu\text{m}$ circa. In Figura 4.1 si riporta un foto del campione e un ingrandimento 45x ottenuto grazie ad uno stereomicroscopio Novex RZT-SF collegato ad un laptop tramite fotocamera USB Euromex DC-1000.

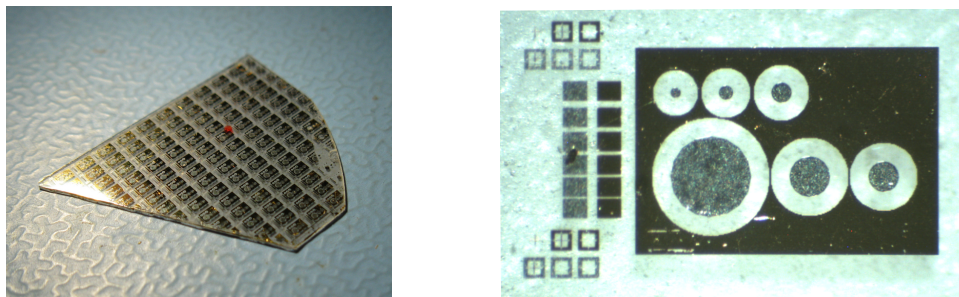


Figura 4.1: Campione di wafer (sinistra) e particolare di uno dei moduli LED (destra)

Osservando un modulo qualsiasi si nota subito la grossa area rettangolare che costituisce la metallizzazione del contatto di catodo, comune ai 6 dispositivi; alla sua sinistra si individuano i riferimenti utilizzati dal *mask aligner*. Per via delle ridotte dimensioni è stato possibile effettuare i test solamente sul dispositivo il cui anodo ha la maggiore superficie di contatto: ciò implica che, nel seguito della trattazione, quando ci si riferirà al singolo LED si intenderà identificare il modulo intero.

A causa del margine di taglio e del processo litografico, poco definito verso i bordi, non tutti i moduli risultano utilizzabili, pertanto in Figura 4.2 si riporta una schematizzazione di quelli integri. Si fa notare che solo una parte di essi sono stati analizzati ai fini delle misure sperimentali.

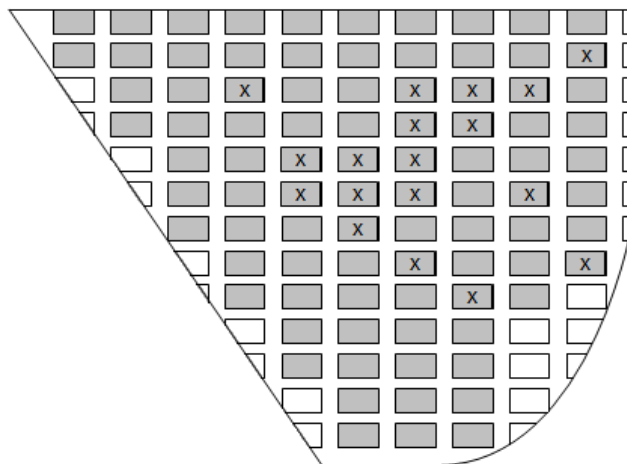


Figura 4.2: Mappa dei moduli utilizzabili (colorati in grigio): i LED testati sono stati contrassegnati da una “x”

L’obiettivo della fase di preparazione del campione è di depositare uno strato di PMMA, in cui viene disperso il colorante giallo, sul retro del wafer. Poiché si dispone del polimero sotto forma cristallina (polvere) è stata condotta un’indagine per la scelta del solvente più indicato alla realizzazione di una soluzione facilmente utilizzabile in laboratorio.

Alcuni studi riportano informazioni sulla solubilità del poli-metil-metacrilato in solventi organici: sebbene i migliori risultati siano stati ottenuti con triclorometano o tricloroetilene [11] si è preferito adoperare acetato di etile per eliminare il rischio cancerogeno associato ai primi. Inoltre, per via del suo carattere piuttosto volatile, l’acetato di etile si presta bene al processo di deposizione tramite *spin-coater*.

Si è scelto di utilizzare lo stesso polimero con due pesi molecolari diversi per cercare di ottenere soluzioni con proprietà fluidodinamiche differenti. Maggiore è il peso molecolare (M_W , *Molecular Weight*) del PMMA e più lungo risulta il processo dissolutivo in acetato di etile ottenendo, infine, una soluzione che appare più viscosa rispetto a quella preparata con il polimero a peso molecolare più basso. È intuibile pensare che anche la concentrazione influenza la viscosità del fluido.

Complessivamente sono state preparate quattro soluzioni in acetato di etile di cui si riporta la composizione:

- PMMA1: soluzione all'8% in peso di PMMA M_W 350000
- PMMA2: soluzione all'8% in peso di PMMA M_W 996000
- PMMA3: soluzione all'11% in peso di PMMA M_W 350000
- PMMA4: soluzione all'11% in peso di PMMA M_W 996000

Ciascuna della precedenti è stata preparata in piccole quantità (20 mL) versando i materiali in una bottiglietta il cui tappo è stato sigillato con del parafilm. Utilizzando un agitatore magnetico, la maggior parte del polimero si scioglie in circa 4 ore; chiaramente il processo può essere velocizzato riscaldando la soluzione ad una temperatura intorno ai 40-50 °C tuttavia anche interrompendo l'agitazione, a temperatura ambiente, il prodotto si può considerare pronto dopo 6 ore. L'aggiunta del *dye* è stata fatta in un secondo momento, agitando nuovamente la soluzione per 1 ora circa. Per questa fase sono stati presi in considerazione i parametri di solubilità indicati nel datasheet del colorante BASF Lumogen F Yellow 083 [12].

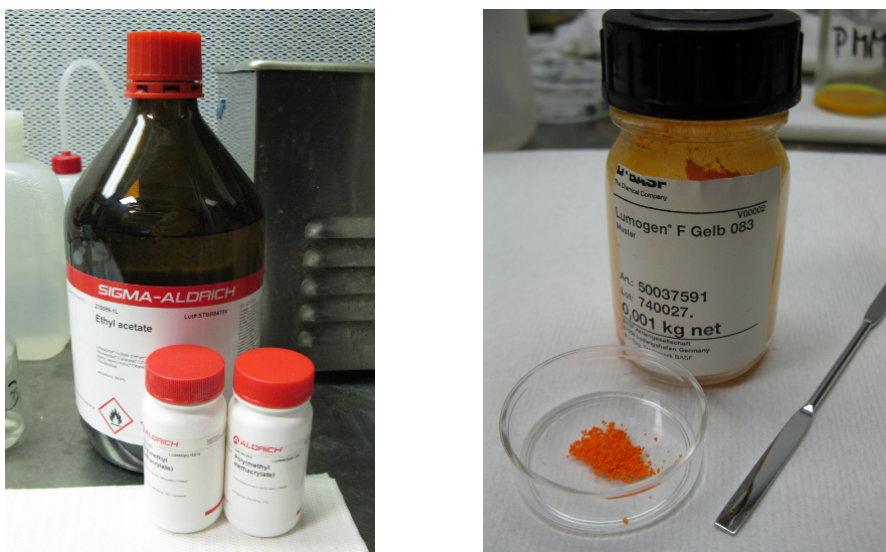


Figura 4.3: Materiali utilizzati: acetato di etile e PMMA(sinistra); BASF Lumogen F Yellow 083 (destra)

Il processo di deposizione è stato realizzato con uno *spin-coater* CAMMAX PRECIMA a 1200 rpm, la minima velocità consentita, per 30 secondi.

Il wafer è stato piazzato in un apparato composto da uno stereomicroscopio e da una semplice *probe station*, realizzata con due microposizionatori avvitati su una struttura metallica e collegati ad un generatore programmabile per il pilotaggio del diodo LED.

Successivamente alla fase di acquisizione dei dati fotometrici, il campione è stato adagiato in una capsula di Petri riempita di acetone: poiché sia il *dye* che il PMMA sono facilmente solubili in esso, la rimozione del *coating* organico avviene tipicamente entro dieci minuti.



Figura 4.4: Agitatore magnetico (sinistra). *Spin-coater* CAMMAX PRECIMA (destra)

Quando inutilizzato, il wafer è stato conservato nel suo portacampione in un luogo secco. Prima di ogni deposizione, il frammento è stato accuratamente pulito con acetone per rimuovere eventuali residui organici dovuti alla manipolazione da parte dell'operatore.

4.2 Setup di misura

Per acquisire i dati utili a caratterizzare nel dettaglio un LED sono stati adoperati tre strumenti dei quali si dà un breve descrizione nei paragrafi successivi:

- Spettrometro in fibra ottica Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR
- Misuratore di potenza ottica Newport 1815-C e fotorivelatore Newport 818-UV
- Source-Meter programmabile, sviluppato presso il laboratorio LASER della Facoltà di Ingegneria di Palermo

4.2.1 Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR

Lo strumento consiste in un compatto spettrometro in fibra ottica [13], sensibile in un range di lunghezze d'onda compreso tra 200 e 1100 nm e interfacciabile tramite USB ad un notebook, dal quale viene completamente alimentato. Lo spettrometro ha un chip EEPROM nel quale vengono memorizzati i valori dei coefficienti di calibrazione per la lunghezza d'onda, i coefficienti per la funzione di correzione della non linearità e il numero seriale identificativo del prodotto.

Per acquisire al computer gli spettri di emissione e generare i diagrammi di cromaticità si è fatto uso della piattaforma SpectraSuite, un'applicazione basata su Java sviluppata dalla Ocean Optics, funzionante su Windows/Macintosh/Linux, in grado di ricevere i dati dallo spettrometro ed elaborarli in tempo reale. Il software può anche controllare il tempo d'integrazione dello strumento e compiere delle operazioni di *post-processing* sui dati elaborati.



Figura 4.5: Spettrometro Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR

Allo spettrometro è collegata una fibra ottica FC-UV050-2 (UV/VIS 50 μm core) che si aggancia con precisione sotto il piano della *probe station*. Su quest'ultima è praticato un piccolo foro circolare il cui centro giace sull'asse immaginario del connettore all'estremità della fibra: in tal modo la luce emessa dal LED è quasi tutta convogliata direttamente sul nucleo della fibra rendendo non necessario un *cosine corrector*.

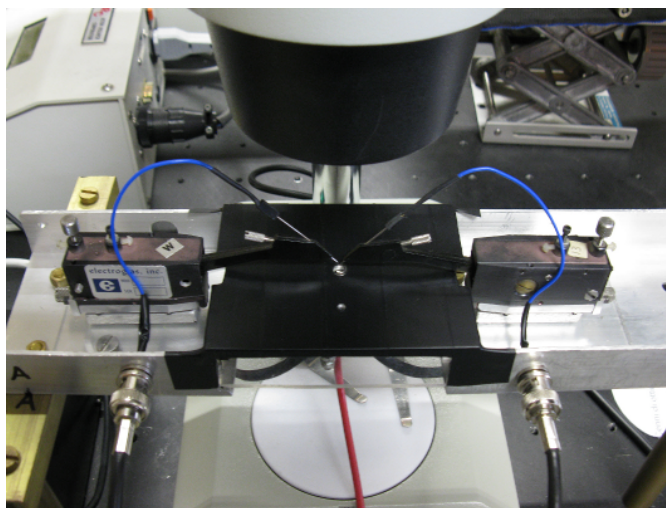


Figura 4.6: Particolare dell'allineamento della fibra (cavo rosso) rispetto al foro centrale

4.2.2 Newport 1815-C

Questo sistema consente di misurare la potenza ottica di una sorgente luminosa [14] utilizzando un fotodiodo 818-UV. Inserendo nello strumento il valore di calibrazione, ricavato a partire dalla *responsivity* del fotorivelatore per data lunghezza d'onda, il sistema visualizza su un display a 3.5 digit il valore in Watt della potenza ottica della sorgente.



Figura 4.7: da sinistra in senso orario: Power Meter Newport 1815-C, fotorivelatore Newport 818-UV, filtro interferenziale

Per potere approssimare il valore associato alla singola lunghezza d'onda è stato inserito un filtro interferenziale la cui lunghezza d'onda centrale giace a 447 nm; in questo modo si ottiene un valore di potenza con cui è possibile pesare lo spettro di emissione, acquisito in precedenza, ed ottenere una curva che rappresenta a tutti gli effetti la distribuzione spettrale di potenza della sorgente.

Al fine di minimizzare le possibili riflessioni della luce ambientale sulla superficie attiva del fotodetettore è stato ricavato un alloggiamento in plexiglass nella *probe station*: in questo modo non è stato necessario doversi preoccupare di effettuare le misure in un ambiente oscurato.

4.2.3 Source-Meter programmabile

Tale strumento consente di potere effettuare contemporaneamente il pilotaggio e l'acquisizione dei parametri di bipolo del diodo [15]. Il sistema si interfaccia al computer tramite una scheda di acquisizione National Instruments DAQ USB-6009 ad un ambiente grafico sviluppato con LabVIEW e progettato *ad hoc*.



