

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI**

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria dei Materiali**

**SVILUPPO DI MATRICI CONTENENTI FOSFORI  
PER DIODI AD EMISSIONE DI LUCE BIANCA**

**Relatore: Prof. Alessandro Martucci  
Correlatore: Dott. Alessandro Longato**

**Laureando: Andrea Barduca**



# Indice

<b>1. Introduzione</b> .....	<b>1</b>
1.1. Sviluppo tecnologico .....	1
1.2. Problem statement.....	2
1.3. Attività sperimentale.....	5
<b>2. Teoria</b> .....	<b>7</b>
2.1. Teoria del colore .....	7
2.2. Luminescenza .....	8
2.2.1. YAG:Ce .....	10
2.2.2. Lifetime e temperature quenching .....	13
2.3. Led technology .....	15
2.4. Sinterizzazione.....	17
2.5. Cold sintering.....	22
2.6. Plasma Electrolytic Oxidation .....	24
2.6.1. Plasma elettrolisi.....	25
2.6.2. Meccanismo formazione coating .....	28
2.6.3. Meccanismo dormazione PEO.....	29
<b>3. Attività sperimentale</b> .....	<b>35</b>
3.1. Produzione di polveri YAG:Ce.....	35
3.1.1. Sintesi di YAG:Ce utilizzando cloruri .....	35
3.1.2. Sintesi di YAG:Ce utilizzando nitrati .....	35
3.2. Coating PEO .....	36
3.2.1. Soluzioni elettrolitiche .....	36
3.2.2. Setup utilizzato.....	38
3.2.3. Campioni ottenuti.....	39
3.3. Produzione di pastiglie attraverso il cold sintering.....	40
<b>4. Strumentazione</b> .....	<b>43</b>
4.1. Diffrazione a raggi X (XRD) .....	43
4.2. Microscopio elettronico a scansione (SEM) .....	43
4.3. Microscopio ottico .....	43
4.4. Misure di fotoluminescenza su campioni PEO .....	43
4.5. Transient Plane Source (TPS).....	44
4.6. Misure di densità.....	45
4.7. Caratterizzazione laser .....	46
<b>5. Risultati sperimentali</b> .....	<b>47</b>
5.1. Sintesi di YAG:Ce .....	47
5.1.1. Analisi XRD.....	47
5.1.2. Quantum Yield.....	52
5.1.3. Immagini SEM.....	54
5.1.4. Analisi EDS .....	56
5.2. Coating PEO .....	57
5.2.1. PEO mediante soluzioni contenenti silicati .....	57
5.2.2. PEO mediante soluzioni contenenti alluminati.....	68
5.3. Pastiglie ottenute mediante cold sintering .....	72
5.3.1. Densità .....	72
5.3.2. Caratterizzazione.....	74
5.3.3. Immagini SEM.....	77
<b>6. Conclusioni</b> .....	<b>81</b>



# Capitolo 1

## Introduzione

### 1.1 Sviluppo tecnologico

I fosfori, intesi come sostanze che manifestano il fenomeno di luminescenza, diventarono oggetto di studio per molti scienziati verso la fine del 1800 e i primi del 1900 quando comparvero i primi brevetti di lampade fluorescenti e tubi catodici (U.S. patent 889,692). I primi esemplari di tubo fluorescente contenevano tungstato di calcio, il quale, se sollecitato da radiazioni X, era in grado di generare fenomeni di fluorescenza. Il rapido sviluppo di questa tecnologia portò presto alla comparsa dei primi tubi per uso civile (primi decenni del 1900) costituiti da lampade tubolari contenenti vapori di mercurio a bassa pressione e fosfori costituiti da alogenofosfori dopati  $Sb^{3+}$  o  $Mn^{2+}$ . Applicando ai due elettrodi contrapposti una determinata differenza di potenziale, ha origine una scarica elettrica che eccita gli atomi di mercurio provocando l'emissione di radiazione ultravioletta. Tale radiazione viene assorbita dai fosfori depositati sulla superficie interna del tubo, e per effetto della luminescenza, riemessa nella regione del visibile, con lunghezze d'onda maggiori. La comparsa e l'utilizzo di fosfori contenenti terre rare, avvenuta dal 1970 in poi, ha rivoluzionato l'industria e lo sviluppo di queste tecnologie. Usando infatti diverse tipologie di fosfori, aventi emissione a lunghezze d'onda differenti, è stato possibile controllare e migliorare il bilanciamento cromatico delle lampade. Negli ultimi decenni, l'innovazione maggiore è stata quella di produrre nuove tecnologie per l'illuminazione costituite da un diodo LED accoppiato ad uno o più fosfori. Analogamente a quanto avveniva nei tubi fluorescenti, la radiazione prodotta dal LED funge da fonte di eccitazione per il fosforo il quale riemette una radiazione caratteristica. Parte della radiazione proveniente dal LED (generalmente blu) può poi mescolarsi con quella riemessa dal fosforo con

l'ottenimento di uno spettro composto. Questo è il principale meccanismo di funzionamento dei LED bianchi a conversione luminosa.

I pcLEDs (ossia *phosphors converted LEDs*) presentano caratteristiche che sono fortemente dipendenti dal tipo, dallo spessore, e dall'abito cristallino dei fosfori. I fosfori devono mostrare forte assorbimento di radiazione blu e alta stabilità fotochimica a causa dell'alta densità di eccitazione. Il reticolo ospitante deve avere alta stabilità chimica e termica in modo da sopravvivere per il tempo di vita del LED (oltre le 10000 ore). Inoltre, il fosforo deve avere un breve tempo di decadimento per scongiurare saturazione ad alte intensità, ed evitare blue-shift della radiazione emessa. Per queste ragioni i fosfori più utilizzati per i pcLEDs sono materiali contenenti ioni che fanno affidamento alla transazione  $4f \rightarrow 5d$ , come il  $Ce^{3+}$  ( $t = 70 \text{ ns}$ ). Ad oggi il fosforo più diffuso è  $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$  (Yttrium Aluminium Garnet, *YAG*) [1].

## 1.2 Problem statement

L'attuale sviluppo tecnologico impone di studiare un sistema di conversione luminosa in grado di sopportare la radiazione ad alta potenza emessa da laser. La scelta del sistema laser può essere vantaggiosa per diversi aspetti: innanzitutto, produce un fascio di luce collimato che permette angoli di divergenza minori e quindi l'utilizzo di ottiche di piccole dimensioni e meno costose. Inoltre, il laser è efficiente a correnti di polarizzazione molto più elevate rispetto al LED (ha *efficiency droop* minore), riuscendo quindi ad emettere intensità luminose estremamente maggiori. Esso produce una luce coerente, cioè un'emissione in cui le componenti sono in fase; il tempo di on/off è molto basso (circa 1-2 *ms*), e può trovare interesse in tutte le applicazioni a controllo PWM (*pulse width modulation*); è possibile, con esso, avere controllo più accurato della lunghezza d'onda emessa dato che il picco, nello spettro di emissione, è meno allargato.

Proprio quest'ultima caratteristica ha, come effetto collaterale, una non trascurabile generazione di calore sul substrato contenenti i fosfori e sui

fosfori stessi. Con la tecnologia LED, la quantità di calore generata sullo strato di conversione non era così elevata da portare al degrado della matrice siliconica (in cui i fosfori sono inglobati), né al degrado delle proprietà di luminescenza dei fosfori. Con l'utilizzo di fonti ad alta energia, diventa necessario sviluppare una nuova matrice che abbia queste caratteristiche:

- Permetta un'omogenea distribuzione dei fosfori
- Abbia una resistenza meccanica sufficiente a resistere agli urti e vibrazioni generati durante l'utilizzo.

E ancora più importante:

- Non pregiudichi l'attività di luminescenza dei fosfori
- Abbia un alto coefficiente di conducibilità termica, per poter dissipare efficacemente il calore che si genera nello spot illuminato dal fascio laser
- Il processo di formazione della matrice e/o inglobamento dei fosfori non deve degradare gli stessi
- Sia trasparente od opaca, a patto che non assorba la radiazione luminosa assorbita e riemessa ( da evitare matrici nere o di colore scuro)
- La superficie della matrice deve essere per quanto più possibile liscia, omogenea e uniforme.

Alla luce di queste condizioni è possibile quindi escludere alcuni materiali fin oggi largamente utilizzati nei led (anche di alta potenza): non si possono utilizzare per esempio le matrici siliconiche trasparenti, poiché la bassa conducibilità termica non permette un' adeguata dissipazione del calore.

Le soluzioni che si sono ipotizzate percorrono due strade differenti:

la prima presuppone l'utilizzo di una matrice a base di ossido di zinco, nella quale disperdere omogeneamente il fosforo. La seconda invece coinvolge un processo differente, e vede interessato un substrato formato da una lega di alluminio sulla cui superficie far accrescere per via elettrochimica un sottile strato ceramico contenente le polveri di fosforo.

In entrambi i casi le matrici ottenibili non sono trasparenti ma opache e di colore chiaro, tendente al bianco: il loro utilizzo sarà quindi all'interno di un setup in riflessione (e non in trasmissione). La conducibilità termica deve essere tale da non permettere un innalzamento eccessivo della temperatura e la conseguente degradazione dei fosfori.

	<b>LIGHT EMITTING DIODE LED</b>	<b>LASER DIODE</b>
<b>Working operation</b>	Spontaneous emission.	Stimulated emission.
<b>Light type</b>	Incoherent light i.e. photons are in random phase among themselves.	Coherent beam with identical phase relation of emitted photons.
<b>Output power</b>	relatively low Linearly proportional to drive current	high (Few mW to GW) Proportional to current above the threshold
<b>Bias/Current</b>	It requires small applied bias and operates under relatively low current densities.	It requires high driving power and high injected current density is needed.
<b>Spectral width</b>	Wider, 25 to 100 nm (10 to 50 THz)	Narrower, $<10^{-5}$ to 5 nm ( $<1$ MHz to 2 MHz)
<b>Available Wavelength</b>	0.66 to 1.65 $\mu$ m	0.78 to 1.65 $\mu$ m
<b>E/O Conversion Efficiency</b>	10 to 20 %	30 to 70 %

*Tabella 1.1* principali differenze tra diodo led e diodo laser

### 1.3 Attività sperimentale

Il progetto di tesi si è inizialmente focalizzato sull'ottenimento di polveri di fosforo YAG:Ce attraverso diverse sintesi. I fosfori ottenuti sono stati confrontati con quelli di provenienza commerciale per valutare la differenza nella dimensione granulometrica delle polveri e l'efficienza in luminescenza. Successivamente si è passati allo sviluppo di due principali tipologie di matrice sulle quali inglobare i fosfori.

La prima matrice è costituita da un substrato in lega di alluminio -serie 7000- sulla cui superficie è stato fatto accrescere un coating ceramico ( attraverso la tecnica PEO – *Plasma Electrolytic Oxidation*) sul quale sono state inglobate le particelle di fosforo. Si sono utilizzate due diverse soluzioni elettrolitiche, una contenente silicati ed una contenente alluminati. La concentrazione di polveri di fosforo all'interno della soluzione è variata da 0 ad un massimo di 50g/l. L'impiego di un substrato metallico in alluminio viene giustificato dalla possibilità di utilizzare il substrato stesso come dissipatore di calore, data l'alta conducibilità termica dell'alluminio.

La seconda tipologia di matrice invece è costituita da una pastiglia composta da polveri di ossido di zinco miscelate a polveri di fosforo; tale pastiglia viene sinterizzata attraverso il procedimento di *Cold Sintering* e poi trattata termicamente a temperature non elevate ( massimo 500°C per 5 ore). La caratterizzazione dei prodotti ottenuti è stata operata attraverso analisi di densità, SEM, XRD e caratterizzazione laser.

Le diverse matrici sono prima state sviluppate senza l'aggiunta di fosforo, con l'obiettivo di trovare un'opportuna regolazione dei parametri di processo. Una volta determinati i parametri che permettessero di ottenere un film coeso (per il PEO) o la densità maggiore (per le pastiglie), si è proseguito aggiungendo il fosforo.

**Bibliografia – capitolo 1 –**

- [1] T. Jüstel, "Luminescent Materials for Phosphor – Converted LEDs,"  
Lumin. From Theory to Appl. Wiley, pp. 179–190, 2008.

# Capitolo 2

## Teoria

### 2.1 Teoria del colore

Nell'essere umano la visione dei colori è funzione di tre variabili, definite da tre diversi tipi di coni presenti nella retina dell'occhio: uno per il rosso, uno per il blu e uno per il verde. Modificando l'intensità di una delle tre variabili è possibile ottenere ogni sfumatura di colore nel visibile. Non essendo il colore una caratteristica propria di un oggetto, si è sentita la necessità di trovare una o più grandezze che potessero renderlo misurabile in modo standardizzato, per poterlo classificare e riprodurre. Queste grandezze sono definite dalla Commissione Internazionale sull'Illuminazione (CIE) e sono chiamati *valori tristimoli*; tale ente definì inoltre uno spazio, cioè una rappresentazione grafica, di tutte le possibili variazioni cromatiche. Se si tenesse conto anche della luminanza, lo spazio diverrebbe tridimensionale e quindi più complesso da rappresentare e analizzare. Si è deciso perciò di non considerare la variazione della luminanza, cioè la variazione di un colore in termini di chiaro e scuro. Lo spazio ottenuto, ancora oggi utilizzato dal 1931, è uno spazio bidimensionale in cui compare una linea curva, detta *spectrum locus*, sulla quale sono disposti tutti i colori (ordinati per lunghezza d'onda crescente da destra a sinistra) prodotti da una luce monocromatica. Sul fondo del grafico vi è una linea retta che congiunge le due estremità dello *spectrum locus*, definita come *linea viola*. [1][2]

Tra le particolarità di questo diagramma vi è il fatto che se si prendono due stimoli di colore nel diagramma, allora tutti i colori che giacciono sulla linea che congiunge questi due punti possono essere formati mescolando i due stimoli di colore. La temperatura di colore (definita CCT) di una sorgente di luce è la temperatura a cui un corpo nero ideale dovrebbe trovarsi per emanare una radiazione di ugual colore, cioè avente la stessa frequenza. Secondo la legge di Wien, un corpo nero che si trovi ad una temperatura  $T$

## 2 | Teoria

ha una emissione radiativa il cui picco è legato alla temperatura stessa secondo la relazione (2.1)

$$\lambda_{max} = \frac{d}{T (K)} \quad (2.1)$$

Dove  $\lambda_{max}$  è la lunghezza d'onda per la quale si ha il picco di intensità di emissione radiativa, T è la temperatura in Kelvin alla quale si trova il corpo nero e  $d$  è la costante di spostamento di Wien ( $d=2,8977685 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{K}$ ). Sorgenti di luce "fredda" hanno temperature di colore alte (maggiori di 5000 K) mentre sorgenti di luce calda hanno temperature minori (2700-3000 K) e sono tendenti al rosso.

L'indice di resa cromatica (CRI) di una sorgente luminosa è, invece, una misura quantitativa di quanto naturali appaiano i colori degli oggetti da essa illuminati. L'indice di resa cromatica è definito dalla CIE come "*il rapporto tra l'apparente colore di un oggetto illuminato da una fonte di luce, e l'apparente colore dell'oggetto illuminato da una sorgente di riferimento*". Un valore di CRI corrispondente a 100 indica una sorgente di luce identica alla luce solare standard (sorgente di corpo nero perfetta).

