



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
Corso di Laurea in Ingegneria Elettronica

Fabbricazione di LED ibridi a luce bianca calda
per *dip-coating* e relativa caratterizzazione

TESI DI LAUREA DI
LEANDRO ZAMBITO

RELATORE
Dott. Ing. MAURO MOSCA

CORRELATORE
Dott. Ing. FULVIO CARUSO

ANNO ACCADEMICO 2011 - 2012



Sommario

Nel corso di questo lavoro, è stata presentata una struttura ibrida costituita da un LED inorganico blu (GaN/InGaN) cresciuto su un substrato di zaffiro, su cui è stato depositato un *coating* totalmente organico, costituito da una matrice di poli-metil-metacrilato, dissolto in acetato di etile, in cui è stato disperso un *mix* di coloranti organici fotoluminescenti gialli e rossi a base perilene che ha consentito di convertire parte della radiazione luminosa blu emessa dalla sorgente, generando così luce bianca calda.

Agendo sulle concentrazioni relative dei coloranti e sullo spessore del *coating* organico è stata dimostrata la possibilità di generare luce bianca calda di qualità, con elevati valori di efficienza ottica e di *Color Rendering Index (CRI)*. Sono stati presentati sia sistemi di *coating multilayer* che a singolo strato operando anche una caratterizzazione elettro-ottica a corrente di pilotaggio variabile che ha evidenziato la dipendenza dei parametri del dispositivo dal valore della corrente adottata ed ha fatto emergere effetti di saturazione nella capacità di conversione dei coloranti al crescere del valore della corrente.

Al fine di garantire il controllo dello spessore del *film* depositato, è stato inoltre realizzato un *dip-coater*, poi fatto operare a diverse velocità di estrazione; ciò ha consentito di evidenziare la dipendenza dei parametri fotometrici e colorimetrici dei dispositivi realizzati dallo spessore del *film* depositato, consentendo anche di operare una taratura dello strumento stesso.

Indice

Introduzione	3
Capitolo 1 – Sorgenti LED bianche a conversione luminosa	5
1.1 Il fenomeno della conversione luminosa	5
1.2 Efficienza dei materiali di conversione	7
1.3 Vantaggi legati alla tecnologia	8
1.4 Materiali utilizzati per la conversione luminosa	9
1.5 Spettro di emissione ed angolo di visuale	12
Capitolo 2 – Grandezze fisiche	14
2.1 Grandezze radiometriche e fotometriche	14
2.1.1 Flusso radiante	15
2.1.2 Flusso luminoso	15
2.1.3 Efficienza ottica	16
2.1.4 <i>Wall-Plug Efficiency</i>	17
2.1.5 <i>Down Conversion Efficiency</i>	17
2.2 Colorimetria: diagramma di cromaticità e coordinate cromatiche	18
2.3 Temperatura di colore e temperatura di colore correlata	21
2.4 Resa cromatica	22
Capitolo 3 – Strumentazione	24
3.1 Strumentazione impiegata e <i>setup</i> di misura	24
3.1.1 <i>Source Meter</i> Programabile	24
3.1.2 Spettrometro Ocean Optics HR4000CG - UV - NIR	26
3.1.3 <i>Optical Power Meter</i> Newport 1815-C	27

Capitolo 4 – Realizzazione e caratterizzazione ottica dei LED a luce bianca calda	29
4.1 Materiali impiegati	29
4.2 Risultati sperimentali	31
Capitolo 5 – Realizzazione del <i>dip-coater</i>	51
5.1 Il controllo dello spessore	51
5.2 Tecniche di deposizione	51
5.2.1 Lo <i>spin-coating</i>	52
5.2.2 Lo <i>spray-coating</i>	54
5.2.3 Il <i>dip-coating</i>	54
5.3 La realizzazione del <i>dip-coater</i>	57
5.3.1 L' <i>hardware</i>	57
5.3.2 Il <i>firmware</i>	64
Capitolo 6 – Impiego del <i>dip-coater</i> e taratura dello strumento	69
6.1 Problematiche iniziali	69
6.2 Caratterizzazioni conclusive e taratura dello strumento.	71
Conclusioni	76
Bibliografia	77

Introduzione

La generazione di luce bianca ottenuta facendo uso di composti organici è oggetto di crescente interesse per via dei potenziali risvolti applicativi sia nel campo del *solid state lighting* che in quello delle applicazioni per la retroilluminazione. L'utilizzo di materiali luminescenti organici per ottenere l'emissione di luce bianca, si riscontra in quelli che vengono definiti LUCO LED (*LUminescence COnversion LED*), cioè LED a *conversione luminosa*: in essi viene utilizzato un LED come sorgente di luce primaria (*pompa*) e dei materiali capaci di assorbire parte della radiazione emessa dalla sorgente e di riemetterla a lunghezze d'onda superiori (verde, giallo, arancione, rosso). La luce emessa dalla sorgente e quella emessa dai materiali di conversione si combinano, generando luce bianca.

Generalmente, i materiali di conversione inorganici presentano elevata stabilità nel tempo e buone efficienze di conversione; tuttavia essi presentano dei problemi legati al loro costo elevato e alle difficoltà riscontrate nell'operare il cosiddetto *color-tuning* e nel disperderli in maniera uniforme nella matrice otticamente trasparente che andrà a comporre lo strato di conversione. Viceversa, l'impiego di materiali organici risulta vantaggioso per via dei costi minimi che essi presentano, per la semplicità del processo tecnologico di deposizione e per la possibilità che offrono di ottenere in maniera semplice varie tonalità della luce bianca generata. Di contro essi presentano il principale svantaggio della ridotta stabilità nel tempo, legata a fenomeni di degrado dovuti a processi foto-ossidativi, che comporta una progressiva riduzione della loro efficienza di conversione luminosa.

Il primo capitolo di questo lavoro è dedicato alla trattazione delle attuali tecniche di realizzazione delle sorgenti LED bianche a conversione luminosa. Viene dapprima introdotto il concetto di conversione luminosa che viene anche messo in relazione alle modalità secondo le quali colori distinti emessi dalla stessa sorgente vengono percepiti dall'occhio umano (*metamerismo* e lunghezze d'onda *complementari*). Si evidenzia inoltre l'importanza di un indice, il *CRI (Color Rendering Index)*, poi definito nel secondo capitolo, nella valutazione della capacità di resa cromatica di una sorgente e quindi della qualità della luce bianca generata. Vengono trattati i vantaggi che rendono tale tecnica di fabbricazione preferibile a quella che prevede l'impiego di più sorgenti luminose (LED bianchi a *combinazione di colore*) e successivamente vengono presi in esame i materiali attualmente utilizzati per la conversione luminosa.

Nel secondo capitolo vengono definite, distinguendole in *radiometriche* e *fotometriche*, tutte le grandezze fisiche che poi verranno valutate nel corso della successiva fase sperimentale, mostrandone le relazioni che le caratterizzano. A seguire vengono trattati concetti di colorimetria, definendo le *funzioni di imitazione del colore* ed i *valori di tristimolo* indispensabili per valutare il valore delle *coordinate cromatiche* di una sorgente ed individuarne pertanto la sua posizione sul *diagramma di cromaticità*. Il capitolo si chiude definendo i concetti di *temperatura di colore* e *temperatura di colore correlata* cui comunemente ci si riferisce quando si utilizzano le diciture “bianco freddo” e “bianco caldo”.

I capitoli successivi sono interamente dedicati alla parte sperimentale di questo lavoro. Il terzo capitolo descrive la strumentazione adottata in fase di caratterizzazione elettro-ottica con particolare attenzione alle modalità pratiche di utilizzo.

Il quarto capitolo si apre con la descrizione dei materiali utilizzati per la realizzazione dei LED a luce bianca calda; viene, dunque, riportata la trattazione dei risultati conseguiti che passa attraverso la valutazione dei parametri radiometrici, fotometrici e colorimetrici nonché delle caratteristiche spettrali dei dispositivi realizzati.

Nel quinto capitolo, dopo una parte introduttiva dedicata alla trattazione delle possibili tecniche di deposizione di *film* sottili di natura polimerica, viene descritta la fabbricazione di un *dip-coater*, strumento indispensabile per garantire il controllo del processo di deposizione e pertanto l'entità dello spessore del *film* depositato.

Il lavoro svolto in questa tesi si chiude con la trattazione delle problematiche inizialmente riscontrate nell'utilizzo dello strumento realizzato e con la caratterizzazione elettro-ottica dei dispositivi realizzati tramite l'ausilio del *dip-coater*, operazione che ha consentito di operare una calibrazione dello strumento stesso.

Capitolo 1

Sorgenti LED bianche a conversione luminosa

1.1 Il fenomeno della conversione luminosa

Tra le tecnologie attualmente impiegate per la fabbricazione di sorgenti LED bianche, quella sulla quale ci si soffermerà nel corso di questo primo capitolo, sarà quella basata sul fenomeno fisico della conversione luminosa, la stessa poi adottata nella successiva fase sperimentale di realizzazione dei LED a luce bianca calda.

La generazione di luce bianca per conversione luminosa, può essere ottenuta combinando una sorgente luminosa primaria UV o che emette nello spettro del visibile - prevalentemente LED a semiconduttori blu - ed uno o più materiali foto-luminescenti, definiti fosfori, in grado di assorbire parte della radiazione luminosa emessa dalla sorgente e di riemetterla su lunghezze d'onda maggiori (vedi Figura 1.1); la frazione non assorbita della radiazione luminosa e quella riemessa dai materiali impiegati, costituiscono la luce complessivamente emessa dal dispositivo: utilizzando l'appropriata quantità di materiale foto-luminescente, è possibile ottenere il giusto bilanciamento tra i colori che consente, per via di un fenomeno fisico legato alla visione dei colori da parte dell'occhio umano, definito *metamerismo*, di ottenere la luce bianca voluta. Il materiale scelto, viene disperso in una matrice otticamente trasparente che viene applicata direttamente sulla sorgente o va a comporre una parte della struttura di incapsulamento del dispositivo.

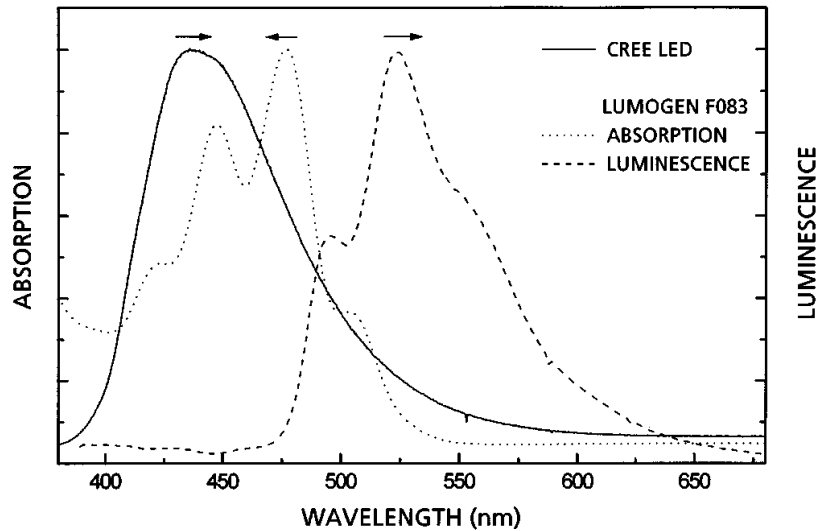


Figura 1.1: Spettri di assorbimento e di fotoluminescenza del Lumogen F 083 - un colorante organico a base perilene prodotto dalla BASF, che verrà impiegato in fase sperimentale - e spettro di emissione di un LED blu CREE: come si può notare esiste una forte sovrapposizione spettrale tra lo spettro di emissione del LED blu e quello di assorbimento del colorante.

Come mostrato in Figura 1.2, sfruttando il fenomeno della conversione luminosa, è possibile generare sorgenti bianche dette di-cromatiche, tri-cromatiche o tetra-cromatiche in relazione al numero delle sorgenti LED impiegate e dei fosfori utilizzati.

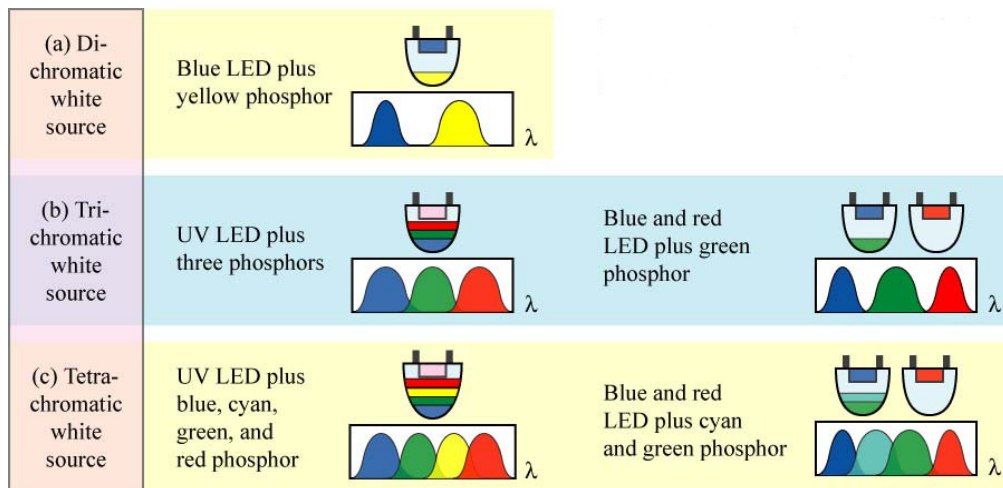


Figura 1.2: Esempi di realizzazione di sorgenti bianche di-cromatiche, tri-cromatiche e tetra-cromatiche.

Sebbene, in genere, le sorgenti dicromatiche presentino valori più elevati di efficienza ottica, d'altra parte, la capacità di rendere i colori reali degli oggetti, misurata in termini di un parametro definito *CRI*, *Color-Rendering Index* (vedi paragrafo 2.4), cresce al crescere della multi-cromaticità della sorgente (casi (b) e (c) in Figura 1.2).

Nel 1971 Thornton [1.1] dimostrò che sorgenti di luce bianca tri-cromatiche, con lunghezze d'onda di picco a 450, 540 e 610 nm, e quindi definibili “*calde*” (per una definizione esaustiva di “*bianco caldo*” e “*bianco freddo*” vedi paragrafo 2.3) per la presenza della componente rossa, presentavano un valore di *CRI* che si addiceva alla maggior parte delle applicazioni.

1.2 Efficienza dei materiali di conversione

L'efficienza di conversione luminosa di un materiale, è determinata da due distinti fattori:

- L'efficienza quantica esterna
- L'efficienza di conversione della lunghezza d'onda

L'efficienza quantica esterna di un materiale di conversione, η_{ext} , è data dalla seguente espressione:

$$\eta_{ext} = \frac{\text{numero fotoni emessi / s}}{\text{numero fotoni assorbiti / s}}$$

Il secondo fattore è invece direttamente legato al cosiddetto *Stokes shift* (distanza, in termini di lunghezza d'onda, tra il picco di assorbimento e quello di emissione del materiale di conversione) e costituisce una perdita che si verifica quando si ha la conversione della lunghezza d'onda di un fotone da un valore λ_1 ad un valore $\lambda_2 > \lambda_1$ ed è dato dall'espressione:

$$\eta_{\lambda\text{-conversion}} = \frac{h\nu_2}{h\nu_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

dove λ_1 è la lunghezza d'onda del fotone assorbito e λ_2 la lunghezza d'onda del fotone riemesso dal fosforo.

L'efficienza complessiva di conversione è pertanto data dal prodotto delle due precedenti efficienze:

$$\eta = \eta_{\lambda\text{-conversion}} \eta_{ext} = \eta_{ext} (\lambda_1 / \lambda_2)$$

Un buon materiale di conversione presenta efficienza quantica prossima al 100%, tuttavia ci sarà sempre una perdita di energia associata al processo di conversione della lunghezza d'onda, cosicché l'efficienza di conversione di un materiale sarà sempre minore dell'unità.

1.3 Vantaggi legati alla tecnologia

La generazione di luce bianca tramite conversione luminosa, nei casi in cui faccia uso di una singola sorgente, presenta diversi vantaggi rispetto ad altre tecnologie che prevedono l'impiego concomitante di due o più sorgenti luminose (LED bianchi a combinazione di colore); i dispositivi ottenuti per conversione luminosa presentano infatti una migliore stabilità cromatica, dal momento che il tasso di invecchiamento è determinato da una sola sorgente e non è presente il problema legato alla diversa influenza delle variazioni di temperatura sui vari spettri di emissione delle sorgenti; inoltre, tale tecnologia prevede una struttura meno complessa, che può essere implementata tramite tecniche di fabbricazione più semplici. Un altro importante vantaggio è che il colore emesso può essere controllato semplicemente intervenendo sullo strato del materiale depositato senza la necessità di variare le caratteristiche elettro-ottiche dei LED sottostanti.

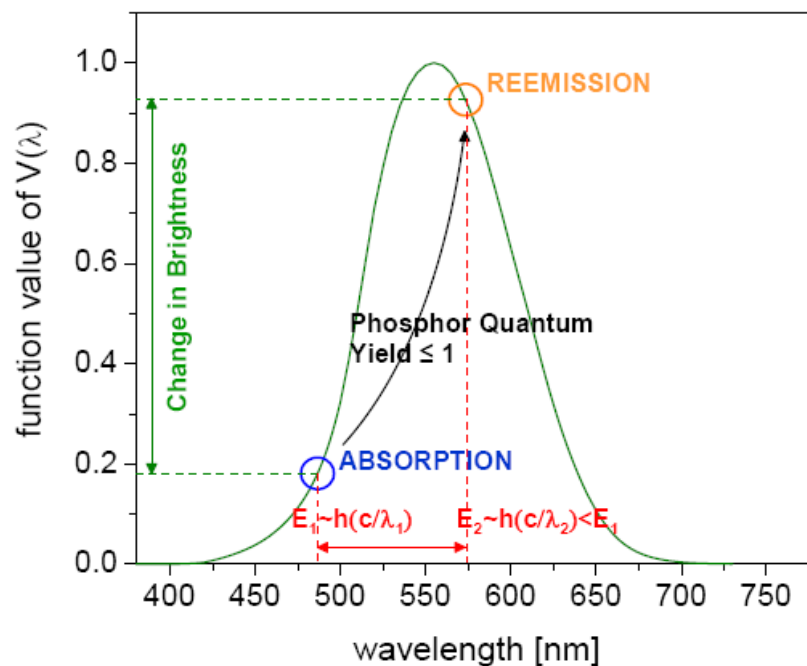


Figura 1.3: Incremento del valore di sensibilità dell'occhio umano in corrispondenza della lunghezza d'onda della luce riemessa.

Un interessante aspetto dei dispositivi a conversione luminosa è che le relative efficienze ottiche risultano incrementate rispetto a quelle delle sottostanti sorgenti luminose, visto che, come mostrato in Figura 1.3, la luce assorbita dai fosfori viene riemessa a lunghezze d'onda in corrispondenza delle quali si ha una più elevata sensibilità di risposta dell'occhio umano sebbene, come visto, siano comunque presenti delle perdite legate al minore contenuto energetico della radiazione riemessa e ad una non perfetta efficienza di conversione luminosa dovuta anche a fenomeni di riassorbimento legati alla parziale sovrapposizione tra lo spettro di assorbimento e quello di emissione dei fosfori impiegati.

A tal proposito è interessante evidenziare il fatto che, generalmente, tali fenomeni di riassorbimento si presentano in forma più marcata per spessori dello strato di conversione molto consistenti; è pertanto preferibile depositare i materiali di conversione sotto forma di *film* sottili.

Le perdite dovute al processo di conversione della lunghezza d'onda, legate al succitato *Stokes shift*, costituiscono la ragione per la quale i LED bianchi basati sulla conversione luminosa presentano fondamentalmente un limite di efficienza più basso di quello delle sorgenti a luce bianca a combinazione di colore; tali perdite raggiungono, ovviamente, i valori più alti per conversioni di lunghezze d'onda dall'UV al rosso e questo aspetto costituisce la limitazione principale all'utilizzo di LED rossi nei sistemi di illuminazione ad alta efficienza.

1.4 Materiali utilizzati per la conversione luminosa

Schlotter *et al.* [1.2] furono i primi ad introdurre il concetto di conversione luminosa nella tecnologia di illuminazione a stato solido; nel 1997 essi descrissero dei LED inorganici bianchi realizzati utilizzando come sorgente di luce primaria dei LED blu (GaN/6H-SiC) e come materiale di conversione YAG:Ce³⁺ - un fosforo ottenuto drogando granati di ittrio ed alluminio (Yttrium Aluminum Garnet: Y₃Al₅O₁₂) con cerio, una terra rara che costituisce l'elemento otticamente attivo - opportunamente disperso nella resina epossidica utilizzata per realizzare la cupola del LED, il cui spettro tipico di emissione è mostrato in Figura 1.4.

Variando lo spessore dello strato di resina contenente il fosforo e la concentrazione di quest'ultimo, è possibile variare l'intensità relativa dei picchi delle due bande di emissione con la possibilità quindi di ottimizzare le caratteristiche di efficienza luminosa e resa cromatica (*CRI*) del LED.

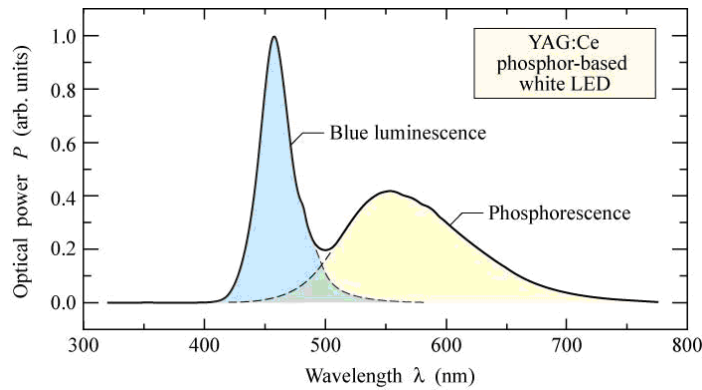


Figura 1.4: Spettro di emissione di un LED bianco Nichia basato sull'utilizzo del fosforo YAG:Ce.

La scelta di tale materiale, tutt'oggi molto utilizzato, risiede in primo luogo nel fatto che il picco del suo spettro di assorbimento, posizionato a circa 460 nm, coincide col picco di emissione di alcuni tra i più efficienti LED blu attualmente disponibili ed in secondo luogo nel fatto che il suo spettro di emissione presenta un massimo nel *range* di lunghezze d'onda compreso all'incirca tra 570 e 590 nm al cui interno ricade proprio la lunghezza d'onda complementare a quella di emissione della sorgente (vedi Figura 1.5): due lunghezze d'onda complementari, che presentano un certo rapporto tra le potenze, generano valori di tristimolo che vengono percepiti come luce bianca.

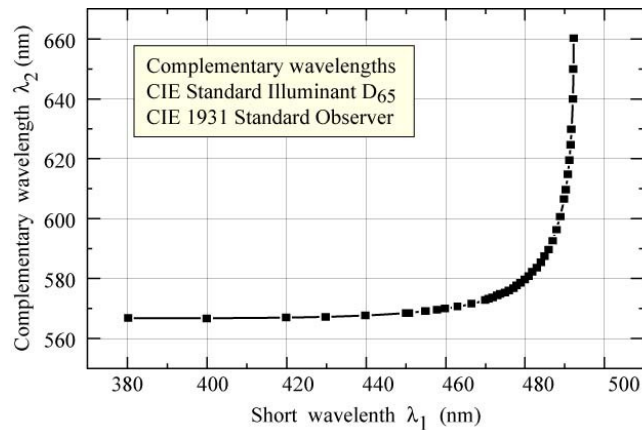


Figura 1.5: Lunghezze d'onda monocromatiche complementari che danno luogo alla generazione di luce bianca per un prefissato rapporto tra le potenze $P(\lambda_2)/P(\lambda_1)$.

Inoltre le caratteristiche spettrali del fosforo possono essere variate agendo sulla concentrazione di Ce^{3+} - operando quella che viene definita “*color engineering*” - offrendo così la possibilità di far spaziare la luce bianca risultante (vedi Figura 1.6) su un'ampia gamma di valori di coordinate cromatiche (vedi paragrafo 2.2).