Figura 4.8: Source-Meter programmabile

Il software consente di selezionare il tipo di pilotaggio desiderato (tensione/corrente), misurare la grandezza ad esso duale e il valore di potenza elettrica fornita al LED. Nelle misure effettuate si è scelto di adoperare un pilotaggio a corrente costante con valori di 5, 10 e 20 mA. Il pilotaggio in tensione, invece, consente anche di disegnare la caratteristica V-I del dio-

do in polarizzazione diretta. È altresì possibile impostare la durata del processo: ciò ha reso possibile l'uso del medesimo strumento per effettuare i test di stress sul dispositivo considerato.

In Figura 4.9 si riporta una foto in cui è possibile avere una visione d'insieme del setup di misura nel quale è temporaneamente montato lo spettrometro; poichè il sistema di aggancio del connettore della fibra ottica occupa una parte dello spazio dedicata all'alloggiamento per il fotorivelatore, si rende necessario alternare la fase di acquisizione dello spettro di emissione del LED e la fase di misura della potenza ottica.

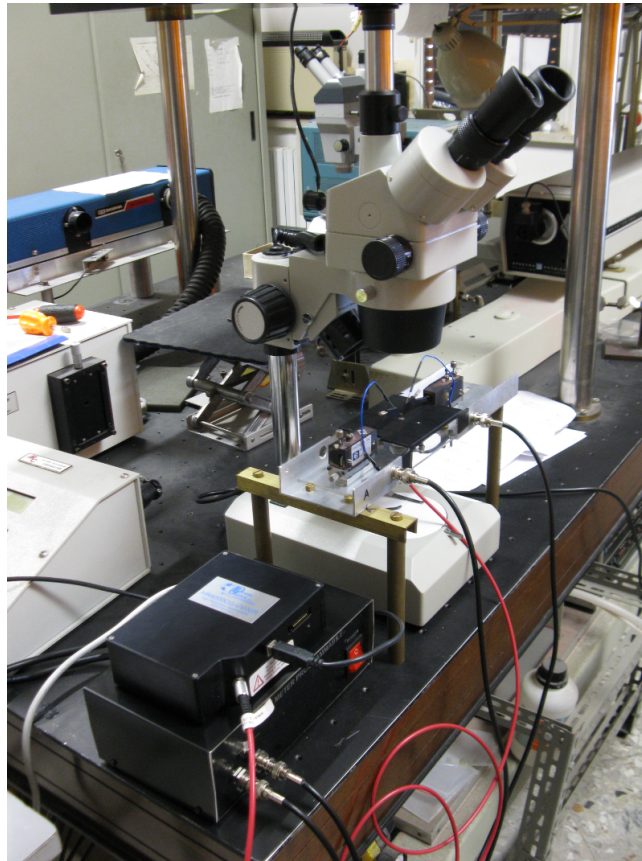


Figura 4.9: Setup di misura completo

La procedura seguita per il calcolo del flusso luminoso e dell'efficienza ottica è la seguente:

1. La fibra ottica proveniente dallo spettrometro viene agganciata alla *probe station* facendo bene attenzione che il connettore sia sufficientemente fermo e non faccia gioco.
2. Il wafer viene posizionato sulla sua sede, avendo cura che il LED in esame venga allineato in corrispondenza del foro sulla base della *probe station*.
3. Agendo sui microposizionatori, si portano a contatto le punte con le metallizzazioni.
4. Vengono impostati i parametri sul software LabVIEW, si accende il Source-Meter e si avvia il pilotaggio per il tempo desiderato, ricordandosi di salvare il file di output al termine dell'operazione.
5. Attraverso il software SpectraSuite, dopo essersi assicurati che lo spettrometro abbia inseriti i corretti coefficienti di calibrazione e che la modalità di correzione della non-linearità sia impostata, si acquisisce lo spettro di emissione in modalità "Scope" e si salva il file con estensione .ProcSpec (*processed spectrum*) impostandolo in modo tale che i valori processati siano separati da una tabulazione (*tab delimited*).
6. Sganciando la fibra ottica e posizionando il fotorivelatore (avendo cura che non vi sia avvitato il suo attenuatore e che sia stato inserito il filtro interferenziale) si legge sul display del Newport 1815-C, precedentemente calibrato, il valore di potenza ottica della componente a 447 nm.
7. Si copiano i valori di $V(\lambda)$ e i valori del file .ProcSpec in un nuovo progetto di Origin (qui utilizzato nella versione 6.1). Si legge il valore di ascissa dello spettro in corrispondenza alla lunghezza d'onda più vicina a 447 nm e si divide per il valore della potenza ottica (in Watt) precedentemente letto: così facendo si ottiene un fattore di conversione che va moltiplicato per tutti i valori di ascissa dello spettro. Il risultato è un grafico di potenza ottica $P(\lambda)$ vs. lunghezza d'onda.
8. Operando una semplice moltiplicazione tra $P(\lambda)$ e $V(\lambda)$ e integrando la funzione ottenuta in tutto l'intervallo di definizione (360 - 830 nm), si termina moltiplicando il risultato per la costante K_M ottenendo il valore del flusso luminoso in lm .
9. Dividendo il valore del flusso luminoso per il valore medio della potenza elettrica fornita durante il pilotaggio (estrapolato a partire dal file di output di LabVIEW) si ottiene l'efficienza ottica in lm/W .

Capitolo 5

Caratterizzazione Ottica ed Elettrica

5.1 Risultati ottenuti

Prima di effettuare una deposizione è stato acquisito lo spettro di emissione di uno qualsiasi dei LED blu appartenenti al *wafers*. Il risultato viene mostrato in Figura 5.1. Tutti gli spettri riportati in questa sezione sono stati acquisiti in condizioni di pilotaggio ad una corrente costante di 20 mA; le tabelle riportano anche i parametri calcolati per differenti valori di corrente.

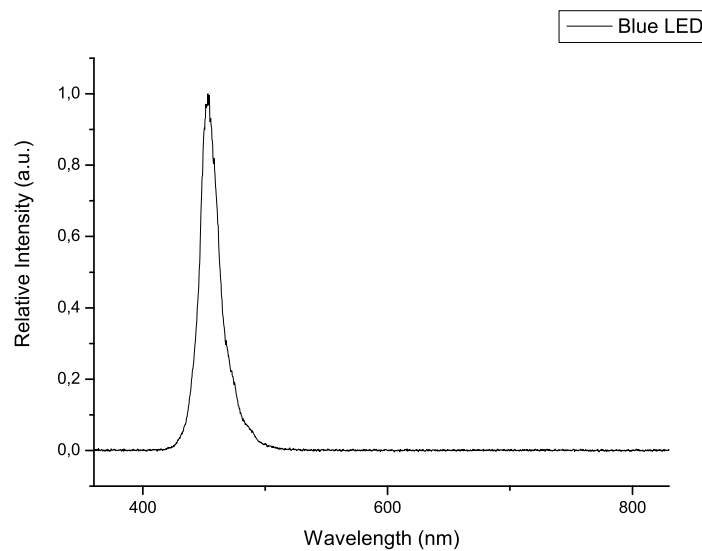


Figura 5.1: Spettro di emissione di un LED blu

Lo spettro appare molto selettivo senza componenti spurie nel visibile; il picco è a circa 454 nm e la banda di emissione è di una ventina di nanometri. Dato che il *dye* mostra uno dei massimi di assorbimento intorno ai 440 nm, è possibile pensare che si abbiano le basi per una

buona conversione luminosa. In Tabella 5.1 si riportano i parametri fotometrici per il LED preso in esame.

Corrente di Pilotaggio	5	10	20	[mA]
Potenza Ottica @447nm	236	453	810	[μ W]
Flusso Luminoso	0,35	0,67	1,14	[lm]
Efficienza Ottica	21,57	19,94	15,61	[lm/W]

Tabella 5.1: Parametri fotometrici del LED blu

Nella foto sottostante si riporta un ingrandimento del dispositivo in operazione.

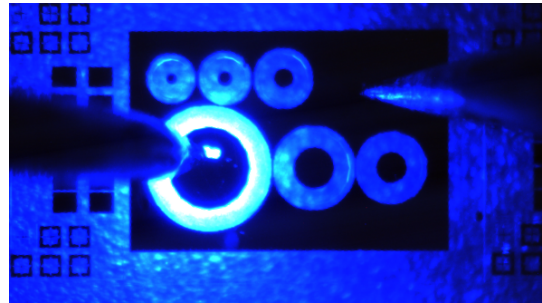


Figura 5.2: Ingrandimento del LED blu acceso

Effettuando uno *spin-coating* di PMMA1 (8% M_W 350000) si ottiene un buon risultato di conversione: visivamente si percepisce il fenomeno del passaggio da una luce blu ad una piú bianca sebbene ancora con qualche lieve sfumatura azzurra. Dalla Figura 5.3 si nota anche che lo strato depositato appare piú spesso verso i bordi del campione.

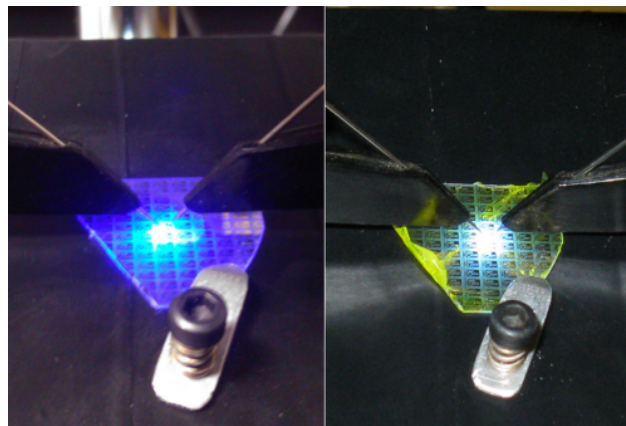


Figura 5.3: Conversione di colore a seguito della deposizione di PMMA1

Nella pagina seguente, la Tabella 5.2 riporta i parametri rilevati.

Corrente di Pilotaggio	5	10	20	[mA]
Potenza Ottica @447nm	169	323	600	[μ W]
Flusso Luminoso	1,39	2,72	4,80	[lm]
Efficienza Ottica	85,43	79,01	64,19	[lm/W]

Tabella 5.2: Parametri fotometrici del LED PMMA1

Si può immediatamente constatare come la potenza ottica della componente dominante si sia notevolmente abbassata; come teorizzato, ciò è dovuto alla fotoluminescenza del *dye* che ha assorbito parte della radiazione blu ri-emettendola nel giallo. L'aumento del flusso luminoso, invece, si può spiegare anche matematicamente: dato che l'espressione di tale flusso è definita da un integrale, il suo valore aumenta se si aggiungono componenti spettrali con un valore di ascissa positivo non nullo. La fluorescenza del colorante ha causato la presenza di una nuova porzione di spettro visibile che, aggiungendosi al resto dello spettro, provoca la crescita del risultato dell'integrale. Se si fa un grafico dell'emissione del LED PMMA1 (v. Figura 5.4) si nota un secondo picco che in origine non era presente.

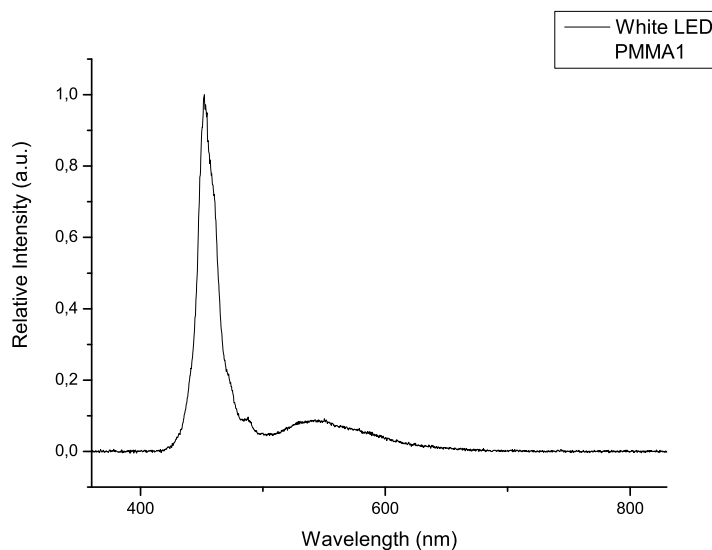


Figura 5.4: Spettro di emissione del LED PMMA1

Da un punto di vista della reazione fisiologica, l'aumento del flusso luminoso si traduce nella sensazione che la sorgente sia più brillante.

Il fenomeno del calo dell'efficienza manifestatosi con l'aumento della corrente di pilotaggio è già noto in letteratura con il nome di *efficiency droop*; le cause di tale comportamento sono tuttora oggetto di studio ed esulano dal contenuto di questa tesi.

Si riporta il cambiamento di colore come evidenziato dal diagramma di cromaticità, realizzato secondo lo standard CIE (2 degree observer, illuminant A, NTSC color): le coordinate del punto individuato prima della deposizione (Figura 5.5) erano (0,1477; 0,0338; 0,8185) a fronte delle nuove (0,1909; 0,1399; 0,6692) (Figura 5.6).