## 2.2 Luminescenza

Il fenomeno della fotoluminescenza avviene quando un atomo, assorbendo un fotone, compie un salto ad uno stato eccitato, scende ad uno stato intermedio e, tornando nuovamente allo stato iniziale, riemette un fotone. Tale transizione è definita *transizione* radiativa ed il fotone emesso ha un'energia minore rispetto all'energia del fotone assorbito. La differenza tra i due valori di energia è definita "*shift di Stokes*". Si parla nello specifico di fotoluminescenza quando un elettrone viene adsorbito dal materiale e un altro ne viene riemesso. Se a provocare l'emissione di un elettrone è una

corrente che fluisce attraverso il materiale, allora si parla di Elettroluminescenza. [3]

I fotoni provenienti dalla fonte di sollecitazione (per esempio un laser), vengono assorbiti e in questo modo avviene l'iniezione di elettroni nella banda di conduzione. In ugual maniera, le lacune sono iniettate nella banda di valenza. Gli elettroni iniettati si generano nella parte superiore della banda di conduzione, ma non vi rimangono a lungo poiché rapidamente la loro energia diminuisce, con la conseguente emissione di fononi. La perdita di energia avviene attraverso step multipli e per ogni step si ha emissione di fononi aventi ciascuno una determinata energia e momento. L'accoppiamento tra elettrone e fonone in molti materiali solidi può dar luogo a fenomeni di scattering che avvengono in tempi molto brevi (100 femtosecondi,  $10^{-13}$  s) e minori rispetto a quelli relativi al fenomeno radiativo (che avviene invece nell'ordine di nanosecondi) e a causa di questo gli elettroni hanno la possibilità di rilassare verso il fondo della banda di conduzione prima che possano emettere il fotone. Ugualmente può avvenire per le lacune all'interno della banda di valenza. Una volta che gli elettroni sono localizzati nel fondo della banda di valenza, possono emettere un fotone oppure ricombinarsi in maniera non radiativa.

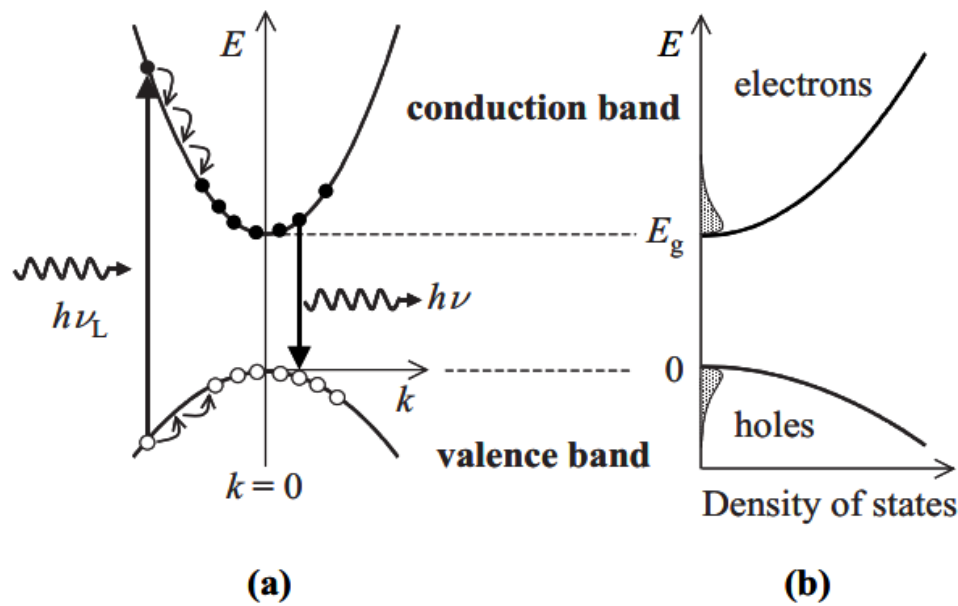


Figura 2.1 – (a) Rappresentazione del processo di fotoluminescenza in un semiconduttore a gap diretto, a seguito di un'eccitazione alla frequenza  $\nu_L$ . Gli elettroni e le lacune rilassano rapidamente fino al fondo della relativa banda prima di potersi ricombinare ed emettere il fotone.

(b) densità di stati e livelli occupati dopo l'eccitazione.

Il fotone non può essere emesso finché il livello inferiore della transizione è vuoto, cioè finché non vengono iniettate le lacune nella banda di valenza. [4]

### 2.2.1 YAG:Ce

Il gruppo spaziale dello YAG è  $Ia3d$  [5]. Nella cella elementare otto atomi di ossigeno si coordinano con un atomo di Ittrio, con conseguente simmetria  $D_2$ . Il  $Ce^{3+}$  sostituisce lo ione  $Y^{3+}$  nella struttura, e il sito cubico distorto ha uno splitting del campo cristallino di  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , mentre il parametro spin orbita è  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  [6].

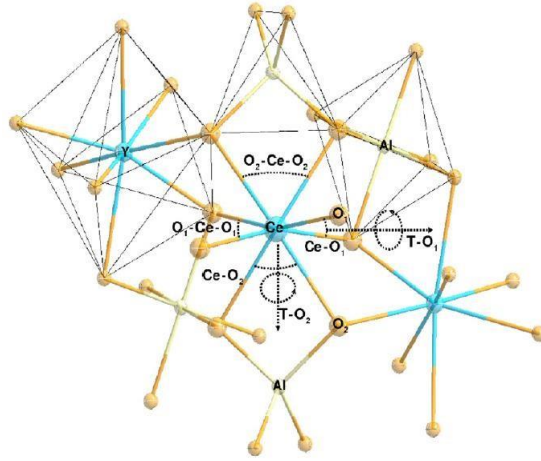


Figura 2.2 rappresentazione del cluster  $(CeO_8)^{13-}$  e delle sue vicine unità quasitetraedrica  $(AlO_4)$ , quasiottaedrica  $(AlO_6)$  e quasidodecaedrica  $(YO_8)$ [6]

Il cerio trivalente ha una configurazione del livello fondamentale  $4f^1$  e due stati a ione libero,  $^2F_{5/2}$  e  $^2F_{7/2}$ , separati approssimativamente da  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Per lo ione libero, l'elettrone  $5d$  della configurazione eccitata  $4f^05d$  forma un termine  $^2D$ , diviso negli stati  $^2D_{5/2}$  e  $^2D_{7/2}$  dall'accoppiamento spin-orbita. Dato che la funzione d'onda radiale per l'elettrone eccitato nello stato  $5d$  si espande spazialmente oltre la shell chiusa  $5s^25p^2$ , questi stati sono fortemente perturbati dal campo di ligando del reticolo ospitante che quindi influenza la natura della banda  $5d$  mostrata in figura 2.3. I due stati  $5d$  più bassi sono associati alle forti bande di assorbimento a 340 e 460 nm. La fluorescenza è dovuta alla transizione dallo stato  $5d$  agli stati  $^2F_{5/2}$  e  $^2F_{7/2}$ , la cui banda è centrata a 550 nm con larghezza spettrale  $1500\text{ cm}^{-1}$  [8].

Diverse concentrazioni di  $Ce^{3+}$  portano a diverse proprietà nel prodotto finale. Dalla figura 2.4 si può notare che, in emissione (ottenuta con radiazione eccitante a 450 nm), per concentrazioni di  $Ce^{3+}$  più elevate si presenta un red-shift: da 536 nm per la concentrazione al 0.033% a 558 nm per quella a 3.33%, ossia lo  $YAG: Ce^{3+}$  commerciale.

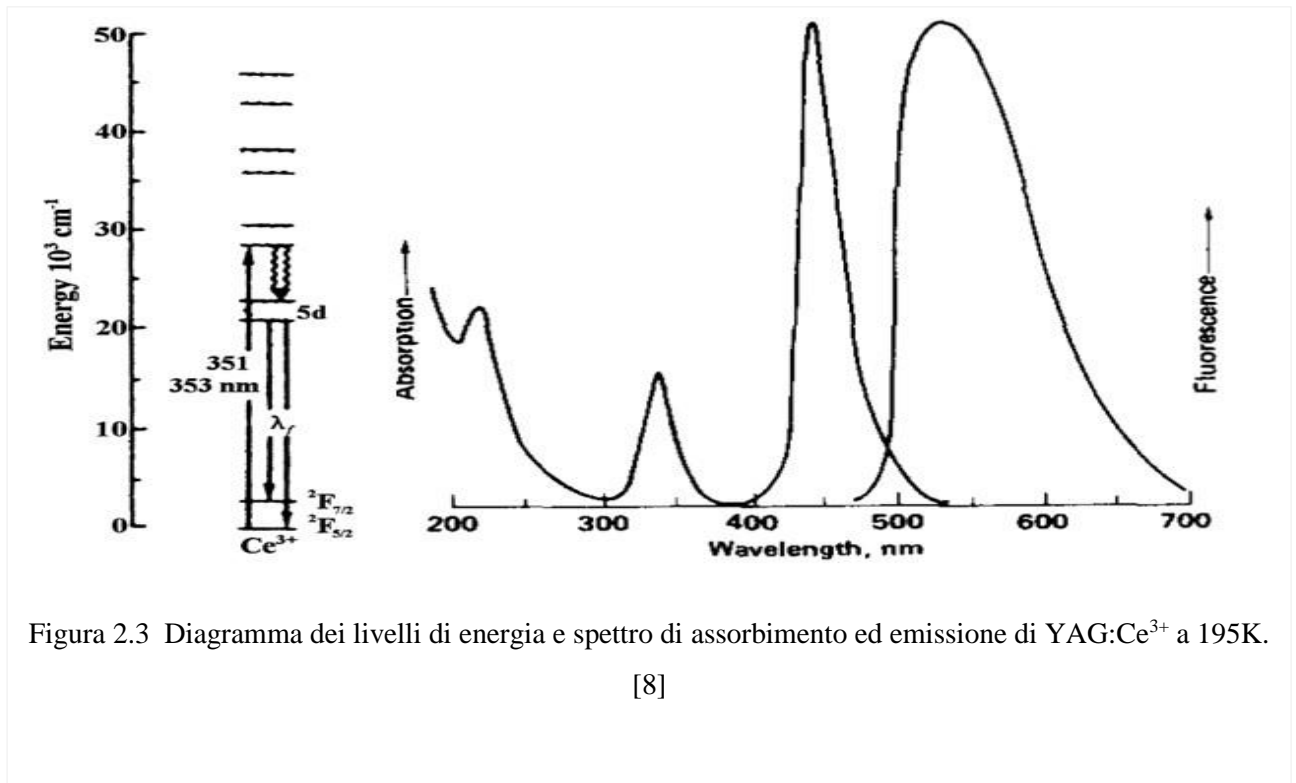


Figura 2.3 Diagramma dei livelli di energia e spettro di assorbimento ed emissione di YAG: $Ce^{3+}$  a 195K.

[8]

Per quanto riguarda gli spettri di eccitazione, questi sono ottenuti per l'emissione a 536 nm per le concentrazioni al 0.033% e 0.33% di  $Ce^{3+}$ , a 546 nm per la concentrazione all'1% e a 558 nm per quella al 3.33%. L'intensità relativa delle bande centrate intorno a 460 e 342 nm cambia a seconda della concentrazione di  $Ce^{3+}$  a causa di saturazione dell'assorbimento.

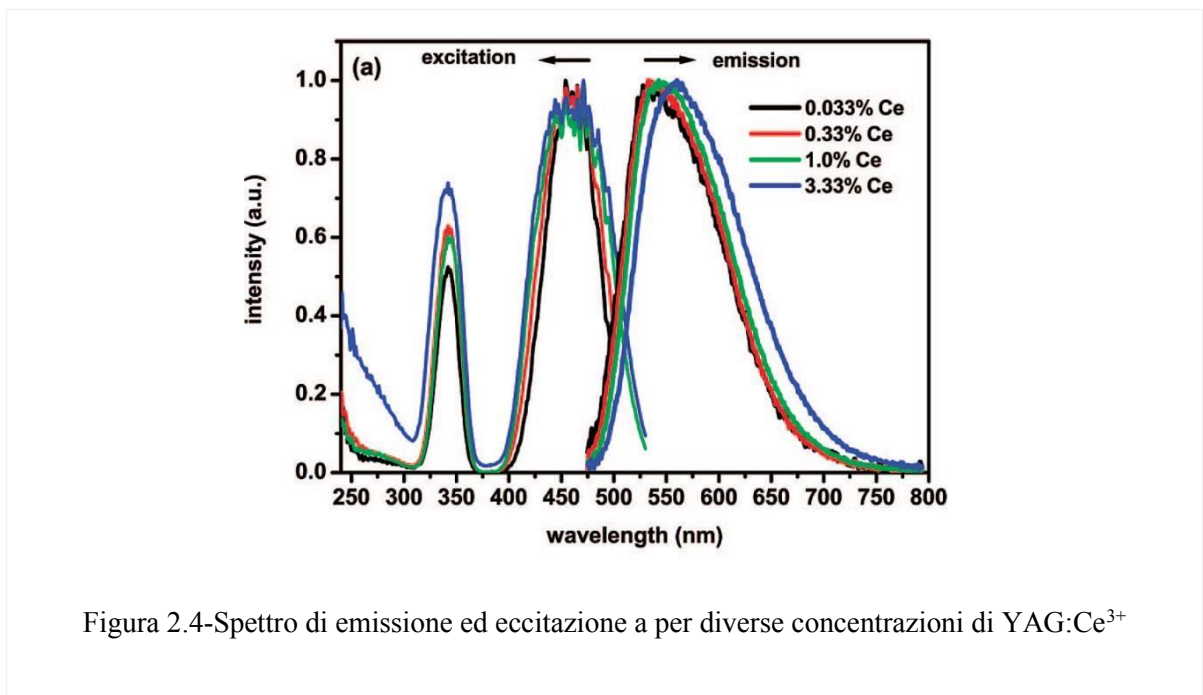


Figura 2.4-Spettro di emissione ed eccitazione a per diverse concentrazioni di YAG: $Ce^{3+}$

Il quantum yield di luminescenza determinato per l'eccitazione a 450 nm risulta dell' 81% per la concentrazione al 3.33%. Attraverso misurazioni di luminescenza a bassa temperatura sullo YAG debolmente drogato, è possibile ottenere lo Stoke shift, il parametro  $S$  di Huang Rhys per l'accoppiamento elettrone-fonone e l'energia del fonone. È importante usare i campioni a bassa concentrazione di  $Ce^{3+}$  per queste misure perché a concentrazioni più elevate si avrebbe riassorbimento dell'emissione ad alta energia con un conseguente red shift dell'emissione che porterebbe a un valore di Stoke shift più alto di quello vero. È inoltre importante lavorare a basse temperature perché qui è possibile osservare due bande in emissione, invece che una singola, corrispondenti alle transizioni di entrambi i livelli  $^2F_{5/2}, ^2F_{7/2} \rightarrow 5d$ . Il parametro  $S$  di Huang-Rhys per l'accoppiamento elettrone-fonone è 6, lo Stoke shift è  $2400 \text{ cm}^{-1}$  e l'energia del fonone è di  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.2 Lifetime e temperature quenching

La *luminescence quenching*, [10] o estinzione della fluorescenza, si riferisce a qualsiasi processo atto a diminuire l'intensità della fluorescenza di un campione. Può essere causata da diversi fenomeni, tra cui reazioni allo stato eccitato, riarrangiamenti molecolari, trasferimento di energia, formazione

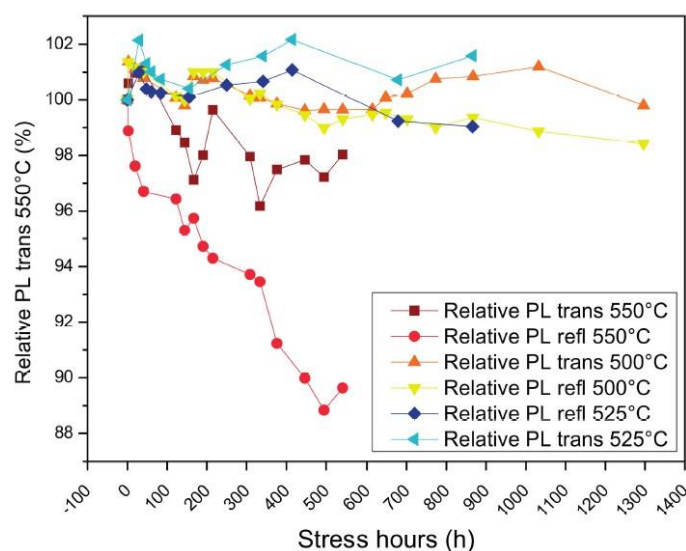


Figura 2.5 fotoluminescenza di fosforo durante stress termico a differenti temperature, come riportato in [11]

di complessi allo stato fondamentale ed estinzione collisionale. Essa è direttamente legata alla temperatura e al tempo al quale il fosforo permane a quella temperatura. Per basse concentrazioni di  $Ce^{3+}$ , lo YAG:Ce ha una temperatura di quenching abbastanza elevata ( $>700K$ ). Lo YAG:Ce commerciale (  $Ce^{3+}$  3.33%), la temperatura di quenching si abbassa notevolmente (440K) . Ciò è dovuto a quenching di concentrazione termicamente attivato. L'attivazione termica è conseguenza sia dell'aumento dell'overlap spettrale dovuto all'aumento di temperatura (e quindi più veloce energia di migrazione), sia dei meccanismi trappola termicamente attivati da parte dei difetti [9].