Un più ampio *range* di colori, potrebbe essere ottenuto dal YAG:Ce³⁺ drogandolo anche con ioni metallici o di altre terre rare fluorescenti, come ad esempio Cromo Cr³⁺ o Europio Eu³⁺. La luce complessivamente emessa da questo fosforo conterrà in questo modo un'addizionale componente rossa spostando così lo spettro di emissione del dispositivo verso quello del bianco caldo. Allo stesso modo potrebbero essere realizzati anche dispositivi che emettono nell'infrarosso drogando il YAG:Ce³⁺ con ioni di terre rare che emettono in quel *range* di lunghezze d'onda.

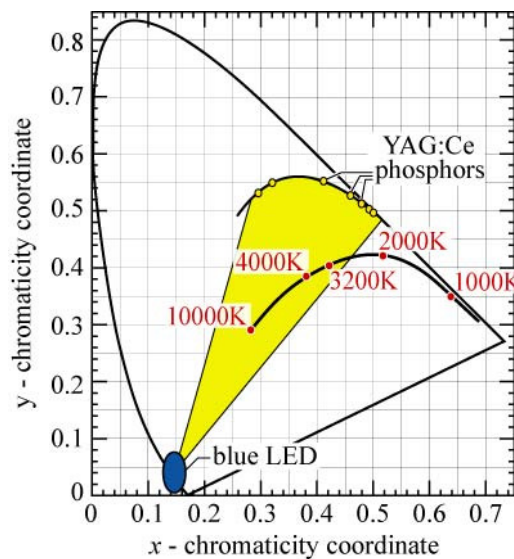


Figura 1.6: In giallo è evidenziata l'area all'interno della quale può muoversi il punto di cromaticità della luce bianca emessa dal dispositivo al variare della concentrazione di Ce³⁺ o in presenza di altri droganti.

Tuttavia il principio della conversione luminosa, non è ristretto ai granati inorganici; Schlotter *et al.* descrissero infatti anche dei LED a luce bianca che erano stati fabbricati dissolvendo dei coloranti organici a base di perilene, che emettevano nel verde (BASF Lumogen F Green 083 Dye) e nel rosso (BASF Lumogen F Red 300 Dye), nella resina epossidica della cupola di alcuni LED blu (GaN/6H-SiC): tale famiglia di coloranti sarà proprio quella utilizzata nella successiva fase sperimentale della realizzazione dei LED a luce bianca calda.

Un inconveniente legato all'impiego dei coloranti organici, è il loro limitato tempo di vita; le molecole di colorante, infatti, diventano otticamente inattive dopo aver assorbito un certo numero di fotoni: tipicamente una molecola di colorante è stabile all'incirca per 10^4 - 10^6 transizioni ottiche [1.3].

Tuttavia i coloranti organici presentano valori di efficienza quantica prossimi al 100% mentre per i fosfori drogati con cerio sono state riportate [1.4] efficienze quantiche dell'ordine del 75%.

Esiste infine un altro tipo di materiale di conversione, i semiconduttori, che presentano degli spettri di emissione molto più stretti di quelli della maggior parte dei fosfori e dei coloranti. Come accade per i fosfori ed i coloranti, è disponibile una grande varietà di semiconduttori (vedi Figura 1.7) costituiti da un solo elemento o da leghe binarie, ternarie e quaternarie che offrono la possibilità di fabbricare materiali di conversione che possono virtualmente operare ad ogni lunghezza d'onda del visibile.

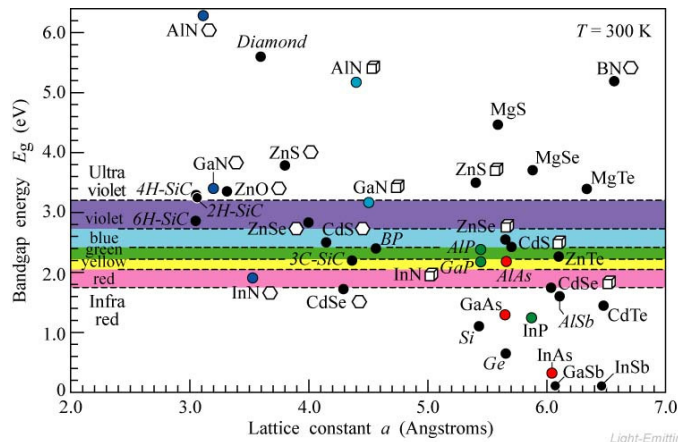


Figura 1.7: Esempi di semiconduttori costituiti da un solo elemento o da leghe binarie utilizzabili come materiale di conversione.

1.5 Spettro di emissione ed angolo di visuale

Una problematica legata all'utilizzo dei LED bianchi realizzati per conversione luminosa, consiste nella variazione della forma dello spettro di emissione in relazione all'angolo visuale rispetto alla normale: quando questo cresce, si riscontra infatti un innalzamento in corrispondenza del valore delle componenti dello spettro corrispondenti ai picchi di emissione del materiale di conversione.

Questo effetto può essere spiegato considerando che i fotoni generati dal LED sorgente, attraversano lo strato di fosfori con angoli diversi rispetto alla normale al substrato come chiaramente mostrato in Figura 1.8.

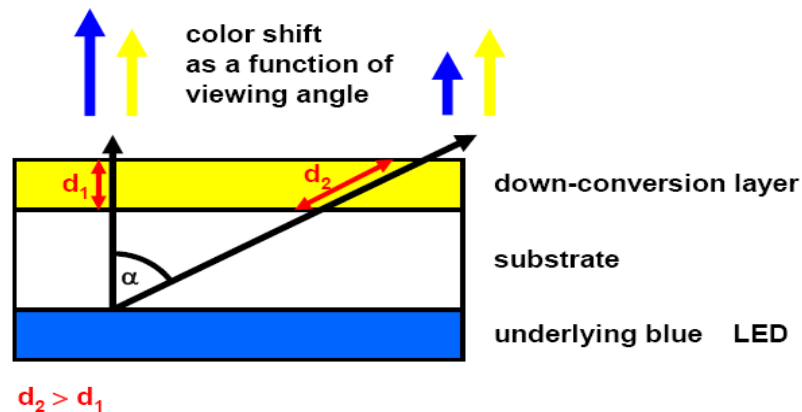


Figura 1.8: Variazione del colore percepito in funzione dell'angolo di visuale.

Al crescere dell'angolo di visuale, il cammino ottico medio di un fotone attraverso lo strato di conversione diventa più lungo e pertanto cresce la probabilità che questo ha di essere assorbito dai fosfori. Di conseguenza, la probabilità che un fotone ha di attraversare lo strato di conversione senza essere assorbito dai fosfori, cresce al decrescere dell'angolo di propagazione e questo in sostanza porta alla percezione di una luce più bluastra per piccoli angoli di visuale.

Un miglioramento dell'uniformità spaziale del colore potrebbe essere ottenuto per mezzo di una distribuzione dei fosfori che presenta un uguale cammino ottico per i fotoni che lo devono attraversare, indipendentemente dalla direzione di emissione [1.5].

Una soluzione alternativa potrebbe essere quella di aggiungere alla struttura di incapsulamento del dispositivo dei composti otticamente trasparenti (ad es. TiO_2 , CaF_2 , SiO_2 , CaCO_3 , BaSO_4) che presentano un indice di rifrazione differente da quello della struttura stessa: questi causeranno effetti di riflessione, rifrazione e *scattering* della luce rendendone pertanto casuale la direzione di propagazione ed uniformando la composizione spettrale del colore nelle varie direzioni di propagazione .

Capitolo 2

Grandezze fisiche

2.1 Grandezze radiometriche e fotometriche

Si definiscono grandezze radiometriche quelle che caratterizzano le proprietà fisiche della radiazione elettromagnetica: queste ci consentono pertanto di caratterizzare la luce in termini di quantità fisiche. Esempi di grandezze radiometriche possono essere il numero dei fotoni emesso e la loro energia o, come vedremo in seguito, il flusso radiante.

Tuttavia, le grandezze radiometriche diventano irrilevanti quando si ha la necessità di fare riferimento alle modalità secondo le quali la radiazione luminosa viene percepita dall'occhio umano: la radiazione infrarossa, ad esempio, non causa alcuna sensazione luminosa per l'uomo. Per caratterizzare quindi la sensazione della luce e del colore da parte dell'occhio umano, sono necessarie differenti tipologie di grandezze, chiamate appunto fotometriche.

Le grandezze fisiche che verranno misurate nella successiva fase sperimentale di caratterizzazione ottica dei singoli dispositivi, al fine di valutare le prestazioni e l'efficienza della conversione luminosa, saranno tanto di natura radiometrica che fotometrica. In particolare, le grandezze alle quali si farà riferimento sono le seguenti:

- Flusso radiante
- Flusso luminoso
- Efficienza ottica
- *Wall-Plug Efficiency*
- *Down-Conversion Efficiency*

Nel seguito, ne verranno date le definizioni e mostrate le relazioni fisiche che le caratterizzano.

2.1.1 Flusso radiante

Il flusso radiante (*radiant flux*) P , anche definito potenza radiante, è l'energia per unità di tempo che viene irradiata da una sorgente luminosa su tutte le frequenze dello spettro ottico che, per definizione, vanno da 3×10^{11} Hz a 3×10^{16} Hz e che sono approssimativamente equivalenti a lunghezze d'onda che variano tra 1 mm e 10 nm e comprende pertanto le regioni dello spettro elettromagnetico cui comunemente ci si riferisce con i termini Ultravioletto (UV), Visibile ed Infrarosso (IR).

L'unità di misura della potenza radiante è il W ed è espressa dalla relazione:

$$P = \int_{\lambda} P(\lambda) d\lambda$$

dove $P(\lambda)$ è la densità spettrale di potenza, cioè la potenza luminosa emessa per unità di lunghezza d'onda.

Ovviamente, integrando nel tempo il flusso radiante, si ottiene l'energia totale emessa dalla sorgente.

2.1.2 Flusso luminoso

Similmente a quanto visto per il flusso radiante, il flusso luminoso Φ_V (*luminous flux*), la cui unità di misura è il lumen (lm), è l'energia per unità di tempo irradiata da una sorgente luminosa nel solo spettro visibile; più specificamente, il flusso luminoso è una “media ponderata” del flusso radiante all'interno dello spettro visibile visto che l'occhio umano non risponde allo stesso modo a tutte le lunghezze d'onda. La curva di sensibilità dell'occhio umano $V(\lambda)$, comunemente definita “funzione di efficienza spettrale relativa”, presenta infatti (com'è possibile vedere in Figura 2.1) un picco di valore unitario alla lunghezza d'onda di 555 nm, in condizioni di visione diurna o *fotopica*, che si sposta alla lunghezza d'onda di 507 nm, in condizioni di visione notturna o *scotopica*; tale curva costituisce per l'appunto il fattore di ponderazione. Si assume inoltre che, in condizioni di visione fotopica, la curva di sensibilità si annulli all'esterno dell'intervallo di lunghezze d'onda comprese tra 360 e 830 nm, ragion per cui, nelle suddette condizioni di visione, la relazione che definisce il flusso luminoso è la seguente:

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

dove K_M è un fattore di normalizzazione che vale 683 lm/W, valore che deriva dal fatto che il lumen è definito come il flusso luminoso generato da una sorgente luminosa monocromatica che emette un flusso radiante di 1/683 W ad una lunghezza d'onda di 555 nm.

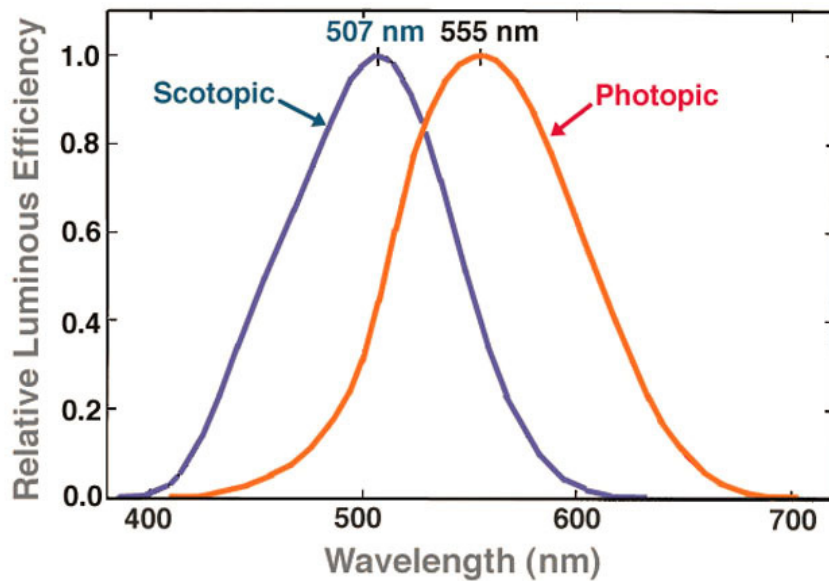


Figura 2.1: Funzioni di efficienza spettrale relativa normalizzate per la visione fotopica e per quella scotopica.

Con la definizione della funzione di efficienza spettrale relativa e della costante K_M si stabilisce pertanto un legame tra le grandezze fisiche ed il fenomeno fisio-psicologico della visione: il flusso luminoso infatti, pur essendo una grandezza di tipo fisico e pertanto rigorosamente definita e misurabile, è definita in maniera tale da riuscire a dare un'indicazione della capacità della radiazione luminosa di suscitare sensazioni luminose.

2.1.3 Efficienza ottica

L'efficienza ottica (*luminous efficiency of a light source* o *luminous efficacy of the source*), indicata col simbolo η_V e misurata in lm/W, è una rilevante figura di merito per i LED che presentano spettri di emissione nel visibile; costituisce una misura della potenza luminosa percepita, normalizzata con la potenza elettrica impiegata per alimentare il LED ed è infatti espressa, come mostrato dalla relazione

seguito, come il rapporto tra il flusso luminoso generato dalla sorgente e la potenza elettrica in ingresso:

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

Una grandezza simile, che potrebbe a volte generare confusione, è quella che in terminologia anglosassone viene definita *luminous efficacy of optical radiation* che costituisce l'efficienza di conversione del flusso radiante in flusso luminoso ed è pertanto espressa anche questa in lm/W (però stavolta di potenza ottica e non elettrica) ed è definita dalla relazione:

$$Lum_efficacy = \frac{\Phi_V}{P}$$

2.1.4 Wall-Plug Efficiency

La *Wall-Plug Efficiency*, definita anche *power efficiency* ed indicata con l'acronimo *WPE*, è una grandezza adimensionale che rappresenta l'efficienza di conversione della potenza elettrica in potenza ottica; viene definita come il rapporto tra il flusso radiante P e la potenza elettrica P_{el} impiegata per alimentare il LED ed è espressa dalla relazione:

$$WPE = \frac{P}{P_{el}}$$

2.1.5 Down-Conversion Efficiency

La *Down-Conversion Efficiency*, indicata con l'acronimo *DCE*, è una figura di merito adimensionale che esprime l'efficienza di conversione luminosa del materiale fotoluminescente e viene espressa dal rapporto tra il flusso luminoso generato dalla sorgente dopo la deposizione del materiale e quello generato dalla stessa sorgente prima della deposizione del materiale:

$$DCE = \frac{\Phi_{V_{bianco}}}{\Phi_{V_{blu}}}$$

A tal proposito è bene sottolineare il fatto che tale grandezza, essendo data dal rapporto tra due grandezze di natura fotometrica, per le ragioni teoriche precedentemente discusse, è generalmente maggiore dell'unità.

L'analogo parametro radiometrico adimensionale, che rende conto dell'efficienza di conversione del flusso radiante emesso dalla sorgente blu in quello emesso dalla sorgente bianca a seguito del processo di conversione, è definito *Power Efficiency* ed è dato dall'espressione:

$$Power\ Efficiency = \frac{P_{bianco}}{P_{blu}}$$

Sebbene, teoricamente, tale parametro dovrebbe risultare minore dell'unità a causa dell'efficienza quantica non unitaria dei materiali di conversione luminosa e delle perdite associate al processo di conversione, Duggal *et al.* [2.1] osservarono un incremento del valore del flusso luminoso e lo attribuirono ad un parallelo incremento nell'efficienza di estrazione della luce generata dal dispositivo, legato allo *scattering* dovuto alle particelle di YAG:Ce³⁺ presenti nello strato di conversione depositato sulla superficie del substrato.

2.2 Colorimetria: diagramma di cromaticità e coordinate cromatiche

La percezione del colore è un fenomeno alquanto complesso e soggettivo poiché coinvolge, oltre alla fisica, anche la fisiologia e la psicologia dell'osservatore per cui risulta impossibile dare delle indicazioni complete su valori ottenuti esclusivamente con metodi di misura fisici; l'approccio fisico si limita infatti a studiare la percezione del colore considerando esclusivamente lo stimolo generato dall'interazione tra la radiazione che penetra nell'occhio dell'osservatore e gli elementi fotosensibili colpiti; la fisiologia studia invece il meccanismo di trasmissione del suddetto stimolo ai centri nervosi mentre la psicologia si occupa dell'elaborazione di questo stimolo ai fini della formulazione di un giudizio che riesca ad esprimere la sensazione provata; per colorimetria bisogna quindi intendere l'insieme delle operazioni attraverso le quali si può misurare il colore in maniera univoca.

Per tutte queste ragioni, la CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) ha standardizzato le procedure di misurazione del colore per mezzo delle cosiddette funzioni di imitazione del colore e del diagramma di cromaticità (CIE, 1931).

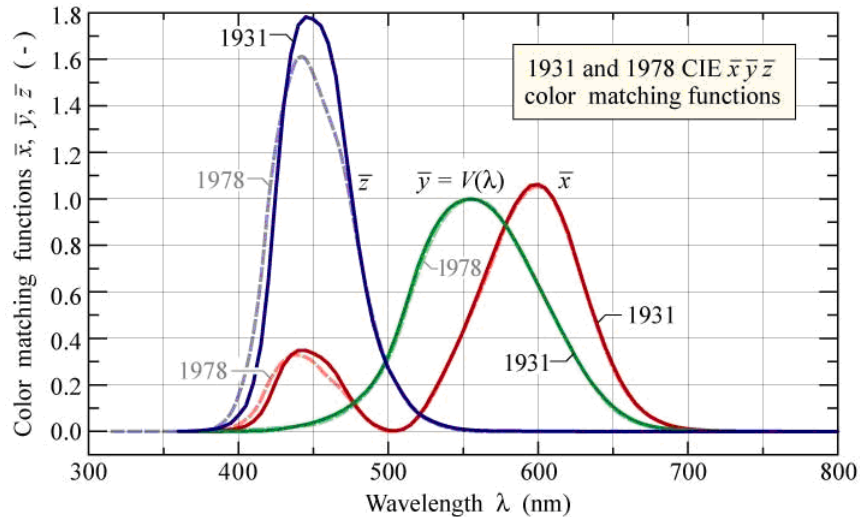


Figura 2.2: Funzioni di imitazione del colore $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ secondo gli standard CIE (1931) (linee a tratto continuo) e CIE (1978) (linee tratteggiate); come mostrato in figura, la funzione $\bar{y}(\lambda)$ coincide con la curva di sensibilità dell'occhio umano $V(\lambda)$.

Le funzioni di imitazione del colore (vedi Figura 2.2) sono ottenute mostrando due sorgenti luminose affiancate, una monocromatica e l'altra costituita dalla sovrapposizione di tre sorgenti di luce primarie - rossa, verde e blu - ad un osservatore campione che, modulando le intensità relative delle tre sorgenti primarie, deve essere in grado di far apparire le due sorgenti identiche; il procedimento viene poi ripetuto per una serie di sorgenti monocromatiche che spaziano attraverso tutto lo spettro del visibile.

Le funzioni così ricavate vengono poi matematicamente trasformate nelle funzioni di imitazione del colore imponendo la condizione:

$$\bar{y}(\lambda) = V(\lambda)$$

Per una data sorgente, con assegnata densità spettrale di potenza $P(\lambda)$, vengono definiti valori di tristimolo le tre grandezze X , Y e Z così definite:

$$X = \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda)P(\lambda)d\lambda$$

che esprimono il grado di stimolazione richiesto, per ciascuno dei tre colori primari - rosso (X), verde (Y), blu (Z) - al fine di uguagliare il colore della sorgente data.

Le coordinate cromatiche - x , y e z - che esprimono lo stimolo legato a ciascun colore primario rapportato allo stimolo complessivo, sono calcolate a partire dai valori di tristimolo, utilizzando le relazioni:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - x - y$$

Come si può notare, il valore della coordinata di cromaticità z , può essere espresso in funzione di x ed y , cosicché non fornisce alcuna informazione aggiuntiva ed è pertanto ridondante: per questa ragione non è talvolta necessario utilizzarla.

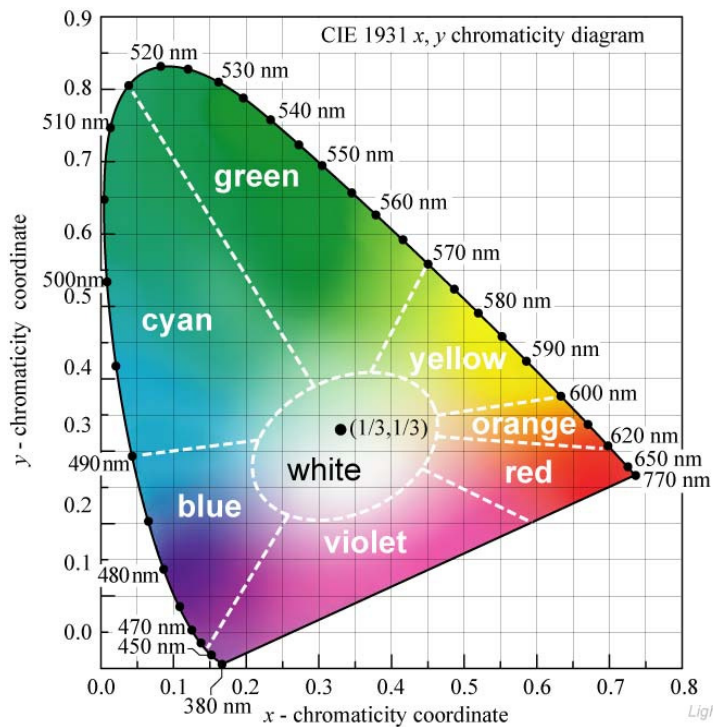


Figura 2.3: Diagramma di cromaticità (x,y) secondo lo standard CIE 1931.

Dovrebbe essere a questo punto chiaro come viene costruito il diagramma di cromaticità (x,y) mostrato in figura 2.3; nel suddetto diagramma, i colori con una forte componente cromatica rossa o verde, sono localizzati in corrispondenza dei valori più elevati di x ed y rispettivamente, i colori con una forte componente blu, sono localizzati in prossimità dell'origine; i colori puri sono invece dislocati lungo il perimetro del diagramma mentre la luce bianca è posizionata al centro del diagramma stesso.

2.3 Temperatura di colore e temperatura di colore correlata

“Bianco caldo” e “bianco freddo” sono le due definizioni più comunemente adottate per fare riferimento a differenti temperature di colore della luce bianca; la temperatura di colore CT è un parametro utilizzato per descrivere alcune proprietà delle suddette sorgenti di luce: quando la temperatura di colore sale, contrariamente a quanto si potrebbe intuitivamente pensare, il bianco diventa più freddo ed il colore della luce è più blastro (vedi Figura 2.4 (a)), viceversa, quando la temperatura di colore si riduce, la luce bianca è più calda e più rossiccia (vedi Figura 2.4 (b)).

La temperatura di colore di una sorgente luminosa bianca, espressa in Kelvin, è la temperatura alla quale dovrebbe portarsi un radiatore di Planck o corpo nero, affinché presenti le stesse coordinate cromatiche della sorgente di luce bianca considerata; la curva descritta, al variare della temperatura, dal radiatore di Planck su diagramma di cromaticità (x,y) , prende il nome di luogo di Planck (vedi Figura 2.4).