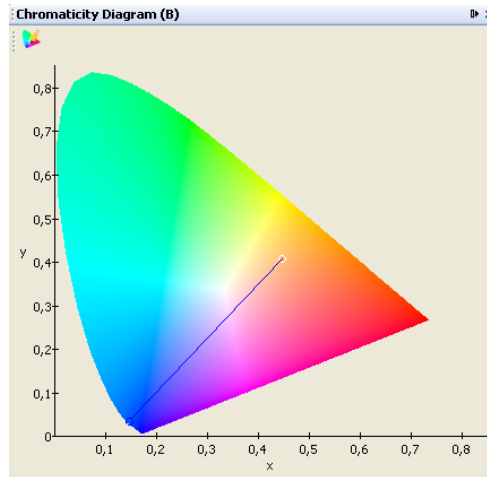


Figura 5.5: Diagramma di cromaticità del LED blu

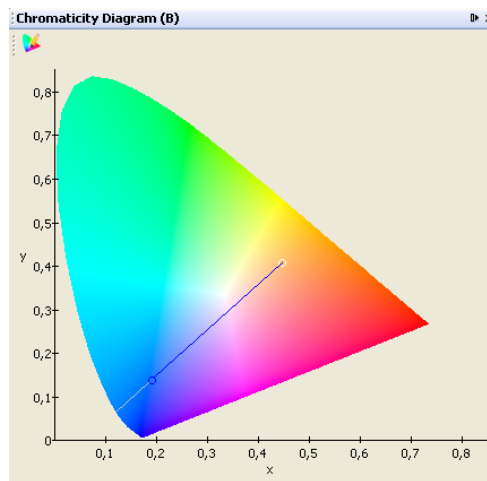


Figura 5.6: Diagramma di cromaticità del LED PMMA1

Nonostante la conversione, si è ipotizzato che un bianco migliore potesse essere ottenuto variando alcuni parametri delle soluzioni. La prima alternativa studiata riguarda l'uso di PMMA2 ovvero una soluzione che, a parità di concentrazione con PMMA1, facesse uso di poli-metil-metacrilato a peso molecolare 996000.

Nella preparazione si è evidenziata una maggiore difficoltà nello scioglimento del polimero e questo ha richiesto un tempo maggiore di mescolamento; il liquido ottenuto appare lievemente più viscoso rispetto a PMMA1. Contemporaneamente, un'altra soluzione ad uguale

composizione di PMMA2 è stata preparata e immersa in una vasca ad ultrasuoni per verificare se l'azione meccanica producesse risultati migliori. In quest'ultimo caso il risultato finale risulta molto meno denso se confrontato con quello preparato per agitazione magnetica; inoltre, se osservato in trasparenza, il liquido mostra dei filamenti opachi che hanno formato un precipitato. Quanto accaduto lascia pensare che l'azione degli ultrasuoni avesse danneggiato in qualche modo il polimero: tale tecnica è stata definitivamente abbandonata e la soluzione è rimasta inutilizzata.

L'aggiunta del colorante a PMMA2 ha sottolineato il primo imprevisto: il *dye* ha formato dei piccoli granuli e non si è sciolto completamente rendendo la soluzione visibilmente più "trasparente" rispetto a PMMA1.

A seguito della deposizione, lo spettro acquisito fa rilevare che la componente gialla è meno marcata che nel caso precedente.

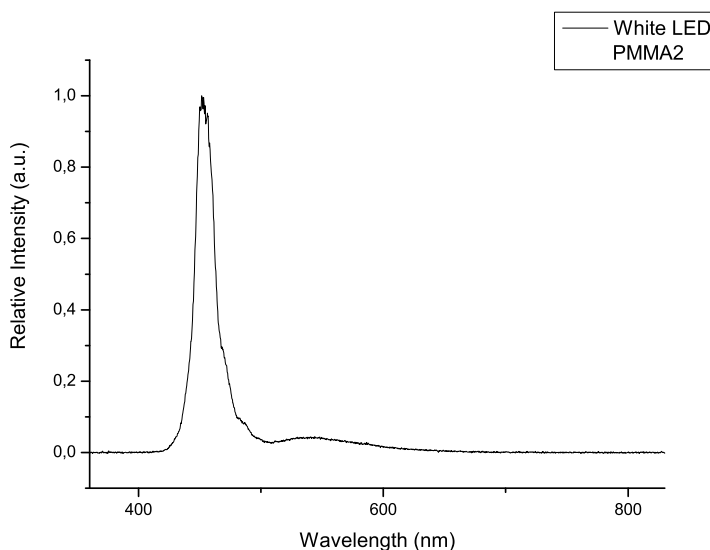


Figura 5.7: Spettro di emissione del LED PMMA2

I dati fotometrici confermano l'evidenza sperimentale.

Corrente di Pilotaggio	5	10	20	[mA]
Potenza Ottica @447nm	196	375	689	[μ W]
Flusso Luminoso	0,98	1,71	2,91	[lm]
Efficienza Ottica	60,91	50,15	39,67	[lm/W]

Tabella 5.3: Parametri fotometrici del LED PMMA2

Come si può evincere dalla Tabella 5.3, la potenza della componente blu è aumentata leggermente dato che l'assorbimento del Lumogen risulta meno pronunciato. Il flusso luminoso si

abbassa quasi del 30% e, quale conseguenza importante, l'efficienza ottica mostra un sensibile peggioramento.

Il processo di conversione luminosa si manifesta nuovamente, sebbene il LED passi da un profondo blu ad un vistoso azzurro. Il punto individuato sul diagramma di cromaticità (v. Figura 5.8) ha coordinate (0,1676; 0,0846; 0,7478).

Quanto accaduto denota che il colorante trova maggiori difficoltà nella miscibilità in una soluzione con un polimero più pesante; si può pensare che il valore di solubilità del Lumogen a cui fare riferimento non sia più quello considerato per una soluzione di acetato di etile. Uno dei possibili rimedi a questo inconveniente potrebbe essere l'aggiunta di una maggiore quantità di colorante per riuscire ad ottenere una conversione più efficace. Sebbene il liquido sia poco più denso rispetto al PMMA1, lo *spin-coating* non sembra avere prodotto uno strato depositato più spesso.

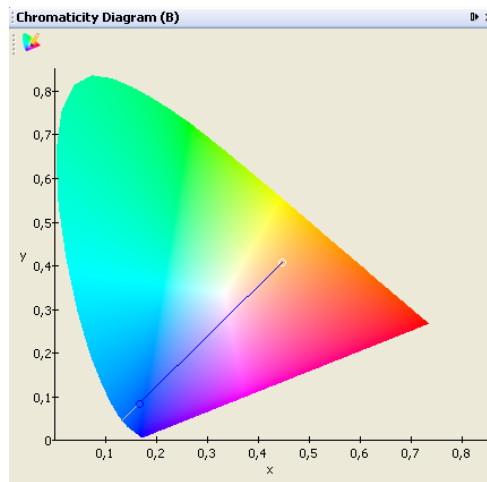


Figura 5.8: Diagramma di cromaticità del LED PMMA2

Visti i risultati ottenuti si è proceduto preparando due soluzioni equivalenti alle precedenti ma con una concentrazione di poli-metil-metacrilato pari all'11% in peso.

La soluzione PMMA3 è stata realizzata facendo uso del polimero più leggero: il prodotto finale è più denso rispetto a PMMA1 ma, nella fase di aggiunta del colorante, il processo di dissoluzione del *dye* non è risultato completo e il liquido si presenta come una sospensione. Durante la fase di *spinning*, il PMMA3 lascia diversi micro-granuli sulle pareti della vaschetta dello *spin-coater* ma la colorazione finale dello strato depositato risulta poco più forte che nel caso analizzato con PMMA2. Il LED PMMA3 mostra il seguente spettro di emissione.

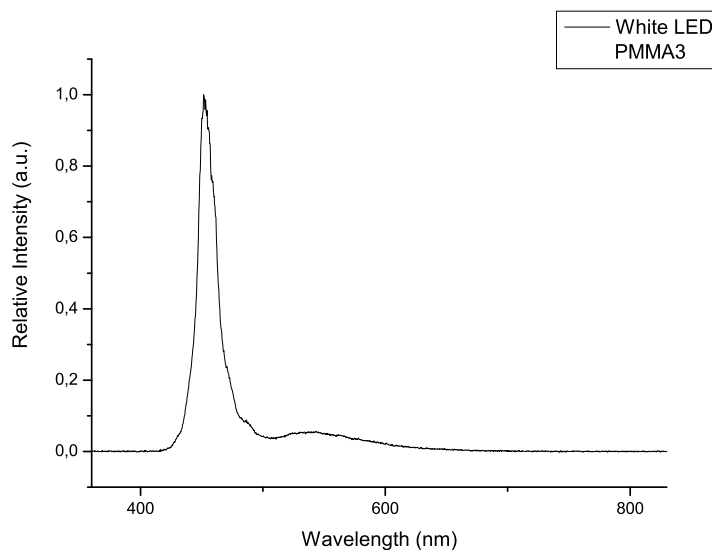


Figura 5.9: Spettro di emissione del LED PMMA3

La Figura 5.9 indica un innalzamento della componente gialla appena percettibile (se paragonato al caso del PMMA2). Esaminando i parametri fotometrici si trova un riscontro numerico di quanto si evince dal grafico.

Corrente di Pilotaggio	5	10	20	[mA]
Potenza Ottica @447nm	175	333	617	[μ W]
Flusso Luminoso	1,07	2,02	3,55	[lm]
Efficienza Ottica	65,78	58,91	47,73	[lm/W]

Tabella 5.4: Parametri fotometrici del LED PMMA3

La Tabella 5.4 evidenzia un piccolo miglioramento rispetto al LED PMMA2; il lieve aumento del flusso luminoso e, di conseguenza, dell'efficienza ottica fa sì che il dispositivo risulti più brillante alla vista ma ancora di un bianco scarso, come si rileva anche dal diagramma di cromaticità sottostante.

La Figura 5.10 aiuta a comprendere il fatto che la potenza della componente a 447 nm sia più bassa rispetto a quella misurata per il LED PMMA2 e che, complessivamente, il blu sia meno saturo. Le coordinate cromatiche del punto evidenziato sono (0,1743; 0,1028; 0,7228).

L'esperimento porta a concludere che, a parità di peso molecolare del polimero, una soluzione più concentrata ostacola lo scioglimento del Lumogen, offrendo comunque un risultato migliore rispetto al caso in cui si usa del PMMA il cui peso molecolare è 996000.

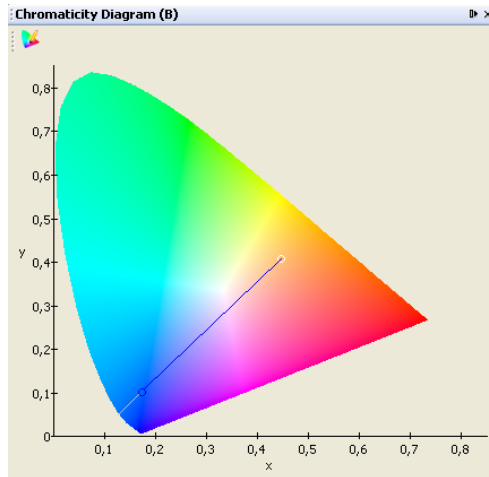


Figura 5.10: Diagramma di cromaticità del LED PMMA3

A questo punto della sperimentazione si teorizza il peggiore risultato con PMMA4, ovvero una soluzione di poli-metil-metacrilato in acetato di etile con una concentrazione pari all'11% in peso.

L'acquisizione dello spettro di emissione del LED PMMA4 produce il seguente grafico.

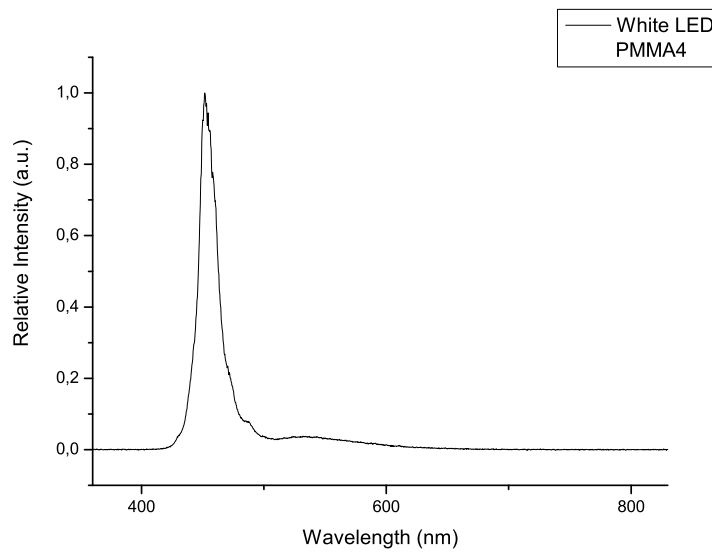


Figura 5.11: Spettro di emissione del LED PMMA4

Il risultato è molto simile alla situazione analizzata nel caso del PMMA2, così come verificato anche dai valori nella Tabella 5.5: si notano valori del flusso luminoso e dell'efficienza ottica distanti solo qualche centesimo da quelli del LED PMMA2.