Misure di stress termico [11] evidenziano come, sopra i  $550^{\circ}C$ , la perdita nell'efficienza di conversione dello *YAG: Ce<sup>3+</sup>*, dopo 500 di attività, possa arrivare al 10% per misure in riflessione. Per le misure in trasmissione l'effetto è minore in quanto con la degradazione dei primi layers di fosforo in superficie, è possibile che una maggiore intensità di radiazione blu penetri nel campione, aumentando la componente di luce convertita per scattering.

### 2.3 Led Technology

I diodi LED (Light Emitting Diode) sono una classe di dispositivi che emettono radiazione spontanea sotto opportune condizioni: infatti, se polarizzati direttamente, il meccanismo di iniezione dei portatori di carica da una regione del diodo ad un'altra (Figura 2.6) fa sì che elettroni attraversino la giunzione e fluiscano nel semiconduttore di tipo p rendendo possibile il processo di ricombinazione.

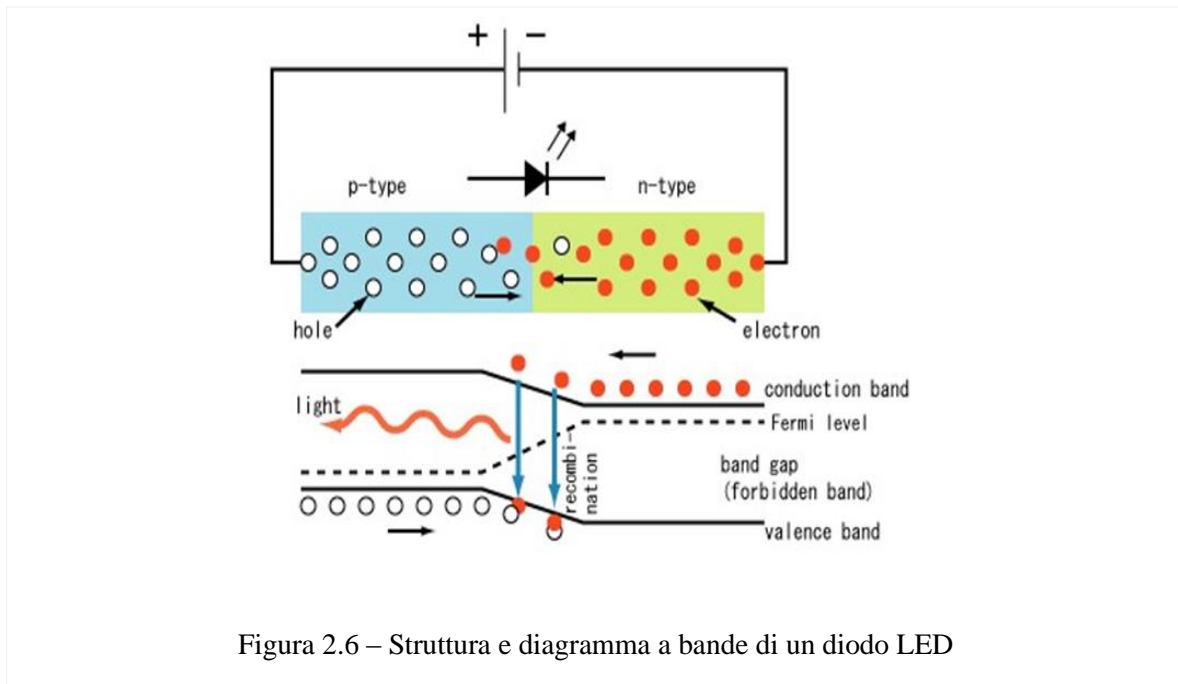


Figura 2.6 – Struttura e diagramma a bande di un diodo LED

Bisogna precisare che nei LED il processo di ricombinazione dominante è quello radiativo: ciò avviene quando la struttura energetica delle bande di valenza e di conduzione è tale che, grazie alla transizione interbanda in cui il momento rimane invariato, la probabilità di ricombinazione elettrone-lacuna sia molto elevata. I materiali che hanno questa proprietà sono noti come semiconduttori a energy gap diretta. Diversamente, in un semiconduttore a energy gap indiretta il processo di ricombinazione risulta molto meno probabile dovendo essere coinvolto un fonone, ovvero un'ulteriore componente energetica necessaria per completare il processo di conservazione del momento. [12]

Nonostante le sue proprietà intrinseche, un semiconduttore a gap diretta può soffrire di alcune cause di ricombinazione non-radiativa quali, ad

esempio, la presenza di difetti reticolari o l'effetto di emissione Auger: la minimizzazione di tali inconvenienti è uno tra gli oggetti dei moderni studi sulla fisica dei materiali per l'elettronica.

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

$$\lambda = \frac{1,24}{E_{gap}} [\mu m] \quad 2.2$$

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

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

Una struttura ancora più evoluta (Figura 2.7) prevede l'aggiunta di una seconda eterogiunzione per confinare al meglio i portatori di carica nel semiconduttore a bandgap stretta, realizzando quella che è nota come "buca di potenziale". Le tecniche di manipolazione delle bande di energia dei materiali utilizzati per i dispositivi di ultima generazione si sono raffinate al punto che, ad oggi, la denominazione bandgap engineering è diventata di uso comune tra gli specialisti del settore.

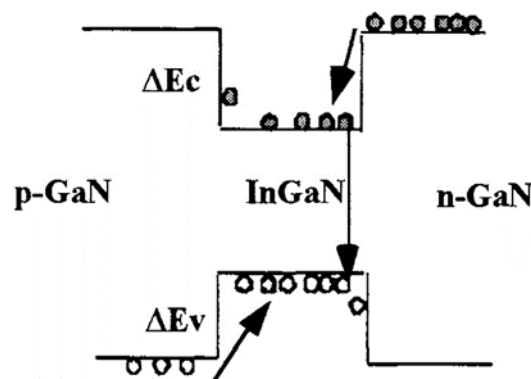


Figura 2.7 Diagramma a bande per una struttura GaN/InGaN a doppia eterogiunzione

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

## 2.4 Sinterizzazione

Quando polveri di metalli, cristalli ionici o vetri sono scaldate al di sotto del loro punto di fusione, le particelle possono unirsi tra loro e la densità aumentare considerevolmente. Questo processo è chiamato sinterizzazione. Durante la sinterizzazione avvengono principalmente due processi: le particelle vengono saldate insieme e i pori tra queste diventano quasi sferici. La forza motrice della sinterizzazione è la variazione di energia libera dovuta alla diminuzione di area superficiale e all'eliminazione di interfaccia solido-vapore, il che porta a densificazione [14]. La diminuzione di energia libera che avviene su una particella grande 1 micron corrisponde a 1 *cal/g*. Su

scala microscopica, il trasferimento di materia è influenzato dalla differenza di pressione e dalla variazione di energia libera sulla superficie. Se le dimensioni della particella, e quindi del raggio di curvatura, sono piccoli (qualche micron), questi effetti possono portare a sostanziali conseguenze. Per questa ragione la tecnologia della sinterizzazione si basa su, e dipende da, particelle fini [13].

La maggior parte degli studi sull'effetto di differenti variabili sul processo di sinterizzazione sono state fatte considerando sistemi semplici o comparando dati sperimentali a semplici modelli. Visto che la forza motrice è la stessa in tutti i sistemi (l'energia superficiale), differenti comportamenti in diversi sistemi devono essere collegati a differenti meccanismi di trasferimento di materia. I differenti meccanismi di trasferimento di materia nella sinterizzazione di ceramici sono vari e comprendono fenomeni di evaporazione e condensazione, flusso viscoso, diffusione superficiale, diffusione in massa, diffusione al bordo di grano.

Idealmente, e per quanto riguarda il meccanismo fisico, non c'è differenza tra fusione e sinterizzazione: entrambe implicano consolidazione per flusso viscoso; la differenza è puramente cinetica. Tuttavia, sotto la temperatura di liquidus solamente particelle amorfe possono sinterizzare e le particelle cristalline riusciranno a fondere e consolidarsi solo sopra questa temperatura. Inoltre, sempre sotto la temperatura di liquidus, potrebbe

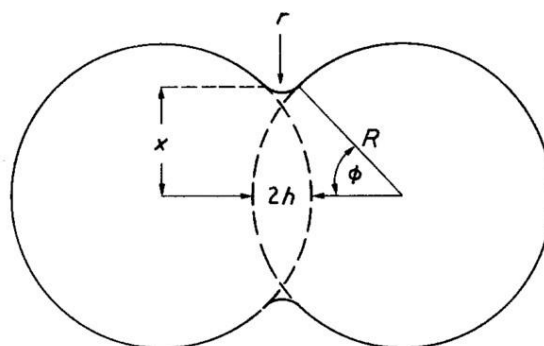


Figura 2.8 - Particelle sferiche all'inizio del processo di sinterizzazione, da [15]

verificarsi cristallizzazione, fermando quindi la sinterizzazione. È quindi possibile intendere la temperatura di liquidus come linea di separazione tra sinterizzazione e fusione [15].

Se si considerano due particelle sferiche a contatto (in figura 2.8), queste hanno un piccolo raggio di curvatura  $r$  negativo, comparato col raggio delle sfere  $R$ . Su questo è presente una pressione negativa è ciò è causa di un trasporto da flusso viscoso di materia nella regione del poro. Il rate di crescita iniziale del collo di giunzione è determinato come:

$$\frac{x}{R} = \left( \frac{3\gamma}{2\eta r} \right)^{0.5} t^{0.5} \quad 2.2$$

Dove  $\gamma$  è la tensione superficiale,  $\eta$  la viscosità,  $t$  il tempo;  $x$ ,  $r$  ed  $R$  sono definite come in figura 2.8. Si vede subito che la crescita del diametro di contatto è proporzionale a  $t^{1/2}$ : la crescita dell'area di contatto è proporzionale al tempo. La densificazione è determinata dall'avvicinamento tra i centri delle particelle:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = \frac{9\gamma}{4\eta R} t \quad 2.3$$

Il problema principale è dedurre le proprietà del materiale dalla porosità e viscosità. Il rate di densificazione può essere determinato approssimativamente come [13]:

$$\frac{d\rho'}{dt} = \frac{2}{3} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} \frac{\gamma}{\eta} (1 - \rho')^{2/3} \rho'^{1/3} \quad 2.4$$

Dove  $\rho'$  è la densità relativa (ossia la densità bulk divisa per la vera densità) e  $n$  è il numero di pori per unità di volume di materiale solido. Il numero di pori dipende dalla grandezza dei pori e dalla densità relativa ed è dato a:

$$n \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{\text{volume pori}}{\text{volume solido}} = \frac{1 - \rho'}{\rho'} \quad 2.5$$

$$n^{1/3} = \frac{1 - \rho'}{\rho'} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{3} \quad 2.6$$

Combinando questa con l'equazione (13) si ottiene:

$$\frac{d\rho'}{dt} = \frac{3\gamma}{2R_0\eta} (1 - \rho') \quad 2.7$$

Dove  $R_0$  è il raggio iniziale delle particelle. Il processo di densificazione è facilmente comprensibile da un grafico di densità relativa vs tempo ridotto,  $\gamma n^{1/3}(t - t_0)/\eta$  (figura 2.9); dove  $t_0$  è una costante di tempo arbitraria corrispondente a  $\rho'=0$ . [14]

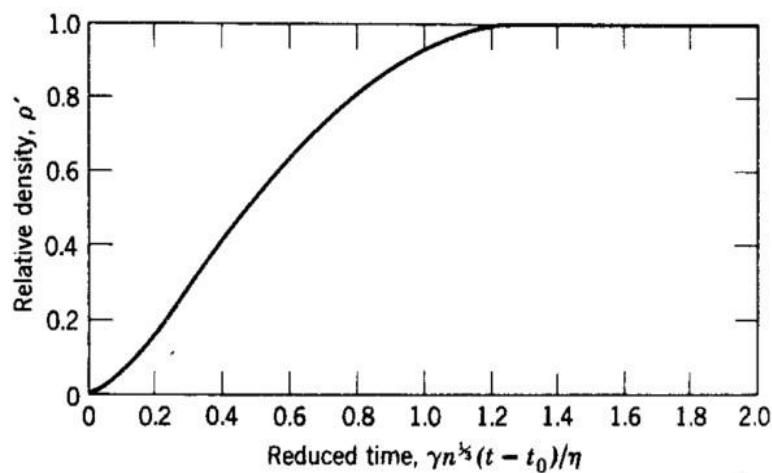


Figura 2.9 densità relativa di un materiale in funzione del tempo ridotto, da [14]

Pori sferici si formano molto velocemente fino a raggiungere una densità relativa di 0.6. Da questo punto fino a completamento del processo di sinterizzazione è richiesta circa un'unità di tempo. Per completa sinterizzazione c'è bisogno di:

$$t_{sec} \sim \frac{1.5R_0\eta}{\gamma} \quad 2.8$$

Le equazioni precedenti evidenziano la dipendenza del rate di sinterizzazione con tre variabili: la grandezza delle particelle, la viscosità, e la tensione superficiale. La grandezza delle particelle, nel dettaglio, ha un forte effetto nel rate di sinterizzazione e, al fine di ottenere una densificazione controllata diventa necessario selezionare la giusta granulometria delle polveri di partenza; per esempio cambiando la grandezza delle particelle da 10 micron a 1 micron, il rate di sinterizzazione cambia di un fattore 10.

Spesso per facilitare il processo di sinterizzazione si utilizza una fase liquida, si aggiunge cioè un opportuno liquido che sia in grado di interagire con le polveri. Avvengono perciò 3 differenti processi: il liquido viene assorbito dalle polveri attraverso fenomeni capillari e permette un riarrangiamento delle polveri verso una configurazione più ottimale. Successivamente si ha un processo di soluzione-precipitazione, per cui, nelle zone in cui la pressione capillare è maggiore, gli atomi preferenzialmente tendono a dissolversi nel liquido per riprecipitare quindi nelle zone in cui la pressione

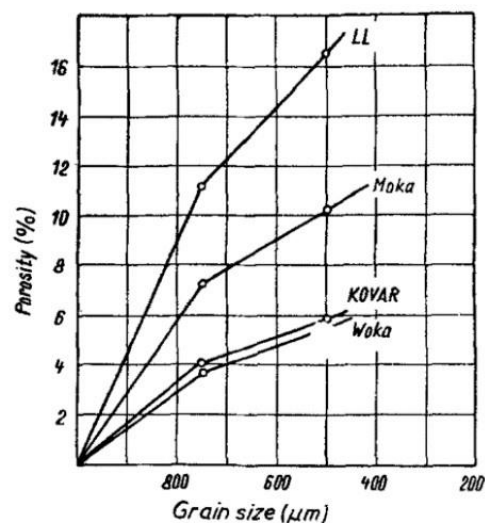


Figura 2.10. porosità in funzione della dimensioni della polvere per diversi vetri [17]

è minore ( particelle più distanti tra loro). L'ultimo processo prevede la densificazione della rete solida e la migrazione del liquido verso i pori presenti.