Per quelle sorgenti di luce bianca le cui coordinate cromatiche sono vicine ma non esattamente sul luogo di Planck, viene utilizzato un parametro differente, la cosiddetta temperatura di colore correlata CCT , anche questa misurata in Kelvin e definita come la temperatura di un radiatore di Planck che emette una radiazione luminosa il cui colore percepito sia quanto più simile a quello della sorgente di luce bianca considerata. Per valutare la temperatura di colore correlata sul diagramma di cromaticità (x,y) non è possibile utilizzare il criterio della minima distanza dal luogo di Planck (si assegna alla sorgente un valore di CCT pari alla CT del più vicino punto del luogo di Planck), a causa della non uniformità del diagramma stesso, ma bisogna fare riferimento alle cosiddette rette a temperatura di colore correlata costante (vedi Figura 2.4).

In Figura 2.4 è inoltre chiaramente indicato come, partendo da una sorgente blu, mentre per ottenere una luce bianca fredda è sufficiente depositare dei fosfori gialli, per ottenere una luce bianca calda è invece necessario servirsi, come sarà mostrato nella successiva fase sperimentale, di un opportuno *mix* di fosfori gialli e rossi.

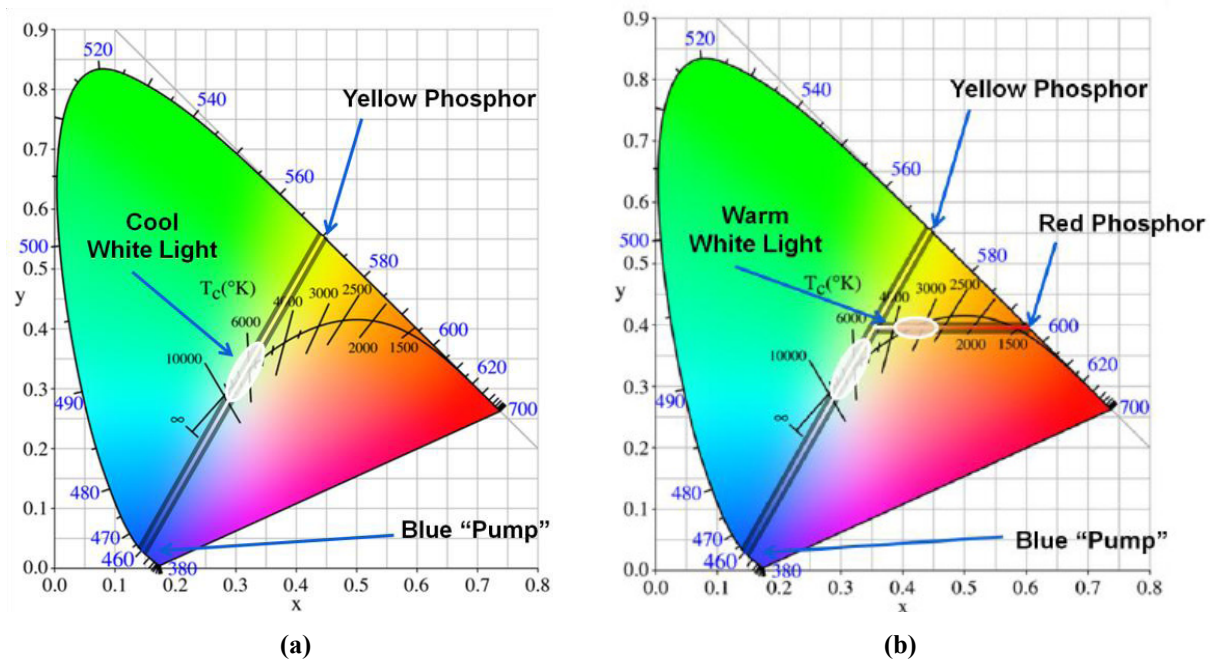


Figura 2.4: Temperature di colore della luce bianca calda (a) e fredda (b). All'interno dei due diagrammi di cromaticità sono riportati anche il luogo di Planck e le rette a temperatura di colore correlata costante.

2.4 Resa cromatica

Un' importante caratteristica di una sorgente di luce bianca è la sua capacità di rendere i colori reali degli oggetti che vengono illuminati dalla sorgente stessa; tale capacità viene misurata tramite un indice definito *Color-Rending Index* o *CRI*: i colori appaiono più ricchi e vividi quando vengono illuminati da una sorgente con un elevato *CRI* rendendo tale indice importante nelle applicazioni destinate, ad esempio, all'illuminazione domestica e meno, invece, in quelle destinate all'illuminazione stradale.

La capacità di rendere i colori di una sorgente di test è valutata confrontandola con quella di una sorgente di riferimento scelta come segue (CIE, 1995) [2.2]:

- I. Se il punto di cromaticità della sorgente di test è posizionato sul luogo di Planck, la sorgente di riferimento è costituita da un corpo nero con la stessa temperatura di colore.
- II. Se il punto di cromaticità è posizionato al di fuori del luogo di Planck, la sorgente di riferimento è costituita da un corpo nero con la stessa temperatura di colore correlata.
- III. Alternativamente, può essere utilizzata una delle sorgenti di riferimento standardizzate dalla CIE. Idealmente la sorgente di test dovrebbe presentare gli stessi valori di coordinate cromatiche e flusso luminoso della sorgente di riferimento.

Per convenzione, si assume che il corpo nero abbia una capacità ottimale di rendere i colori e pertanto gli si assegna un valore di CRI pari a 100, di conseguenza, sorgenti diverse da quella di riferimento, presenteranno necessariamente un valore di CRI minore di 100. Poiché il valore dell'indice è strettamente legato alla scelta della sorgente di riferimento, quest'ultima si rivela di grande importanza nel calcolo del CRI delle sorgenti di test.

L'indice generale definito dalla CIE (*CIE general CRI*), viene valutato tramite la seguente equazione:

$$CRI_{general} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 CRI_i$$

dove con CRI_i sono stati indicati gli indici speciali (*special CRI*), riferiti ad un set di otto colori di test, calcolati tramite le relazioni:

$$CRI_i = 100 - 4.6\Delta E_i^*$$

dove i vari ΔE_i^* rappresentano i cambiamenti quantitativi che si manifestano in un colore di test quando questo viene dapprima illuminato dalla sorgente di riferimento e successivamente dalla sorgente di test: se non ci sono differenze, $\Delta E_i^* = 0$ e di conseguenza $CRI_i = 100$.

Capitolo 3

Strumentazione

3.1 Strumentazione impiegata e *setup* di misura

Gli strumenti che verranno utilizzati per l'acquisizione delle grandezze necessarie nel corso della successiva fase di caratterizzazione ottica dei dispositivi realizzati, sono:

- *Source Meter* Programmabile
- Spettrometro ad alta risoluzione Ocean Optics HR4000CG - UV - NIR
- Misuratore di Potenza ottica Newport modello 1815-C dotato di fotorivelatore Newport modello 818-UV

Nei paragrafi che seguono, ne verrà data una breve descrizione, soffermandosi principalmente sulle loro modalità di utilizzo.

3.1.1 *Source Meter* Programmabile

Tale strumento (vedi Figura 3.1), realizzato presso il laboratorio di *Film* Sottili del DEIM [3.1], sta alla base del sistema di caratterizzazione utilizzato: è infatti in grado di pilotare il dispositivo da caratterizzare in tensione o in corrente - offrendo la possibilità di scegliere i valori più opportuni per il pilotaggio in un ampio range di valori (5-40 mA per il pilotaggio a corrente costante, che sarà quello adottato in fase di caratterizzazione) - e di determinarne le caratteristiche V-I.



Figura 3.1: Source Meter Programmabile e relativa scheda di acquisizione.

Lo strumento è interamente controllato - tramite l'ausilio di un *software* di gestione dedicato, realizzato in LabVIEW - da un calcolatore con il quale è stato interfacciato tramite una scheda di acquisizione DAQ USB-6009 prodotta dalla National Instruments.

Al termine del processo di pilotaggio è possibile salvare i valori delle grandezze caratteristiche acquisite su un file di testo e ciò ha permesso di determinare il valore della potenza elettrica media impiegata per alimentare i vari dispositivi ai fini del calcolo dell'efficienza ottica.

Come chiaramente visibile in Figura 3.1, lo strumento dispone di due connettori BNC tramite i quali è possibile prelevare il segnale generato in uscita e riportarlo in ingresso ai corrispettivi connettori BNC presenti su una *probe-station* (vedi Figura 3.2) utilizzata per alimentare opportunamente i vari dispositivi.

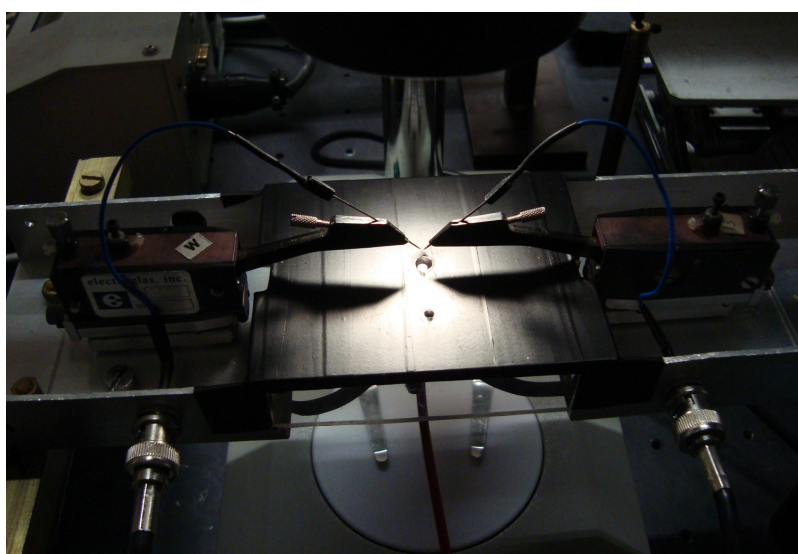


Figura 3.2: Particolare della *probe-station*, con in evidenza i due connettori BNC attraverso i quali si preleva il segnale generato dal Source Meter.

La *probe-station* è dotata di due micro-posizionatori Electroglas modello 253 tramite i quali è possibile spostare finemente in tutte le direzioni due *micro-probe*; per posizionare con precisione tali *micro-probe* a contatto con le metallizzazioni anodica e catodica dei dispositivi al fine di poterli alimentare, ci si è serviti di uno stereomicroscopio Novex RZT-SF posto al di sopra della *probe-station* dotato anche di una fotocamera USB Euromex DC-1000.

In Figura 3.2 è anche possibile vedere il foro che è stato aperto sul piano della *probe-station*, proprio al di sotto delle punte dei *micro-probe*, per avere la possibilità di prelevare dal basso la luce emessa dai dispositivi tramite la fibra ottica di cui è dotato lo spettrometro; similmente è possibile effettuare la misura di potenza ottica tramite il fotorivelatore opportunamente alloggiato al di sotto del piano della *probe-station*. A tal proposito è bene precisare che la rilevazione dello spettro e delle coordinate colorimetriche e la misurazione della potenza ottica, devono essere eseguite in due fasi distinte visto che il fissaggio della fibra dello spettrometro esclude di fatto la possibilità di posizionare contemporaneamente il fotorivelatore.

3.1.2 Spettrometro Ocean Optics HR4000CG - UV - NIR

L'HR4000CG - UV - NIR (vedi Figura 3.3) è uno spettrometro in fibra ottica capace di operare in un *range* di lunghezze d'onda comprese tra 200 e 1100 nm con una risoluzione ottica di 0,75 nm [3.2]; in un apposito chip di memoria EEPROM sono contenuti i dati relativi ai coefficienti di calibrazione della lunghezza d'onda ed ai coefficienti per la linearizzazione offrendo così la possibilità di interfacciare lo strumento con PC differenti senza la necessità di inserire manualmente i coefficienti su ognuno di essi. Lo strumento si connette ad un PC tramite porta USB attraverso la quale viene anche alimentato, eliminando così la necessità di impiegare un alimentatore esterno.



Figura 3.3: Spettrometro Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR con in evidenza il connettore a vite per il fissaggio della fibra ottica esterna.

Lo strumento si interfaccia col PC tramite *SpectraSuite*, una piattaforma *software* di acquisizione e visualizzazione, completamente modulare, personalizzabile dall'utente e realizzata in Java che costituisce un'interfaccia *real-time* destinata ad applicazioni di spettroscopia, offrendo la possibilità di controllare tutti i parametri di sistema.

Tramite lo strumento ed il *software* di gestione dedicato è possibile procedere all'acquisizione, oltre che degli spettri di emissione dei singoli dispositivi, anche dei relativi diagrammi di cromaticità, dei valori delle coordinate cromatiche e delle temperature di colore correlate (*CCT*), nonché degli indici di resa cromatica speciali (*special CRI_i*) indispensabili, come visto, per il calcolo del valore dell'indice generale di resa cromatica (*general CRI*).

3.1.3 Optical Power Meter Newport 1815-C

Si tratta di un accurato misuratore di potenza ottica (vedi Figura 3.4), in grado di misurare potenze il cui ordine di grandezza va dal nW al KW [3.3].

La prima operazione da eseguire, prima di poter effettuare le misure, è quella di collegare e calibrare il fotorivelatore in dotazione, un fotodiiodo Newport modello 818-UV [3.4], facendo riferimento ai valori riportati sul Report di calibrazione. Poiché lo strumento verrà impiegato applicando al fotorivelatore, dopo averlo privato dell'attenuatore, un filtro interferenziale con frequenza centrale della banda passante pari a 447 nm - onde avere un valore di riferimento per poter ponderare lo spettro precedentemente acquisito in potenza - il fattore di calibrazione cui fare riferimento è proprio quello più prossimo alla suddetta lunghezza d'onda (4,45 @ 450 nm).

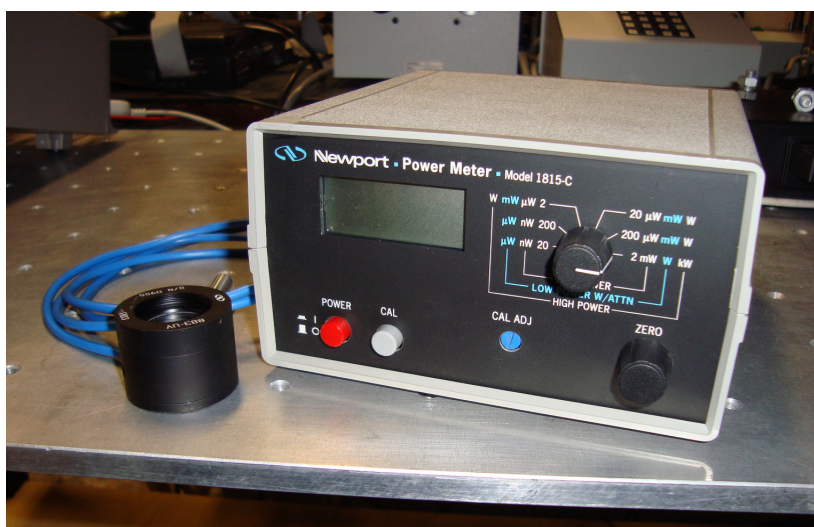


Figura 3.4: Optical Power Meter Newport 1815-C.

Una volta operata la calibrazione, prima di effettuare la misura, bisogna settare lo zero al fine di annullare gli effetti dei segnali ambientali.

Una importante raccomandazione da tenere presente è che per effettuare misure accurate di potenza, il fotorivelatore dovrebbe essere posizionato in maniera tale da avere un'incidenza quasi normale del fascio luminoso sulla sua superficie; prima di effettuare la misura, bisogna pertanto assicurarsi di averlo adeguatamente posizionato all'interno dell'alloggiamento dedicato, ricavato sotto il piano della *probe-station*.

In Figura 3.5 è possibile vedere il *setup* di misura completo appena descritto.

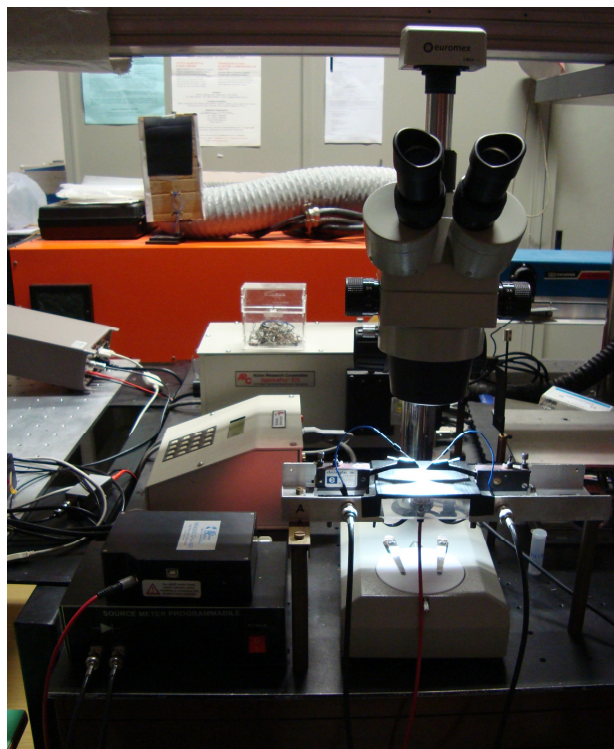


Figura 3.5: Setup di misura completo.

Tutti i dati acquisiti per mezzo degli strumenti descritti, sono stati poi opportunamente processati tramite il software OriginPro 7.5 al fine di operare su di essi tutte le necessarie elaborazioni matematiche che consentissero di pervenire alle grandezze volute.

Capitolo 4

Realizzazione e caratterizzazione ottica dei LED a luce bianca calda

4.1 Materiali impiegati

Nel corso della fase sperimentale, sono stati impiegati due diversi campioni forniti da NOVAGAN Sàrl, rispettivamente contrassegnati - e nel seguito identificati - con le sigle KC1 e C735 (vedi Figure 4.1 e 4.2) e costituiti da frammenti di wafer, tagliati secondo la forma di settori circolari corrispondenti ad 1/6 circa della superficie complessiva del wafer avente un diametro pari a 2": ciascuno di essi contiene moduli LED blu realizzati in tecnologia GaN/InGaN cresciuti su un substrato di zaffiro tramite un processo di MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*). Per ciascuno dei due campioni, verranno riportate, nel corso del paragrafo successivo, le caratteristiche fotometriche, spettrali e colorimetriche dei LED testati.

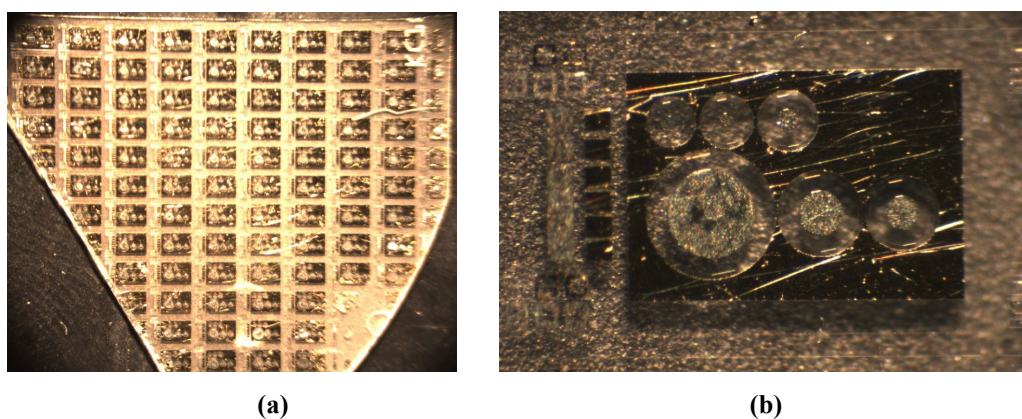


Figura 4.1: *Layout* d'insieme (a) e del singolo modulo (b) relativi al campione siglato KC1.

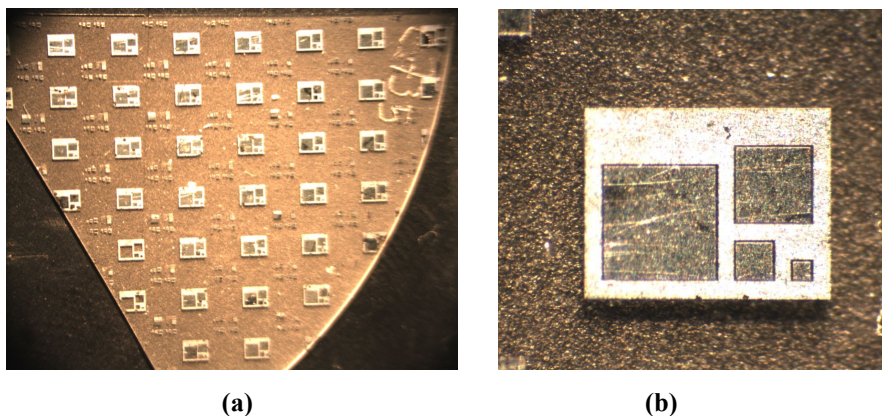


Figura 4.2: *Layout d'insieme (a) e del singolo modulo (b) relativi al campione siglato C735.*

Ciascun modulo contiene, come visibile nelle foto riportate in Figura 4.1 (b) e 4.2 (b), acquisite tramite la fotocamera che equipaggia lo stereomicroscopio adottando un ingrandimento pari a $45\times$, sei dispositivi con anodi circolari nel caso del primo campione e quattro dispositivi con anodi quadrati nel caso del secondo mentre, in entrambi i casi, la metallizzazione relativa al catodo è comune a tutti i dispositivi ed è costituita dalla piazzola rettangolare circostante le metallizzazioni anodiche.

Per ragioni pratiche legate ad una maggiore facilità di puntamento delle metallizzazioni tramite i *micro-probe* della *probe-station*, i LED testati sono stati, in tutti i casi, quelli con le maggiori dimensioni della metallizzazione anodica.

La scelta del materiale di conversione è invece ricaduta, come già precedentemente anticipato, su dei coloranti organici fotoluminescenti a base perilene prodotti dalla BASF: il Lumogen F Yellow 083 [4.1] ed il Lumogen F Red 305 [4.2].

La matrice otticamente trasparente - anche questa organica - in cui si è deciso di disperdere le quantità di coloranti di volta in volta prefissate, è invece costituita da PMMA sotto forma cristallina opportunamente solubilizzato, tramite un processo di agitazione magnetica, in acetato di etile con concentrazioni variabili tra l'8% ed il 16% in peso e con peso molecolare pari a 350.000 o 996.000 in relazione al minore o maggiore grado di viscosità desiderato per la soluzione, anche in relazione al tipo di processo di deposizione scelto, come verrà ampiamente discusso nel seguito.

In Figura 4.3 è possibile vedere l'insieme dei prodotti chimici appena descritti ed utilizzati nella successiva fase sperimentale.

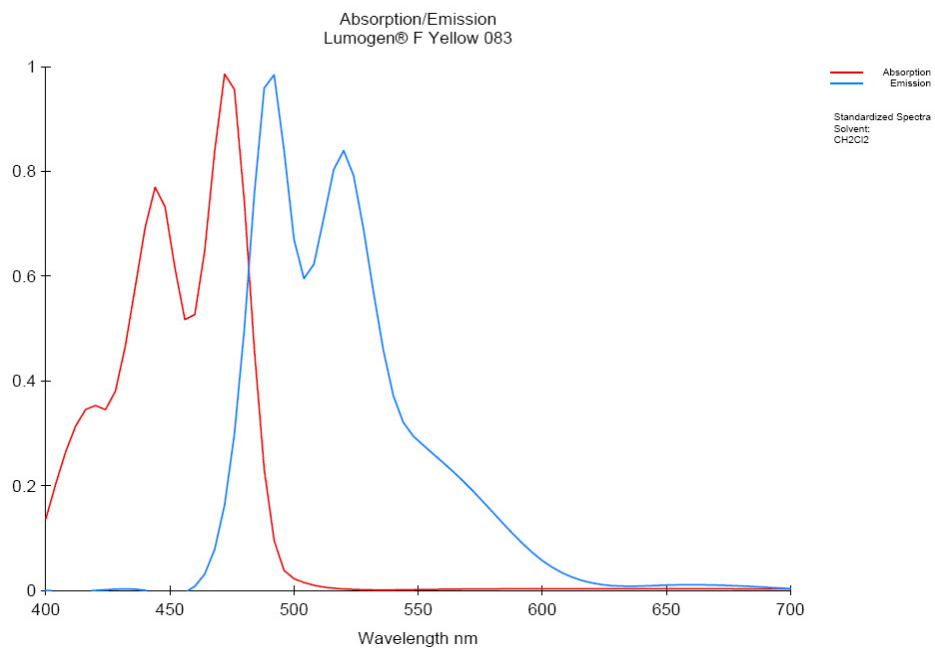


Figura 4.3: L'insieme dei materiali utilizzati in fase sperimentale.