Corrente di Pilotaggio	5	10	20	[mA]
Potenza Ottica @447nm	190	363	669	[μ W]
Flusso Luminoso	0,98	1,68	2,85	[lm]
Efficienza Ottica	60,30	49,07	38,41	[lm/W]

Tabella 5.5: Parametri fotometrici del LED PMMA4

In questo caso la soluzione PMMA4 si presenta come una sospensione ma con un livello di trasparenza maggiore rispetto alla soluzione PMMA3. Tutto sommato il “fattore concentrazione” non ha influito parecchio sulla resa visiva ottenuta facendo uso del polimero a peso molecolare più elevato.

Il diagramma di cromaticità processato (v. Figura 5.12) è quasi identico a quello della Figura 4.17 così come le coordinate del punto individuato (0,1641; 0,0797; 0,7562).

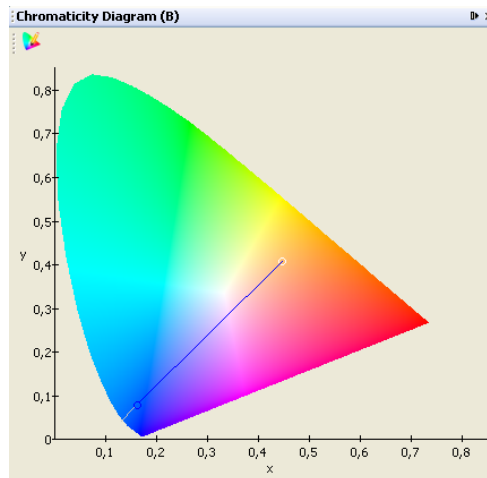


Figura 5.12: Diagramma di cromaticità del LED PMMA4

Dato che il risultato con le migliori prestazioni è stato offerto dal LED PMMA1, si è studiato il modo più efficace per ottenere uno spessore del *coating* maggiore.

La verifica che lo spessore giochi un ruolo importante nella conversione luminosa è stata fatta depositando una goccia di PMMA1 sul *wafers* e lasciandola indurire in condizioni ambientali standard. Lo spettro acquisito, stavolta da un LED differente rispetto a quello considerato per lo *spin-coating*, mostra una quasi totale conversione verso il giallo.

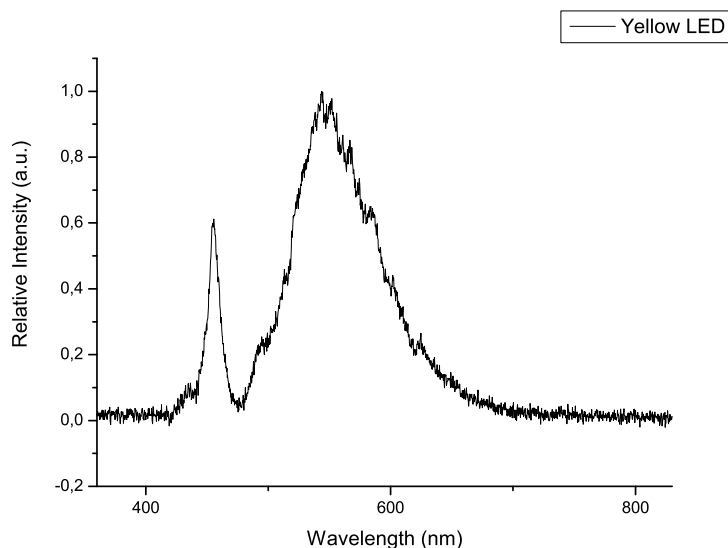


Figura 5.13: Spettro di emissione del LED giallo

L'attenuazione del picco intorno a 450 nm è incrementata vistosamente, tanto che la curva dovuta alla conversione luminosa ha assunto, proporzionalmente, un'intensità maggiore.

Si ricordi che il maggiore livello di assorbimento dovuto al Lumogen è associato ad una lunghezza d'onda di 475 nm quindi è prevedibile che il totale azzeramento della componente blu, in questa situazione, sia quasi impossibile da raggiungere.

Il segnale raccolto dallo spettrometro appare leggermente debole: questo è il motivo per il quale il rumore di fondo si sovrappone alle estremità del grafico. Tuttavia il segnale associato al LED originale mantiene una certa purezza spettrale, mentre la fluorescenza del colorante ha un contorno abbastanza frastagliato che, come si vedrà anche in seguito, con ottima probabilità dipende dallo spessore non uniforme della goccia depositata.

La potenza ottica della componente blu prima della deposizione è pari a $829 \mu\text{W}$: a seguito del processo si misura un valore di $37 \mu\text{W}$ che va messo in relazione con il precedente. Calcolando i valori dei flussi luminosi si ottiene:

- per il LED blu: 1,18 lm
- per il LED giallo: 7,87 lm

Quindi il flusso luminoso del LED blu costituisce solamente il 15% di quello del LED giallo; volendo definire un parametro di efficienza di *down-conversion* si può dire che, in questo caso, sia pari all'85%.

Si riporta il diagramma di cromaticità del LED ottenuto: le coordinate del punto sono (0,3626; 0,4840; 0,1534) e individuano un colore giallo, quasi tendente al verde chiaro.

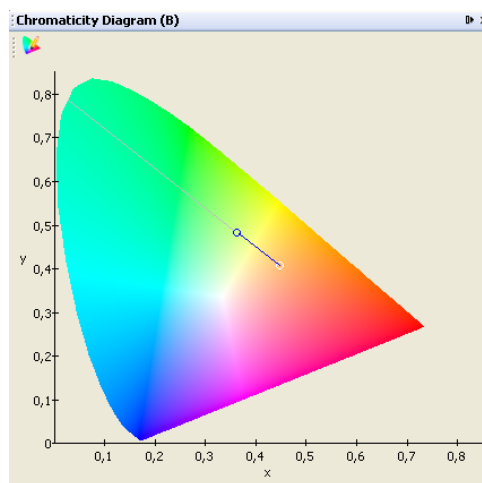


Figura 5.14: Diagramma di cromaticità del LED giallo

Questo esperimento garantisce la possibilità di potere ottenere una conversione del colore ma è necessario che lo spessore dello strato depositato sia abbastanza più grande di quello ottenuto per *spin-coating*.

Sono state prese in considerazione due possibilità:

1. Il *wafer* viene coperto per immersione nella soluzione colorante (tecnica del *dip-coating*)
2. Si prosegue con la tecnica dello *spin-coating* utilizzando un liquido molto più viscoso di quelli utilizzati finora, possibilmente ottenuto cercando di fare evaporare quanto più solvente possibile da quelli già preparati

La prima tecnica è la più immediata ma anche la meno ortodossa: di fatto non si può garantire una ripetibilità del metodo e lo strato depositato, per via della casualità del processo, soffre di una grossa disuniformità. La seconda possibilità garantisce una deposizione ripetibile, ma può nascere il rischio che l'evaporazione sia eccessiva e che il solvente residuo volatilizzi talmente in fretta che il prodotto finale non sia facilmente maneggiabile.

Per eseguire il *dip-coating*, un quantitativo maggiore di PMMA1 è stato preparato in un piccolo becher da 50 mL (v. Figura 5.15 a sinistra). Il *wafer* è stato immerso nella soluzione e successivamente lasciato ad asciugare fino al completo indurimento del *coating*; utilizzando un tampone imbevuto di acetone si è provveduto alla rimozione del PMMA1 sul lato delle metallizzazioni del campione (v. Figura 5.15 a destra).

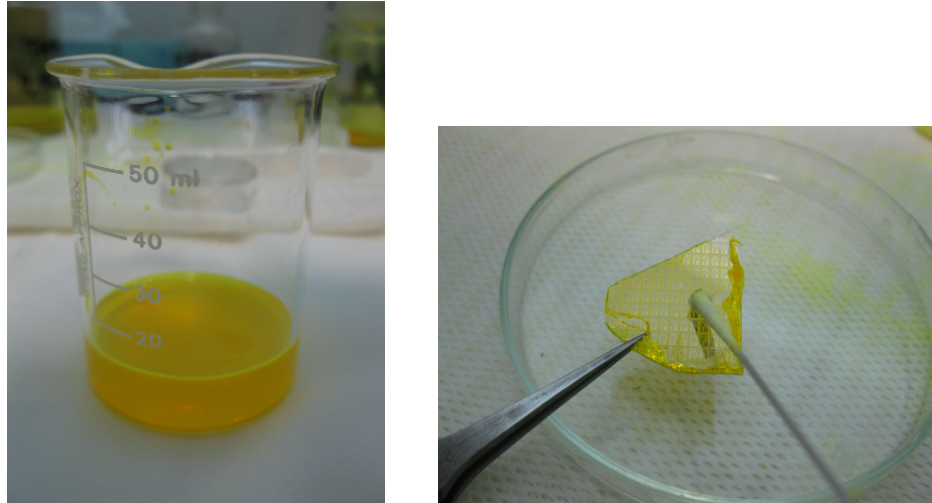


Figura 5.15: Particolari della preparazione del coating: PMMA1 (sinistra) e pulizia lato contatti del *wafer* (destra)

In seguito sono stati acquisiti lo spettro e i parametri di un LED così preparato.

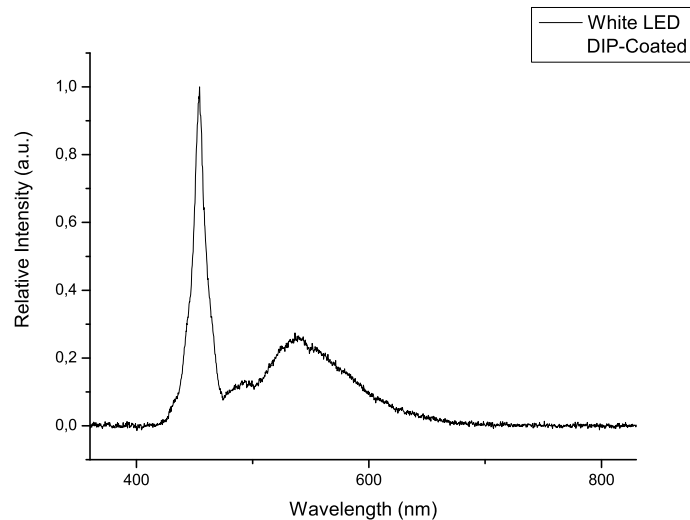
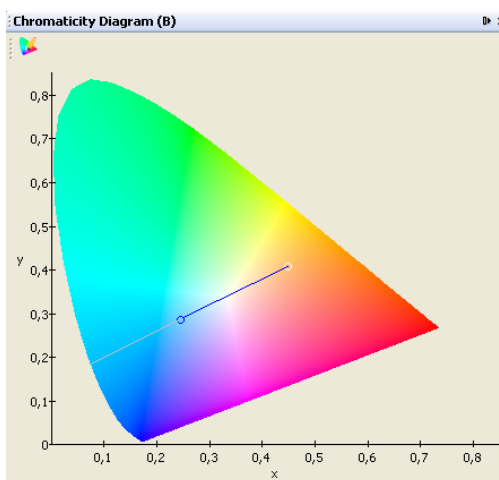


Figura 5.16: Spettro di emissione del LED bianco ottenuto per *dip-coating*

Corrente di Pilotaggio	5	10	20	[mA]
Potenza Ottica @447nm	61,8	118	220	[μ W]
Flusso Luminoso	1,95	3,70	6,54	[lm]
Efficienza Ottica	121,58	110,17	90,48	[lm/W]

Tabella 5.6: Parametri fotometrici del LED bianco ottenuto per *dip-coating*

I risultati ottenuti sono significativi: dalla Tabella 5.6 si nota come la componente blu si sia ridotta a quasi 1/3 di quella rivelata per il primo LED analizzato mentre l'efficienza ottica è aumentata quasi del 50%. Il colore ottenuto è molto più vicino al bianco di quanto ci si aspettasse e lo spettro acquisito (v. Figura 5.16) mostra come la porzione relativa al giallo sia cresciuta notevolmente. Nel diagramma di cromaticità di Figura 5.17, il punto relativo al colore percepito ha coordinate (0,2454; 0,2872; 0,4674).

Figura 5.17: Diagramma di cromaticità del LED bianco ottenuto per *dip-coating*

Il metodo, come già detto in precedenza, non garantisce l'uniformità dello strato depositato. Un bordo del wafer risulta molto più trasparente rispetto alla zona centrale. Nonostante ciò, due moduli vicini mostrano praticamente le stesse caratteristiche: è sufficiente considerare un modulo LED posto accanto a quello appena analizzato per valutare la congruenza dei parametri fotometrici.

Corrente di Pilotaggio	5	10	20	[mA]
Potenza Ottica @447nm	61	117	220	[μ W]
Flusso Luminoso	1,97	3,73	6,98	[lm]
Efficienza Ottica	121,9	109,98	95,89	[lm/W]

Tabella 5.7: Parametri fotometrici di un modulo LED adiacente al dispositivo precedente

Sfortunatamente il processo dipende da parecchi fattori, quali il tempo di immersione del *wafer* nella soluzione o la velocità di estrazione: ciò fa pensare che le misure ottenute non siano, dunque, ripetibili. Una prova di quanto ipotizzato, realizzata ripetendo il *dip-coating*, ha mostrato risultati differenti per lo stesso LED di Figura 5.16. Di seguito si riporta lo spettro di emissione e i dati caratteristici rivelati.