Proprietà quali permittività dielettrica, perdita dielettrica, conduttività elettrica e termica presentano forte dipendenza con la porosità [16]. In generale, come presentato in figura 2.10, polveri sottili aumentano la porosità [17]. Questo risultato, apparentemente paradossale, può essere spiegato dalla dispersione attorno alla taglia media: i pori possono crescere intorno a piccole particelle in una serie di grani non uniformi che formano vuoti più grandi [18]. A porosità maggiori corrisponde una diminuzione di conduttività elettrica e permittività dielettrica. La porosità ha tuttavia il suo effetto più pronunciato nella conduttività termica: una riduzione della densità del solo 15% corrisponde a una riduzione del 25% in conduttività termica [16].

### **2.5 Cold sintering**

Il Cold sintering è un processo che si svolge a basse temperature e che utilizza spesso una fase liquida (per favorire la sinterizzazione) e si avvale dell'azione di una forza uniassiale impressa sullo stampo. Utilizzando questo approccio, molte polveri ceramiche possono essere sinterizzate a temperature nettamente inferiori rispetto a quella di fusione.[26][27]

Gli steps che avvengono durante il processo sono riassunti in figura 2.11. Innanzitutto, quando la pressione aumenta, le particelle di polvere si avvicinano gradualmente. Contemporaneamente, la fase liquida presente nell'ambiente coadiuva la riorganizzazione delle particelle (figura 2.11.a). L'azione combinata di temperatura, pressione e acidità accelerano la dissoluzione chimica delle polveri nella soluzione in fase liquida, come mostrato nella figura 2.11.b. Con il progredire del tempo, la parte volatile evapora gradualmente, portando la soluzione a saturazione e provocando la precipitazione di ioni . Quando la temperatura raggiunge i 150 ° C, gli ioni precipitati iniziano a cristallizzare in un ambiente pseudo idrotermale.

## 2 | Teoria

Mantenendo lo stampo a 150 °C, il nucleo cristallino aumenta gradualmente di dimensione innescando la cristallizzazione delle particelle vicine. Grazie alla temperatura relativamente bassa, la fase liquida all'interno dello stampo potrebbe mantenersi tale per un tempo relativamente lungo, aiutando notevolmente il processo.

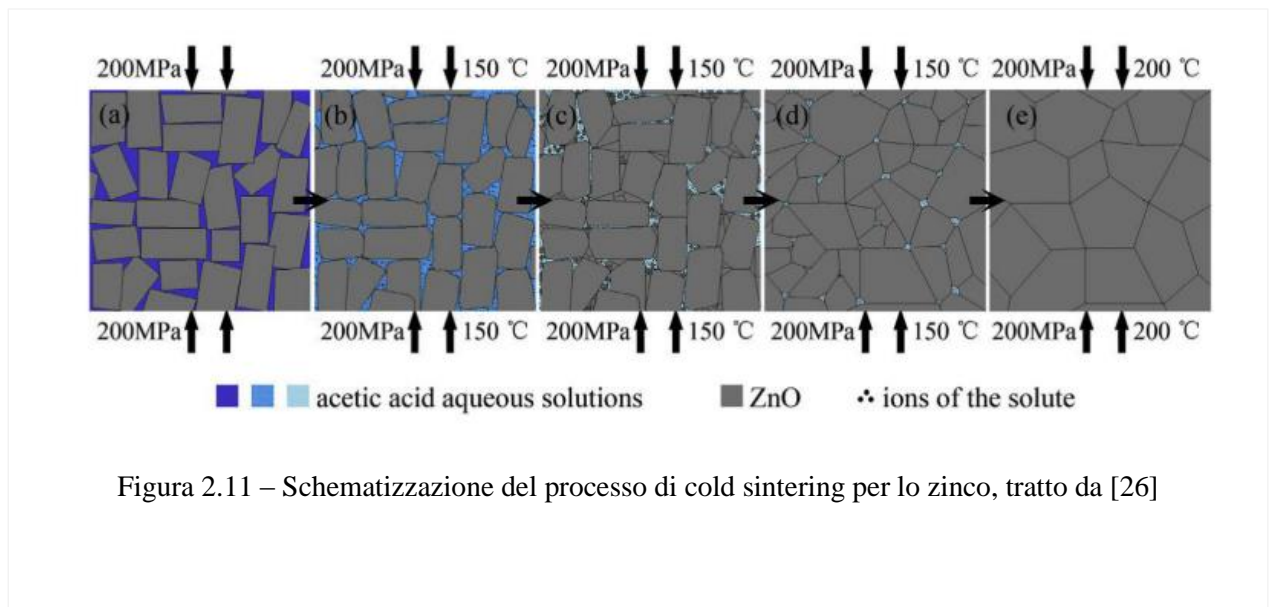


Figura 2.11 – Schematizzazione del processo di cold sintering per lo zinco, tratto da [26]

## 2.6 Plasma Electrolytic Oxidation

Le leghe metalliche leggere, come ad esempio Alluminio, magnesio e titanio, trovano grande importanza in applicazioni legate ai trasporti e all'ambito aerospaziale, grazie al loro alto rapporto resistenza-peso e per le migliori performance chimiche e fisiche. Tuttavia le loro proprietà tribologiche, come la resistenza all'usura, il coefficiente d'attrito e la lubrificazione, sono scarse. Anche la resistenza alla corrosione ( per alluminio e magnesio) è scarsa in alcuni ambienti. Per contrastare questi problemi, negli anni si sono sviluppate tecniche di trattamento superficiale ( come il *physical vapour deposition*, *chemical vapour deposition*, *ion beam assisted deposition* e *spaying*, con l'intento di migliorare proprietà di resistenza a corrosione e usura. Molte delle tecniche fin ora citate prevedono trattamenti ad alta temperatura che possono degradare i coating stessi o le proprietà chimiche e fisiche del substrato metallico. Negli ultimi decenni si è sviluppato un nuovo processo per lo sviluppo di coating su diverse leghe metalliche definito con l'acronimo PEO ( *Plasma Electrolytic oxidation*) che, oltre a conferire proprietà tribologiche e di protezione alla corrosione, migliora anche le proprietà termiche e dielettriche del materiale trattato.[19] Il PEO deriva dal convenzionale processo di anodizzazione, ossia un processo elettrochimico indotto da una corrente continua impressa alla lega (che funge da anodo) immersa in una soluzione elettrolitica ( generalmente acida) grazie al quale si forma uno strato di ossido protettivo sulla superficie della lega stessa. Gli acidi utilizzati più comunemente sono acido fosforico, ossalico o cromico, la tensione utilizzata è generalmente bassa (20-80V) e le densità di corrente tra 1 e 10 A/dm<sup>2</sup>. Il PEO, al contrario, utilizza alte tensioni (200-400V) pulsate o costanti, in corrente continua o alternata, che portano alla comparsa di scariche e microscariche all'interfaccia solido-liquido del campione trattato; sono proprio questi fenomeni a influenzare la natura del coating, la cui composizione chimica non comprenderà più solo ossidi generati dal substrato metallico di partenza, ma anche composti più complessi contenenti specie presenti

(disciolte o disperse) nell'elettrolita. Rispetto al processo di anodizzazione tradizionale, il PEO quindi comporta questi diversi vantaggi:[20]

- possibilità di ottenere un coating avente differenti proprietà ( anticorrosione, antiusura, barriera termica)
- non si ha deterioramento delle proprietà meccaniche del substrato metallico causato dalle alte temperature
- forte legame tra coating e substrato ( legame metallurgico ....)
- possibilità di trattare pezzi aventi geometrie differenti e complesse, o di grandi dimensioni
- la strumentazione necessaria non è complessa da utilizzare e controllare.
- Il processo è economico; la strumentazione stessa non prevede di lavorare sottovuoto o in altre condizioni
- È un processo environmental-friendly poiché non si impiegano acidi o sostanze dannose per l'ambiente. Non vi sono rilasci in atmosfera di gas pericolosi.

### **2.6.1 Plasma elettrolisi**

L'elettrolisi di soluzioni acquose è generalmente accompagnata da diverse processi elettrochimici. All'anodo per esempio può liberarsi ossigeno gassoso e il metallo può ossidarsi. In base al tipo di elettrolita utilizzato ( e quindi in base alla sua attività in confronto al metallo), il metallo può, all'interfaccia metallo/elettrolita, dissolversi o creare un film di ossido. Questo scenario può essere rappresentato in maniera semplificata come un sistema bifase in cui l'interfaccia metallo-elettrolita consiste in un layer di doppia carica. I

prodotti di reazione, come ad esempio i gas prodotti, vengono considerati mediante opportuni coefficienti di correzione.[21]

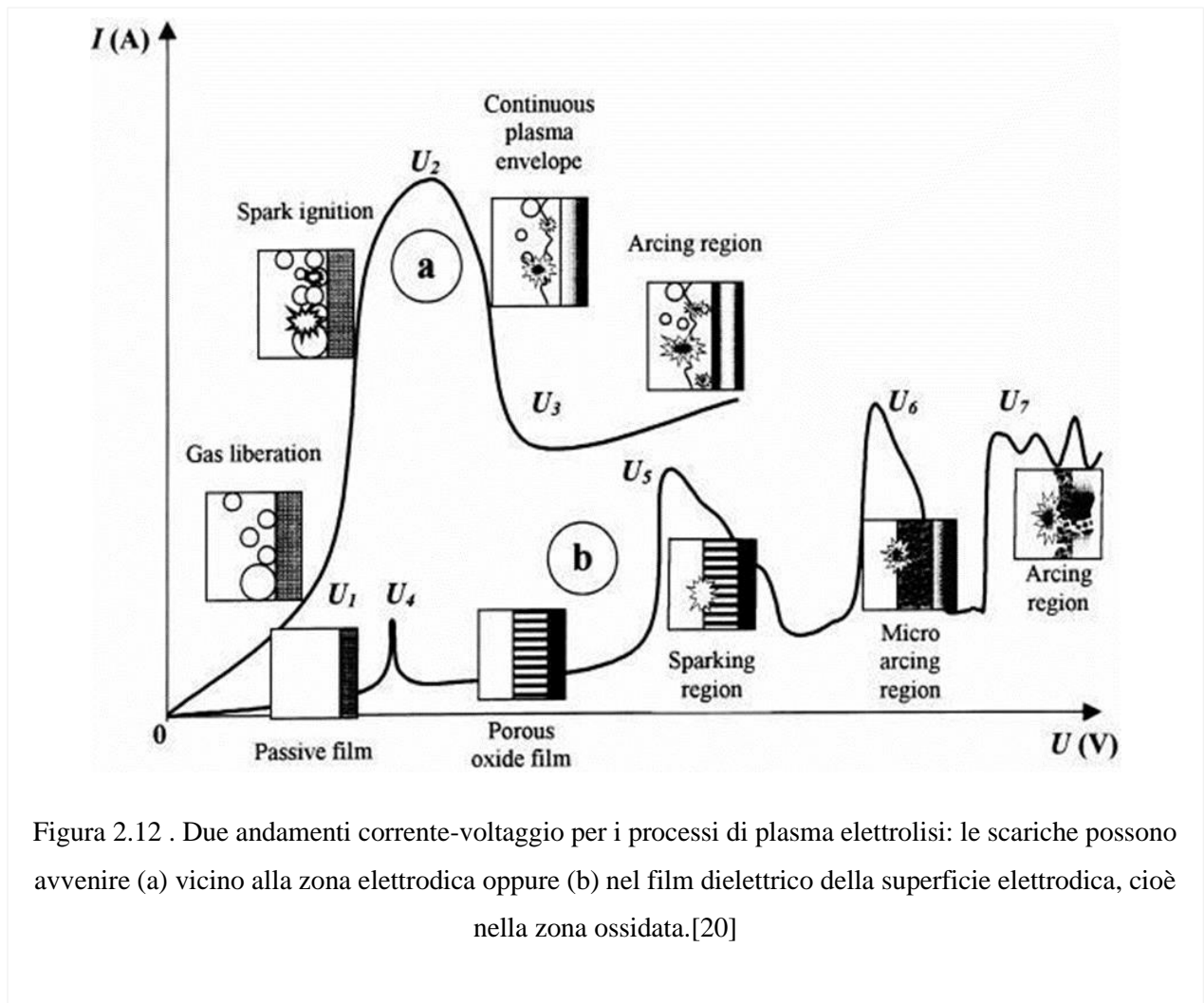


Figura 2.12 . Due andamenti corrente-voltaggio per i processi di plasma elettrolisi: le scariche possono avvenire (a) vicino alla zona elettrodica oppure (b) nel film dielettrico della superficie elettrodica, cioè nella zona ossidata.[20]

Una possibile rappresentazione di tale sistema può essere descritta dal grafico in figura 2.12 in particolare, la curva (a) rappresenta un sistema metallo-elettrolita in cui si ha generazione di gas all'anodo o sulla superficie del catodo, mentre la curva di tipo (b) invece rappresenta un sistema dove si ha lo sviluppo di un film di ossido. A bassi voltaggi la cinetica dei processi elettrodici di entrambe le situazione segue la legge di Faraday e l'andamento tensione-corrente segue la legge di ohm. Aumentando il voltaggio si ha un forte incremento nella corrente del sistema come si vede dalle regioni 0- $U_2$  nella curva (a) e 0- $U_4$  nella curva (b).

Considerando ora la sola curva (a), nella regione U1-U2 l'aumento del potenziale porta un'oscillazione della corrente che viene accompagnata da fenomeni di luminescenza (a causa della presenza di scariche elettriche). L'aumento della corrente è limitato da una parziale schermatura offerta dai prodotti gassosi della reazione (ossigeno o idrogeno) che si liberano dalla superficie dell'elettrodo. nelle zone in cui, al contrario, l'elettrodo rimane a contatto con il liquido, la densità di corrente continua ad aumentare, causando un innalzamento di temperatura che porta all'ebollizione (locale) dell'elettrolita. Progredendo verso il punto U2, l'elettrodo è circondato da uno strato di plasma gassoso avente bassa conducibilità elettrica. Il campo elettrico che si instaura in questa regione raggiunge valori elevati (di circa 110 V/m), che sono sufficienti ad innescare il processo di ionizzazione nelle bolle gassose. I fenomeni di ionizzazione compaiono inizialmente come scintille di breve durata che si sviluppano nelle bolle gassose e poi si trasformano in un bagliore uniforme distribuito attraverso il plasma. A causa della stabilizzazione idrodinamica del vapore nella regione U2-U3, la corrente decresce e, oltre il punto U3, il bagliore dovuto alle scariche si trasforma in un arco di forte intensità luminosa.

Il comportamento della curva di tipo (b) mostra invece un andamento più complesso. Innanzitutto il film passivo formatosi inizia a dissolvere dal punto U4, punto che corrisponde al potenziale di corrosione del materiale. Successivamente nella regione U4-U5 si viene a costituire un film poroso attraverso il quale il voltaggio decresce. Al punto U5 il campo elettrico raggiunge una forza tale (all'interno dell'ossido) da provocarne la rottura, e in questo caso diventa possibile osservare delle scariche che si muovono rapidamente lungo la superficie dell'ossido, contribuendo alla sua crescita. Al punto U6 si sviluppano scariche di dimensioni maggiori e più lente dovute al processo di ionizzazione termica. Nella regione U6-U7 la ionizzazione termica è parzialmente bloccata dalle cariche negative accumulate nel film di ossido. Questo effetto determina la minore potenza e minore durata delle scariche (che possono ora definirsi microscariche), le quali portano ad una

parziale fusione dell'ossido che può arricchirsi delle specie presenti nella soluzione elettrolitica. Proseguendo oltre al punto U7 le cariche che vengono a crearsi penetrano l'intero film causando talvolta la rottura dello stesso a causa di cricche generate termicamente. [23]

Questa rappresentazione, che prevede solo le fasi metallo/elettrolita, può essere sostituita - lì dove la situazione lo renda necessario - da un modello più complesso a 4 fasi, che prevede di considerare, oltre al metallo e alla soluzione elettrolitica, anche il dielettrico e la fase gassosa con diverse possibili interfacce.