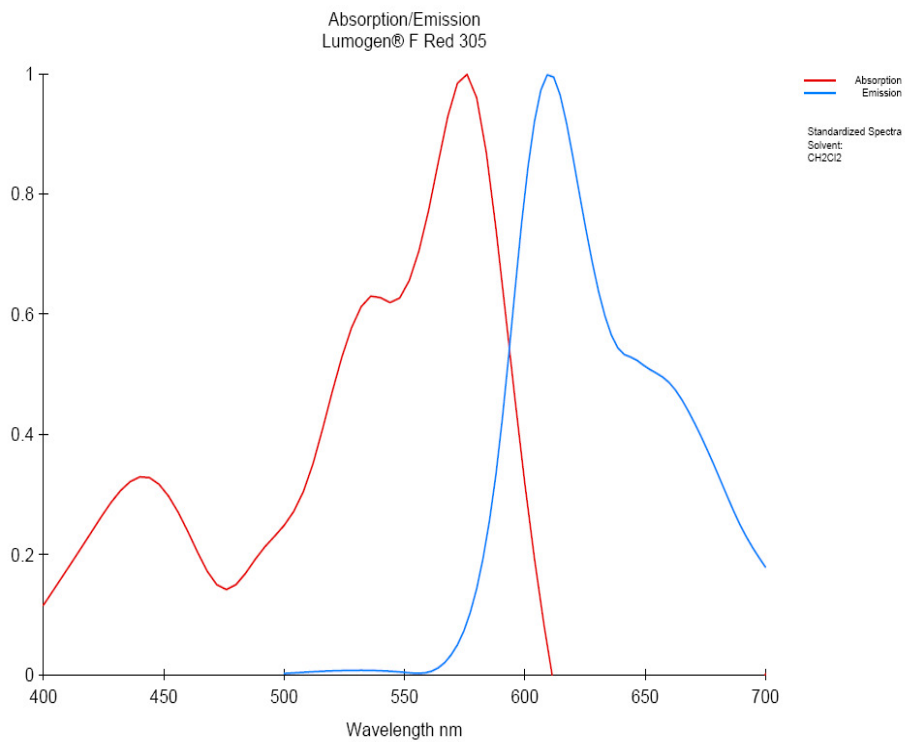
4.2 Risultati sperimentali

Le prime prove sperimentali effettuate, sono state finalizzate all'individuazione dell'efficienza di conversione luminosa dei coloranti puri, per valutare così la più opportuna proporzione fra i quantitativi dei due coloranti che andranno a comporre il *mix* da utilizzare nelle successive fasi sperimentali, al fine di ottenere la luce bianca calda voluta; a tale scopo, facendo riferimento agli spettri di assorbimento e di emissione dei coloranti, desunti dai relativi *data-sheet* e riportati in Figura 4.4, ed ai relativi parametri di solubilità in acetato di etile, si è deciso di preparare due campioni da 10 mL di soluzione di PMMA a peso molecolare 350.000 in acetato di etile all'8% in peso, disperdendo successivamente nel primo 5 mg di colorante giallo e nel secondo 50 mg di colorante rosso; la soluzione così ottenuta, in quest'ultimo caso, vista l'elevata quantità di colorante disperso, si presentava visibilmente rossa ed alquanto torbida, denotando la presenza di una certa quantità di colorante ancora in sospensione (vedi Figura 4.11).

La decisione di impiegare un quantitativo di colorante rosso dieci volte superiore rispetto a quello del colorante giallo, è derivata, oltre che dal suo più elevato grado di solubilità in acetato di etile, dalla valutazione del suo spettro di assorbimento: quest'ultimo infatti, come si può notare in Figura 4.4 (b), presenta, in corrispondenza della lunghezza d'onda di emissione del LED blu, un valore molto modesto, avendo così fatto ipotizzare la necessità di doverne impiegare un quantitativo più elevato per ottenere un effetto apprezzabile di conversione luminosa.



(a)



(b)

Figura 4.4: Spettri di assorbimento e di emissione relativi al Lumogen® F Yellow 083 (a) ed al Lumogen® F Red 305 (b).

Per *dip-coating* si è successivamente provveduto a deporre un *film* sottile delle soluzioni precedentemente preparate sul campione individuato dalla sigla KC1 e, dopo aver dapprima asportato, tramite un tampone imbevuto in acetone, il *film* depositato dal lato delle metallizzazioni, si è poi provveduto a posizionarlo sul piano della *probe-station* e ad alimentare uno dei dispositivi con una corrente di pilotaggio costante e pari a 20 mA.

Per avere delle grandezze di riferimento e poter così valutare concretamente l'effetto di conversione luminosa, sono stati dapprima rilevati tutti i parametri radiometrici, fotometrici (Tabella 4.1), spettrali (Figura 4.5) e colorimetrici (Figura 4.6) relativi al LED blu di prova.

Corrente di pilotaggio I [mA]	20
Potenza ottica @ 447 nm P_{447} [μW]	621
Flusso luminoso Φ_V [lm]	0,98
Efficienza ottica η_V [lm/W]	13,87
Potenza radiante P [mW]	22,12
Wall-Plug Efficiency WPE [%]	31,18
Color-Rendering Index CRI [%]	-76,90

Tabella 4.1: Parametri radiometrici e fotometrici del LED blu di prova.

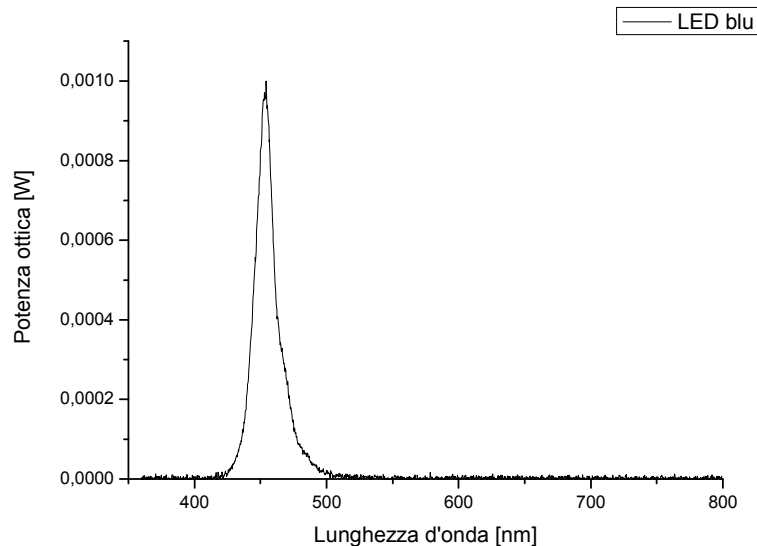


Figura 4.5: Spettro di emissione del LED blu di prova.

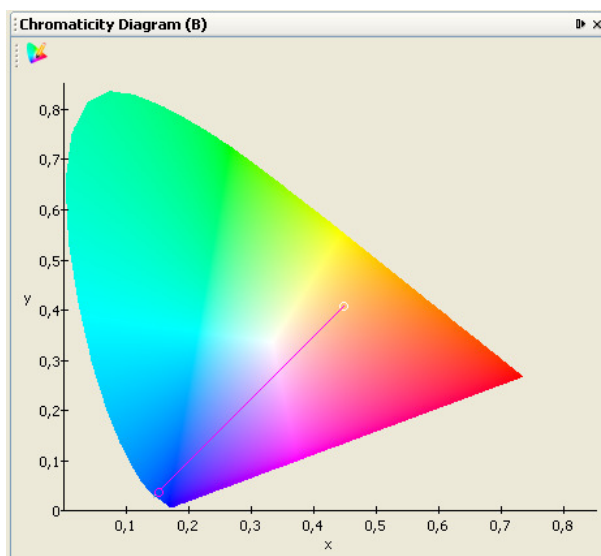


Figura 4.6: Diagramma di cromaticità relativo al LED blu di prova - $(x, y)=(0,1525, 0,0372)$.

Come discusso in precedenza, poiché lo spettro di emissione del LED blu si estende su un range di lunghezze d'onda che si collocano ai margini della curva di sensibilità dell'occhio umano, il flusso luminoso calcolato e di conseguenza l'efficienza ottica, sono estremamente contenute.

Il punto di cromaticità – che, com'è possibile vedere in Figura 4.6, essendo la sorgente pressoché monocromatica, è dislocato in prossimità dell'origine proprio sul perimetro del diagramma di cromaticità (confronta Figura 2.3) - presenta coordinate colorimetriche (x, y) pari a $(0,1525, 0,0372)$.

In Tabella 4.2 sono invece riportati i parametri fotometrici rilevati a seguito della deposizione del *coating* giallo, mentre in Figura 4.7 è riportato lo spettro di emissione relativo al medesimo dispositivo.

Corrente di pilotaggio I [mA]	20
Potenza ottica @ 447 nm P_{447} [μW]	355
Flusso luminoso Φ_V [lm]	6,94
Efficienza ottica η_V [lm/W]	98,22
Potenza radiante P [mW]	25,2
Wall-Plug Efficiency WPE [%]	35,67
Down-Conversion Efficiency DCE	7,08
Color-Rendering Index CRI [%]	63,98

Tabella 4.2: Parametri fotometrici del LED di prova a seguito della deposizione del *coating* giallo.

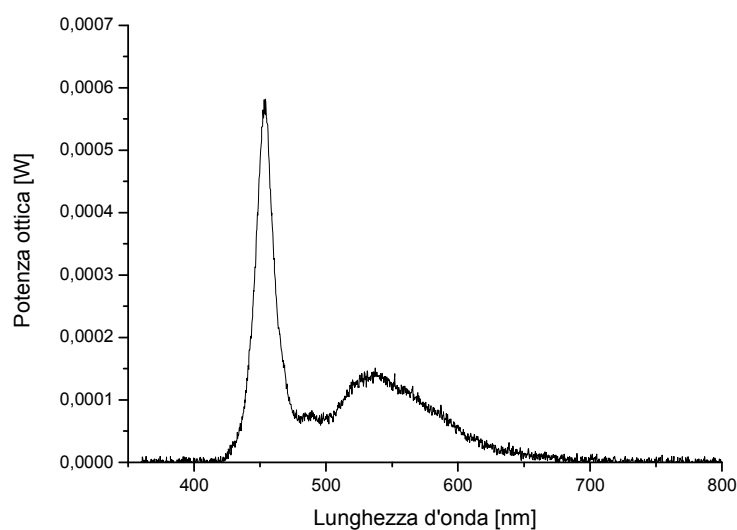


Figura 4.7: Spettro di emissione del LED di prova a seguito della deposizione del *coating* giallo.

Dall'esame dello spettro si nota come, a seguito della deposizione del coating giallo, si è verificato un vistoso effetto di conversione luminosa, che ha fatto nascere componenti spettrali prima assenti localizzate proprio all'interno della banda di emissione del colorante giallo (vedi Figura 4.4 (a)): questo si è direttamente ripercosso sui valori del flusso luminoso - che è adesso salito a 6,94 lm portandosi pertanto ad un valore circa pari a sette volte quello iniziale, come anche testimoniato dal valore di *DCE* riportato in tabella - e dell'efficienza ottica che ha raggiunto un valore di 98,22 lm/W.

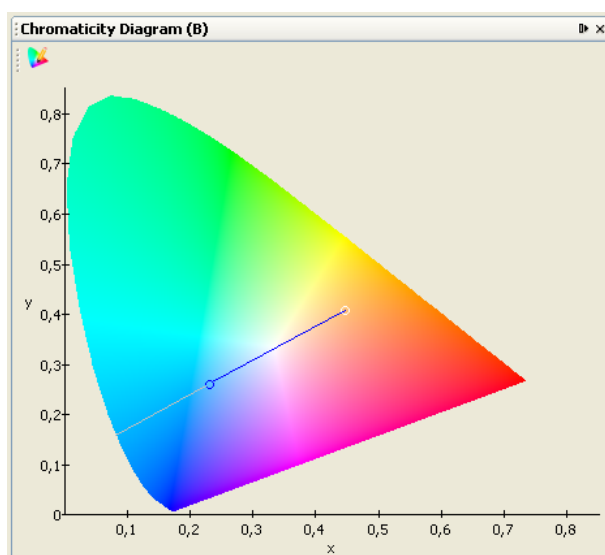


Figura 4.8: Diagramma di cromaticità del LED di prova a seguito della deposizione del *coating* giallo; le coordinate cromatiche sono adesso pari a: $(x,y)=(0,2304, 0,2591)$.

Un altro aspetto particolarmente significativo da prendere in considerazione, è la notevole crescita del *CRI*, prima addirittura negativo ed adesso portatosi ad un valore pari al 63,98%, indicando una capacità di resa cromatica notevolmente migliorata rispetto a quella relativa alla precedente sorgente quasi monocromatica.

In Figura 4.8 è stato invece riportato il nuovo diagramma di cromaticità: com'è possibile vedere si è verificato un marcato spostamento del punto di cromaticità verso la zona centrale del diagramma stesso ed il dispositivo emette adesso una luce bianca anche se ancora molto fredda, molto probabilmente a causa dell'insufficiente spessore del *film* depositato. Le nuove coordinate cromatiche del punto sono adesso infatti pari a (0,2304, 0,2591).

Dopo aver asportato il *coating* giallo lavando il campione in acetone, si è depositato, sempre per *dip-coating* all'interno della soluzione con la composizione chimica precedentemente descritta, il polimero in cui si è provveduto a dissolvere il colorante rosso.

In Tabella 4.3 sono stati riportati i nuovi parametri radiometrici e fotometrici misurati. Com'era prevedibile, poiché il colorante rosso riemette in una zona dello spettro in corrispondenza della quale la sensibilità dell'occhio umano è minore rispetto a quella della zona in cui riemette il giallo, si è verificata una notevole riduzione (quasi un dimezzamento) del flusso luminoso rispetto al caso precedente. Inoltre, come giustamente ipotizzato, nonostante l'impiego di una quantità di colorante pari a dieci volte quella del giallo, il valore dell'efficienza di conversione è risultato minore rispetto al caso precedente, sebbene sempre al di sopra dell'unità.

Corrente di pilotaggio I [mA]	20
Potenza ottica @ 447 nm P_{447} [μW]	314
Flusso luminoso Φ_V [lm]	3,59
Efficienza ottica η_V [lm/W]	49,73
Potenza radiante P [mW]	27,61
Wall-Plug Efficiency WPE [%]	38,21
Down-Conversion Efficiency DCE	3,66
Color-Rendering Index CRI [%]	-72,74

Tabella 4.3: Parametri fotometrici del LED di prova a seguito della deposizione del *coating* rosso.

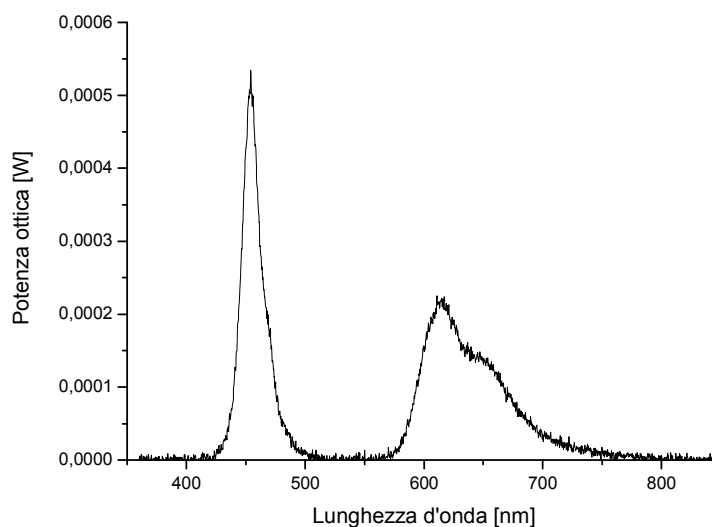


Figura 4.9: Spettro di emissione del LED di prova a seguito della deposizione del *coating* rosso.

La Figura 4.9 mostra il nuovo spettro di emissione del dispositivo: anche in questo caso, è possibile riconoscere la presenza di nuove componenti spettrali dovute alla fotoluminescenza del colorante cui corrisponde un abbassamento del picco di emissione nel blu dovuto all'assorbimento. A tal proposito è curioso osservare come la forma dello spettro sia, nel range di lunghezze d'onda all'incirca compreso tra i 600 ed i 700 nm, praticamente sovrapponibile a quello di emissione del colorante rosso mostrato in Figura 4.4 (b).

In Figura 4.10 è riportato il diagramma di cromaticità relativo al dispositivo preso in esame: in questo caso si è registrato un marcato spostamento del punto di cromaticità verso la zona del diagramma a più elevati valori della coordinata x che è associata allo stimolo visivo generato dalla luce rossa. I nuovi valori delle coordinate cromatiche sono adesso pari a (0,3306, 0,1416) e la luce emessa si presenta visibilmente rossiccia.

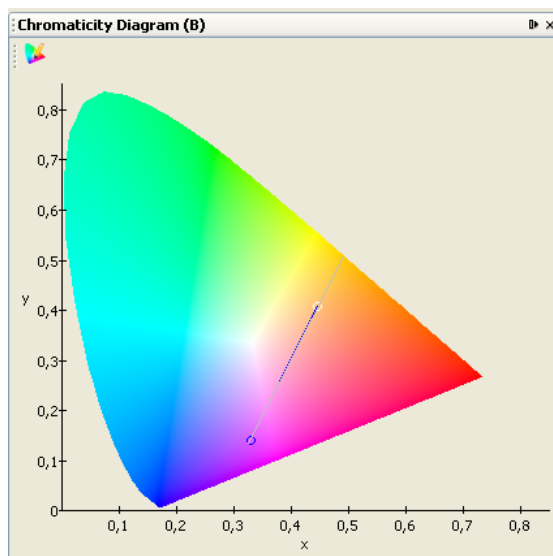


Figura 4.10: Diagramma di cromaticità del LED di prova a seguito della deposizione del *coating* rosso; le coordinate cromatiche valgono adesso: $(x,y)=(0,3306, 0,1416)$.

Alla luce dei risultati sin qui discussi, al fine di avere la compresenza delle componenti spettrali del giallo e del rosso, condizione necessaria per pervenire alla generazione della voluta luce bianca calda, si è deciso di preparare quattro nuovi campioni da 10 mL di soluzioni chimicamente identiche alle precedenti, tranne che per le quantità di coloranti che stavolta sono stati aggiunti entrambi ma in proporzioni tra loro variabili: nello specifico, la quantità di colorante gialla è stata fissata a 5 mg, mentre quella di colorante rosso è stata progressivamente ridotta: nella prima soluzione preparata si è deciso di disperdere 5 mg di colorante rosso, nella seconda 2 mg, nella terza 1 mg e nella quarta 0,5 mg (vedi Figura 4.11).



Figura 4.11: L'insieme delle soluzioni preparate e testate.

In Tabella 4.4 sono stati riportati tutti i dati radiometrici e fotometrici rilevati, relativi alle quattro diverse concentrazioni del colorante rosso.

Quantità di colorante rosso [mg]	5	2	1	0,5
Corrente di pilotaggio I [mA]	20	20	20	20
Potenza ottica @ 447 nm P_{447} [μW]	234	490	192	556
Flusso luminoso Φ_V [lm]	4,98	3,33	5,43	8,03
Efficienza ottica η_V [lm/W]	66,73	46,72	75,87	116,11
Potenza radiante P [mW]	25,89	23,8	26,43	37,74
Wall-Plug Efficiency WPE [%]	34,67	33,39	36,93	54,57
Down-Conversion Efficiency DCE	5,08	3,4	5,54	8,19
Color-Rendering Index CRI [%]	16,35	-34,48	-10,70	65,65

Tabella 4.4: Parametri radiometrici e fotometrici relativi alle varie composizioni del *coating*: il quantitativo di colorante giallo è stato fissato a 5 mg.

Come si evince dall'esame dei suddetti dati, gli unici ad apparire incongruenti sembrerebbero essere quelli relativi alla composizione del *coating* ottenuta disperdendo nella soluzione 2 mg di colorante rosso: in realtà è possibile giustificare il fenomeno con la possibilità che in corrispondenza del LED di prova, si sia depositato uno spessore del *film* insufficiente a garantire un efficiente effetto di conversione luminosa come testimoniato anche dal piccolo valore di *Down-Conversion Efficiency*.

Ragionando sui valori di flusso luminoso rilevati, si evidenzia come, all'aumentare della concentrazione di colorante rosso, viste le perdite legate alla ridotta efficienza di conversione della lunghezza d'onda legate al già discusso *Stokes-shift*, si manifesti una consistente riduzione dei suddetti valori. Ciò suggerisce che, al fine di ottenere buoni parametri di flusso luminoso ed efficienza ottica, è opportuno impiegare un quantitativo di colorante rosso non superiore appunto a 0,5 mg per 10 mL di soluzione.

In Figura 4.12 sono stati riportati gli spettri di emissione del LED di prova relativi alle varie composizioni del *coating*, mentre i diagrammi di cromaticità con le relative coordinate colorimetriche sono stati raggruppati nella successiva Figura 4.13.