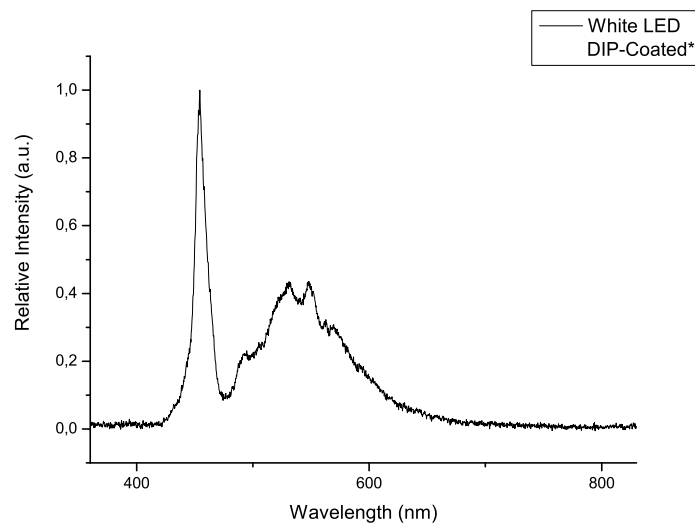


Figura 5.18: Spettro di emissione del LED bianco ottenuto a seguito di un secondo *dip-coating*

Il contorno frastagliato della zona spettrale corrispondente al giallo è probabilmente dovuto alla disuniformità del *layer* ottenuto; il picco di tale componente ha raggiunto un valore di intensità quasi pari alla metà del massimo della curva centrata nel blu.

Corrente di Pilotaggio	5	10	20	[mA]
Potenza Ottica @447nm	39	75	141	[μ W]
Flusso Luminoso	2,90	5,26	9,37	[lm]
Efficienza Ottica	174,86	147,73	118,23	[lm/W]

Tabella 5.8: Parametri fotometrici del LED bianco ottenuto a seguito di un secondo *dip-coating*

La Tabella 5.8 indica un'attenuazione sensibile della potenza ottica a 447 nm, fenomeno che gioca a favore dell'incremento sia del flusso luminoso che dell'efficienza ottica. Con 20 mA di corrente di pilotaggio sono stati ottenuti valori nettamente superiori a quelli riportati da alcuni dispositivi commerciali di bassa potenza.

È importante segnalare che questo risultato è il più significativo tra quelli prodotti da un punto di vista della percezione visiva. Il bianco risultante da tale esperimento è quello desiderato, brillante e senza sfumature blu apprezzabili ad occhio nudo. Dalle coordinate

cromatiche (0,2687; 0,3629; 0,3685) si capisce quanto il punto misurato sia molto vicino al centro del diagramma che, si ricordi, rappresenta il bianco puro ideale.

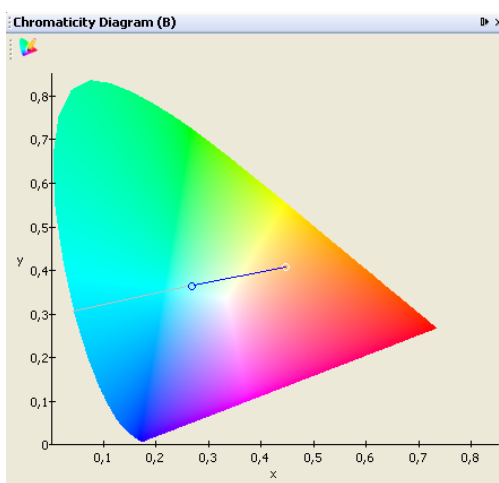


Figura 5.19: Diagramma di cromaticità del LED bianco ottenuto a seguito di un secondo *dip-coating*

Di seguito si analizza l'ultimo processo di deposizione proposto per *spin-coating*, realizzato utilizzando una soluzione più viscosa ottenuta per evaporazione di acetato di etile.

Per potere ottenere un liquido più denso, si è preparato del PMMA3 (M_W 350000, 11% in peso) aggiungendo una dose maggiore di colorante rispetto a quella considerata nell'esperimento del LED PMMA3.

Si è proceduto pesando, in una bottiglietta, 92,20 g di PMMA3 e lasciando il contenitore senza tappo a temperatura ambiente (circa 25°C). Dopo quasi 4 ore la massa del liquido è scesa a 90,98 g e la consistenza appariva considerevolmente meno fluida.

Se prelevata con una pipetta, la soluzione induriva troppo rapidamente pertanto il liquido è stato versato sul *wafer* direttamente dal contenitore. Lo *spin-coater* è stato regolato con una velocità di 1200 rpm per una durata di 30 secondi.

Al termine dello *spinning* le pareti della vaschetta porta-campione sono rimaste quasi pulite in quanto la maggior parte del liquido in eccesso si è solidificata rapidamente intorno al piatto formando dei "filamenti" di polimero.

Si riporta lo spettro di emissione acquisito per un LED a seguito della deposizione della soluzione PMMA3 evaporata.

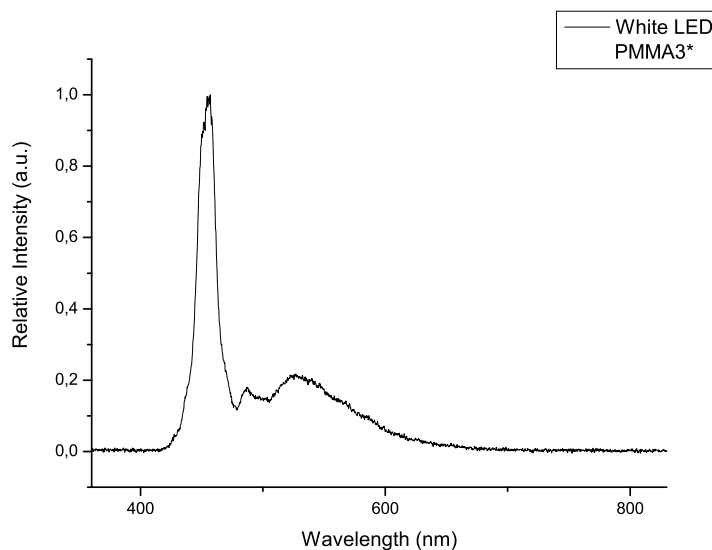


Figura 5.20: Spettro di emissione del LED bianco ottenuto con PMMA3 evaporato

Il grafico rappresenta senza dubbio la migliore prestazione offerta utilizzando il processo di *spin-coating*. Se paragonato al LED PMMA1, che ha dato i risultati più convincenti all'inizio della fase sperimentale, la Figura 5.20 mostra un innalzamento globale della porzione di spettro relativa alla componente gialla. Inoltre, i contorni della curva sono più definiti, segno che lo strato depositato è sicuramente più uniforme rispetto a quello ottenuto per immersione del campione.

Nella tabella seguente si riportano i parametri fotometrici: i valori calcolati dimostrano che il processo ha portato ad un risultato considerevole.

Corrente di Pilotaggio	5	10	20	[mA]
Potenza Ottica @447nm	86	164	305	[μ W]
Flusso Luminoso	1,54	3,26	6,10	[lm]
Efficienza Ottica	95,82	85,74	70,21	[lm/W]

Tabella 5.9: Parametri fotometrici del LED bianco ottenuto con PMMA3 evaporato

Il LED ha una resa cromatica che si allontana dal bianco realizzabile per *dip-coating* ma costituisce un'ottima alternativa ad un LED tradizionale. Il bianco prodotto ha una sfumatura azzurra appena percettibile che, nel complesso, è tollerabile.

Nel diagramma di cromaticità si riporta il punto relativo al LED ottenuto, individuato dalle coordinate (0,2460; 0,2481; 0,5059).

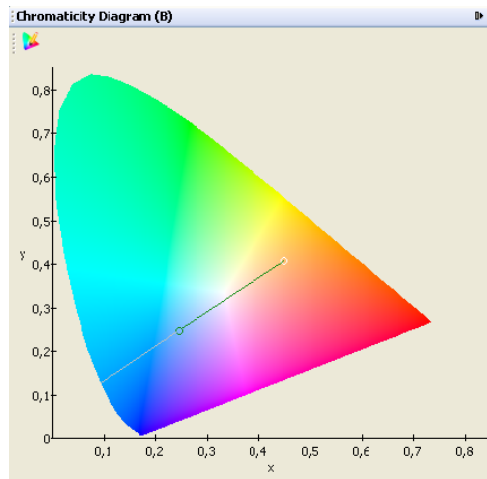


Figura 5.21: Diagramma di cromaticità del LED bianco ottenuto con PMMA3 evaporato

5.2 Stress test e degrado del coating organico

In questa sezione è stata condotta un'analisi delle prestazioni di un LED bianco adottando le seguenti indicazioni:

- Il campione è stato preparato effettuando un *dip-coating* per ottenere un punto di partenza che, cromaticamente, si differenziasse parecchio da un eventuale risultato prodotto dal degrado.
- Il source-meter è stato impostato per un pilotaggio in corrente continua a 20 mA per un totale di 4 ore.
- Lo spettro di emissione e il diagramma di cromaticità sono stati acquisiti ogni 10 minuti.
- L'ambiente in cui è montato il setup di misura è stato mantenuto al buio e ad una temperatura di circa 25°C per evitare che eventuali condizioni ambientali particolari falsassero il test.

Nonostante il tempo impostato, il source-meter ha generato correttamente la corrente di pilotaggio per poco più di 210 minuti. Nelle pagine successive si riportano le Figure 5.22 e 5.23 che mostrano l'andamento degli spettri acquisiti durante il test e la variazione sul diagramma di cromaticità.