### 2.6.2 Meccanismo di formazione del coating

I processi che interessano la formazione del coating nel trattamento PEO sono simili a quelli che si osservano per il plasma. Il campione viene immerso nella soluzione elettrolitica e connesso ad un generatore di corrente (continua o alternata) fungendo da anodo. Un contro elettrodo (catodo) è immerso nell'elettrolita in prossimità dell'anodo oppure è

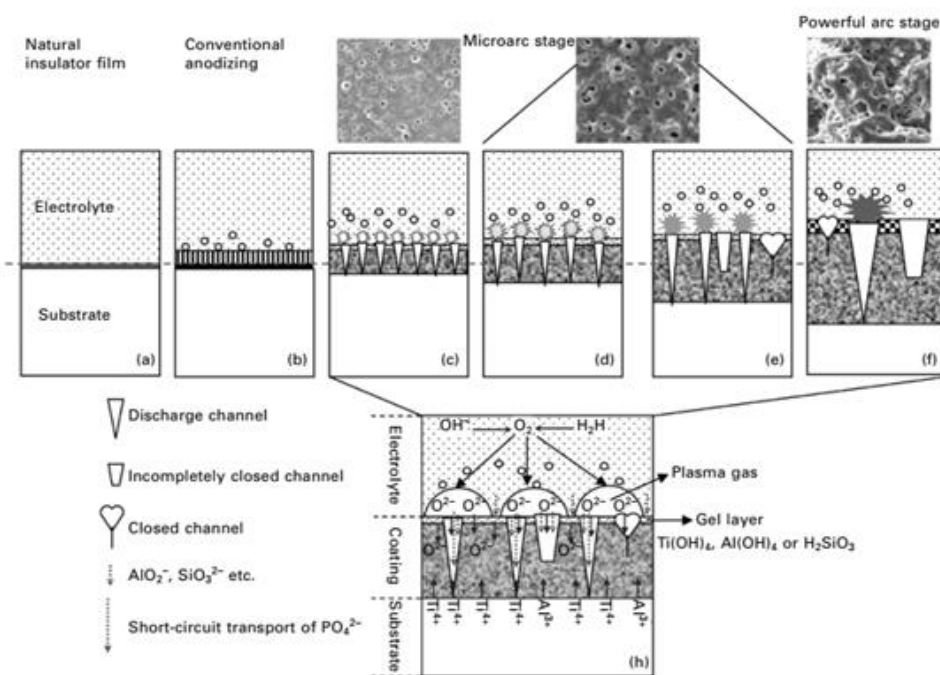


Figura 2.13 – schematizzazione delle reazioni e dell'evoluzione strutturale che avvengono durante il PEO [20]

costituito dal recipiente metallico che contiene l'elettrolita e il campione trattato.

Sulla superficie dell'elemento metallico da trattare, opportunamente preparato e pulito, è comunque presente uno strato molto sottile di ossido (*passive film*) costituitosi naturalmente a causa dell'esposizione atmosferica. Questo film passivo offre una protezione molto limitata della superficie, perciò non appena si applica un potenziale sufficientemente alto al sistema si ha lo sviluppo di bolle di gas, come avviene nel tradizionale processo di anodizzazione, con la conseguente formazione di un film poroso e isolante avente una struttura colonnare perpendicolare al substrato. Aumentando ancora il potenziale oltre al valore soglia (*breakdown voltage*), si ha la rottura, in alcune zone localizzate, dello strato dielettrico e, di conseguenza, la comparsa di piccole scariche di colore bianco che portano alla formazione di numerosi micropori superficiali.[20]

Il colore delle scariche può cambiare gradualmente aumentando la tensione, dal bianco al giallo fino all'arancione, segnando così un aumento del rate di accrescimento del coating.

Con l'aumentare dello spessore del rivestimento, anche la tensione cresce, il numero di scariche tende a diminuire e, quindi, la loro intensità aumenta: la superficie del rivestimento in questo modo diviene rugosa, come indica la figura (fig 2.13d-e). Aumentando ancora il voltaggio, iniziano ad apparire punti di scarica di dimensioni maggiori, fino ad avere distaccamenti di parte del materiale costituente il coating (fig 2.13f), che rendono la superficie e il coating stesso ancora più poroso. Questa situazione è la meno indicata se si vuole ottenere un coating di buona qualità.[20]

### **2.6.3 Meccanismi di formazione del PEO**

Il processo di formazione del coating coadiuvato dai fenomeni di microscarica può essere suddiviso in tre differenti passaggi:

## 2 | Teoria

1- non appena si raggiunge potenziale di breakdown, vengono prodotti, in maniera diffusa, numerosi canali di scarica. A causa dell'alta temperatura (circa  $2 \times 10^4$  ° C) e dell'alta pressione ( $10^2$  MPa) che si manifestano nella zona centrale delle scariche in brevissimo tempo  $10^{-6}$ s, [24] una parte di materiale costituente il coating si riversa all'interno dei canali di scarica creatisi. L'azione del campo elettrico, che si sviluppa con grande intensità, porta a fenomeni di elettroforesi trasportando i composti anionici presenti nell'elettrolita (come  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SiO}_2^{3-}$ ) anch'essi all'interno dei canali. Allo stesso tempo a causa dell'alta temperatura e dell'alta pressione, elementi presenti nella lega del substrato sono in grado di diffondere all'interno dei canali. [25] Durante questa fase è possibile funzionalizzare il coating disperdendo in soluzione delle particelle che vengono successivamente inglobate. È possibile inoltre disciogliere in soluzione anche composti chimici, che reagendo con le specie già presenti, possono conferire particolari proprietà al coating [28][29]

2- Gli ossidi prodotti solidificano a causa del contatto con il liquido dell'elettrolita che permane a temperatura pressochè costante grazie allo stirring del sistema e alla termoregolazione operata dall'esterno. Lo spessore del rivestimento cresce nelle zone vicino ai canali di scarica. Quando i canali di scarico si raffreddano, i prodotti di reazione si depositano sulle pareti stesse causandone la chiusura.

3- i gas prodotti vengono possono poi fuoriuscire dai canali di scarico generando di conseguenza dei crateri a forma di vulcano. Quando l'ossidazione continua, il processo sopra si ripete nelle regioni in cui lo spessore del rivestimento è minore, promuovendo così lo sviluppo uniforme del rivestimento. [20]

Nella Regione I di Fig. 2.13, la tensione aumenta linearmente con il tempo, corrispondente allo stadio di anodizzazione tradizionale, in cui si forma un film isolante molto sottile (come mostrato in Fig. 2.13b),

## 2 | Teoria

Nella regione II, l'aumento di tensione rallenta con la riduzione del tasso di crescita del film di ossido, fenomeno attribuito alla concorrenza tra crescita e dissoluzione del rivestimento anodico.

Nella regione III, la tensione aumenta rapidamente per superare il valore critico, con la nascita di un gran numero di canali di scarica dispersi (come mostrato in Fig. 2.13c) e un cospicuo rilascio di ossigeno.

Nella regione IV, la tensione rimane stabile; questo è noto come stadio di *microarc*. Alla fine di questo stadio si hanno invece punti di scariche molto intense.

### Bibliografia – Capitolo 2 -

- [1] R. W. G. Hunt and M. R. Pointer, *Measuring Color*, Fourth Edi. Wiley, 2011.
- [2] G. A. Agoston, *Color Theory and Its Application in Art and Design*, Second Edi. Springer-Verlag, 1987.
- [3] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Second Edi. Oxford: Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, 2012.
- [4] C. R. Ronda, "Emission and Excitation Mechanisms of Phosphors," *Lumin. From Theory to Appl.*, pp. 1–34, 2008.
- [5] G. Z. Menzer, *Krystallogr.* 1928.
- [6] G. Blasse and A. Brill, "Investigation of Some Ce<sup>3+</sup>-Activated Phosphors," *J. Chem. Phys.*, vol. 47, no. 12, pp. 5139–5145, 1967.
- [7] J. Gracia, L. Seijo, Z. Barandiarán, D. Curulla, H. Niemansverdriet, and W. van Gennip, "Ab initio calculations on the local structure and the 4f-5d absorption and emission spectra of Ce<sup>3+</sup>-doped YAG," *J. Lumin.*, vol. 128, no. 8, pp. 1248–1254, 2008.
- [8] R. R. Jacobs, W. F. Krupke, and M. J. Weber, "Measurement of excitedstate-absorption loss for Ce<sup>3+</sup> in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and implications for tunable 5d->4f rare-earth lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 410, no. 1978, pp. 4–7, 1978.
- [9] V. Bachmann, C. Ronda, and A. Meijerink, "Temperature Quenching of Yellow Ce<sup>3+</sup> Luminescence in YAG:Ce," *Chem. Phys. Condens. Matter*, vol. 126, no. 9, pp. 2077–2084, 2009.

- [10] Lakowicz J.R., "Quenching of Fluorescence, Principles of Fluorescence Spectroscopy". Springer, Boston, 2006
- [11] N. Trivellin et al., "Laser-based lighting: Experimental analysis and perspectives," *Materials (Basel)*., vol. 10, no. 10, 2017.
- [12] H. Kroemer, ."A Proposed Class of Heterojunction Injection Lasers *Proceedings of the IEEE*" 51:1782–1783, 1963.
- [13] L. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics, Second Edi.* John Wiley & Sons, 1976.
- [14] J. K. Mackenzie and R. Shuttleworth, "A Phenomenological Theory of Sintering," *Proc. Phys. Soc.*, 1949.
- [15] E. M. Rabinovich, "Preparation of glass by sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 12, pp. 4259–4297, 1985.
- [16] N. B. Rous, "Sklo v Elektronike (Glass in Electronics)," *Stàtni Nakl. Tech. Loteratury*, 1966.
- [17] O. M. B. Volf, *Tecnical Glasses*. London: Isaac Pitman and Sons, 1961.
- [18] P. T. Shimohira, A. Makishima, K. Kotani, and M. Wakakuka, "Sintering of monodispersed amorphous silica particles," *Proceeding Int. Symp. Factors Densif. Sinter. Oxide Ceram.* Tokyo Inst. Technol., 1978.
- [19] Li Q Linag, "Plasma Electrolytic Oxidation coatings on lightweight metals" *Modern Surface Engineering Treatments*, Cap 4, 75-99
- [20] Hashan Dong, "Surface engineering of light alloys" Woodhead Publishing, 2010
- [21] Henley V F, "Anodic oxidation of aluminum and its alloys" Pergamon press, 1982

- [23] Tchernenko V.I., "Coatings by anodic spark Electrolysis", Khimiya Leningrad, 1991
- [24] Yerokhin A.L. "Plasma electrolysis for surface engineering", Surf Coat Techn. 1999
- [25] Ikonopisov S, "Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films", Electrochim Acta, 1977
- [26] Jiang, Xupeng; Zhu, Guisheng; Xu, Huarui; Dong, Ling; Song, Jinjie; Zhang, Xiuyun; "Preparation of high density ZnO ceramics by the Cold Sintering Process", Ceramics International journal, 2019
- [27] Kang X, Floyd R, Lowum S, Cabral M, Dickey E, Maria J-P. Mechanism studies of hydrothermal cold sintering of zinc oxide at near room temperature. J Am Ceram Soc. 2019
- [28] Stojadinović, Stevan; Radić, Nenad; Grbić, Boško; Maletić, Slavica; Stefanov, Plamen; Pačevski, Aleksandar; Vasilić, Rastko "Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> :Eu<sup>3+</sup> coatings formed by plasma electrolytic oxidation"
- [29] S. Stojadinović, N. Tadić, R. Vasilić, "Down- and up-conversion photoluminescence of ZrO<sub>2</sub> :Ho<sup>3+</sup> and ZrO<sub>2</sub> :Ho<sup>3+</sup> /Yb<sup>3+</sup> coatings formed by plasma electrolytic oxidation"

# Capitolo 3

## Attività sperimentale

### 3.1 Produzione di polveri di YAG:Ce

Un obiettivo di questa tesi è stato quello di produrre polveri di YAG:Ce che esibissero fenomeni di fotoluminescenza e che potessero avere una distribuzione granulometrica media inferiore a quella delle polveri commerciali.

Sono state utilizzate due sintesi differenti, una basata sull'utilizzo di precursori clorurati e la seconda basata su precursori nitrati.

#### 3.1.1 Sintesi di YAG:Ce utilizzando cloruri

Per questa sintesi si è fatto utilizzo di precursori clorurati di alluminio, cerio e ittrio disciolti in etanolo e successivamente calcinati. [1]

Materiali utilizzati: cloruro di ittrio ( $YCl_3 \cdot 6H_2O$ ), Cloruro di alluminio ( $AlCl_3$ ), Cloruro di cerio ( $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ ) ed Etanolo assoluto.

Procedura: sono state pesate e disciolte in 4 ml etanolo le seguenti quantità di precursori: 273,9 mg di  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ ; 202.7 mg di  $AlCl_3$  e 6,8 mg di  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ , con l'obiettivo di ottenere un contenuto totale di Ce nel prodotto finale pari al 2.0%. La soluzione ottenuta è stata calcinata in un forno tubolare in aria a temperatura di 900°C per 12 ore (riscaldamento a 10°C/min).

#### 3.1.2 Sintesi di YAG:Ce utilizzando nitrati

Materiali: nitrato di alluminio  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , nitrato di ittrio  $Y(NO_3)_3$ , nitrato di cerio  $Ce(NO_3)_3$ , acido citrico ( $C_6H_8O_7$ ) e acqua demineralizzata. [2][3]

Procedura: il rapporto molare seguito è quello indicato dalla relazione:



Per prima cosa si è disciolto il nitrato di ittrio (1,01 g) in 15 ml di acqua demineralizzata. Sono stati poi disciolti 1,33 g di nitrato di alluminio e 0,024 g di nitrato di cerio. È stato aggiunto poi 1.92 g di acido citrico alla soluzione, la quale è stata posta in un bagno termostato a 80°C per 2 ore e in agitazione, per permettere l'evaporazione di una parte dell'acqua presente. La soluzione è quindi stata trasferita in un'apposita navetta e posta in forno a 700°C per 200 minuti (riscaldamento 2°C/min) per eliminare tutta la componente volatile. La schiuma ottenuta è stata fatta calcinare a diverse temperature (850, 950, 1050, 1150 e 1250°C) per 300 minuti.

Sulle polveri ottenute con i due diversi metodi sono state effettuati analisi XRD per valutare la presenza di fase cristallina, eventuali shifting dei picchi e si è condotto un fitting (*Rietveld refinement*) con l'obiettivo di valutare la variazione dei parametri di cella.[4][5][6][7]

## **3.2 Coating PEO**

Il trattamento PEO è stato effettuato su substrati metallici in lega alluminio serie 7000 (legata principalmente a magnesio e zinco). I substrati utilizzati, di forma parallelepipedica, hanno tutti dimensioni di circa 0,5 x 1 x 5 cm. La loro preparazione consiste nella lucidazione delle 6 facce mediante carta abrasiva con granulometria crescente ( 500 -800-1200-4000).

Successivamente i campioni sono stati immersi in acetone e puliti ad ultrasuoni. Lo stoccaggio, fino al momento precedente al trattamento, è avvenuto in un becher chiuso con immersione degli stessi in acetone.

### **3.2.1 Soluzione elettrolitiche**

Sono state utilizzate due tipologie di soluzioni elettrolitiche, una contenente silicati e una contenente alluminati.