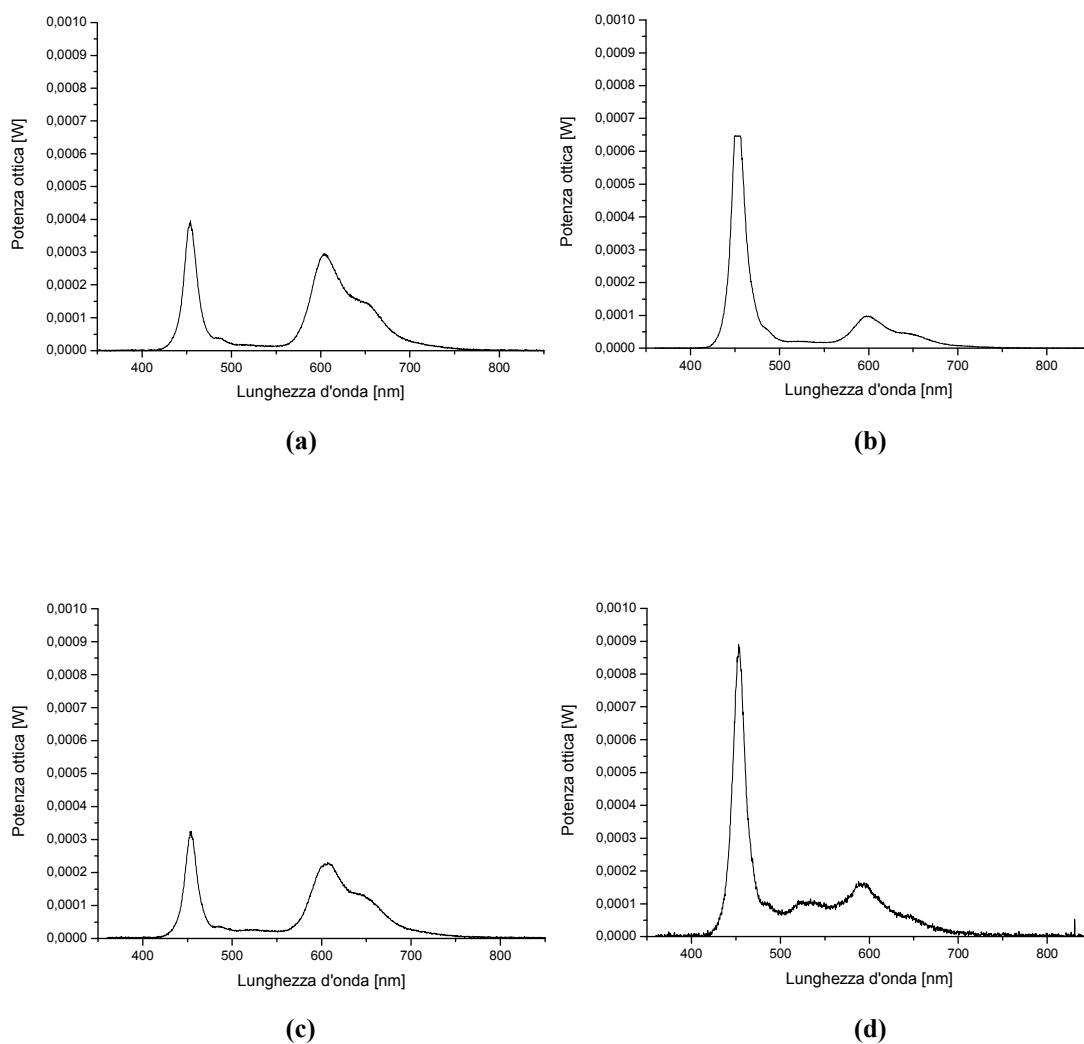
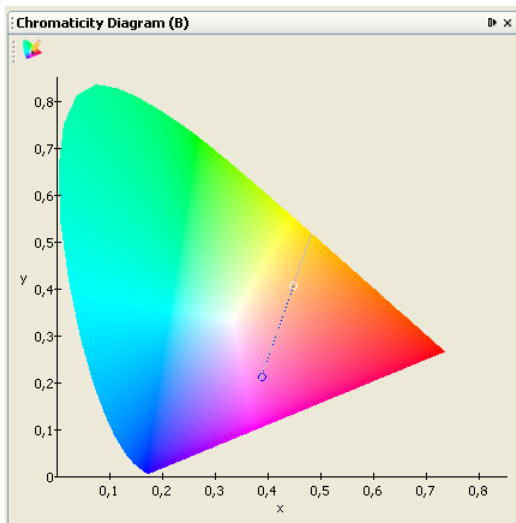
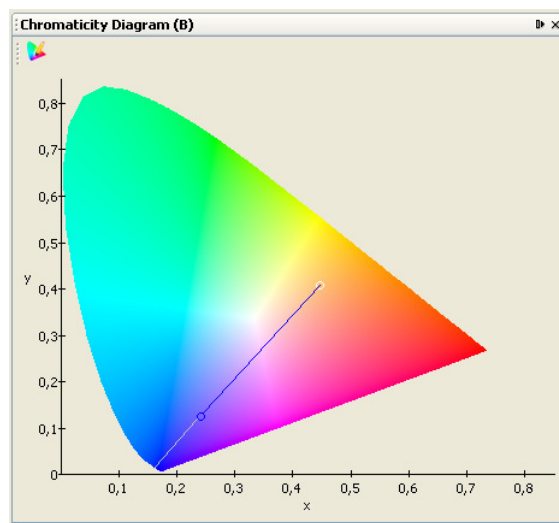


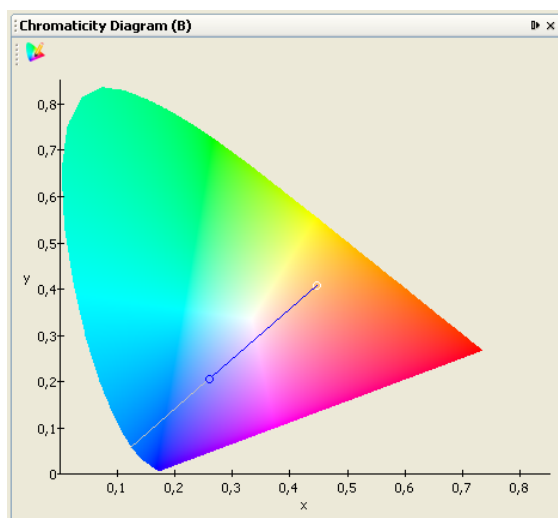
Figura 4.12: Spettri di emissione del LED di prova relativi alle seguenti concentrazioni di coloranti in 10 mL di soluzione: 5mgY+5mgR (a), 5mgY+2mgR (b), 5mgY+1mgR (c), 5mgY+0,5mgR (d).



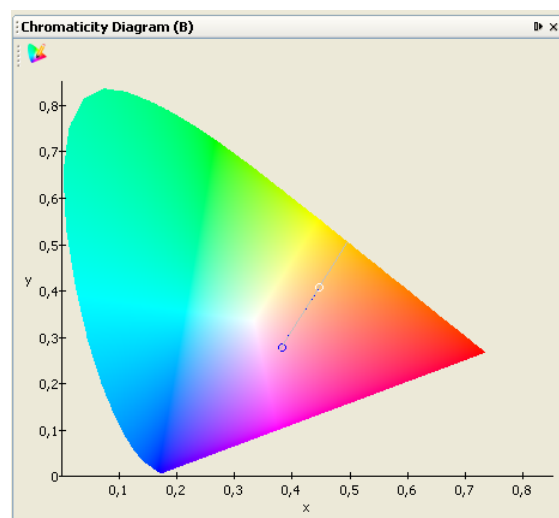
(a): $(x,y)=(0,3879, 0,2126)$



(b): $(x,y)=(0,2412, 0,1249)$



(c) : $(x,y)=(0,2600, 0,2026)$



(d): $(x,y)=(0,3832, 0,2780)$

Figura 4.13: Diagrammi di cromaticità e coordinate cromatiche del LED di prova relativi alle seguenti concentrazioni di coloranti: 5mgY+5mgR (a), 5mgY+2mgR (b), 5mgY+1mgR (c), 5mgY+0,5mgR (d).

Dall'esame degli spettri di emissione e dei valori delle coordinate colorimetriche è tuttavia emerso che, probabilmente anche a causa della parziale sovrapposizione tra lo spettro di emissione del colorante giallo e di quello di assorbimento del colorante rosso, la componente spettrale relativa alla banda del giallo è risultata insufficiente ad ottenere un bianco caldo con le caratteristiche volute.

Questa considerazione ha suggerito la possibilità di eseguire un processo di *dip-coating* articolato in più fasi: si è dapprima provveduto a depositare un doppio strato di giallo puro con la composizione già testata (5 mg di giallo in 10 mL di soluzione) e poi un *film* finale della soluzione contenente 0,5 mg di colorante rosso; durante il processo si è prestata particolare attenzione al fatto che, tra una fase e l'altra, il *film* depositato si fosse essiccato adeguatamente.

Tuttavia, a causa del notevole stress meccanico cui le metallizzazioni dei vari dispositivi sono state sottoposte, anche nel corso di un precedente lavoro sperimentale, queste presentavano un evidente stato di usura e risultavano parzialmente asportate. Ciò ha comportato la necessità di proseguire le prove sperimentali su un nuovo campione siglato C735, i cui LED presentavano pressoché le stesse caratteristiche dei precedenti com'è possibile vedere dai dati riportati in Tabella 4.5, dall'esame dello spettro di emissione (Figura 4.14) e del diagramma di cromaticità (Figura 4.15).

Corrente di pilotaggio I [mA]	20
Potenza ottica @ 447 nm P_{447} [μW]	648
Flusso luminoso Φ_V [lm]	1,75
Efficienza ottica η_V [lm/W]	26,38
Potenza radiante P [mW]	32,13
Wall-Plug Efficiency WPE [%]	48,29
Color-Rendering Index CRI [%]	-73,89

Tabella 4.5: Parametri radiometrici e fotometrici del LED blu sorgente appartenente al campione C735.

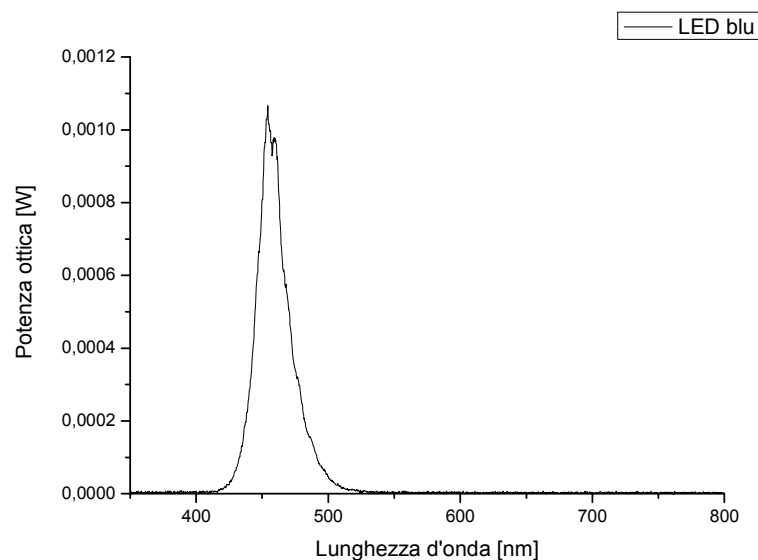


Figura 4.14: Spettro di emissione del LED blu di prova appartenente al campione C735.

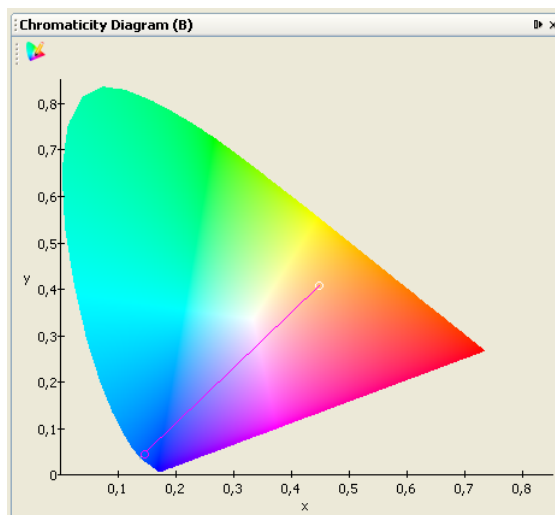


Figura 4.15: Diagramma di cromaticità del LED blu di prova appartenente al campione C735 - $(x,y)=(0,1470, 0,0462)$.

I risultati conseguiti a seguito del triplo processo di *dip-coating* precedentemente descritto, sono stati riportati nella Tabella 4.6.

Corrente di pilotaggio I [mA]	20
Potenza ottica @ 447 nm P_{447} [μW]	39
Flusso luminoso Φ_V [lm]	9,97
Efficienza ottica η_V [lm/W]	152,26
Potenza radiante P [mW]	25,46
Wall-Plug Efficiency WPE [%]	38,88
Down-Conversion Efficiency DCE	5,70
Color-Rendering Index CRI [%]	70,56

Tabella 4.6: Parametri relativi al dispositivo di prova dopo il triplo processo di *dip-coating*.

Il valore del flusso luminoso è adesso salito notevolmente - portandosi a 9,97 lm - per la presenza dell'elevato spessore del *film* giallo sottostante che riemette proprio in corrispondenza del massimo della curva di risposta dell'occhio umano $V(\lambda)$; al contempo, la potenza ottica misurata a 447 nm, è scesa a soli 39 μ W essendo stata la banda di lunghezze d'onda nell'intorno di quel valore quasi del tutto assorbita dallo spesso strato di *film* depositato.

A conferma di quanto detto, in Figura 4.16 è riportato lo spettro di emissione del dispositivo: si noti che il picco relativo alle lunghezze d'onda della sorgente blu si è notevolmente attenuato, mentre risultano adesso bene evidenti i due picchi legati all'emissione nel giallo e nel rosso i cui massimi si

sono adesso portati ad un valore maggiore di quello corrispondente al picco relativo alle lunghezze d'onda della sorgente blu.

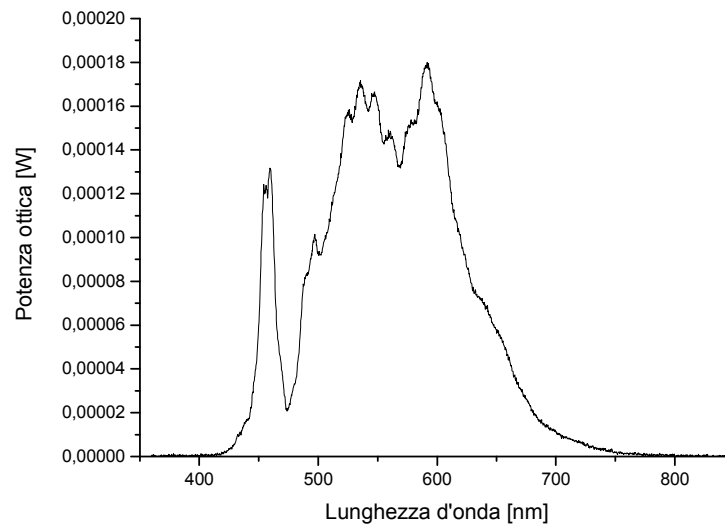


Figura 4.16: Spettro di emissione del dispositivo di test dopo la deposizione del triplo strato di *coating*.

Per completezza, in Figura 4.17 è stato riportato anche il diagramma di cromaticità relativo al medesimo dispositivo finora preso in esame.

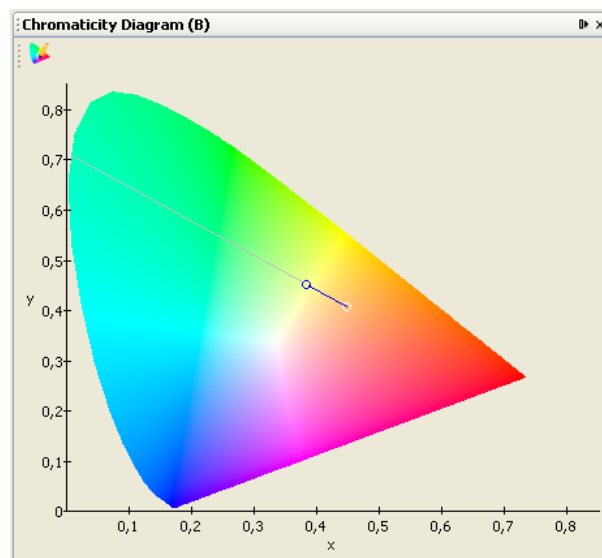


Figura 4.17: Diagramma di cromaticità dopo la deposizione del triplo *coating* - $(x,y)=(0,3827, 0,4520)$.

Dalla figura è evidente che il punto di cromaticità si è adesso decisamente spostato nella zona del diagramma corrispondente alle lunghezze d'onda del giallo e ciò è anche riscontrabile dalla valutazione del valore delle nuove coordinate del punto di cromaticità: $(x,y)=(0,3827, 0,4520)$.

La prova effettuata ha pertanto inequivocabilmente messo in luce l'influenza dello spessore del *film* sull'efficienza di conversione della lunghezza d'onda. Al fine, pertanto, di ottenere lo spostamento del punto di cromaticità verso valori di coordinate cromatiche posizionate in una zona più centrale del diagramma, dov'è appunto localizzato il bianco caldo, si è pensato di depositare dapprima un solo strato di *film* giallo e poi uno strato finale identico al precedente che prevedesse la compresenza dei due coloranti nelle proporzioni già descritte.

I parametri rilevati a seguito di quest'ultimo processo, sono stati riportati in Tabella 4.7.

Corrente di pilotaggio I [mA]	20
Potenza ottica @ 447 nm P_{447} [μW]	66
Flusso luminoso Φ_V [lm]	7,9
Efficienza ottica η_V [lm/W]	118
Potenza radiante P [mW]	25,18
Wall-Plug Efficiency WPE [%]	37,6
Down-Conversion Efficiency DCE	4,51
Color-Rendering Index CRI [%]	82,61

Tabella 4.7: Parametri relativi al LED testato dopo la deposizione del doppio strato di *coating*.

Come evidenziato in tabella, vista l'assenza di uno dei due strati gialli sottostanti, la Potenza ottica misurata a 447 nm, si è stavolta portata ad un valore più elevato e pari a 66 μ W, il flusso luminoso si è ridotto a 7,9 lm e di conseguenza anche il valore dell'efficienza ottica è sceso a 118 lm/W mantenendosi comunque su valori ancora elevati.

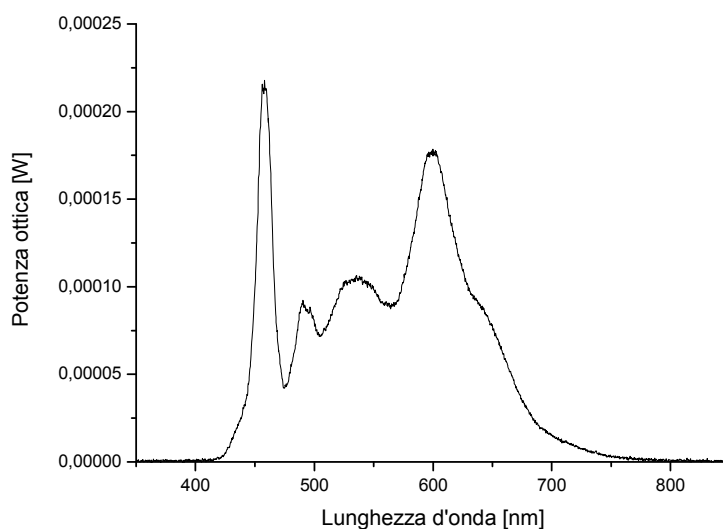


Figura 4.18: Spettro di emissione del LED a seguito del doppio processo di *dip-coating*.

La Figura 4.18 mostra che il picco relativo all'emissione nel blu continua stavolta a mantenersi più pronunciato rispetto a quelli relativi alle nuove componenti spettrali legate all'emissione dei coloranti ed inoltre i contorni della curva risultano molto più netti e meno frastagliati.

La valutazione delle coordinate colorimetriche, adesso pari a $(0,3718, 0,3737)$, denuncia infine il fatto che il punto di cromaticità si è spostato proprio nella zona voluta, quella in cui è posizionato il bianco caldo: ciò si evince anche dall'esame del diagramma di cromaticità riportato in Figura 4.19.

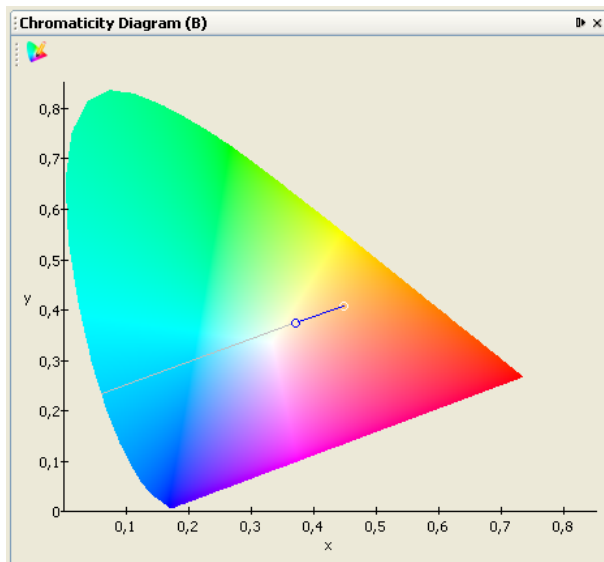


Figura 4.19: Diagramma di cromaticità a seguito del doppio processo di *dip-coating* $(x,y)=(0,3718, 0,3737)$.

Com'è possibile riscontrare dalla foto riportata in Figura 4.20, la luce emessa è adesso molto simile a quella di una classica lampada ad incandescenza, come testimoniato anche dall'ottimo valore del *CRI*, pari all' 82,61%, e non lascia minimamente presagire la presenza della sorgente blu, vista l'impossibilità di percepire sfumature bluastre nella luce emessa dal dispositivo.

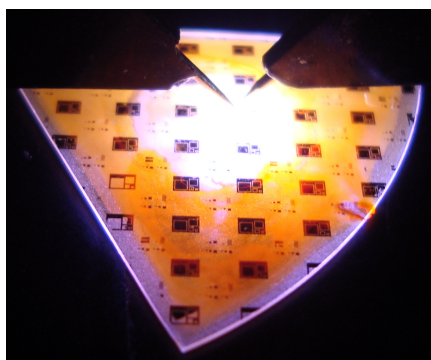


Figura 4.20: Emissione luminosa del dispositivo a seguito del doppio processo di *dip-coating*.

Una ulteriore verifica sperimentale che si è voluta condurre, è stata quella di depositare uno spessore unico, ma più consistente, del solo *film* finale, facendo uso pertanto della soluzione in cui erano stati dispersi 0,5 mg di colorante rosso e provando poi a pilotare il dispositivo di test con correnti variabili in un range di valori compreso tra 5 e 40 mA per verificare l'eventuale variazione del valore delle coordinate cromatiche e la possibilità di generare una luce bianca più o meno calda, agendo semplicemente sul valore della corrente di pilotaggio.

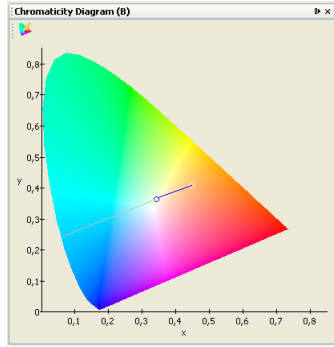
I risultati del test, in termini dei parametri radiometrici e fotometrici, sono stati riportati in Tabella 4.8. Il primo effetto riscontrabile, già noto in letteratura col termine di *efficiency droop*, è la diminuzione del valore dell'efficienza ottica al crescere della corrente di pilotaggio. Si può inoltre riscontrare dai dati riportati in tabella che, impiegando una corrente di pilotaggio di riferimento pari a 20 mA, si sono ottenuti ottimi valori di flusso luminoso ed efficienza ottica, pertanto è possibile affermare che l'incremento dello spessore del *film* ha prodotto risultati simili a quelli prodotti dalla deposizione del doppio strato sotto il punto di vista della capacità di conversione luminosa del *film*.

Corrente di pilotaggio I [mA]	5	10	15	20	25	30	35	40
Potenza ottica @ 447 nm P_{447} [μW]	8	34	59	84	107	121	152	172
Flusso luminoso Φ_V [lm]	2,22	5,46	7,27	8,65	9,9	10,19	11,92	12,9
Efficienza ottica η_V [lm/W]	145,84	171,86	147,31	126,38	111,06	93,18	91,82	84,79
Potenza radiante P [mW]	7,35	18,09	23,95	28,50	32,39	33,25	38,78	41,86
Wall-Plug Efficiency WPE [%]	48,29	56,94	48,50	41,62	36,32	30,4	29,85	27,51
Down-Conversion Efficiency DCE	1,27	3,12	4,15	4,94	5,66	5,82	6,81	7,37
Color-Rendering Index CRI [%]	75,96	80,66	83,11	84,69	85,81	86,65	87,24	87,66

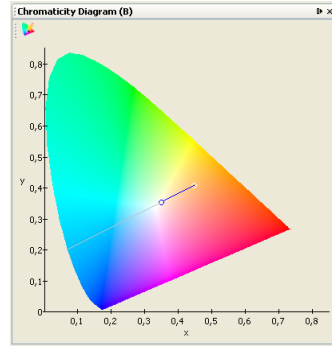
Tabella 4.8: Parametri radiometri e fotometrici rilevati al variare della corrente di pilotaggio.

Molto interessante risulta a questo punto prendere in esame anche i diagrammi di cromaticità del dispositivo, rilevati al variare della corrente di pilotaggio, per verificare l'eventuale variazione delle coordinate del punto di cromaticità.