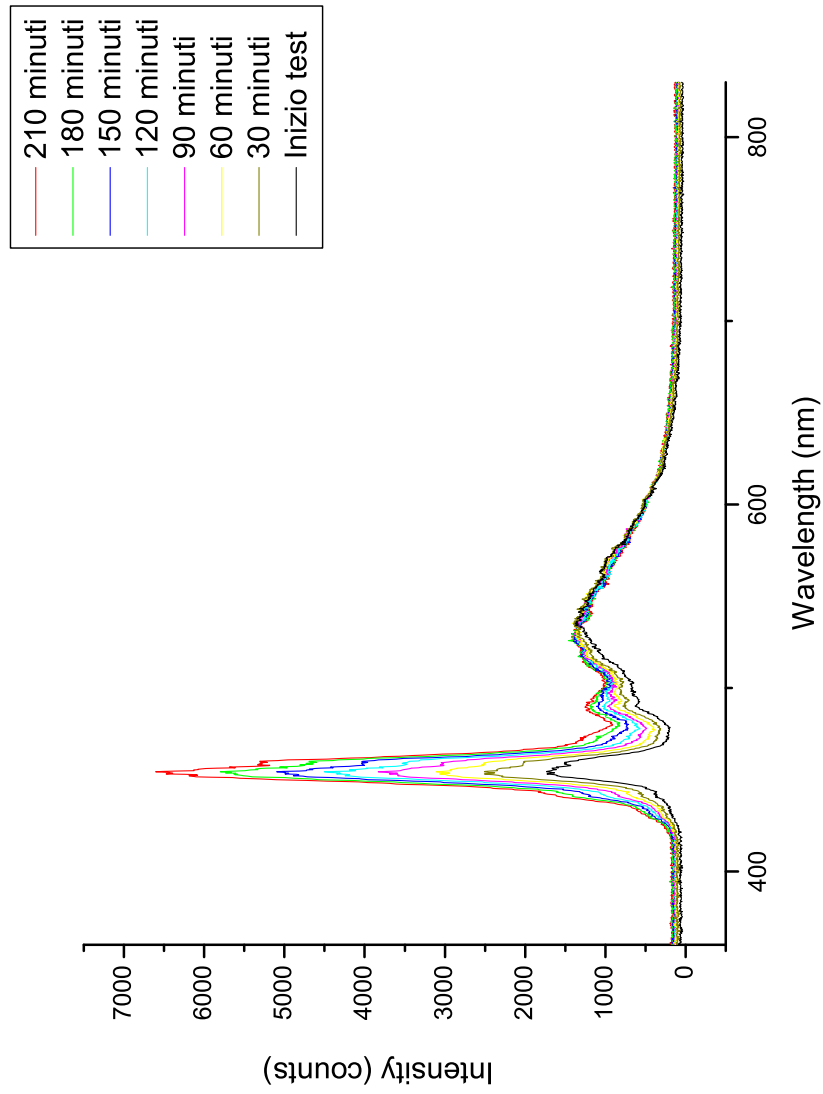


Figura 5.22: Andamento degli spettri acquisiti al variare del tempo

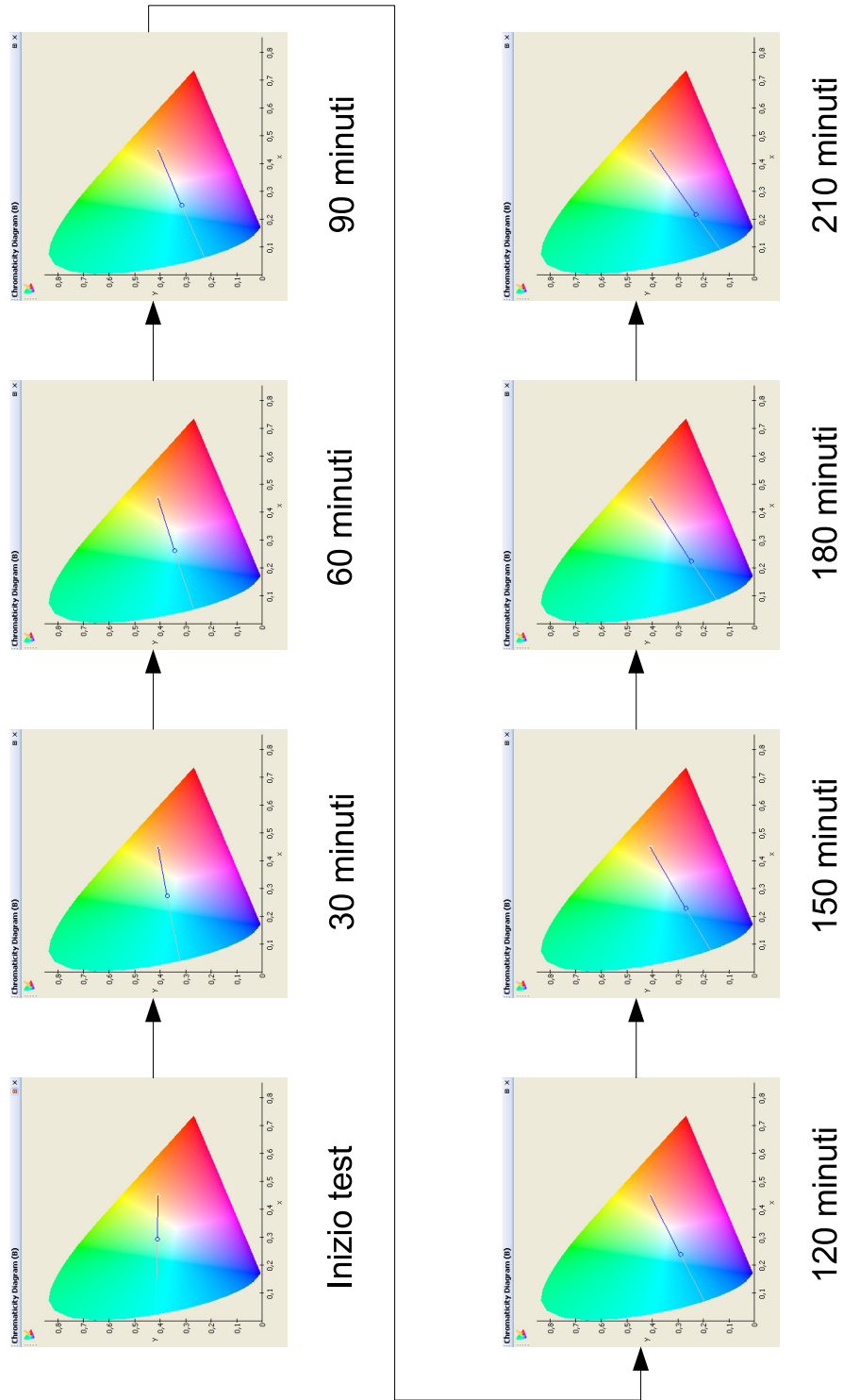


Figura 5.23: Andamento dei diagrammi di cromaticità al variare del tempo

La tabella sottostante riporta i valori delle coordinate cromatiche dei punti individuati nei diagrammi di Figura 5.23.

Coordinate di cromaticità			Tempo di acquisizione
x	y	z	[minuti]
0,2953	0,3913	0,3134	0
0,2732	0,3710	0,3558	30
0,2613	0,3425	0,3962	60
0,2504	0,3146	0,4350	90
0,2392	0,2890	0,4717	120
0,2313	0,2688	0,4999	150
0,2238	0,2482	0,5281	180
0,2173	0,2319	0,5508	210

Tabella 5.10: Variazione delle coordinate di cromaticità nello stress test

Ciò che salta immediatamente all'occhio è la forte attenuazione del fenomeno di conversione luminosa. All'inizio del test il LED è bianco, con una lieve tendenza al giallo, e con il passare del tempo si ha un progressivo ritorno verso quel blu caratteristico del modulo nativo. Per completezza si fa notare che, a seguito del test, i valori di cromaticità e gli spettri acquisiti sono rimasti praticamente invariati e il cambiamento globale è stato irreversibile.

I grafici in Figura 5.22 mostrano come la componente gialla sia rimasta praticamente inalterata mentre la porzione relativa al blu subisce una forte crescita.

Il diagramma di cromaticità indica come appare, dal punto di vista della percezione visiva, il risultato dello stress test: in Figura 5.23 si nota come il più forte cambiamento di colore sia avvenuto durante la prima ora e mezza del test e il LED si è assestato nell'intorno dell'azzurro tornando, di fatto, a condizioni simili analizzate per il LED PMMA3.

Dato che i tre valori della Tabella 5.10 sono legati alle funzioni di tristimolo associate ai colori rosso (x), verde (y) e blu (z) è comprensibile che x e y si abbassino progressivamente mentre quello di z salga. In proporzione, la componente cromatica rossa ha una variazione più piccola rispetto a quella verde mentre il più forte cambiamento si riscontra nel blu.

Poiché il modulo LED non ha subito modifiche nelle sue caratteristiche elettriche nè tanto meno in quelle ottiche, le cause del degrado delle prestazioni possono essere dovute a modifiche nel PMMA o nel Lumogen.

Dopo avere condotto un secondo stress test, questa volta operando un *dip-coating* nella soluzione PMMA3 senza aggiunta di colorante, sono state ripetute le misure effettuate e non si è registrato alcun cambiamento. In letteratura non è stata trovata alcuna informazione relativa al danneggiamento del poli-metil-metacrilato a causa della radiazione visibile; d'altra parte la soluzione di PMMA appare trasparente all'occhio umano.

Il cambiamento di colore è allora da attribuire al *dye*.

Si ipotizza che le cause di degrado del *coating* organico siano due:

- cambiamento per azione fotochimica
- cambiamento per azione termica

La prima ipotesi potrebbe essere legata al pompaggio del LED blu la cui radiazione ha provocato una variazione della caratteristica di assorbimento del perilene.

La seconda ipotesi è da attribuire al calore sviluppato nella giunzione del dispositivo elettroluminescente, la cui temperatura è salita progressivamente durante il pilotaggio in corrente continua; considerando che il substrato di zaffiro è termicamente conduttivo, si può pensare ad una trasmissione locale del calore fino al *coating*, le cui caratteristiche chimico-fisiche sono variate.

Allo scopo di comprendere la natura del problema è stato condotto un esperimento in cui si è fatto uso di un vetrino da microscopio di cui un lato è stato coperto per *dip-coating* dalla soluzione PMMA3 colorata: tale vetrino è stato posto sulla *probe station*, a contatto con il *wafer* non trattato.

Per via della scarsa conducibilità termica del vetro, lo strato di *coating*, depositato sul lato non a contatto con il *wafer*, può risentire della sola azione fotochimica. L'illustrazione nella Figura 5.24 aiuta a capire il setup preparato.

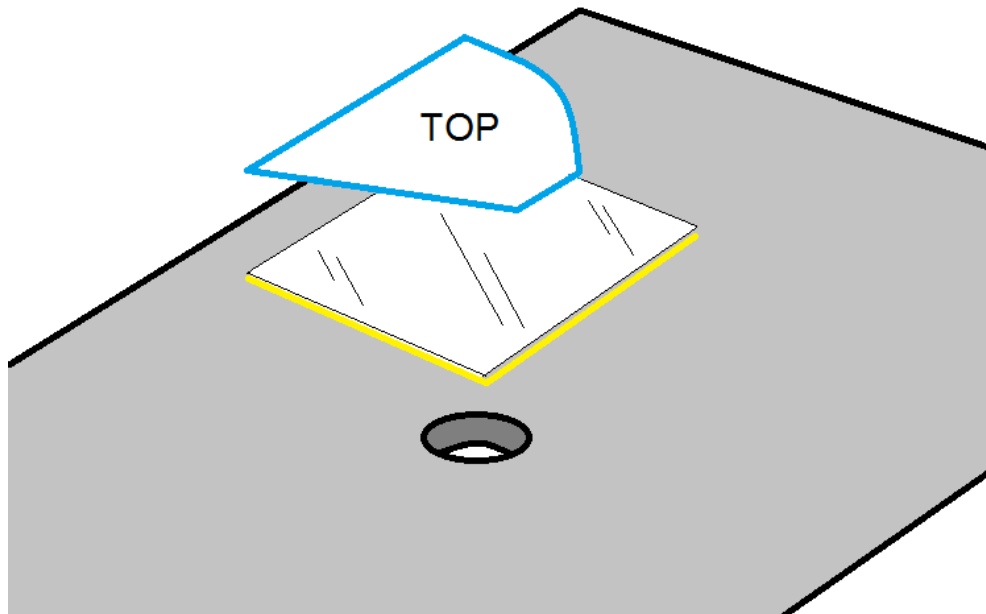


Figura 5.24: Schema del setup per il test di investigazione sul degrado del *coating*

In grigio si indica il piano della *probe station* con, al centro, il foro per raccogliere la luce emessa dal LED; la zona non colorata del vetrino è a contatto con il campione che, a sua volta, ha il *layer* delle metallizzazioni sul lato contrassegnato come “TOP”.

La Figura 5.25 riprende un momento del test in corso.

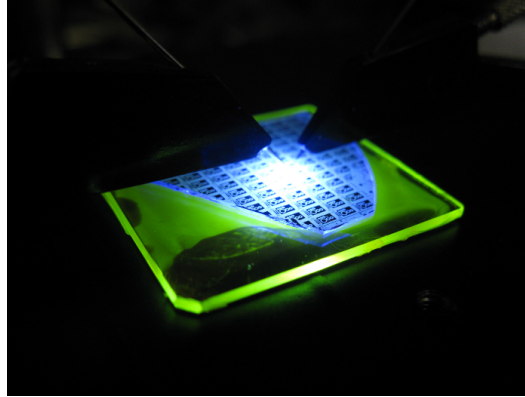


Figura 5.25: Esperimento su vetrino in corso

Nella foto si nota più chiaramente il *wafer* che emette luce blu e la fluorescenza del colorante sottostante. Una buona parte della radiazione si viene a perdere per via dello scattering sui bordi e per via dell'effetto specchio che mostra il vetro (in quanto possiede un indice di rifrazione diverso da quello dello zaffiro): sebbene il colore prodotto in questo esperimento non coincida esattamente con quello ottenuto all'inizio dello stress test, si è comunque in presenza di un ottimo bianco. Il test è stato condotto per 210 minuti con un pilotaggio in corrente continua a 20 mA.

Il risultato dell'esperimento non ha prodotto variazioni apprezzabili nè sugli spettri nè sul diagramma di cromaticità. Nella tabella sottostante si riportano le coordinate colorimetriche.

Coordinate di cromaticità			Tempo di acquisizione
x	y	z	[minuti]
0,2965	0,3250	0,3785	0
0,2970	0,3251	0,3780	30
0,2984	0,3259	0,3757	60
0,2991	0,3249	0,3760	90
0,3017	0,3259	0,3725	120
0,3001	0,3248	0,3751	150
0,3023	0,3239	0,3738	180
0,3025	0,3258	0,3717	210

Tabella 5.11: Coordinate di cromaticità rivelate durante l'esperimento su vetrino

Quanto accaduto esclude la possibilità che il degrado di tipo fotochimico possa essere la causa principale della perdita di efficienza nella conversione luminosa. Nelle pagine successive si riporta l'andamento degli spettri acquisiti e dei diagrammi di cromaticità al variare del tempo di acquisizione.