Le polveri di YAG:Ce sono state inserite in concentrazione via via crescente, per indagare, di volta in volta, lo sviluppo e l'andamento del processo:

l'aggiunta di questi fosfori in soluzione può infatti modificare in maniera profonda il comportamento dielettrico della soluzione elettrolitica e influenzare lo sviluppo e l'accrescimento del coating.

Le soluzioni utilizzate sono quindi riportate in tabella 3.1 (soluzioni contenenti silicati di sodio) e in tabella 3.2 (soluzioni contenenti Alluminati di sodio)

<b>Denominazione soluzione</b>	<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> g/l</b>	<b>NaOH g/l</b>	<b>S.D.S. g/l</b>	<b>YAG:Ce g/l</b>
<b>S0</b>	25	2,5	2	0
<b>S1</b>	25	2,5	2	5
<b>S2</b>	25	2,5	2	7,5
<b>S3</b>	25	2,5	2	10
<b>S4</b>	25	2,5	2	18
<b>S5</b>	25	2,5	2	36
<b>S6</b>	25	2,5	2	60

Tabella 3.1 – Concentrazioni utilizzate per le soluzioni elettrolitiche PEO contenenti Metasilicati.

*L'S.D.S è l'acronimo di Sodio dodecil Solfato NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>*

<b>Denominazione soluzione</b>	<b>NaAlO<sub>2</sub> g/l</b>	<b>NaOH g/l</b>	<b>S.D.S. g/l</b>	<b>YAG:Ce g/l</b>
<b>SA0</b>	50	5	5	0
<b>SA1</b>	50	5	5	5
<b>SA2</b>	50	5	5	7,5

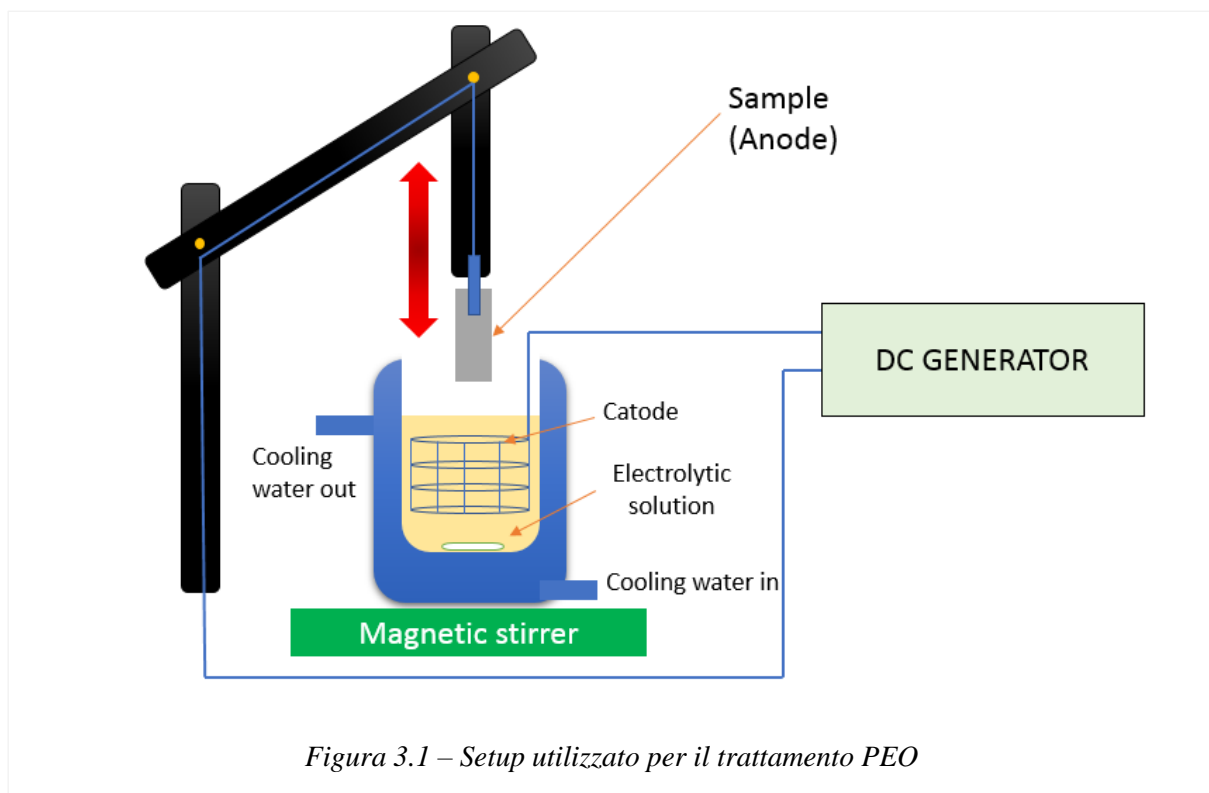
Tabella 3.2 - Concentrazioni utilizzate per le soluzioni elettrolitiche PEO contenenti Alluminati.

*L'S.D.S è l'acronimo di Sodio dodecil Solfato NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>*

Ogni soluzione è stata utilizzata per il trattamento di almeno 5 e massimo 10 campioni.

### 3.2.2 Setup utilizzato

La strumentazione utilizzata ha visto impiegati, in primis, un generatore di corrente in tensione continua (TDK LAMBDA) costante (non pulsata). Il campione trattato è stato collegato all'anodo del generatore, mediante collegamento elettrico removibile, mentre un cilindro in rete metallica di diametro opportuno è stato utilizzato come catodo. La soluzione elettrolitica è contenuta in un becher incamiciato per permettere il controllo (e il raffreddamento) del sistema attraverso un sistema termostato. Un sistema di agitazione magnetica ha permesso di miscelare la soluzione ed evitare che componenti non disciolte (i.e. polveri di fosfori disperse nella soluzione) si depositassero sul fondo. La distanza campione – controelettrodo è stata mantenuta costante per tutte le prove eseguite.



La tensione massima utilizzata è stata limitata superiormente a 315 V (limite fisico del generatore) mentre alla corrente è stato imposto un valore

massimo proporzionato alla superficie di campione immersa nella soluzione e tale da permettere una densità di corrente compresa tra 0.3–0.4 A/cm<sup>2</sup>.

Il tempo di trattamento è dipeso dalla geometria del campione, dalla soluzione elettrolitica utilizzata e dal tempo di raggiungimento del valore massimo della tensione (315V). In tutte le prove non è stato necessario oltrepassare i 2 minuti di trattamento; tempi maggiori di trattamento portano ad ottenere un coating spesso e più fragile, con fenomeni di distacco del layer ceramico.

Una volta terminato il processo, a generatore spento, il campione trattato è stato rimosso, lavato con acqua demineralizzata e fatto asciugare.

La caratterizzazione ha visto impiegato analisi SEM (superficie e sezione), e misure di fotoluminescenza.

### 3.2.3 Campioni ottenuti

I campioni ottenuti e le relative soluzioni sono elencate in tabella 3.3

Serie campioni	Soluzione utilizzata	YAG:Ce g/l	
<b>Si</b>	S0	0	<b>Serie Silicati</b>
<b>N</b>	S1	5,0	
<b>A</b>	S2	7,5	
<b>B</b>	S3	10	
<b>C</b>	S4	18	
<b>D</b>	S5	36	
<b>E</b>	S6	60	
<b>LL</b>	SA0	0	<b>Serie Alluminati</b>
<b>LA</b>	SA1	5	
<b>LB</b>	SA2	7,5	

Tabella 3.3 – Serie dei campioni prodotti mediante PEO

### 3.3 Produzione di pastiglie attraverso cold sintering

La prima fase attuata nella produzione di pastiglie per cold sintering è stata la preparazione delle polveri (ossido di zinco e YAG:Ce). Le polveri di ossido di zinco (assieme a quelle di YAG:Ce ove previste) sono state sottoposte ad un processo di milling utilizzando una giara in zirconia e un mulino a palle di zirconia, con l'obiettivo di ottenere polveri fini e omogenee. Il milling è stato effettuato attraverso 3 cicli di 45 minuti intervallati da 15 minuti di pausa ciascuno. La velocità utilizzata è stata 300 rpm. Le particelle di

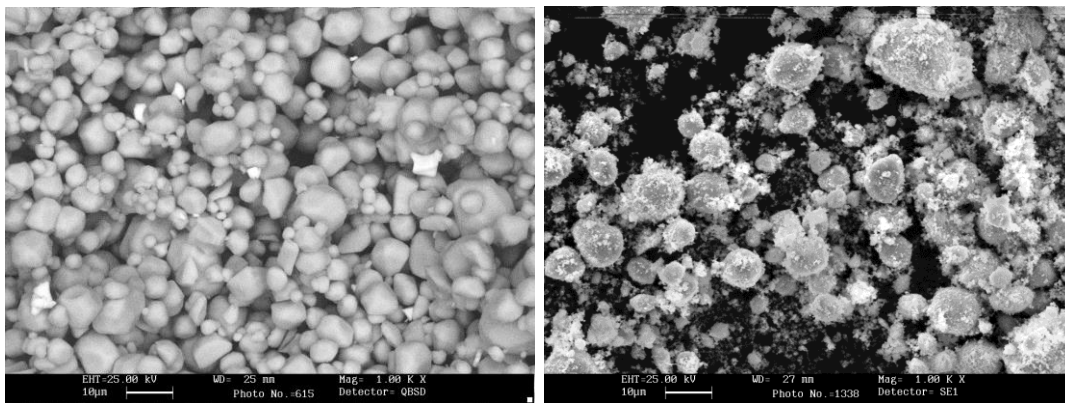


Figura 3.2 – a sinistra: YAG:Ce commerciale, a destra YAG:Ce dopo il processo di milling.  
La dimensione delle particelle si può considerare immutata

YAG:Ce non hanno subito alcuna variazione dimensionale a seguito di tale processo, come evidenzia la figura 3.2

Alle polveri, successivamente, è stata aggiunta una fase liquida (acido acetico) per permettere una parziale dissoluzione dell'ossido, mescolando il tutto con un mortaio. L'impasto ottenuto è stato quindi posto nello stampo per cold sintering inserendo poi dei dischi in tetrafluoroetilene sulle due facce piane (superiore e inferiore) col fine di garantire un distacco facilitato.

Lo stampo è stato posto in pressione utilizzando una pressa idraulica e, attraverso una resistenza incorporata coassialmente nello stampo, la temperatura è stata fissata a diversi valori, a seconda del test effettuato. La pressione esercitata dalla pressa è di 200MPa (coassialmente al cilindro

dello stampo). Una volta terminato il processo di sinterizzazione, la pressione è stata rimossa e lo stampo è stato fatto raffreddare in aria. Si è quindi proceduto alla rimozione della pastiglia ottenuta.

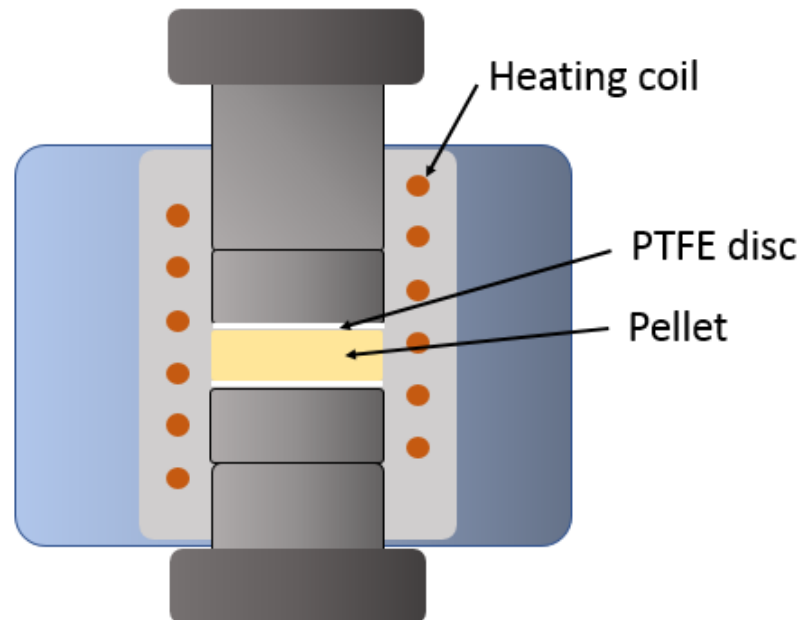


Figura 3.3 – Schematizzazione della sezione dello stampo utilizzato per il cold sintering in questa

Successivamente è stato condotto un trattamento termico a differenti temperature e per tempi di 5 ore per migliorare le caratteristiche fisico-meccaniche della pastiglia (tabella 3.4)

Sui campioni ottenuti sono state fatte misure di porosità, XRD e caratterizzazione laser.

Cold sintering temperature [°C]	120		140		160		180		200
Acetic Acid Solution [Molarity]	1M	2M	1M	2M	1M	2M	1M	2M	1M
Post treatment temperature [°C]	None	None	None	None	None	None	None	None	None
	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	500	500	500	500	500	500	500	500	500

Tabella 3.4 – Variabili di processo indagate nel corso dello studio del cold-sintering

### **Bibliografia – Capitolo 3**

- [1] Armetta, F., Saladino, M.L., Giordano, C. et al. "Non-conventional Ce:YAG nanostructures via urea complexes". *Sci Rep* 9, 3368 (2019)
- [2] Do Ngoc Chung, Do Ngoc Hieu, Tran Thi Thao, Vo-Van Truong, and Nguyen Nang Dinh, "Synthesis and Characterization of Ce-Doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG:Ce) Nanopowders Used for Solid-State Lighting," *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [3] Xing-huang YAN, Song-sheng ZHENG, Rui-min YU, Jing CAI, Zhi-wei XU, Chun-jia LIU, Xue-tao LUO, "Preparation of YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphor by sol-gel low temperature combustion method and its luminescent properties," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 18, Issue 3, 2008,
- [4] Taher Ghrib, Amal Lafy Al-Otaibi, Munirah Abdullah Almessiere, Amel Ashahri, Imen Masoudi, "Structural, optical and thermal properties of the Ce doped YAG synthesized by solid state reaction method", *Thermochimica Acta*, Volume 654, 2017,
- [5] Katelnikovas, Arturas & Jüstel, Thomas & Uhlich, D. & Jørgensen, Jens-Erik & Sakirzanovas, Simas & Kareiva, Aivaras. "Characterization of Cerium-doped yttrium aluminium garnet nanopowders synthesized via sol-gel process". *Chemical Engineering Communications*. (2008).
- [6] Qiang Li, Lian Gao, Dongsheng Yan, "The crystal structure and spectra of nano-scale YAG:Ce<sup>3+</sup>, *Materials Chemistry and Physics*", Volume 64, Issue 1, 2000

# Capitolo 4

## Strumentazione

### 4.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

Per la misura dei diffrattogrammi di raggi X è stato impiegato un diffrattometro Philips PW1710 accoppiato a un generatore di raggi X Philips PW1729. Le analisi sono state effettuate con un angolo di incidenza di  $0,5^\circ$ , usando una radiazione CuK $\alpha$  filtrata su Ni a 30 kW e 40 mA.

### 4.2 Microscopio elettrico a scansione (SEM)

Sono state acquisite immagini con il microscopio a scansione elettronica Cambridge Stereoscam 440. La scala di misura di ogni immagine è riportata su ogni immagine SEM.