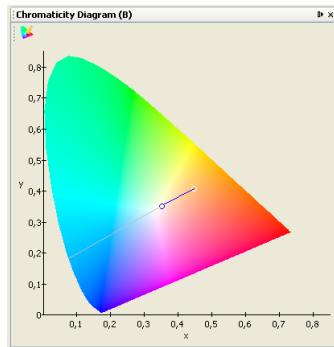
Il primo dato evidente è che il punto di cromaticità - si veda la Figura 4.21, in cui sono anche riportati tutti i valori delle coordinate cromatiche - è posizionato pressoché al centro dei vari diagrammi di cromaticità e, sebbene i valori delle coordinate si siano lievemente ridotti rispetto a quelli rilevati nel caso precedente, il dispositivo continua ad emettere una luce bianca calda. A tal proposito, si evidenzia il fatto che le coordinate cromatiche rilevate in corrispondenza ad una corrente di pilotaggio di 10 mA, pari a $(x,y)=(0,3487, 0,3533)$, sono praticamente quasi coincidenti con quelle definite dalla CIE per l'illuminante bianco standard B dislocato sul luogo di Planck, che simula



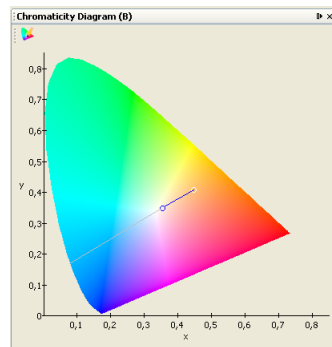
(a): 5 mA - $(x,y)=(0,3425, 0,3631)$



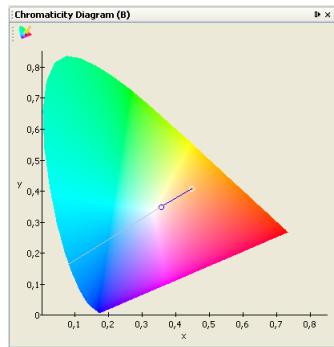
(b): 10 mA - $(x,y)=(0,3487, 0,3533)$



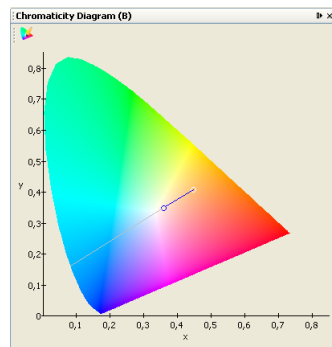
(c): 15 mA - $(x,y)=(0,3526, 0,3500)$



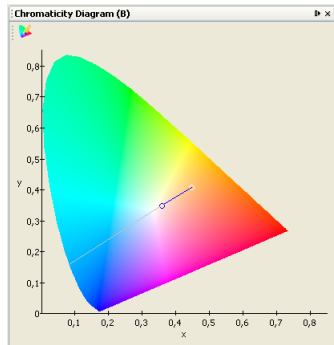
(d): 20 mA - $(x,y)=(0,3554, 0,3483)$



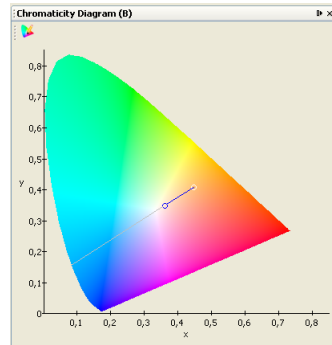
(e): 25 mA - $(x,y)=(0,3566, 0,3475)$



(f): 30 mA - $(x,y)=(0,3590, 0,3483)$



(g): 35 mA - $(x,y)=(0,3602, 0,3482)$



(h): 40 mA - $(x,y)=(0,3616, 0,3487)$

Figura 4.21: Diagrammi di cromaticità e coordinate colorimetriche al variare della corrente di pilotaggio.

l'illuminazione della luce solare diretta e le cui coordinate cromatiche sono pari a: $(x,y)=(0,3484, 0,3516)$ (CIE, 1978).

Inoltre, dalla valutazione dei valori delle coordinate cromatiche, si evince proprio ciò che si voleva verificare: al crescere della corrente di pilotaggio, si registra un incremento contenuto ma continuo del valore della coordinata colorimetrica x associata allo stimolo visivo del rosso - che si porta da un valore iniziale pari a 0,3425, per una corrente di pilotaggio di 5 mA, ad un valore finale pari a 0,3616, per una corrente di pilotaggio di 40 mA – ed una contemporanea riduzione del valore della coordinata y che, per gli stessi valori della corrente di pilotaggio, si porta da un valore iniziale pari a 0,3631 ad un valore finale pari a 0,3487, presentando quindi una variazione analoga a quella rilevata per la coordinata x : ciò fa rimanere pressoché invariato il valore della coordinata cromatica z .

Il punto di cromaticità, al crescere della corrente di pilotaggio, tende pertanto a spostarsi verso la zona delle lunghezze d'onda del rosso e questo potrebbe essere, in qualche modo, messo in relazione col succitato effetto dell'*efficiency droop*: si ha un ridimensionamento del contributo spettrale legato alle lunghezze d'onda del giallo a vantaggio del contributo legato alle lunghezze d'onda del rosso ma poiché lo spettro viene ponderato attraverso la curva di sensibilità dell'occhio umano, che presenta un massimo proprio nell'intorno delle lunghezze d'onda del giallo, tale fenomeno comporta una riduzione dell'efficienza ottica al crescere della corrente di pilotaggio.

Il fatto poi che, al crescere della corrente di pilotaggio, la luce bianca emessa dal dispositivo tenda a diventare più calda, giustifica anche l'incremento riscontrato del valore del *CRI*, che, come già detto, è un indice il cui valore varia generalmente in controtendenza alla variazione del valore dell'efficienza ottica; a tal proposito si evidenzia l'ottimo valore dell'indice registrato alla corrente di pilotaggio di riferimento di 20 mA, che è adesso pari all'84,69%.

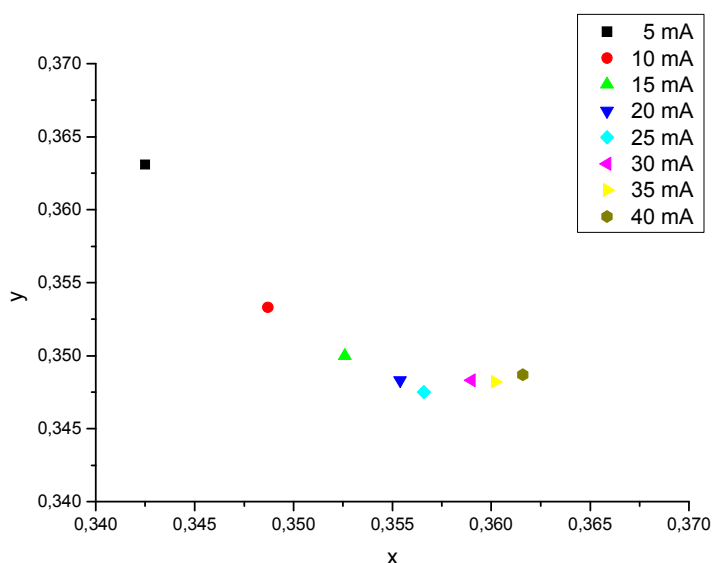


Figura 4.22: Spostamento del punto di cromaticità al variare della corrente di pilotaggio.

Tuttavia, un altro dato molto interessante emerso riportando su un diagramma (x,y) i valori rilevati delle coordinate cromatiche, mette in evidenza un fenomeno di saturazione della capacità di conversione dei coloranti al crescere della corrente di pilotaggio e pertanto del flusso luminoso generato dal dispositivo; tale effetto di saturazione, come visibile in Figura 4.22, probabilmente anche a causa della sovrapposizione tra lo spettro di assorbimento del colorante rosso e quello di fotoluminescenza del colorante giallo, si manifesta prima per il colorante giallo, come testimoniato dal fatto che la coordinata y, raggiunto il suo valore minimo per una corrente di pilotaggio pari a 25 mA, tende poi a mantenersi pressoché costante al crescere ulteriore del valore della corrente.

In Figura 4.23 sono infine riportati gli spettri di emissione del dispositivo di test, acquisiti al variare della corrente di pilotaggio.

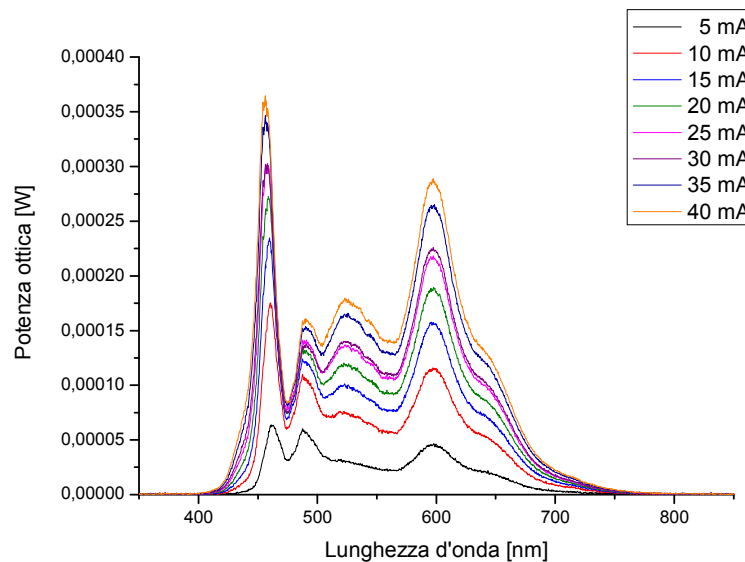


Figura 4.23: Spettri di emissione del dispositivo al variare della corrente di pilotaggio.

Capitolo 5

Realizzazione del *dip-coater*

5.1 Il controllo dello spessore

I risultati sperimentali illustrati e discussi nel capitolo precedente, sono stati conseguiti operando un processo di *dip-coating* manuale per la deposizione del *film*, semplicemente immergendo il campione all'interno di un piccolo beaker da 50 mL contenente la soluzione in cui erano state disperse le prefissate quantità di fosfori organici e lasciandolo poi essiccare, dopo aver fatto drenare l'eccedenza, in posizione orizzontale, cercando comunque di controllare modalità e tempi del processo al fine di garantirne la ripetibilità.

Tuttavia l'analisi dei dati ha confermato, con la variabilità dei parametri fotometrici e colorimetrici misurati e l'incongruenza di alcuni di essi, la dipendenza di questi ultimi dallo spessore del *film* depositato e ciò ha pertanto fatto emergere l'esigenza di riuscirne a controllare adeguatamente l'entità e l'uniformità su tutta la superficie del campione.

5.2 Tecniche di deposizione

Le tecniche convenzionalmente adottate per la deposizione di *film* sottili di natura polimerica sono, sostanzialmente, tre:

- lo *spin-coating*
- lo *spray-coating*
- il *dip-coating*

ciascuna di queste tecniche presenta ovviamente dei pro e contro che nel seguito verranno passati brevemente in rassegna.

I criteri guida da prendere in considerazione nella valutazione di ciascun metodo sono da mettere in relazione a:

- Spessore richiesto per il *film* e sua omogeneità
- Tolleranza nei confronti della rugosità del *film*
- Dimensioni, geometria e peso del substrato

5.2.1 Lo *spin-coating*

Nel processo di *spin-coating* - letteralmente “rivestimento per rotazione” - un eccesso di soluzione viene depositato sul substrato, posizionato inizialmente sul supporto rotante di un particolare strumento, lo *spin-coater*; attraverso un foro, viene fatto il vuoto in modo da tenere il substrato aderente al supporto stesso una volta che questo viene fatto ruotare ad una velocità e per un tempo preventivamente prefissati dall'operatore; a causa della forza centrifuga la soluzione tende a ricoprire uniformemente la superficie del campione ed il liquido in eccesso viene spinto all'esterno del supporto.

La figura 5.1 illustra la successione dei quattro *step* in cui il processo si articola da un punto di vista fisico; questi, come brevemente accennato, sono:

- 1) Deposizione del solvente sul substrato (Figura 5.1 (a));
- 2) Aumento della velocità di rotazione del substrato e conseguente distribuzione della soluzione (Figura 5.1 (b));
- 3) Rotazione a velocità costante: in un primo momento lo spessore del *film* è controllato dalla viscosità del fluido (Figura 5.1 (c));
- 4) Rotazione a velocità costante: in un secondo momento lo spessore del *film* è controllato dalla velocità di evaporazione del solvente (Figura 5.1 (d)).

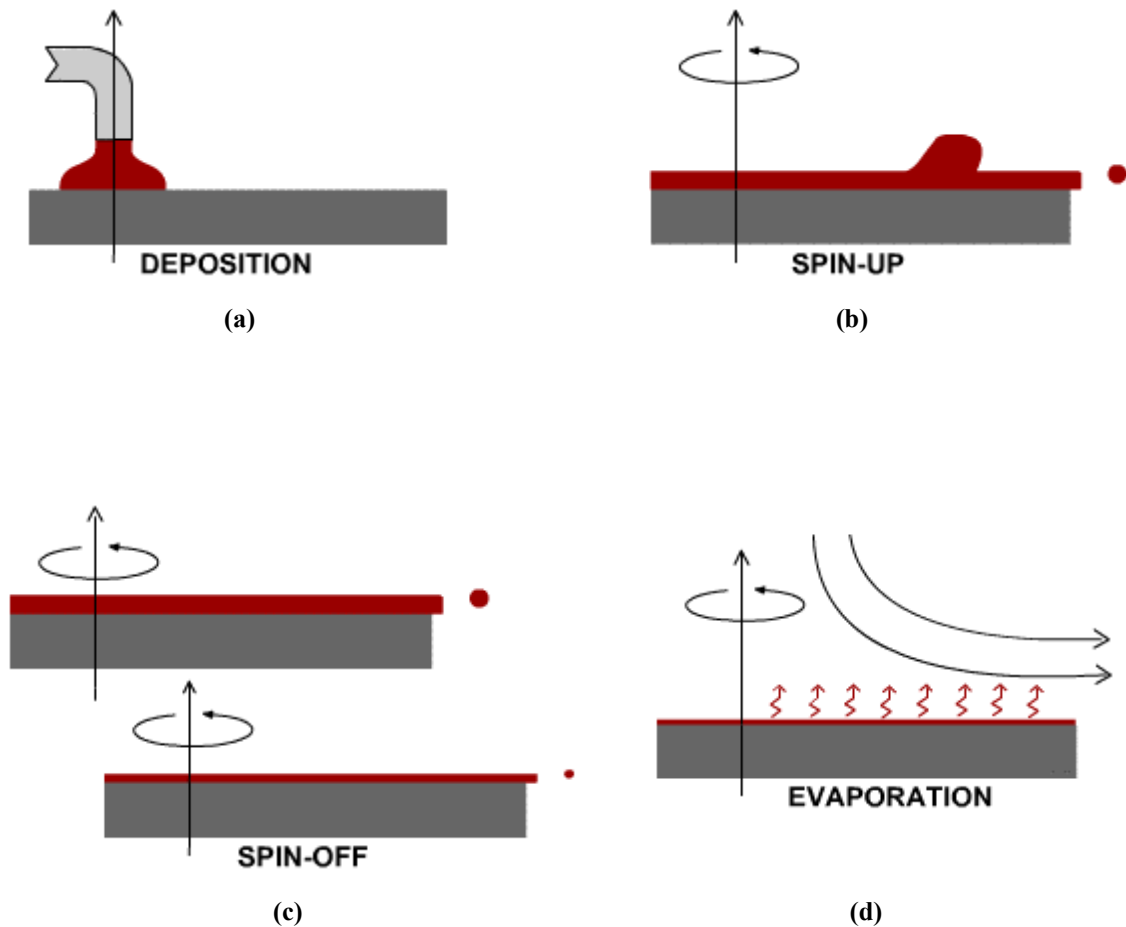


Figura 5.1: Successione degli step fisici del processo di *Spin-coating*.

Questo metodo di deposizione permette in molti casi di depositare più strati uno sopra l'altro, purché si esegua un trattamento termico tra uno strato ed il successivo, processo da scartare, nel nostro caso, visto che i fosfori organici dispersi nella soluzione si degradano con l'esposizione al calore. Operando una verifica sperimentale con uno *spin-coater* CAMMAX PRECIMA alla minima velocità di rotazione del supporto, in questo caso non regolabile al di sotto di 1000 giri/min, si perviene ad un risultato che dimostra che il metodo non consente di ottenere spessori sufficienti al conseguimento di una efficiente conversione luminosa. Inoltre, la forma estremamente irregolare ed asimmetrica del campione, comporta usualmente la formazione di pronunciate bolle sui bordi dovute alle forti turbolenze con l'aria.

Queste ultime considerazioni, escludono di fatto la possibilità d'impiego di questa prima tecnica di deposizione presa in esame, sebbene sia la più adottata nell'industria microelettronica per l'elevata omogeneità nello spessore del *film* e la minima contaminazione che in genere riesce a garantire.

5.2.2 Lo *spray-coating*

Il processo di *spray-coating* prevede che la soluzione, sufficientemente arricchita di solvente, venga nebulizzata in goccioline di dimensioni micrometriche per mezzo di uno spruzzatore ad N₂ o di un nebulizzatore ad ultrasuoni; tali goccioline raggiungono il substrato sulla cui superficie formano un *film* di spessore progressivamente crescente.

Questa tecnica presenta il vantaggio di poter essere adottata su substrati di qualsivoglia dimensione e forma, anche tridimensionali; tuttavia il processo di *spraying* può essere abbastanza critico infatti il nebulizzatore viene usualmente posizionato su un braccio meccanizzato e mosso lungo la superficie controllandone opportunamente la velocità e la posizione. Inoltre bisogna tenere in considerazione la divergenza del fascio nebulizzato, la velocità del getto, il tasso di evaporazione del solvente e gli effetti della gravità. Un ultimo fattore non meno importante da considerare è la presenza di eventuali contaminanti nell'ambiente di lavoro: questo costituisce il principale inconveniente nel processo di *spray-coating*, particolarmente quando si ha la necessità di deporre strati molto sottili. In questo caso, infatti, particelle contaminanti di dimensioni micrometriche o sub-micrometriche, o bolle d'aria possono essere prodotte dal nebulizzatore stesso o dalle turbolenze indotte dal getto attorno al campione da ricoprire finendo per rimanere inglobate all'interno del *film*.

La complessa controllabilità del processo ne esclude la sua applicabilità per i nostri scopi.

5.2.3 Il *dip-coating*

Il *dip-coating* – letteralmente “rivestimento per immersione” – è una tecnica semplice e consolidata per la deposizione di *film* sottili sia su substrati planari che cilindrici: la tecnica prevede che il substrato venga dapprima immerso in una *cuvette* contenente la soluzione da depositare e quindi estratto verticalmente a velocità costante, tipicamente al di sotto dei 20 mm/s; controllando opportunamente la velocità di estrazione, il tasso di evaporazione e la temperatura, possono essere ottenuti *film* sottili di alta qualità. Inoltre, se si riesce ad individuare un opportuno asse di estrazione, il metodo può essere adottato anche per rivestire campioni dalla forma più o meno irregolare col minimo rischio di contaminazione della superficie.

Il processo si articola essenzialmente in cinque fasi [5.1] visibili in figura 5.2, di seguito elencate e descritte:

- Immersione: il substrato viene immerso a velocità costante ed evitando brusche agitazioni nella soluzione in cui è stato disperso il materiale da deporre;

- Estrazione: dopo essere rimasto per un certo tempo all'interno della soluzione per permettere il deposito del materiale di rivestimento, il campione viene sollevato;
- Deposizione: un sottile strato umido si deposita sul substrato mentre questo viene estratto a velocità costante dalla soluzione in cui si trovava immerso;
- Drenaggio: l'eccedenza di liquido drena dalla superficie per effetto della gravità;
- Evaporazione: il solvente evapora dal liquido consentendo la solidificazione dello strato sottile precedentemente depositato. Per solventi volatili, come nel caso dell'acetato di etile, il processo di evaporazione inizia già durante le fasi di deposizione e drenaggio.

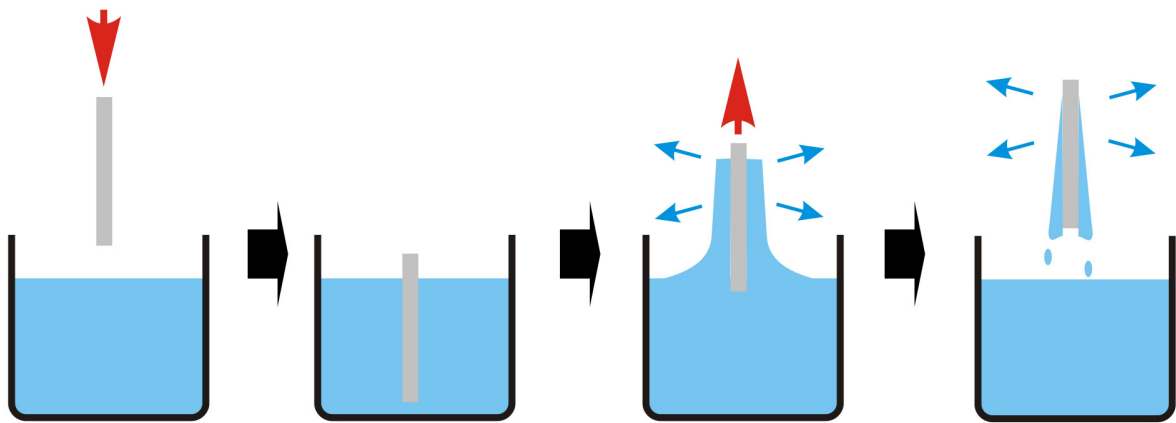


Figura 5.2: Successione delle fasi del processo di *dip-coating*

I fattori che concorrono a determinare il valore dello spessore finale del *film*, sono essenzialmente: la viscosità della soluzione, la forza di gravità, la velocità di estrazione e la tensione superficiale tra liquido e vapore. A proposito di quest'ultimo fattore bisogna ricordare che l'ambiente all'interno della *cuvette* è saturo dei vapori del solvente e che la concentrazione di tali vapori diminuisce allontanandosi dalla superficie del liquido.

Quando la velocità di estrazione del substrato e la viscosità del liquido non sono elevati, lo spessore del *film*, trascurando gli effetti dell'evaporazione, può essere ricavato dall'equazione di Landau e Levich, valida per un fluido newtoniano, cioè un fluido la cui viscosità dipende, per definizione, solo dalla temperatura, dalla pressione e dalla sua composizione chimica e non varia al variare dello sforzo di taglio che gli viene applicato:

$$h = \frac{0,94(\eta v)^{2/3}}{\gamma^{1/6}(\rho g)^{1/2}}$$

dove η è la viscosità del liquido supposta costante, v la velocità di estrazione, γ la tensione superficiale liquido-vapore, ρ la densità del liquido e g l'accelerazione di gravità.

È interessante osservare che per sistemi polimerici lo spessore del *film* varia con $v^{2/3}$ per cui, contrariamente a quanto si potrebbe intuitivamente pensare, a velocità di estrazione più elevate, corrisponderanno spessori finali del *film* maggiori e ciò potrebbe essere spiegato in termini delle forze di trascinamento viscoso che agiscono sul *film* ancora ricco di solvente quando questo viene estratto dalla superficie del liquido.

La copertura inevitabile di entrambe le facce del substrato costituisce in questo caso uno svantaggio, in quanto, dopo il processo di deposizione, è necessario ripulire la superficie del wafer dove sono realizzate le metallizzazioni per poter poi alimentare opportunamente i vari LED.

Un'ulteriore considerazione conclusiva riguarda uno studio [5.2] condotto sulla tecnica presa in esame, che ha messo in evidenza come in realtà il processo di estrazione a velocità costante del substrato, comporti una disuniformità nello spessore del *film* lungo una direzione parallela a quella dell'asse di estrazione causata dagli effetti delle succitate forze di trascinamento viscoso: al termine della fase di evaporazione il profilo del *film*, visto in sezione, si presenta pertanto di tipo cuneiforme (vedi Figura 5.2), mostrando un ispessimento sempre più accentuato man mano che ci si sposta dall'alto verso il basso. Un dato importante da sottolineare è che mentre tale disuniformità è trascurabile per piccoli valori dello spessore del *film*, questa può raggiungere, anche in relazione al tipo di soluzione impiegata, valori dell'ordine del 30% per spessori nominali del *film* al di sopra dei 5 μm .

La conclusione alla quale si perviene è che poiché la variazione di spessore misurata è pressoché lineare, imponendo similmente una riduzione lineare della velocità di estrazione in modo da ottenere l'uguaglianza tra i valori dello spessore iniziale e di quello finale, anche tutti i valori di spessore intermedi risulteranno uguali con la possibilità di poter continuare ad utilizzare la tecnica anche nel caso in cui si vogliano depositare *film* più spessi.

Si sottolinea infine il fatto che più velocemente il solvente viene forzato ad evaporare, più uniforme risulta il *film*, ottenendo tra l'altro una velocità di asciugatura controllata e più rapida di quella che il naturale tasso di evaporazione del solvente consentirebbe [5.3].

Tutte le considerazioni fin qui svolte in questa breve disamina delle tre tecniche di deposizione, portano alla conclusione che l'unica ad essere compatibile con l'esigenza di depositare spessori piuttosto consistenti ed uniformi sul campione, evitando quanto più possibile il rischio di contaminazioni ed assicurando una semplice controllabilità ed una certa ripetibilità del processo è proprio l'ultima presa in esame. Questo ha fatto insorgere la necessità di realizzare un opportuno *dip-*

coater, che consentisse di svolgere in maniera assolutamente automatizzata, e quindi controllabile e ripetibile, il processo stesso di *dip-coating*.