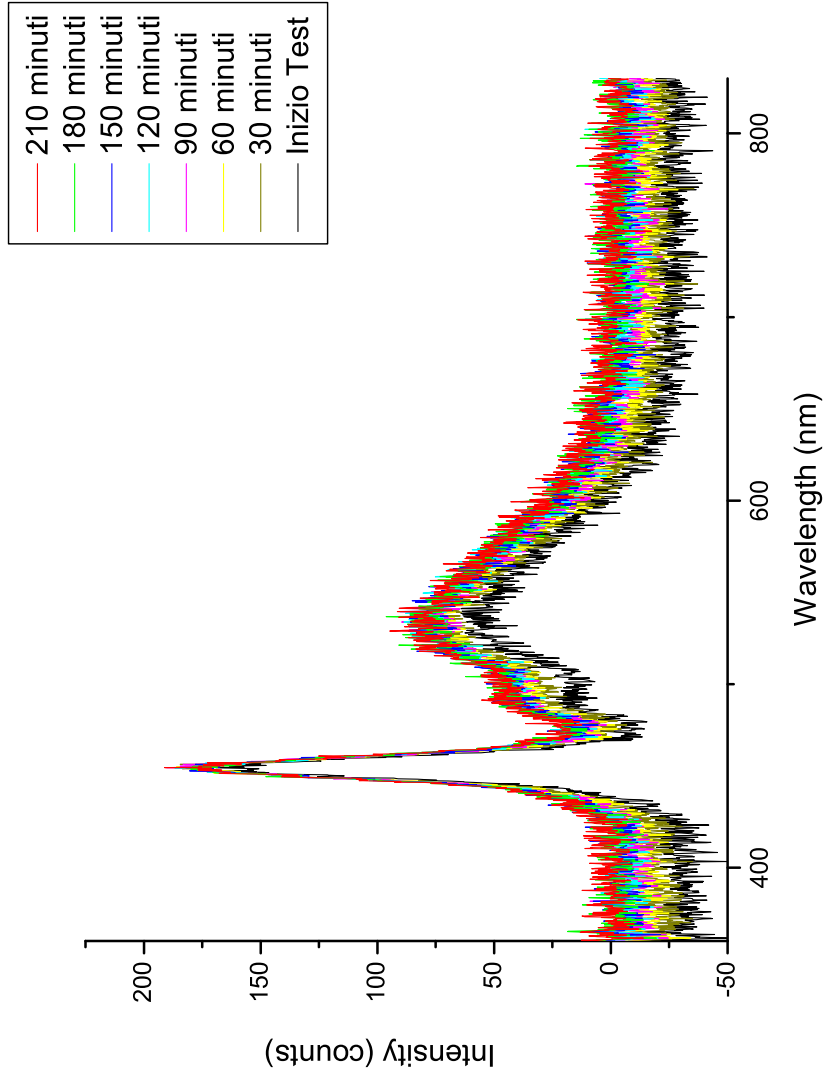


Figura 5.26: Andamento degli spettri acquisiti al variare del tempo durante l'esperimento su vetrino

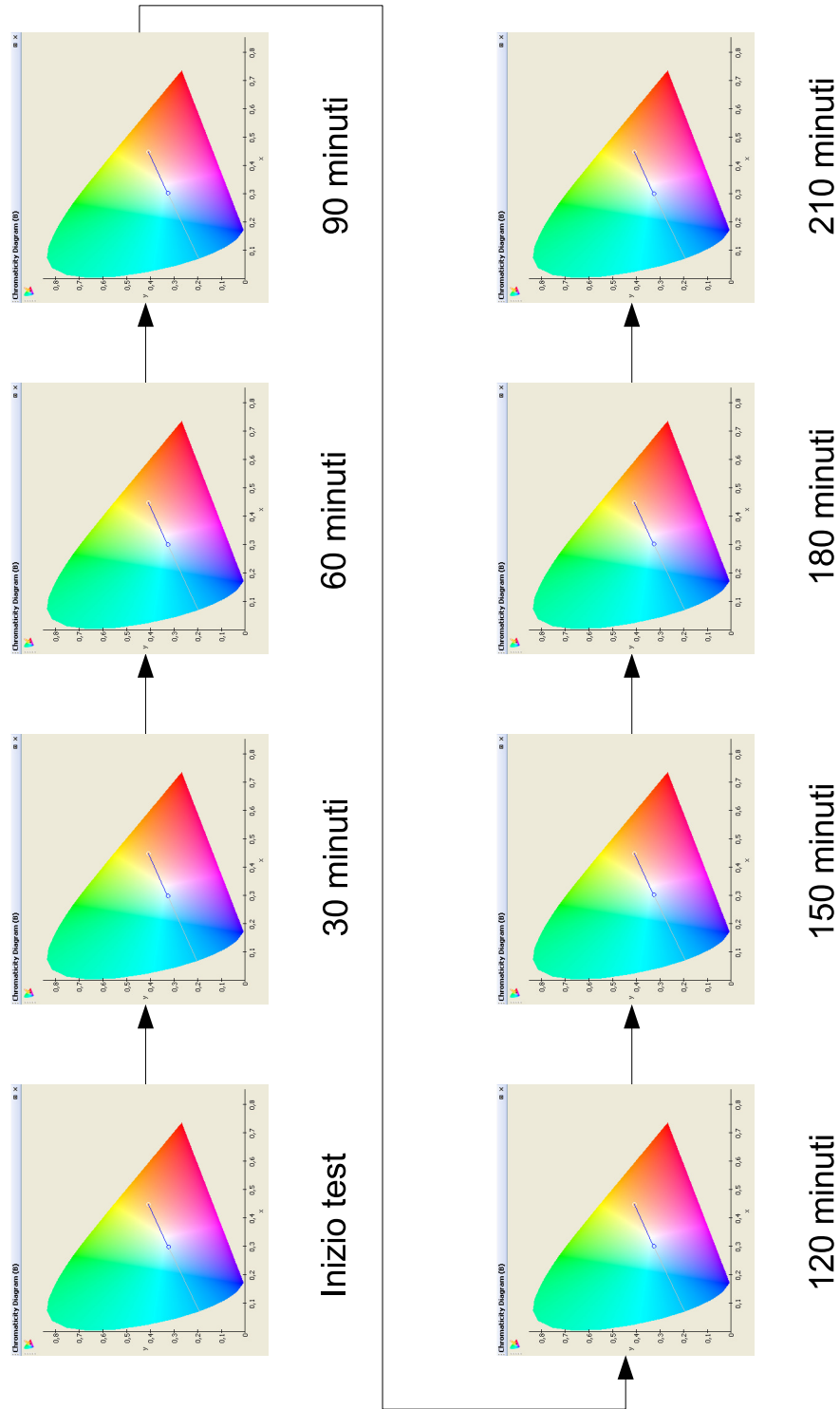


Figura 5.27: Andamento dei diagrammi di cromaticità al variare del tempo durante l'esperimento su vetroino

È necessario disporre di alcuni dati relativi alla temperatura misurata in corrispondenza dell'interfaccia substrato-*coating*: a tal proposito si è fatto uso di una termocoppia la cui estremità è stata posta in corrispondenza del dispositivo da analizzare, fissata con una goccia di PMMA3 e successivamente lasciata a solidificare per ottenere una certa resistenza meccanica (v. Figura 5.28).

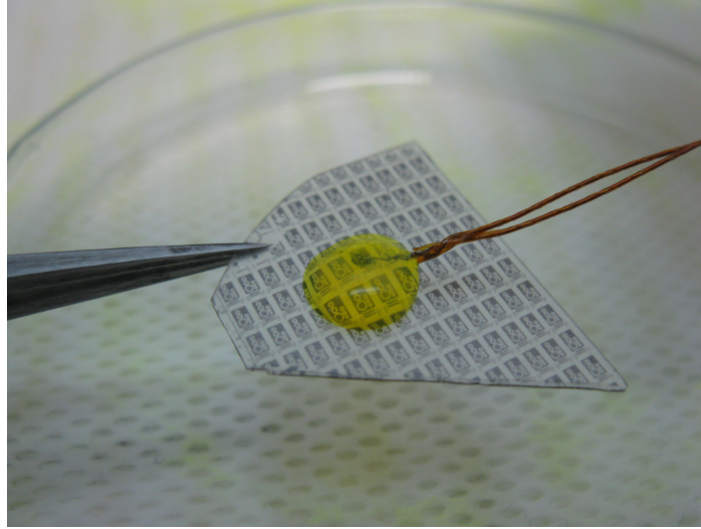


Figura 5.28: Particolare del fissaggio della termocoppia al campione

Una volta preparato il campione con la termocoppia ad esso assicurata, si è eseguito il monitoraggio della temperatura nelle stesse condizioni di pilotaggio adoperate durante lo stress test. Le misure sono riportate nella tabella sottostante.

Temperatura [°C]	Tempo di acquisizione [minuti]
19,1	0
23,5	10
25,4	20
27, 6	30
29,7	40
30,1	50
30,1	60

Tabella 5.12: Monitoraggio temperatura all'interfaccia substrato-*coating*

Già dopo i primi 40-45 minuti di pilotaggio la temperatura si è stabilizzata nell'intorno di 30°C; dopo 50 minuti il valore è rimasto costante a 30,1°C per tutto il resto del tempo dell'acquisizione. A causa del non perfetto posizionamento della termocoppia e della dissipazione del calore su tutta la superficie del *wafer* si presume che la temperatura reale raggiunta in prossimità del LED in operazione sia addirittura maggiore.

Una ulteriore verifica che la temperatura giochi un ruolo fondamentale nel danneggiamento della soluzione per il *coating* è stata ottenuta ponendo la bottiglietta di PMMA3 in un forno a muffola a 40°C per 10 minuti: non solo è evaporato un quantitativo maggiore di solvente ma il liquido appare decisamente più trasparente; si osserva inoltre che la perdita di colore aumenta se la bottiglietta è esposta a fonti di luce intense. Nasce il sospetto che la soluzione sia diventata, probabilmente, fotosensibile.

Si è deciso di ripetere l'esperienza su vetrino con il PMMA3 modificato per analizzarne il comportamento (v. Figura 5.29).

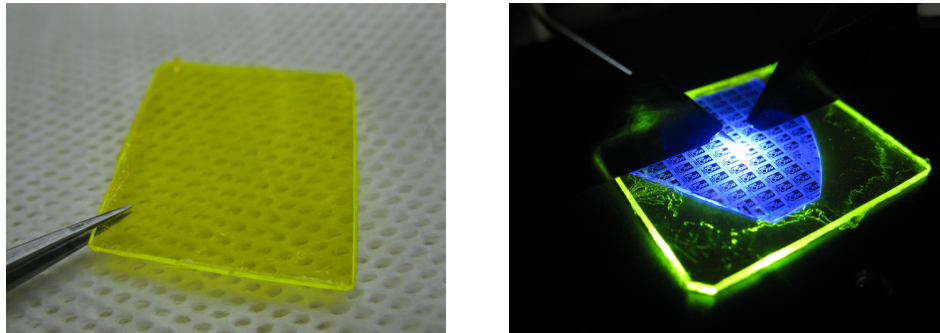


Figura 5.29: Nuovo esperimento su vetrino, condotto utilizzando PMMA3 modificato a causa dello stress termico

Anche in questo caso il source-meter è stato impostato per un pilotaggio in corrente continua a 20 mA. All'inizio dell'acquisizione si nota che il colore di partenza è vistosamente blu e un ulteriore degrado avviene già in modo piuttosto accentuato nei primi 10 minuti; dopo 20 minuti lo spettrometro vede una sorgente che è praticamente blu. La Tabella 5.13 è indicativa del risultato ottenuto.

Coordinate di cromaticità			Tempo di acquisizione
x	y	z	[minuti]
0,1971	0,1653	0,6375	0
0,1756	0,1124	0,7119	20

Tabella 5.13: Coordinate di cromaticità rivelate durante il nuovo esperimento su vetrino

La componente z subisce un aumento sostanziale indicando, con ciò, che la luce appare sempre più blu. Al termine dell'esperimento si è analizzato il vetrino per controllarne lo stato a seguito dell'esposizione diretta alla radiazione del dispositivo luminoso. La Figura 5.30 mostra una foto, opportunamente desaturata con il programma di photo editing GIMP, in cui l'area corrispondente alla posizione del LED è stata cerchiata ed indicata con una freccia.

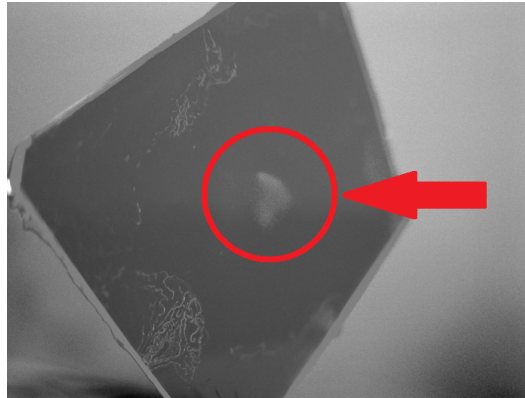


Figura 5.30: Analisi visiva del vetrino al termine dell'esperimento (la foto è stata desaturata a scopo esplicativo)

Nella foto si nota un secondo schiarimento localizzato: quanto osservato indica che, a seguito dello stress termico, il colorante risente maggiormente dell'esposizione a forti sorgenti luminose.

Al termine di queste analisi si conclude che lo stress test è stato probabilmente influenzato da entrambi i fattori ipotizzati. La prima causa di degrado delle prestazioni dipende dall'aumento locale della temperatura dovuto al calore sviluppato in prossimità della giunzione del diodo LED. In secondo luogo, un'ulteriore causa, ovvero la fotosensibilità, si manifesta quando la sollecitazione termica ha già modificato le caratteristiche del Lumogen.

Il problema riscontrato potrebbe trovare soluzione se si depositasse un *layer*, trasparente e a bassa conducibilità termica, tra il substrato di zaffiro e il *coating organico*.

5.3 Tabelle comparative

Si vuole adesso fare un paragone del LED bianco, ottenuto con le tecniche descritte, con alcuni dispositivi commerciali. Per disporre di due oggetti simili è necessario tenere conto di un paio di accorgimenti utili al confronto; in particolare, il diodo deve essere:

- caratterizzato da un colore *cool white*
- per applicazioni *low power*
- con un package di tipo SMT (*Surface Mount Technology*)
- senza alcuna ottica disposta su di esso (lenti o cupole in plastica)

Le specifiche dettate individuano una categoria di dispositivi indicati ad applicazioni portatili. Il mercato dei LED di bassa potenza e ad alta efficienza si rivolge a molti degli oggetti il cui uso è oggi diventato comune; applicazioni tipiche sono la retroilluminazione di display LCD per notebook, flash per fotocamere digitali, backlighting per smartphone.