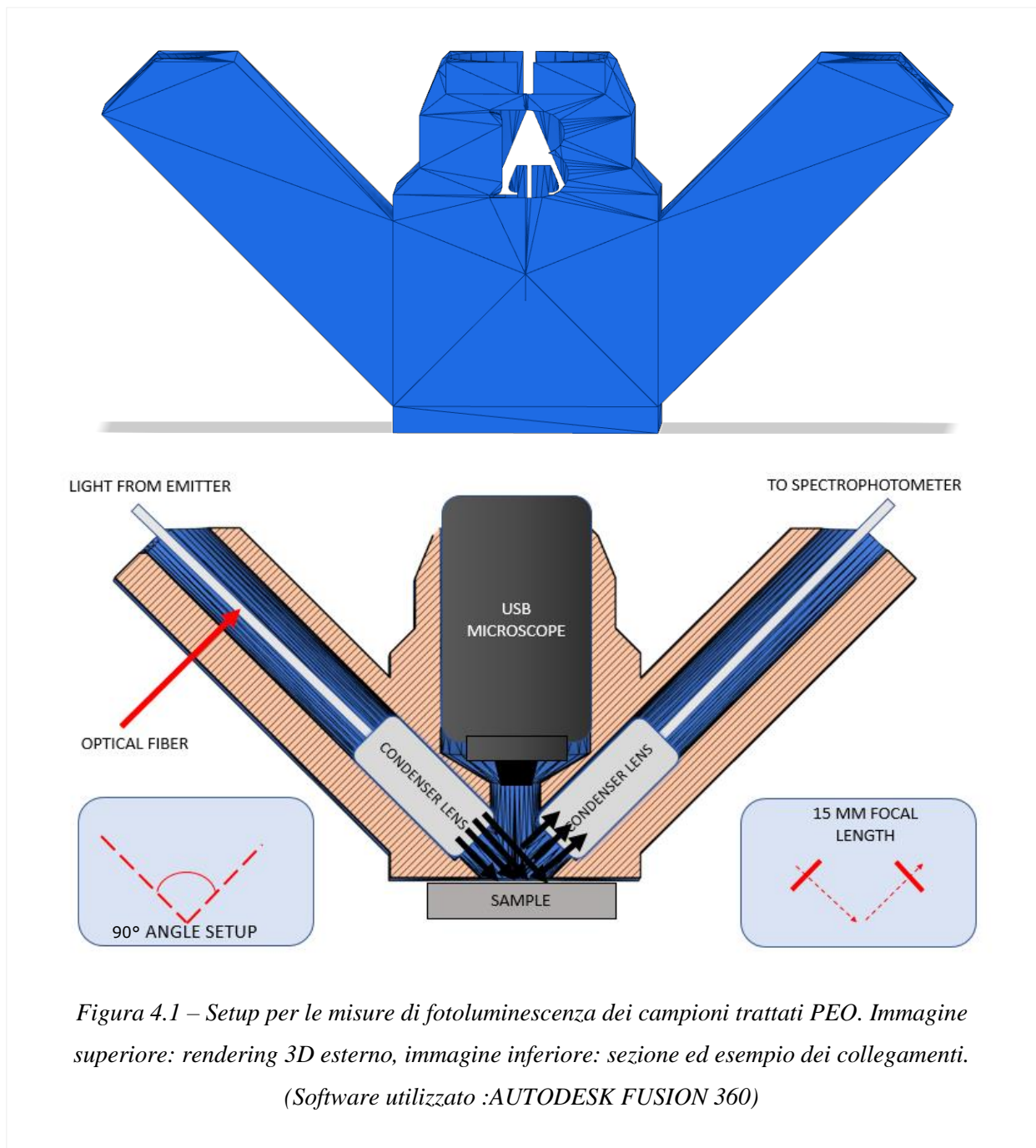
### 4.3 Microscopio ottico

È stato utilizzato un microscopio ottico Leica DMRE per analizzare qualitativamente la superficie dei campioni trattati PEO e la superficie delle pastiglie in ossido di zinco + YAGCe.

### 4.4 Misure di fotoluminescenza sui campioni PEO

Per valutare lo spettro di emissione dei campioni ottenuti, si è utilizzato uno spettrofotometro OCEAN OPTICS HR4000 a fibre ottiche, una sorgente di luce blu (LED OCEAN OPTICS, 450 nm), delle fibre ottiche ed un sistema che permettesse l'allineamento a 90 gradi tra fascio incidente e fascio riemesso in maniera solida e uguale nel tempo. Si è pensato perciò di progettare e stampare attraverso tecnologia additive manufacturing (stampa 3D polimerica) un dispositivo sul quale alloggiare il sistema ottico in posizione fissa e non modificabile involontariamente, che permettesse di esaminare i campioni in maniera standardizzata, registrando perciò dati tra loro confrontabili. Su tale dispositivo è stata praticata un'apertura specifica per l'alloggiamento di un microscopio digitale portatile, al fine di ottenere

un'immagine in tempo reale della sezione superficiale che si sta analizzando.



#### 4.5 Transient Plane Source (TPS)

La conducibilità e diffusività termica e la capacità termica specifica sono state ricavate con il metodo TPS, usando un'apparecchiatura Hot Disk. Il metodo TPS coinvolge l'uso di una spirale di Nickel molto sottile ( $10\mu\text{m}$  di

spessore), posta in mezzo a due layer di Kapton ( $25\mu m$  di spessore l'uno), in contatto col materiale da investigare. Per un'analisi approfondita della tecnica si fa riferimento al lavoro di Gustaffson [1].

#### 4.6 Misure di densità

Sfruttando il principio di Archimede è stata calcolata la densità delle pastiglie sinterizzate. Una pastiglia viene pesata sulla bilancia all'aria ( $W_{aria}$ ), poi pesata in acqua ( $W_{acqua}$ ). Da questi valori, nota la densità del liquido ( $\rho_{acqua} = 1 g/cm^3$ ) viene calcolata la densità della pastiglia come:

$$\rho_{pastiglia} = \frac{W_{aria}\rho_{acqua}}{W_{aria} - W_{acqua}}$$

#### 4.7 Caratterizzazione Laser

Il sistema utilizzato per la caratterizzazione laser è rappresentato dalla figura 4.2

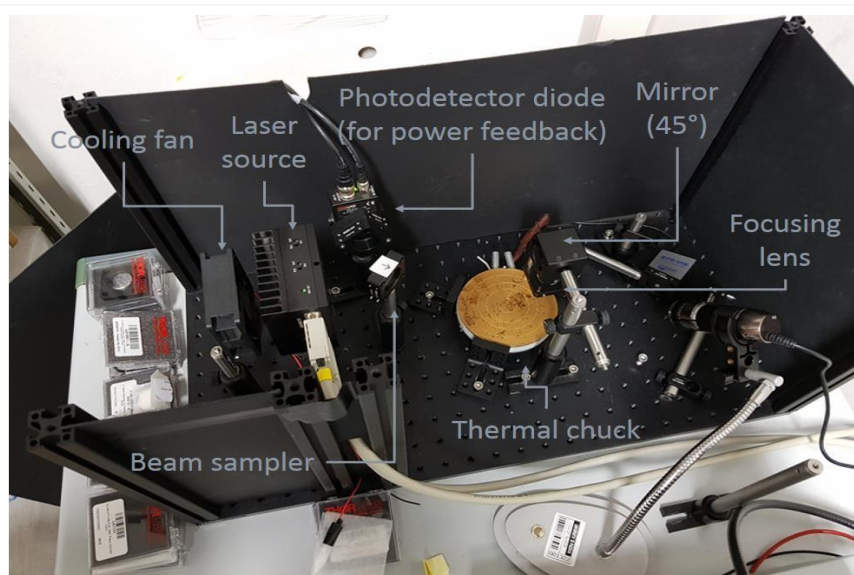


Figura 4.2 – Setup per la caratterizzazione laser

Il setup si compone delle seguenti parti

- Laser Source: Osram blue Laser, PLTB450B; fino ad una potenza di  $1.6 W$  a corrente di  $1.5 A$ . Massima lunghezza d'onda  $\lambda = 450nm$ .
- Cooling fan: necessario a raffreddare il dissipatore collegato alla cella di Peltier che mantiene il laser a temperatura costante ( $20^{\circ}C$ ), per tenere costante la densità di potenza: se si alza la temperatura aumenta la densità di potenza.
- Beam Sampler: seleziona una parte del fascio e la manda verso il photodetector diode.

- Photodetector diode: viene utilizzato per il feedback di potenza. Viene utilizzato solamente per misure in continua a lungo termine (ore – giorni).
- Mirror 45° e focusing lens: portano e focalizzano il fascio verso il campione.
- Thermal chuck: è una piastra riscaldante metallica, serve per riscaldare il campione.
- Analizzatore di spettri CAS140CT.

### **Bibliografia - Capitolo 4**

- [1] S. E. Gustafsson, "Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 62, no. 3, pp. 797–804, 1991.