5.3 La realizzazione del *dip-coater*

Il *dip-coater* è uno strumento concettualmente e strutturalmente abbastanza semplice, è infatti costituito da un motorino elettrico, il cui movimento – velocità, verso di rotazione e numero di giri – viene gestito elettronicamente; sull'asse del motore è calettata una vite senza fine che, tramite un sistema di trasmissione, ne trasforma il movimento rotatorio in un movimento lineare, facendo così traslare verticalmente, secondo parametri prefissati dall'operatore, un braccetto cui è assicurata una pinzetta che trattiene il campione da rivestire.

Un aspetto particolarmente importante da considerare è che il motorino che controlla la discesa e la risalita del braccetto e quindi il processo di immersione ed estrazione del substrato, dovrebbe lavorare quanto più possibile in maniera continua e priva di vibrazioni altrimenti lo spessore del *film* presenterà delle caratteristiche disomogeneità orizzontali, simili a delle linee. Per la stessa ragione, l'intero strumento dovrebbe essere realizzato con una struttura ben salda ed essere posizionato ad operare su un piano d'appoggio stabile; infine, il flusso d'aria attorno al *dip-coater* dovrebbe essere costante.

5.3.1 L'hardware

Le parti costitutive fondamentali di cui si compone lo strumento realizzato, sono:

- Il motorino
- La scheda elettronica di controllo
- Il driver d'interfaccia
- Il display
- Due pulsanti per il controllo della discesa e della risalita del braccetto
- Due potenziometri multigiri per il settaggio dei parametri di risalita (velocità e decelerazione)
- L'interruttore per l'accensione e lo spegnimento dello strumento
- L'alimentatore esterno

Per quanto riguarda il motorino che equipaggia il *dip-coater*, la scelta è ricaduta su un motorino passo-passo, comunemente chiamato *stepper motor*, visto che questo è caratterizzato da una serie di peculiarità che ne fanno la scelta quasi ideale per tutte quelle applicazioni che richiedono precisione

nello spostamento angolare e nella velocità di rotazione; in questo tipo di motorini è facile infatti far compiere all'albero piccole rotazioni arbitrarie in ambedue i versi e bloccarlo in una determinata posizione. Inoltre - altro aspetto molto importante - è possibile realizzare azionamenti di precisione senza la necessità di utilizzare sensori di posizione o di velocità come sarebbe stato necessario fare utilizzando un motorino in corrente continua. Di contro, solo ai bassi regimi ed adottando le tecniche di pilotaggio più semplici, gli *stepper* presentano un funzionamento a scatti e con forti vibrazioni.

I motori passo-passo, a differenza di tutti gli altri, hanno come scopo quello di mantenere fermo l'albero in una posizione di equilibrio: se alimentati, si limitano infatti a bloccarsi in una ben precisa posizione angolare. Solo inviando agli avvolgimenti del motore una serie di impulsi di corrente, secondo un'opportuna sequenza, è possibile ottenerne la rotazione.

Onde evitare di dover realizzare autonomamente il delicato ed estremamente critico sistema di trasmissione che, come detto, ha lo scopo di trasformare il movimento rotatorio dell'asse del motore in un movimento lineare, si è deciso di sfruttare il motorino ed il relativo sistema di trasmissione a vite senza fine che controlla il posizionamento del gruppo ottico di un lettore DVD. In pratica, dopo aver asportato il suddetto gruppo ottico, si è provveduto a fissare in sua sostituzione, il braccetto in alluminio opportunamente sagomato (vedi Figura 5.7 (a)) del *dip-coater*. Il motorino di cui il lettore DVD è equipaggiato - siglato PL15S-020 – è uno *stepper* bipolare, come si è potuto riscontrare dai relativi *data-sheet* [5.4]: in pratica, al suo interno sono presenti due soli avvolgimenti (o fasi) che la corrente dovrà alternativamente percorrere nei due versi (contrariamente a quanto succede negli *stepper* unipolari nei quali la corrente nella singola fase ha sempre lo stesso verso, rendendone il pilotaggio meno complesso) - da cui il termine "bipolare" - e quindi all'esterno arrivano due sole coppie di fili elettrici.

La tecnica di pilotaggio suggerita sui *data-sheet* è quella cosiddetta "*Two phase on*": contrariamente a quanto succede adottando la più semplice "*WaveMode*" o "*One phase on*" in cui una sola fase alla volta è attiva, la corrente è sempre presente nelle due fasi ma cambia alternativamente verso in ciascuna delle due fasi (vedi Tabella 5.1). La coppia disponibile è circa 1,4 volte maggiore di quella ottenuta con una sola fase attiva ma di contro la corrente assorbita, e quindi il riscaldamento, raddoppiano e questo potrebbe creare problemi in alcuni motori non adatti a questo tipo di pilotaggio.

■ Switching Sequence (Viewed from Lead Screw Side)

STEP \ TERMINAL	A1	A2	B1	B3
1	-	+	+	-
2	-	+	-	+
3	+	-	-	+
4	+	-	+	-

↓
 CW

 ↑
 CCW

Tabella 5.1: Corretta sequenza di pilotaggio delle due fasi del motorino per farlo ruotare in senso orario (CW) o antiorario (CCW)

Come chiaramente visibile in Tabella 5.1, inoltre, per invertire il senso di rotazione del motorino, è necessario invertire l'ordine di applicazione della sequenza scorrendo la tabella dal basso verso l'alto.

È evidente a questo punto che, per far ruotare un motore passo-passo, è necessario generare un'opportuna sequenza di segnali logici; tale compito è stato affidato, vista la semplicità di gestione tramite l'ambiente di sviluppo dedicato e la grande versatilità e poliedricità di utilizzo, ad una scheda Arduino Uno R3 (vedi Figura 5.3), basata sul microcontrollore Atmel AVR ATmega 328 e dotata di 14 terminali di I/O digitali che operano a 5 V (6 dei quali, quelli contrassegnati col simbolo “~”, utilizzabili come uscite PWM - *Pulse Width Modulated*), 6 ingressi analogici, un risonatore ceramico oscillante a 16 MHz, una porta USB, un *jack* di alimentazione ed un pulsante di reset. Per utilizzarla basta connettere la scheda al computer con un cavo USB tramite il quale è possibile alimentarla e nel contempo caricare in memoria *flash* lo *sketch* contenente le istruzioni per il microcontrollore; in alternativa è possibile utilizzare un alimentatore con tensione di uscita compresa nell'intervallo 7-12 V. La scheda presenta inoltre due uscite di tensione stabilizzate a 3,3 V e 5 V da un regolatore di tensione.

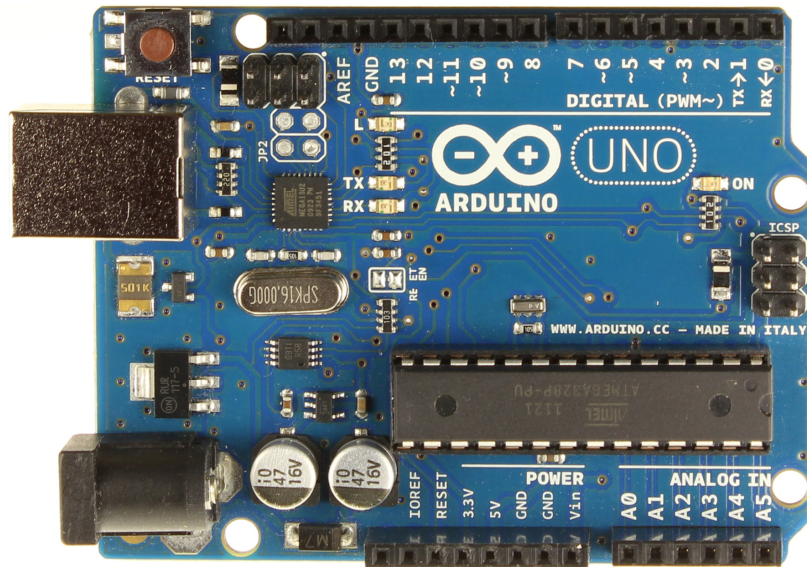


Figura 5.3: Vista frontale della scheda Arduino Uno R3.

Tuttavia, ciascuno dei 14 *pin* digitali presenti sulla scheda può fornire o ricevere una corrente massima di 40 mA, ben al di sotto quindi del valore nominale di corrente richiesta per il corretto pilotaggio del motorino: visto che, come da *data-sheet*, ciascuna fase presenta una resistenza di $10\ \Omega$ e richiede una tensione nominale di pilotaggio pari a 5 V, si prevede infatti una corrente di pilotaggio pari 500 mA. Questo ha pertanto fatto insorgere la necessità di utilizzare un opportuno driver di interfaccia capace di garantire il corretto funzionamento del motorino. La scelta è ricaduta su un L293NE (vedi Figura 5.4) un integrato prodotto dalla *Texas Instruments*, appartenente alla famiglia dei ponti H e progettato per erogare correnti bidirezionali di valore fino ad 1 A con tensioni d'uscita da 4,5 a 36 V [5.5] su carichi induttivi come *relays*, solenoidi, motori in corrente continua e *stepper* bipolari.

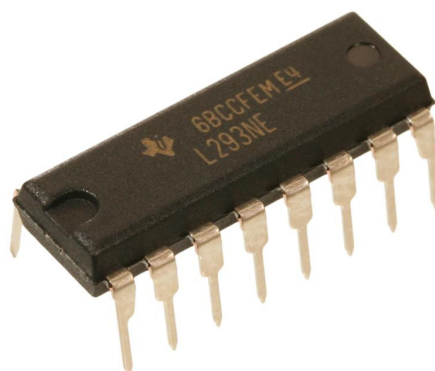


Figura 5.4: Integrato L293NE.

Una importante raccomandazione conclusiva riportata sui *data-sheet*, è quella di collegare sulle quattro uscite che andranno a pilotare i due avvolgimenti del motorino, dei diodi di ricircolo esterni ad alta velocità per la soppressione dei transitori induttivi. La scelta è in questo caso ricaduta su dei diodi Schottky SB160 (D1 - D8 in Figura 5.5).

Per quanto riguarda invece il display, si è optato per un modello a cristalli liquidi 16×2 (16 colonne, due righe) con retroilluminazione a LED verde, il Displaytech 162B (vedi Figura 5.6), dotato di un controller equivalente all'Hitachi HD44780: questo aspetto è molto importante per la possibilità che offre di sfruttare, per la sua gestione, le funzioni contenute nella libreria nativa presente sull'IDE Arduino.

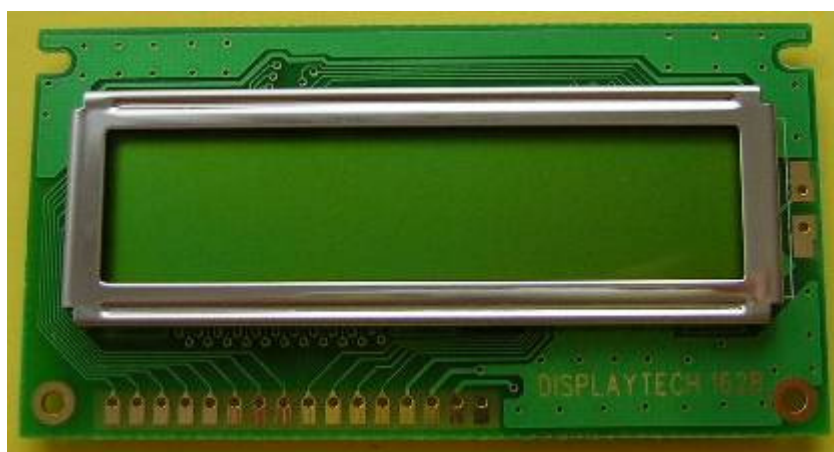


Figura 5.6: Display Displaytech 162B

Dopo aver provveduto a saldare una *strip* di 16 *pin* ai contatti del display, sono stati effettuati gli opportuni collegamenti elettrici, secondo la tabella 5.2 estratta dai relativi *data-sheet* [5.6].

Come mostrato nello schema elettrico di Figura 5.5, il *pin* 1, cui è collegato l'anodo del LED di retroilluminazione, va all'uscita a 5 V della scheda, tramite una resistenza di polarizzazione R6 da 82 Ω ; il *pin* 2, che è invece collegato al catodo, ed il 3 sono connessi a massa; il *pin* 4, che è quello di alimentazione per la logica di controllo, va all'uscita a 5 V della scheda; il *pin* 5 è quello per il controllo del contrasto (se collegato a massa si ha il massimo contrasto) ed è stato pertanto connesso al terminale centrale di un trimmer da 10 K Ω per avere la possibilità di regolarlo al meglio; il 6 va al *pin* digitale D8 della scheda, il 7 va a massa visto che si sta settando il display in modalità scrittura; il *pin* 8, che costituisce l'ingresso di abilitazione, va al *pin* D9 della scheda; i *pin* dati 9 -12 non sono stati utilizzati perché si è scelto di pilotare il display con 4 bit, mentre i *pin* dati 13 - 16, sono stati rispettivamente connessi ai *pin* digitali D10 - D13 della scheda.

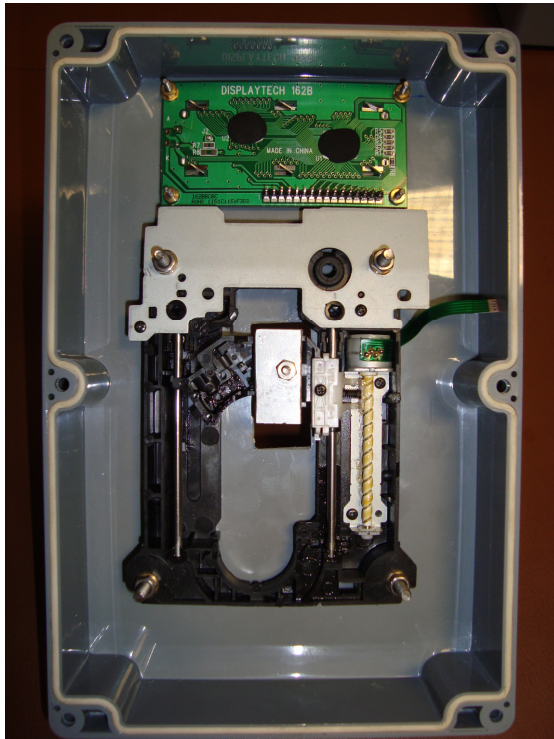
■ INTERFACE PIN CONNECTIONS

Pin NO.	Symbol	Level	Description
1	A	---	Backlight anode
2	K	---	Backlight cathode
3	VSS	0V	Ground
4	VDD	5.0V	Supply voltage for logic
5	VO	---	Input voltage for LCD
6	RS	H/L	H : Data signal, L : Instruction signal
7	R/W	H/L	H : Read mode, L : Write mode
8	E	H, H → L	Chip enable signal
9	DB0	H/L	Data bit 0
10	DB1	H/L	Data bit 1
11	DB2	H/L	Data bit 2
12	DB3	H/L	Data bit 3
13	DB4	H/L	Data bit 4
14	DB5	H/L	Data bit 5
15	DB6	H/L	Data bit 6
16	DB7	H/L	Data bit 7

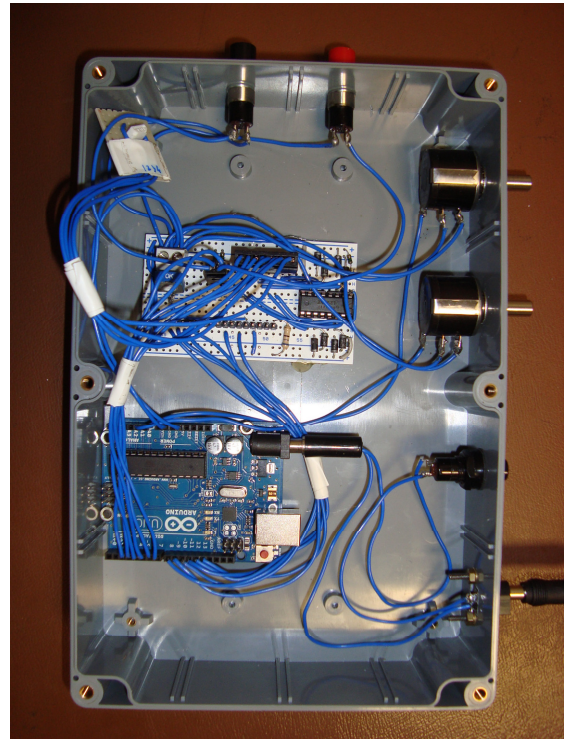
Tabella 5.2: Connessioni del display.

Gli ultimi elementi da considerare sono: due pulsanti normalmente aperti per avviare la discesa (S2, di colore nero) e la risalita (S3, di colore rosso) del braccetto, che presentano in serie due resistori (R3 ed R4) da 10 k Ω per evitare di cortocircuitare l'uscita a 5 V della scheda a massa una volta che vengono premuti e che sono connessi tra massa e, rispettivamente, i *pin* digitali D6 e D7 della scheda; due potenziometri da 20 k Ω che permettono di settare la velocità iniziale di risalita del braccetto (R1) e la relativa decelerazione (R2) ed i cui terminali centrali sono connessi rispettivamente agli ingressi analogici A0 ed A1 della scheda; l'interruttore generale S1 che consente di accendere e spegnere lo strumento ed infine un alimentatore esterno che fornisce una tensione di uscita di 7,5 V.

Il tutto è stato poi fissato all'interno di una scatola in ABS delle dimensioni di 222×146×75 mm (vedi Figura 5.7) a sua volta successivamente dotata di una base in legno per garantire allo strumento la necessaria stabilità durante il funzionamento.



(a)



(b)

Figura 5.7: Ciascuna delle due parti di cui si compone lo strumento: in figura (a) è visibile il semiguscio frontale, cui sono stati fissati il motorino col relativo sistema di trasmissione e la slitta che sorregge il braccetto ed il display; in figura (b) è invece visibile il semiguscio posteriore cui sono stati fissati la scheda Arduino Uno R3, la scheda di interfaccia, i pulsanti che attivano la discesa (nero) e la risalita (rosso) del braccetto, i due potenziometri che consentono di impostare la velocità di estrazione (in alto) e la decelerazione (in basso), l'interruttore per l'accensione dello strumento ed il *jack* di alimentazione.

Terminata l'analisi prettamente strutturale dello strumento, passiamo adesso a considerare gli aspetti legati alla programmazione del microcontrollore.

5.3.2 Il *firmware*

Di seguito viene riportato il listato dello *sketch*, opportunamente commentato, che è stato elaborato all'interno dell'ambiente di sviluppo di Arduino e che si è provveduto a caricare in memoria:

```
#include <LiquidCrystal.h> // Include l'header della libreria che contiene le funzioni per la
                          // gestione del display
#define SCENDI 6           // Definisce due costanti corrispondenti ai pin digitali che
#define SALI 7             // leggeranno lo stato dei pulsanti

LiquidCrystal lcd(8, 9, 10, 11, 12, 13); // Inizializza la libreria specificando i pin digitali di interfaccia
```

```

byte esponente[8] = {                                     // Crea il carattere 2 da utilizzare nell'unità di misura della
0b01110,                                               // decelerazione: mm/s2
0b00010,
0b00100,
0b01110,
0b00000,
0b00000,
0b00000,
0b00000
};

int motorPin1 = 2;                                       // Definisce quattro variabili intere corrispondenti ai pin digitali
int motorPin2 = 3;                                       // che genereranno l'opportuna sequenza delle fasi da inviare agli
int motorPin3 = 4;                                       // ingressi del driver
int motorPin4 = 5;

int speedPinPot = 0;                                     // Definisce due variabili intere corrispondenti ai pin analogici
int decelPinPot = 1;                                     // che leggeranno la posizione dei potenziometri

int i = 0;                                               // Variabile che conta il numero dei passi compiuti
int down = 0;
int up = 0;
int stop = 0;                                           // Variabile di finecorsa
int downDelayTime = 50;                                  // Tempo di ritardo tra un passo ed il successivo in fase di discesa
double upDelayTime;
double ritardo;
long previousMillis = 0;
long interval = 90;

void setup() {

  pinMode(motorPin1, OUTPUT);                            // Setta i pin digitali D2 - D5 come pin di OUTPUT
  pinMode(motorPin2, OUTPUT);
  pinMode(motorPin3, OUTPUT);
  pinMode(motorPin4, OUTPUT);

  pinMode(SCENDI, INPUT);                               // Setta i pin digitali D6 e D7 ed i pin analogici A0 ed A1 come
  pinMode(SALI, INPUT);                                 // pin di INPUT
  pinMode(speedPinPot, INPUT);
  pinMode(decelPinPot, INPUT);

  lcd.createChar(1, esponente);
  lcd.begin(16, 2);                                     // Definisce il numero di colonne e righe del display
  lcd.print("Vel.in.");                                 // Scrive un messaggio sul display
  lcd.setCursor(12, 0);                                // Posiziona il cursore alla colonna 12, riga 0
  lcd.print("mm/s");
  lcd.setCursor(0, 1);
  lcd.print("Decel.");
  lcd.setCursor(11, 1);
  lcd.print("mm/s");
  lcd.write(1);
}

void loop() {

  int speedReadPin = analogRead(speedPinPot);          // Legge la posizione del potenziometro

```

```

upDelayTime = (map(speedReadPin, 0, 1024, 10000, 100000)/1000.0);
double velocita = (1000/upDelayTime) * 0.226;    // Calcola il valore della velocità moltiplicando il
                                                // numero di passi al secondo per l'avanzamento
                                                // corrispondente ad ogni passo (0,226 mm)

int decelReadPin = analogRead(decelPinPot);
ritardo = (map(decelReadPin, 0, 1024, 0, 1000)/1000.);
double decelerazione = ( ( 1/upDelayTime) - (1/(upDelayTime + ritardo)) )/0.09 ) * 1000 * 0.226;

lcd.setCursor(7, 0);
if (velocita < 10)
  lcd.print(" ");
  lcd.print(velocita);

lcd.setCursor(6, 1);
if (decelerazione < 10)
  lcd.print(" ");
  lcd.print(decelerazione);

down = digitalRead(SCENDI);
up = digitalRead(SALI);
  if (down == HIGH)
    scendi();
  if (up == HIGH)
    sali();
}

void scendi() {

  if(!stop) {                                // Se non si è arrivati a finecorsa

    digitalWrite(motorPin1, LOW);             // Genera la sequenza delle fasi per la discesa del braccetto (vedi
    digitalWrite(motorPin2, HIGH);           // Tab. 4.1)
    digitalWrite(motorPin3, HIGH);
    digitalWrite(motorPin4, LOW);
    delay(downDelayTime);
    i++;

    digitalWrite(motorPin1, LOW);
    digitalWrite(motorPin2, HIGH);
    digitalWrite(motorPin3, LOW);
    digitalWrite(motorPin4, HIGH);
    delay(downDelayTime);
    i++;

    digitalWrite(motorPin1, HIGH);
    digitalWrite(motorPin2, LOW);
    digitalWrite(motorPin3, LOW);
    digitalWrite(motorPin4, HIGH);
    delay(downDelayTime);
    i++;

    digitalWrite(motorPin1, HIGH);
    digitalWrite(motorPin2, LOW);
    digitalWrite(motorPin3, HIGH);
    digitalWrite(motorPin4, LOW);
    delay(downDelayTime);
    i++;
  }
}

```

```

    if (i > 163) // Dopo 164 passi si arriva a finecorsa
        stop = 1;
    }
}

void sali() {

    stop = 0; // Resetta a 0 la variabile di finecorsa

    while(i>0){ // Finché il braccetto non è risalito in posizione iniziale
        unsigned long currentMillis = millis();

        if (currentMillis - previousMillis > interval) { // Ogni 90 ms il tempo di ritardo tra un passo ed il
            previousMillis = currentMillis; // successivo viene incrementato di una quantità pari a
            upDelayTime += ritardo; // ritardo
        }
        digitalWrite(motorPin1, HIGH);
        digitalWrite(motorPin2, LOW);
        digitalWrite(motorPin3, HIGH);
        digitalWrite(motorPin4, LOW);
        delay(upDelayTime);
        i--;

        if (currentMillis - previousMillis > interval) {
            previousMillis = currentMillis;
            upDelayTime += ritardo;
        }
        digitalWrite(motorPin1, HIGH);
        digitalWrite(motorPin2, LOW);
        digitalWrite(motorPin3, LOW);
        digitalWrite(motorPin4, HIGH);
        delay(upDelayTime);
        i--;

        if (currentMillis - previousMillis > interval) {
            previousMillis = currentMillis;
            upDelayTime += ritardo;
        }
        digitalWrite(motorPin1, LOW);
        digitalWrite(motorPin2, HIGH);
        digitalWrite(motorPin3, LOW);
        digitalWrite(motorPin4, HIGH);
        delay(upDelayTime);
        i--;

        if (currentMillis - previousMillis > interval) {
            previousMillis = currentMillis;
            upDelayTime += ritardo;
        }
        digitalWrite(motorPin1, LOW);
        digitalWrite(motorPin2, HIGH);
        digitalWrite(motorPin3, HIGH);
        digitalWrite(motorPin4, LOW);
        delay(upDelayTime);
        i--;
    }
}

```

Con i parametri adottati all'interno del programma, è possibile regolare la velocità di risalita del braccetto in un intervallo di valori compresi tra 2,26 mm/s e 22,6 mm/s, con valori massimi di decelerazione rispettivamente pari a 0,25 mm/s² ed a 22,81 mm/s²; in questo modo è possibile ottenere un certo controllo sullo spessore del *film* depositato.