Oltretutto, la spinta che l'elettronica ha ricevuto dalla filosofia dell'*energy saving* ha condotto alla realizzazione di LED che producono una buona luce con una bassissima dissipazione di potenza; i dispositivi di questo tipo ben si adattano ai sistemi alimentati a batteria.

Sono state prese in considerazione tre grandi case produttrici specializzate in applicazioni *lighting* portatili: OSRAM Opto Semiconductors, CREE e Nichia. Tutte le specifiche sono fornite a parità di corrente diretta di pilotaggio, ovvero 20 mA.

Di seguito si riporta una tabella che riassume le caratteristiche del miglior risultato ottenuto nella fase sperimentale.

Tensione diretta (tip.)	3,4	[V]
Corrente di Pilotaggio	20	[mA]
Flusso Luminoso	9,37	[lm]
Efficienza Ottica	118,23	[lm/W]
Coordinate di cromaticità (x)	0,27	-
Coordinate di cromaticità (y)	0,36	-

Tabella 5.14: Caratteristiche elettriche ed ottiche del LED sviluppato in laboratorio

Il valore della tensione diretta oscilla tra 3,1 V e 3,8 V: nella tabella è stato indicato il valore tipico misurato durante il pilotaggio con il Source-Meter programmabile.

Si indicano i soli valori x e y delle coordinate colorimetriche in quanto il terzo valore (z) è ricavabile, attraverso una semplice relazione matematica, dai precedenti: inoltre è facile constatare che due dati sono sufficienti ad individuare un colore sul diagramma di cromaticità.

Nelle pagine seguenti sono riportati degli estratti dai *datasheet* di tre LED. Non tutti i produttori indicano il valore dell'efficienza ottica nei documenti tecnici dei propri dispositivi, pertanto si faccia riferimento al flusso luminoso e alle coordinate di cromaticità. Di seguito, nell'ordine, il nome commerciale dei diodi analizzati [16], [17] e [18]:

- OSRAM Opto Semiconductors TOPLED long life LUW T6SG
- Nichia NHSW157AT
- CREE LM1-EWN1-01-N2

I valori riportati nella Tabella 5.13 sono congruenti con quelli dei dispositivi a confronto.

OSRAM**Kennwerte****Characteristics** $(T_A = 25\text{ }^\circ\text{C})$

Bezeichnung Parameter	Symbol Symbol	Wert Value	Einheit Unit
Farbkoordinate x nach CIE 1931 ⁵⁾ Seite 17 (typ.) Chromaticity coordinate x acc. to CIE 1931 ⁵⁾ page 17 $I_F = 20\text{ mA}$	x	0.31*	–
Farbkoordinate y nach CIE 1931 ⁵⁾ Seite 17 (typ.) Chromaticity coordinate y acc. to CIE 1931 ⁵⁾ page 17 $I_F = 20\text{ mA}$	y	0.32*	–
Abstrahlwinkel bei 50 % I_V (Vollwinkel) (typ.) Viewing angle at 50 % I_V	2 ϕ	120	Grad deg.
Durchlassspannung ⁶⁾ Seite 17 (min.) Forward voltage ⁶⁾ page 17 (typ.) $I_F = 20\text{ mA}$ (max.)	V_F V_F V_F	2.9 3.2 3.7	V V V
Sperrstrom (typ.) Reverse current (max.) $V_R = 5\text{ V}$	I_R I_R	not designed for reverse operation	μA μA
Temperaturkoeffizient von x (typ.) Temperature coefficient of x $I_F = 20\text{ mA}; -10^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$	TC_x	-0.2	$10^{-3}/\text{K}$
Temperaturkoeffizient von y (typ.) Temperature coefficient of y $I_F = 20\text{ mA}; -10^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$	TC_y	-0.2	$10^{-3}/\text{K}$
Temperaturkoeffizient von V_F (typ.) Temperature coefficient of V_F $I_F = 20\text{ mA}; -10^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$	TC_V	- 4.0	mV/K
Optischer Wirkungsgrad (typ.) Optical efficiency $I_F = 20\text{ mA}$	η_{opt}	50	lm/W

Typ	Emissions- farbe	Lichtstärke ¹⁾ Seite 17 Luminous Intensity ¹⁾ page 17 $I_F = 20\text{ mA}$ I_V (mcd)	Lichtstrom ²⁾ Seite 17 Luminous Flux ²⁾ page 17 $I_F = 20\text{ mA}$ Φ_V (lm)	Bestellnummer Ordering Code
LUW T6SG-AABA-4N7Q	ultra white	1120 ...2240	5040 (typ.)	Q65110A7881
LUW T6SG-ABBB-4N7Q		1400 ...2800	6300 (typ.)	Q65110A8477

Figura 5.31: Estratto dal *datasheet* di un LED bianco OSRAM



(2) Initial Electrical/Optical Characteristics

Item	Symbol	Condition	Typ	Max	Unit
Forward Voltage	V_F	$I_F=20\text{mA}$	3.1	-	V
Luminous Flux	Φ_v	$I_F=20\text{mA}$	7.5	-	lm
Luminous Intensity	I_v	$I_F=20\text{mA}$	2.6	-	cd
Chromaticity Coordinate	x	$I_F=20\text{mA}$	0.344	-	-
	y	$I_F=20\text{mA}$	0.355	-	-
Thermal Resistance	$R_{\theta js}$	-	58	78	$^{\circ}\text{C}/\text{W}$

* Characteristics at $T_A=25^{\circ}\text{C}$.

* Luminous Flux value is traceable to the CIE 127:2007-compliant national standards.

* The Chromaticity Coordinates are derived from the CIE 1931 Chromaticity Diagram.

* $R_{\theta js}$ is Thermal Resistance from junction to T_s measuring point.

Figura 5.32: Estratto dal *datasheet* di un LED bianco Nichia



Typical Electrical & Optical Characteristics (T_A = 25°C)

Characteristics	Symbol	Condition	Unit	Minimum	Typical	Maximum
Forward Voltage	V _f	I _f = 20 mA	V		3.4	4.0
Reverse Current	I _r	V _r = 5 V	μA			10
Luminous Flux	θ _v	I _f = 20 mA	lm		2700	
Luminous Intensity	I _v	I _f = 20 mA	mcd	710	1000	
Chromaticity Coordinates	x	I _f = 20 mA			0.31	
	y	I _f = 20 mA			0.32	
50% Power Angle	2θ _{1/2}	I _f = 20 mA	deg		120	

Figura 5.33: Estratto dal *datasheet* di un LED bianco CREE

Capitolo 6

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato dimostrato che è possibile realizzare un diodo ad emissione luminosa bianco utilizzando una struttura ibrida inorganica/organica facente uso di un colorante a base di perilene disperso in una matrice di poli-metil-metacrilato. Sono state analizzate la composizione e le condizioni ottimali per la preparazione di una soluzione adatta alla deposizione su un LED blu realizzato in tecnologia GaN/InGaN cresciuto su un substrato di zaffiro.

Dai rilievi sperimentali si è desunto che il processo di conversione luminosa è influenzato negativamente sia da alte concentrazioni che da un elevato peso molecolare del PMMA. Nondimeno, preparando una soluzione a bassa concentrazione (e utilizzando un polimero più leggero) si ottiene un liquido caratterizzato da una viscosità troppo bassa che rende difficoltoso il processo di deposizione per grandi spessori di *coating*.

Bilanciando opportunamente i parametri descritti si è ottenuto un buon compromesso per i LED risultanti, di cui sono state ampiamente discusse le caratteristiche fotometriche.

A completamento della fase sperimentale è stato condotto uno *stress test* che ha evidenziato un degrado delle prestazioni su cui si è investigato: il problema risulta probabilmente dovuto alla forte dipendenza dalla temperatura di lavoro ed, in parte, alla sensibilità fotochimica della soluzione preparata.

Confrontando i valori risultanti dagli esperimenti con quelli indicati dalla documentazione tecnica di alcuni dispositivi commerciali si nota che le caratteristiche sono pienamente in linea con le prestazioni attuali se non, in qualche caso, superiori. Si conclude che la tecnica sviluppata può costituire un'alternativa a quella tradizionale che fa uso di fosfori per i LED a conversione luminosa: la facilità di preparazione delle soluzioni, l'uso di reagenti a bassa tossicità, la semplicità della fase di deposizione e il costo irrisorio dei materiali utilizzati rappresentano punti a favore di un processo che è facilmente inseribile in un contesto industriale di produzione di massa.

Bibliografia

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh. Candela-class high brightness InGaN/AlGaIn double heterostructure blue light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 64:1687–1689, 1994.
- [2] S. Nakamura and G. Fasol. *The Blue Laser Diode (The Complete Story)*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1997.
- [3] P. Auger. Sur les rayons β secondaires produits dans un gaz par des rayons X. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 177:169–171, 1923.
- [4] H. Kroemer. A Proposed Class of Heterojunction Injection Lasers. *Proceedings of the IEEE*, 51:1782–1783, 1963.
- [5] CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). Technical Report 127: Measurements of LEDs, 2007.
- [6] CIE. *Commission Internationale de l'Eclairage Proceedings*. Cambridge University Press, Cambridge, 1931.
- [7] B. Damilano, A. Dussaigne, J. Brault, T. Huault, F. Natali, P. Demolon, P. De Mierry, S. Chenot, and J. Massies. Monolithic white light emitting diodes using a (Ga,In)N/GaN multiple quantum well light converter. *Applied Physics Letters*, 93:101117–101117–3, 2008.
- [8] M. Yamada, Y. Narukawa, and T. Mukai. Phosphor Free High-Luminous-Efficiency White Light-Emitting-Diodes Composed of InGaIn Multi-Quantum Well. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41:L246–L248, 2002.
- [9] F. Hide, P. Kozody, S. P. DenBaars, and A. J. Heeger. White light from InGaIn/conjugated polymer hybrid light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 70:2664–2666, 1997.
- [10] O. N. Ermakov, M. G. Kaplunov, O. N. Efimov, I. K. Yakushchenko, M. Yu. Belov, and M. F. Budyka. Hybrid organic-inorganic light-emitting diodes. *Microelectronic Engineering*, 68:208–212, 2003.

- [11] I. Yu. Evchuk, R. I. Musii, R. G. Makitra, and R. E. Pristankii. Solubility of Polymethyl Methacrylate in Organic Solvents. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78:1576–1580, 2005.
- [12] BASF. Lumogen F Yellow 083 Technical Datasheet.
- [13] Ocean Optics. HR4000 and HR4000CG-UV-NIR Series High-Resolution Fiber Optic Spectrometers. Installation and Operation Manual. Halma Group Company.
- [14] Newport. Model 1815-C Optical Power Meter Operator Manual.
- [15] Tesi di Laurea di Gianni Loforti. *Realizzazione di un sistema per la caratterizzazione elettrica di dispositivi elettroluminescenti*. Università degli Studi di Palermo - Facoltà di Ingegneria, Corso di Laurea in Ingegneria Elettronica, a.a. 2010/2011.
- [16] OSRAM Opto Semiconductors. TOPLED long life LUW T6SG Datasheet, 2010.
- [17] Nichia Corporation. Specifications for white LED NHSW157AT, 2005.
- [18] CREE LED Light. SMD LED Model LM1-EWN1-01-N2 Datasheet, 2007.

Ringraziamenti

Prima di ogni cosa voglio dedicare questa tesi alla mia famiglia (mia madre Angela, mio padre Antonino e mio fratello Ciccio) che mi ha fatto dono del grande insegnamento della perseveranza, incoraggiandomi a credere nei miei obiettivi universitari.

Desidero ringraziare immensamente la mia fidanzata Valentina che mi ha supportato ed ha condiviso le forti emozioni della mia vita da studente, giorno dopo giorno, fino al conseguimento di questa laurea specialistica.

Un grosso ringraziamento va a tutti i colleghi a me più vicini che hanno reso indimenticabile il percorso accademico: in particolare, ringrazio Giovanni Calivà, mio grandissimo amico, con il quale ho vissuto le più grandi soddisfazioni (e, talvolta, i sacrifici) che gli studi ingegneristici possano regalare.

Ai ragazzi del laboratorio LASER (Gianni, Valerio ed Emanuele), con cui ho trascorso i mesi più intensi dello sviluppo di questa tesi, va un sincero “grazie”.

Un profondo ringraziamento va al mio relatore, l’Ing. Mauro Mosca, che ha creduto nel mio operato e mi ha seguito con costanza, dandomi importanti indicazioni utili al raggiungimento dei validi risultati ottenuti. Infine desidero ringraziare il Prof. Claudio Calì, per i consigli e per il prezioso aiuto fornitomi con la strumentazione del laboratorio, e l’Ing. Roberto Macaluso che ha contribuito alla supervisione del lavoro.