In Figura 5.8 è possibile vedere lo strumento completo precedentemente descritto.



Figura 5.8: Il dip-coater completo.

Capitolo 6

Impiego del *dip-coater* e taratura dello strumento

6.1 Problematiche iniziali

Le prime prove di deposizione in cui si è fatto uso del *dip-coater* descritto nel capitolo precedente, sono state effettuate su dei vetrini da microscopio, sagomati secondo la forma del campione (vedi Figura 6.1), al fine di individuare il più opportuno asse di estrazione che potesse garantire la migliore uniformità possibile del *film* depositato.

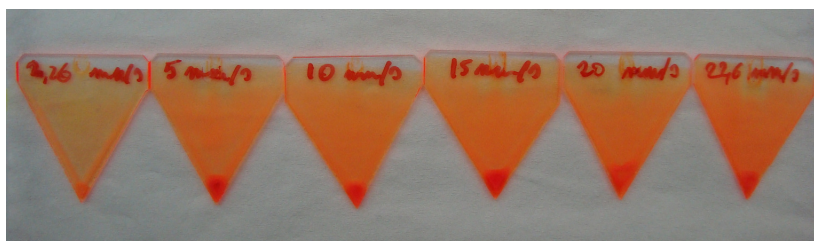


Figura 6.1: Prime prove di deposizione su vetrini da microscopio.

Le dimensioni estremamente contenute del campione e l'impossibilità di eseguire delle misure che potessero evidenziare l'entità della disuniformità di spessore lungo la direzione parallela a quella dell'asse di estrazione, hanno inoltre portato alla decisione di eseguire il processo di dip-coating a velocità di estrazione costante, impostando quindi a zero il valore della decelerazione.

A seguito delle varie prove effettuate, si è arrivati alla conclusione che l'asse di estrazione più congeniale, si rivelava essere quello che prevedeva che il campione venisse agganciato alla pinzetta dello strumento per il suo vertice, posizionandone la parte circolare in basso.

Tuttavia, un grosso inconveniente riscontrato nelle prime prove di deposizione sul campione realizzate tramite l'ausilio del *dip-coater*, inconveniente legato anche alla diversa bagnabilità della sua superficie rispetto a quella del vetro, è stata la ridotta viscosità della soluzione sinora impiegata (realizzata, come già detto, disperdendo l'8% in peso di PMMA a peso molecolare 350.000 in acetato di etile e successivamente le volute quantità di coloranti) rivelatasi inadeguata a garantire la deposizione di *film* con spessori sufficienti ad assicurare una opportuna efficienza di conversione del materiale fotoluminescente; la ridotta viscosità della soluzione comportava infatti il drenaggio quasi completo di quest'ultima dalla superficie del campione, a seguito del processo di estrazione.

Per cercare di ottenere una soluzione con un grado di viscosità più elevato, si è provato pertanto dapprima a disperdere i coloranti in una matrice di PMMA a peso molecolare superiore a quello finora adottato, pari a 996.000. Il solvente impiegato è stato, anche in questo caso, l'acetato di etile cui è stato aggiunto, com'era stato fatto anche nelle precedenti fasi sperimentali, l'8% in peso di PMMA.

Tuttavia, l'adozione di PMMA a peso molecolare superiore, non ha comportato il desiderato incremento di viscosità della soluzione; questo ha pertanto portato alla decisione di operare un processo di evaporazione naturale del 50% del solvente contenuto nella soluzione al fine di incrementarne ulteriormente la viscosità. La soluzione così ottenuta si presentava adesso ben più viscosa, tuttavia, dopo aver provveduto a disperdere i coloranti ed aver effettuato il processo di *dip-coating* tramite l'ausilio dello strumento realizzato, durante la successiva fase di caratterizzazione ottica dei vari dispositivi, si è manifestato un effetto imprevisto: gli spettri di emissione dei vari LED, cambiavano repentinamente e vistosamente nella forma e, nell'arco dei prefissati venti secondi di pilotaggio a corrente costante, l'effetto della conversione luminosa, legato alla presenza dei fosfori organici, si annullava del tutto. Tutto questo si traduceva in un parallelo, veloce spostamento del punto di cromaticità sul relativo diagramma, che tornava verso la zona delle lunghezze d'onda del blu, spostamento che poteva anche essere visibilmente constatato semplicemente guardando la luce emessa dal dispositivo che virava sensibilmente dal bianco verso il blu.

Le motivazioni del veloce fenomeno di degrado dei fosfori appena descritto, sono state inizialmente ascritte al processo di evaporazione del solvente precedentemente operato e questo ha pertanto portato alla decisione di realizzare una soluzione con una concentrazione doppia (16% in peso) di PMMA a peso molecolare 996.000 al fine di incrementarne la viscosità; tuttavia, anche in questo caso, in fase di caratterizzazione ottica dei dispositivi, si sono ripresentati gli stessi inconvenienti prima manifestatisi, facendo intuire che il problema del degrado fosse in qualche modo legato proprio all'impiego del PMMA a peso molecolare superiore, che non consentiva probabilmente l'opportuna solubilizzazione dei coloranti. Oltretutto, osservando con attenzione il campione in

controluce, era possibile riscontrare, in prossimità del dispositivo di test, il caratteristico fenomeno di sbiancamento dei fosfori, chiaro indice del relativo processo di degrado localizzato (vedi Figura 6.2).

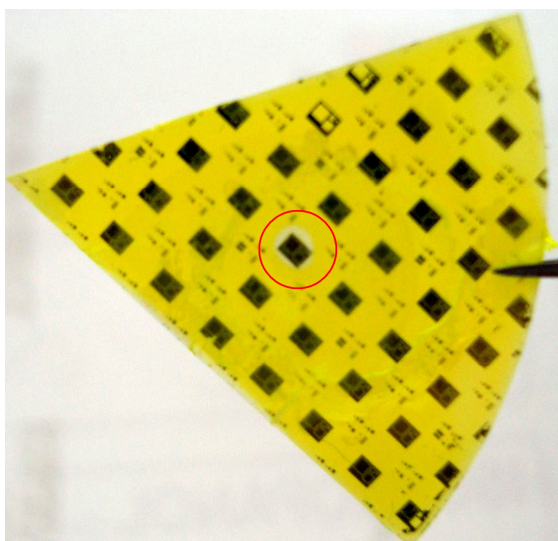


Figura 6.2: Vistoso fenomeno di sbiancamento dei fosfori localizzato in corrispondenza del LED testato.

Quanto discusso, ha pertanto portato alla decisione di tornare all'impiego del PMMA a peso molecolare 350.000, già adoperato nelle precedenti fasi sperimentali, realizzando però stavolta una soluzione a concentrazione doppia e pari quindi al 16% in peso di PMMA in acetato di etile. Nei 20 mL di soluzione preparata, sono stati stavolta successivamente dispersi 15 mg di colorante giallo ed 1 mg di colorante rosso.

6.2 Caratterizzazioni conclusive e taratura dello strumento

Una volta preparata la soluzione col grado di viscosità desiderato, al fine di verificare il legame esistente tra lo spessore del *film* depositato al variare della velocità di risalita del campione e l'efficienza di conversione del *film* medesimo, sono stati sequenzialmente effettuati una serie di processi di *dip-coating* sul campione e successive caratterizzazioni ottiche, settando la velocità di risalita del braccetto dello strumento a valori progressivamente crescenti, al fine di operare una sorta di calibrazione dello strumento.

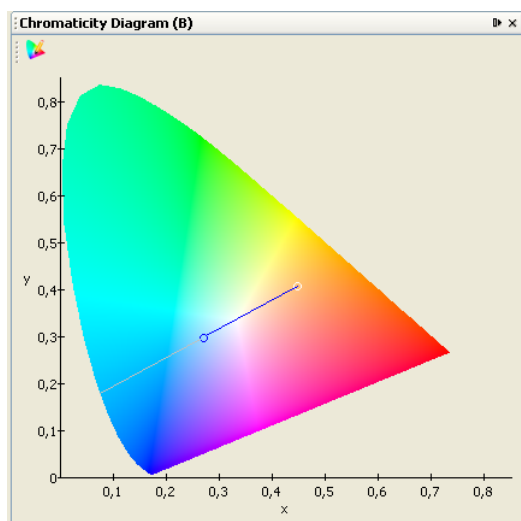
I parametri radiometrici e fotometrici rilevati con una corrente di pilotaggio pari a 20 mA al variare della velocità di estrazione del campione, sono stati riportati in Tabella 6.1.

Velocità di estrazione v [mm/s]	2,26	7,30	12,40	17,50
Potenza ottica @ 447 nm P_{447} [μW]	140	146	130	111
Flusso luminoso Φ_V [lm]	5,23	6,50	7,76	9,33
Efficienza ottica η_V [lm/W]	75,32	84,40	106,93	132,90
Potenza radiante P [mW]	18,76	21,94	24,91	30,18
Wall-Plug Efficiency WPE [%]	27,01	28,48	34,33	42,99
Down-Conversion Efficiency DCE	2,99	3,71	4,43	5,33
Color-Rending Index CRI [%]	83,4	80,28	78,59	75,44

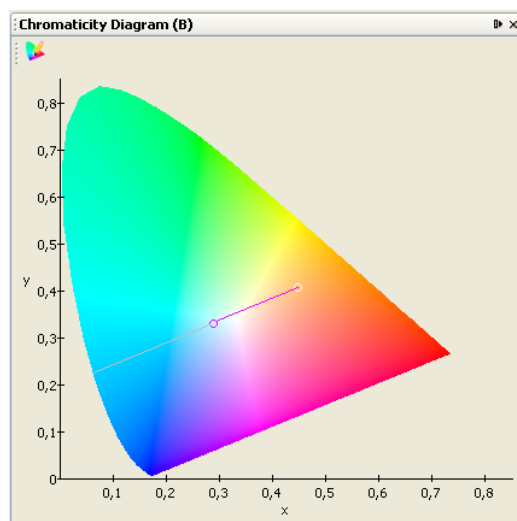
Tabella 6.1: Variazione dei parametri radiometrici e fotometrici al variare della velocità di estrazione.

Com'è possibile riscontrare chiaramente dall'esame dei dati riportati, si verifica che, all'aumentare della velocità di estrazione, poiché cresce lo spessore del *film* depositato, si incrementa di conseguenza l'efficienza di conversione luminosa e questo si traduce in una crescita dei valori del flusso luminoso e dell'efficienza ottica.

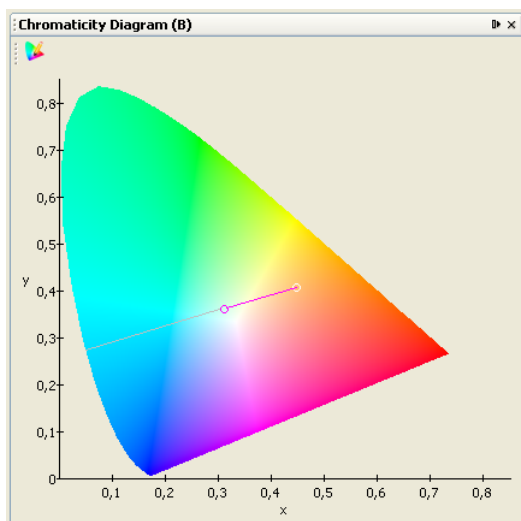
Dal punto di vista colorimetrico, si assiste ad uno spostamento continuo del punto di cromaticità verso valori delle coordinate (x,y) progressivamente crescenti, come visibile dai relativi diagrammi riportati in Figura 6.3 con i rispettivi valori delle coordinate (x,y).



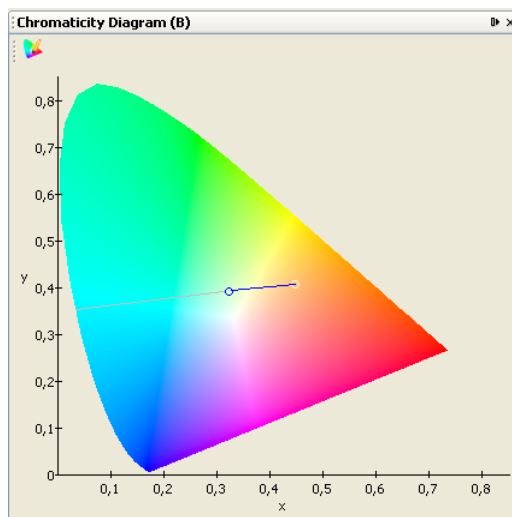
(a): $v=2,26$ mm/s - (x,y)=(0,2717, 0,2995)



(b): $v=7,30$ mm/s - (x,y)=(0,2890, 0,3326)



(c): $v=12,4$ mm/s - $(x,y)=(0,3117, 0,3626)$



(d): $v=17,5$ mm/s - $(x,y)=(0,3236, 0,3920)$

Figura 6.3: Diagrammi di cromaticità e coordinate cromatiche al variare della velocità di estrazione.

Per rendere più evidente lo spostamento del punto, i valori delle coordinate cromatiche sono stati poi plottati su un diagramma (x, y) (vedi Figura 6.4).

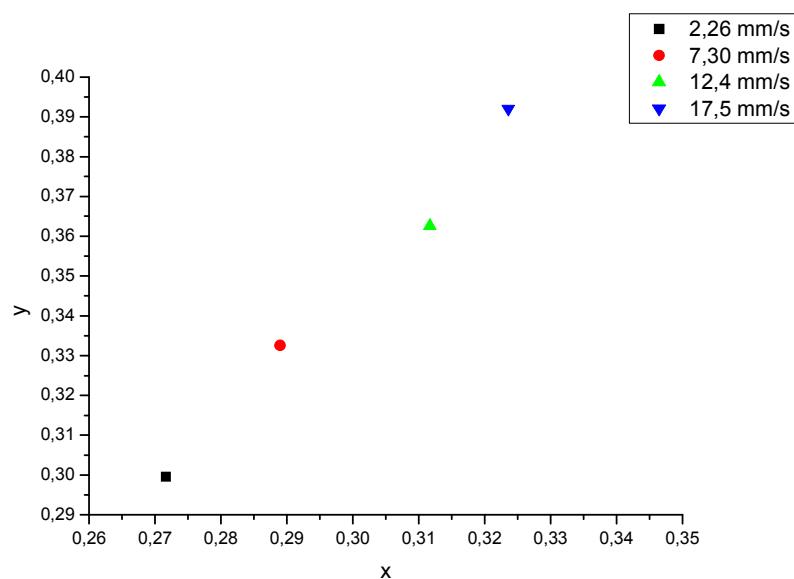


Figura 6.4: Variazione delle coordinate cromatiche al variare della velocità di estrazione.

Diagrammando invece i valori delle coordinate x ed y in funzione della velocità di estrazione, si ottengono gli andamenti riportati in Figura 6.5: com'è evidente, la variazione dei valori delle coordinate cromatiche in funzione della velocità, risulta essere pressoché lineare. Poiché, come precedentemente discusso, lo spessore del *film* depositato per *dip-coating* risulta essere proporzionale a $v^{2/3}$, è possibile dedurre che il valore delle coordinate vari pressoché linearmente col valore dello

spessore del *film* depositato, almeno in un certo range di valori dello spessore del coating e finché non subentrino fenomeni di saturazione nell'effetto di fotoluminescenza dei coloranti.

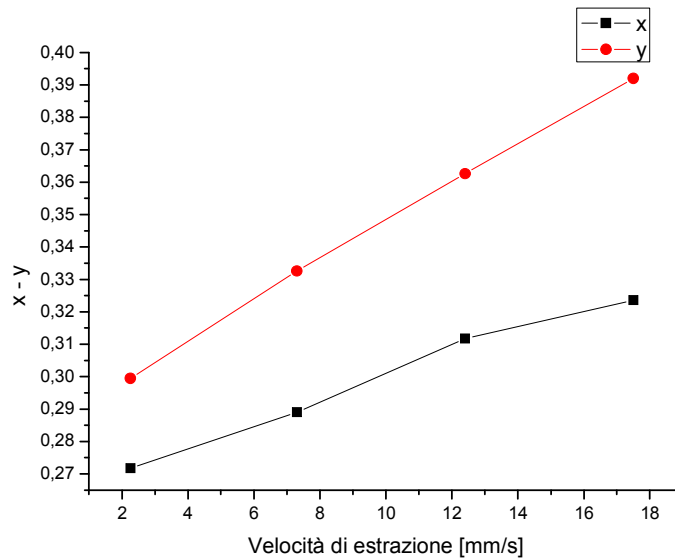


Figura 6.5: Variazione del valore delle coordinate colorimetriche in funzione della velocità di estrazione.

In Figura 6.6 sono infine riportati gli spettri di emissione del LED al variare della velocità di estrazione del substrato. Si nota chiaramente che, al crescere della velocità di estrazione, poiché cresce lo spessore del *film* depositato, congruentemente a quanto finora riscontrato e discusso, i picchi relativi alle componenti spettrali legate alla fotoluminescenza dei coloranti, presentano intensità progressivamente crescenti.

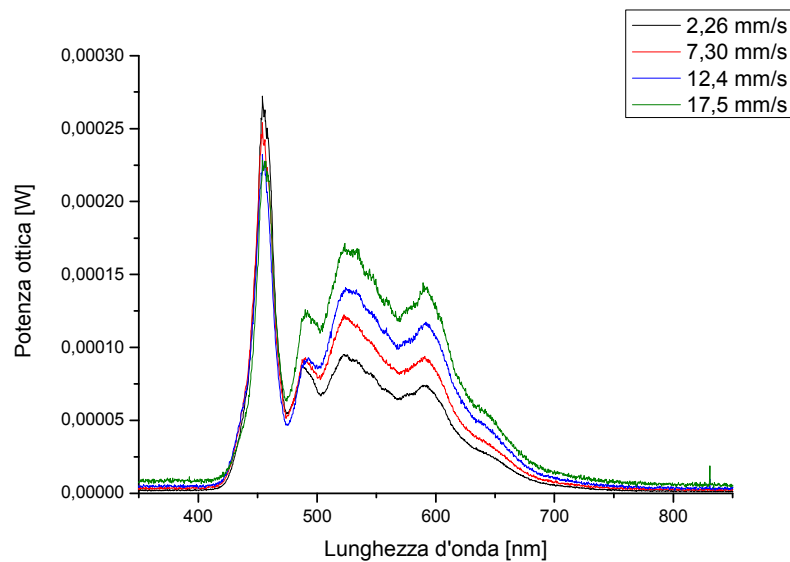


Figura 6.6: Spettri di emissione del dispositivo al variare della velocità di estrazione.

Sebbene i risultati conseguiti tramite l'ausilio del *dip-coater*, non siano stati, in termini di coordinate colorimetriche, equivalenti ai migliori conseguiti tramite il processo di *dip-coating* manuale, è ragionevole ipotizzare che basterebbe impiegare una soluzione con una maggiore concentrazione di colorante rosso per pervenire al risultato voluto, col grosso vantaggio offerto da un processo che, in quanto totalmente automatizzato, permette di ottenere un ottimo controllo sull'uniformità e sull'entità dello spessore del *film* depositato garantendo pertanto la ripetibilità dei risultati.

Conclusioni

Lo studio condotto in questo lavoro di tesi, ha dimostrato la possibilità di realizzare LED ibridi a luce bianca calda di buona qualità, adottando un opportuno *mix* di coloranti organici e sfruttando il principio della conversione luminosa. Sono state testate soluzioni con diverse concentrazioni dei coloranti e sono stati effettuati diversi processi di caratterizzazione elettro-ottica relativi a varie composizioni del *coating*.

I risultati migliori, in termini di qualità della luce bianca calda generata, sono stati conseguiti adottando una struttura *multilayer* del *coating*. Dapprima è stato depositato uno strato sottostante tramite processo di *dip-coating* in una soluzione di PMMA in acetato di etile, in cui era stato disperso un determinato quantitativo di colorante giallo. Facendo uso della medesima tecnica, è stato poi depositato un secondo strato adoperando, in questo caso, una soluzione chimicamente identica alla precedente, cui era stato aggiunto un colorante rosso. Il dispositivo così realizzato, presenta coordinate colorimetriche pari a (0,3718, 0,3737) ed un'efficienza ottica pari a 118 lm/W, emettendo una luce che non lasciava più intravedere sfumature blu. Un valore di *CRI* pari a 82,61 testimonia infine l'ottima capacità di resa cromatica della sorgente luminosa realizzata.

Le caratterizzazioni conclusive sono state effettuate a seguito del processo di deposizione operato tramite l'ausilio del *dip-coater*, adottando però una soluzione a concentrazione doppia di PMMA per aumentarne la viscosità: ciò ha fatto ipotizzare la possibilità di pervenire a risultati equivalenti ai precedenti sfruttando una soluzione a viscosità ancora più elevata per ottenere spessori di *coating* più consistenti o variando le concentrazioni dei coloranti, adottando, così, un solo processo di deposizione e semplificando quindi la struttura del dispositivo.

Bibliografia

- [1.1] W. A. Thornton. “Luminosity and color-rendering capability of white light”. *J. Opt. Soc. Am.* **61**, 1155 (1971)
- [1.2] P. Schlotter, R. Schmidt, and J. Schneider. “Luminescence conversion of blue light emitting diodes”. *Appl.Phys. A* **64**, 417 (1997)
- [1.3] E. Fred Schubert. “Light-Emitting Diodes” (Second Edition). Cambridge University Press (2006)
- [1.4] P. Schlotter, J. Baur, C. Hielscher, M. Kunzer, H. Obloh, R. Schmidt, and J. Schneider. “Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaIn double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs”. *Materials Sci. Eng.* **B59**, 390 (1999)
- [1.5] U. Reeh, K. Höhn, N. Stath, G. Waitl, P. Schlotter, J. Schneider, and R. Schmidt. “Light-radiating semiconductor component with luminescence conversion element”. US Patent 6,576,930 B2 (2003)
- [2.1] A.R. Duggal, J.J. Shiang, C. Heller, and D.F. Foust. “Organic light-emitting devices for illumination quality white light”. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3470 (2002).
- [2.2] CIE publication No. 13.3 “*Method of Measuring and Specifying Color-Rendering of Light Sources*” (see also www.cie.co.at) (CIE, Vienna, Austria, 1995)
- [3.1] 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.

- [3.2] Ocean Optics. HR4000 and HR4000CG-UV-NIR Series High-Resolution Fiber Optic Spectrometers. Installation and Operation Manual. Halma Group Company.
- [3.3] Newport. Model 1815-C Optical Power Meter Operator Manual.
- [3.4] Newport. 818 Series Photodetector Guide.
- [4.1] BASF. Lumogen F Yellow 083 Technical Datasheet.
- [4.2] BASF. Lumogen F Red 305 Technical Datasheet.
- [5.1] M. N. Rahaman. *Ceramic Processing*. Boca Raton: CRC Press. pp. 242–244 (2007)
- [5.2] C. G. Giaconia, G. Grasso and C. Arnone. “Resist Coating of Cylindrical Samples for 3-D Lithography”. *Microelectronics International*, No. 36, pp. 22-24 (1995)
- [5.3] E. E. Wright and W. W. Weick. *Electrochemical Technology*, Vol. 2, p. 262 (1964)
- [5.4] Minebea-Matsushita Motor Corporation. PL15S-020 Datasheet (2004)
- [5.5] Texas Instruments. L293, L293D Quadruple Half-H Drivers Datasheet (2002)
- [5.6] Displaytech Ltd. LCD Module 162 B Series Product Specifications.