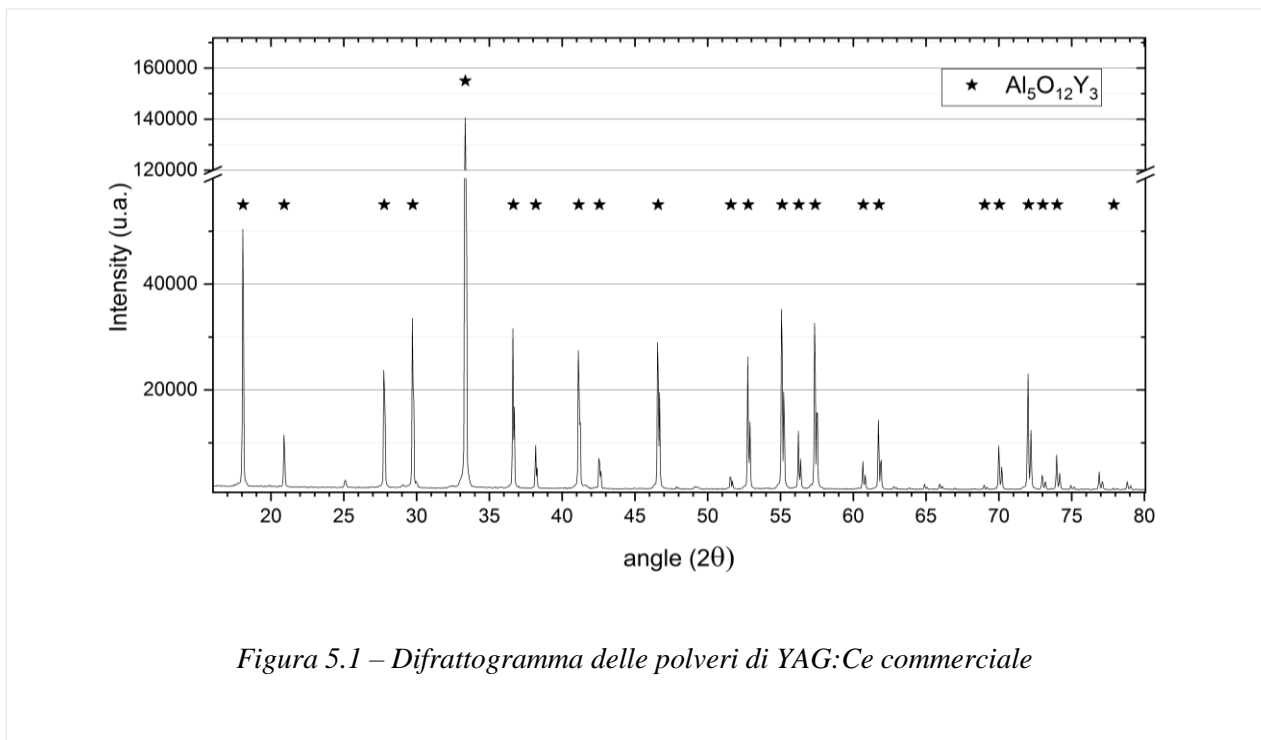
# Capitolo 5

## Risultati sperimentali

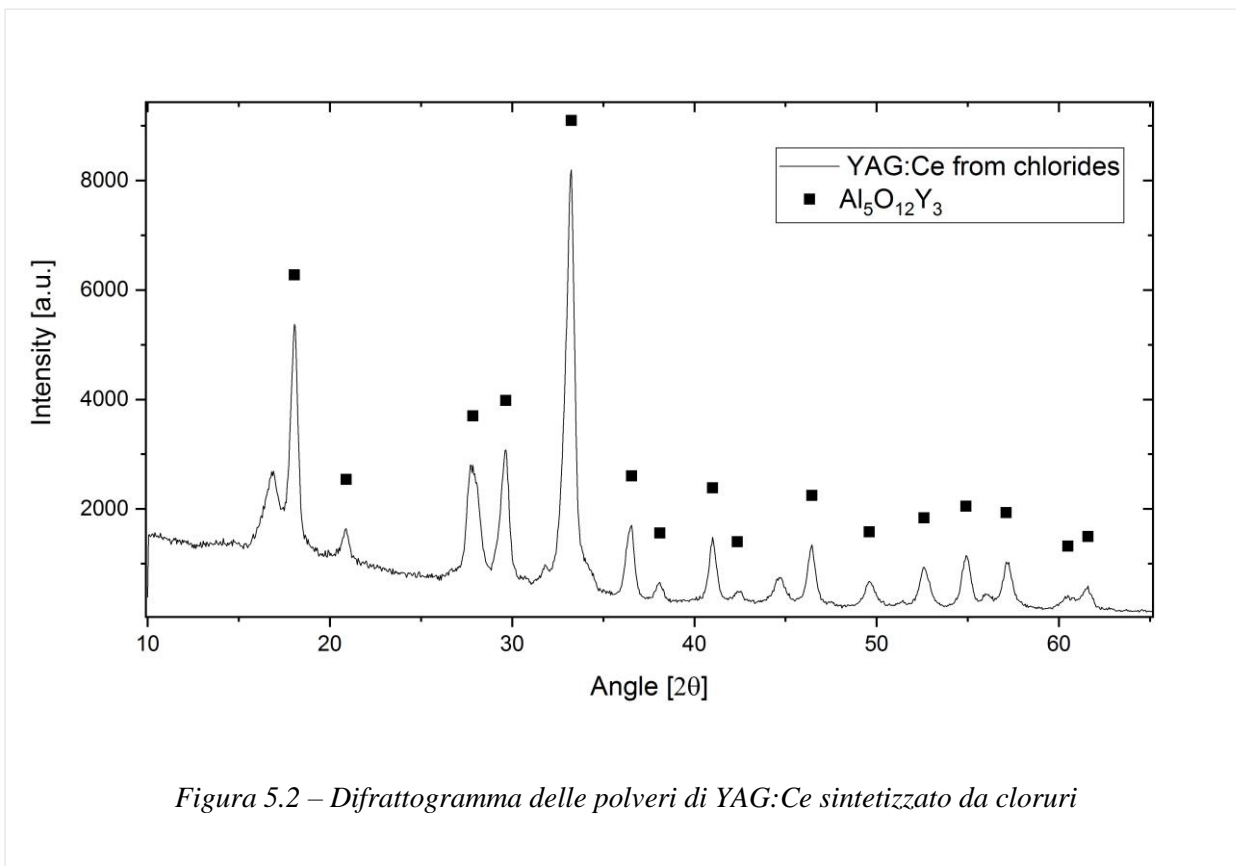
### 5.1 Sintesi di YAG:Ce

#### 5.1.1 Analisi XRD

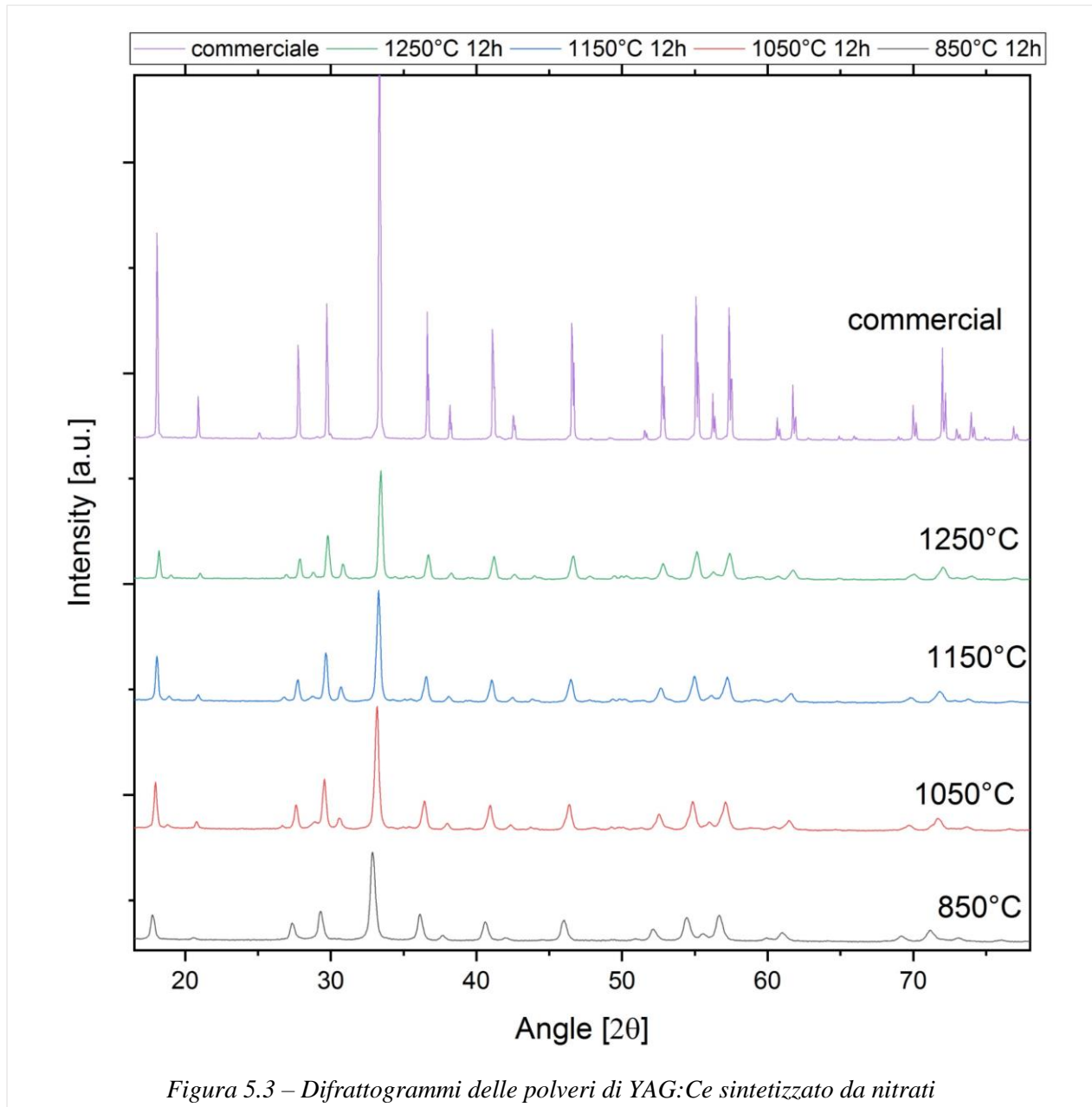
Viene riportato in figura 5.1, come riferimento, il diffrattogramma XRD eseguito sulle polveri di YAG:Ce commerciale.



Il diffrattogramma delle polveri ottenute mediante sintesi basate su cloruri è riportato in figura 5.2

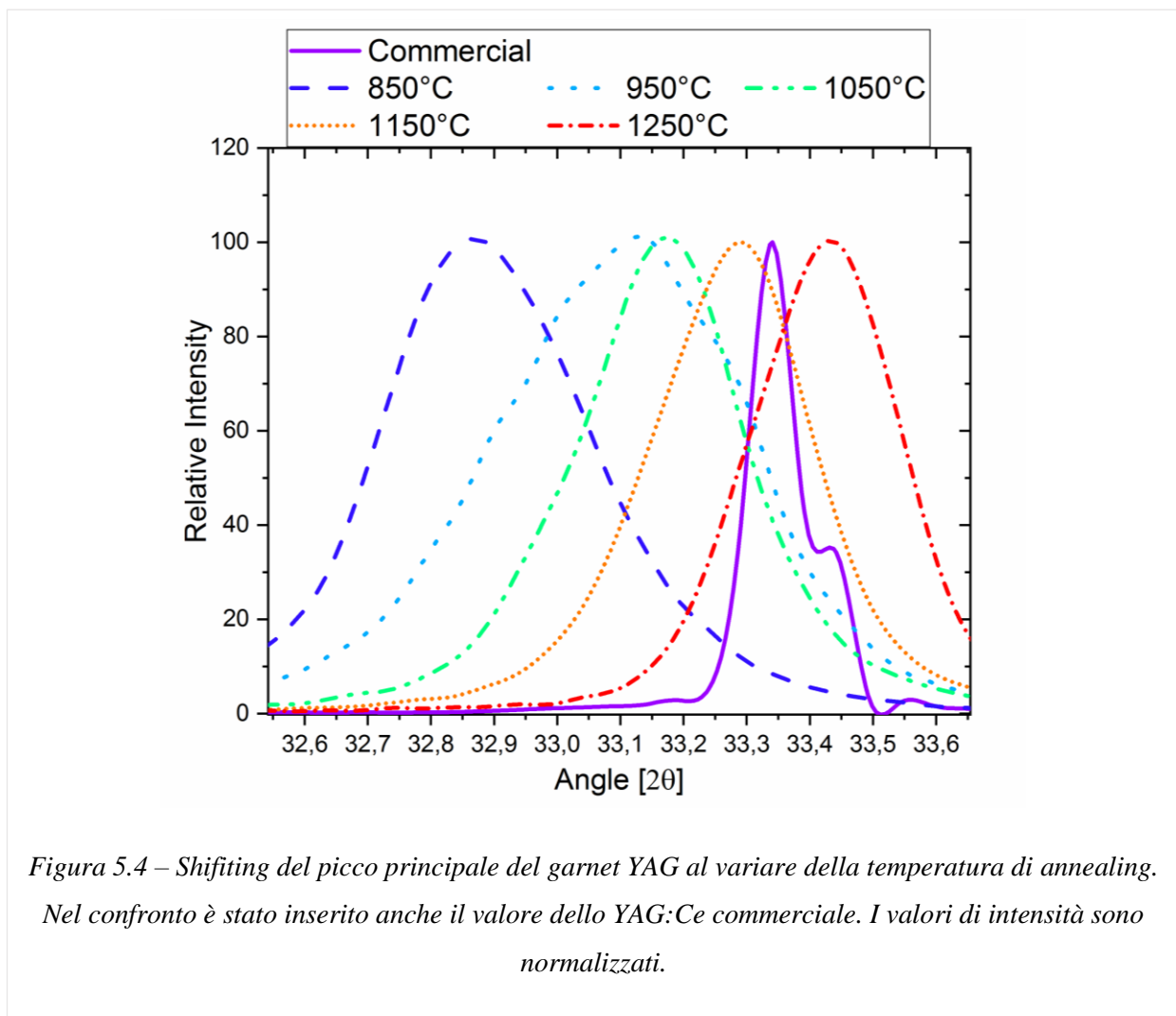


I diffrattogrammi delle polveri di fosforo ottenute mediante sintesi basate sui nitrati sono invece riportate in figura 5.3. Sono riportate le curve dei fosfori trattati a differenti temperature



Come è possibile notare dalla figura 5.3, i picchi dello YAG ( $\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$ ) subiscono un fenomeno di shifting verso angoli maggiori con l'aumentare della temperatura di calcinazione. Le ipotesi formulate per spiegare questo fenomeno sono diverse, e comprendono la differente composizione stechiometrica del garnet ottenuto, la differente dimensione della cella unitaria e la presenza di tensioni all'interno della stessa.

Le posizioni del picco di maggiore intensità del garnet YAG, sono state messe a confronto per quantificare, almeno in maniera qualitativa, lo shifting con il variare della temperatura. I risultati sono esposti nelle figure 5.4 e 5.5



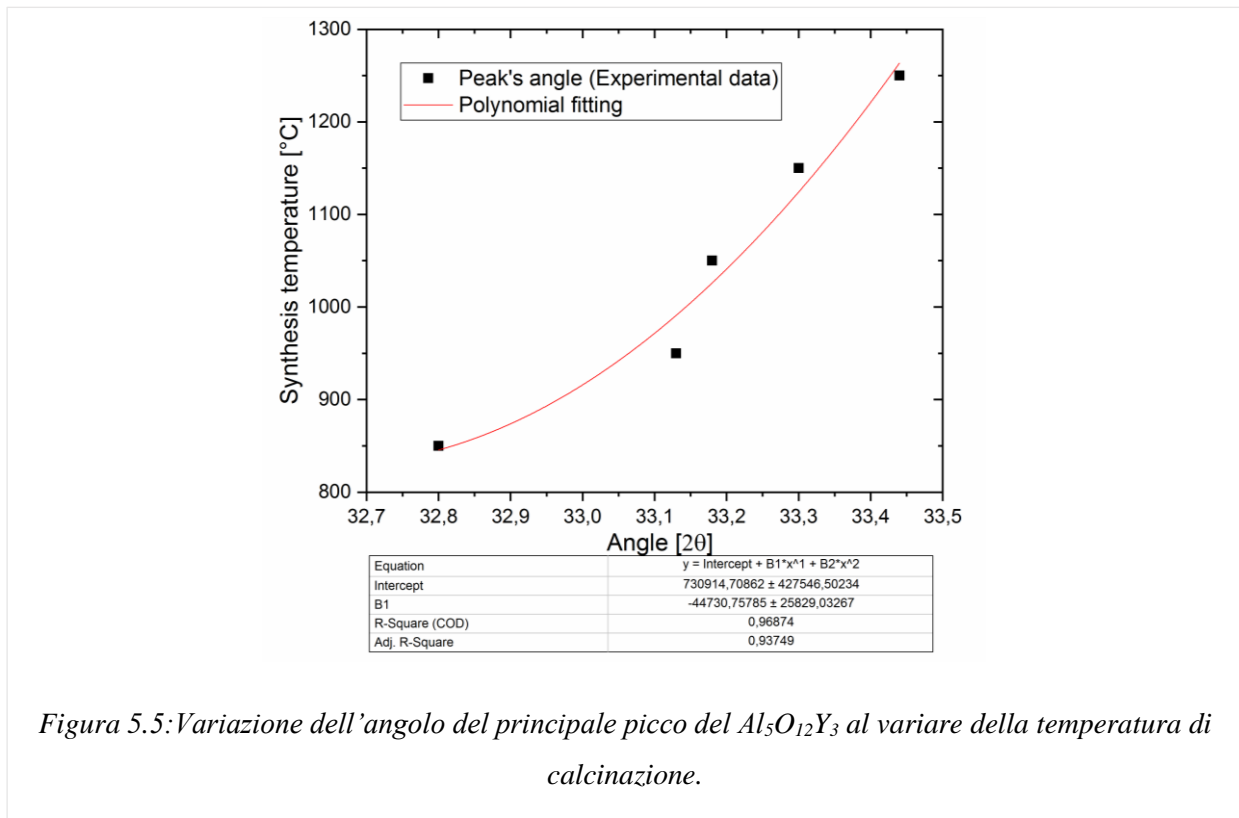


Figura 5.5: Variazione dell'angolo del principale picco del  $Al_5O_{12}Y_3$  al variare della temperatura di calcinazione.

Dallo shifting dell'angolo è possibile inoltre ricavare, mediante il processo di analisi e il Rietveld refinement, i parametri di cella del garnet YAG. Per le diverse temperature si sono potuti osservare i valori riportati in figura 5:6

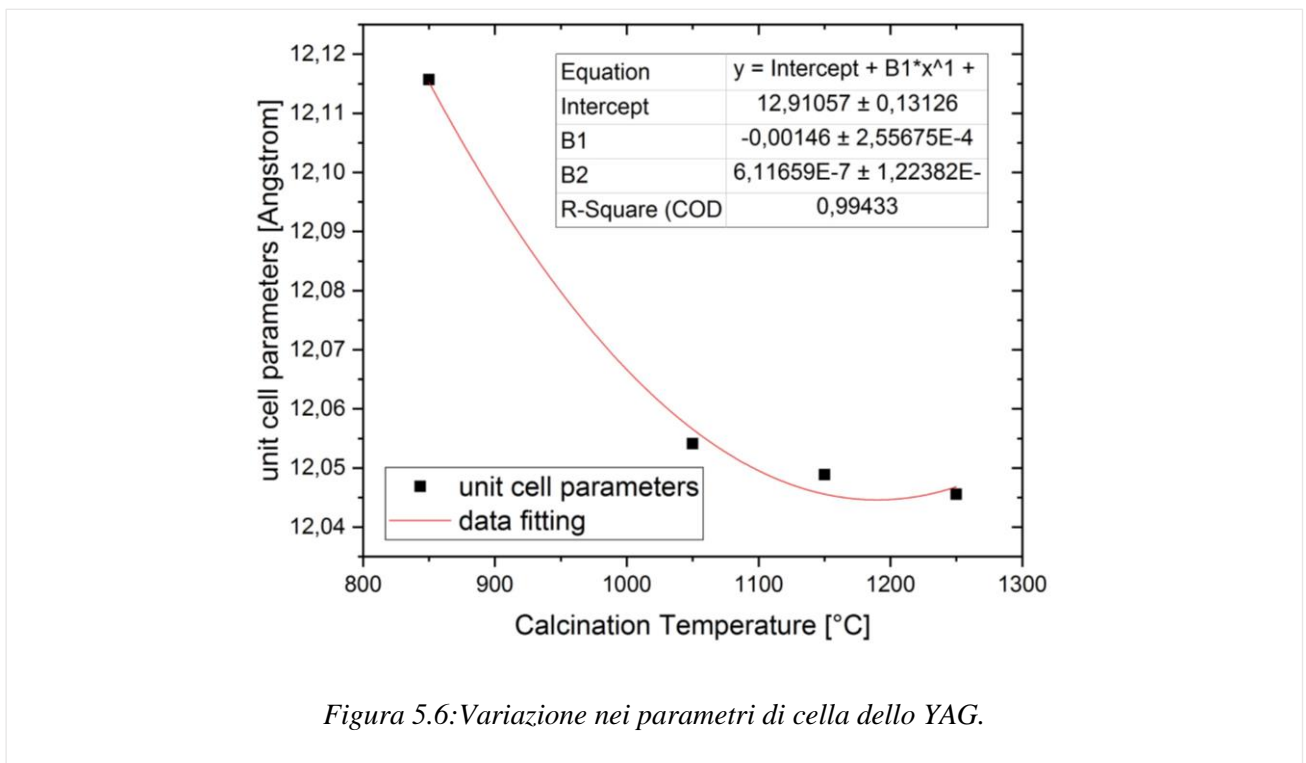


Figura 5.6: Variazione nei parametri di cella dello YAG.

### 5.1.2 Quantum Yield

La fotoluminescenza assoluta di quantum yields è stata ottenuta utilizzando lo strumento Hamamatsu Quantaaurus QY C11347-01, situato presso l'università di Trento. Le misure sono state condotte dalla Lidia Zur e da Maurizio Ferrari (CNR-IFN), che si ringrazia per la preziosa collaborazione. Lo strumento utilizza una lampada allo Xenon da 150W in grado di produrre una radiazione di eccitazione nel range 350-500 nm. Il range di fotoluminescenza misurato invece coinvolge il range da 300 a 950 nm. La precisione nelle misure è del 3%. Utilizzando una sfera integratrice, è stato calcolato il rapporto tra il numero di fotoni emessi e quelli assorbiti dal campione. I risultati inerenti allo YAG:Ce di produzione commerciale, esposti nella figura 5.7, sono in linea con quelli trovati in letteratura [6][7]. Il fosforo sintetizzato, sia da cloruri che da nitrati, ha una rendimento quantico molto inferiore rispetto al commerciale. Si può osservare come

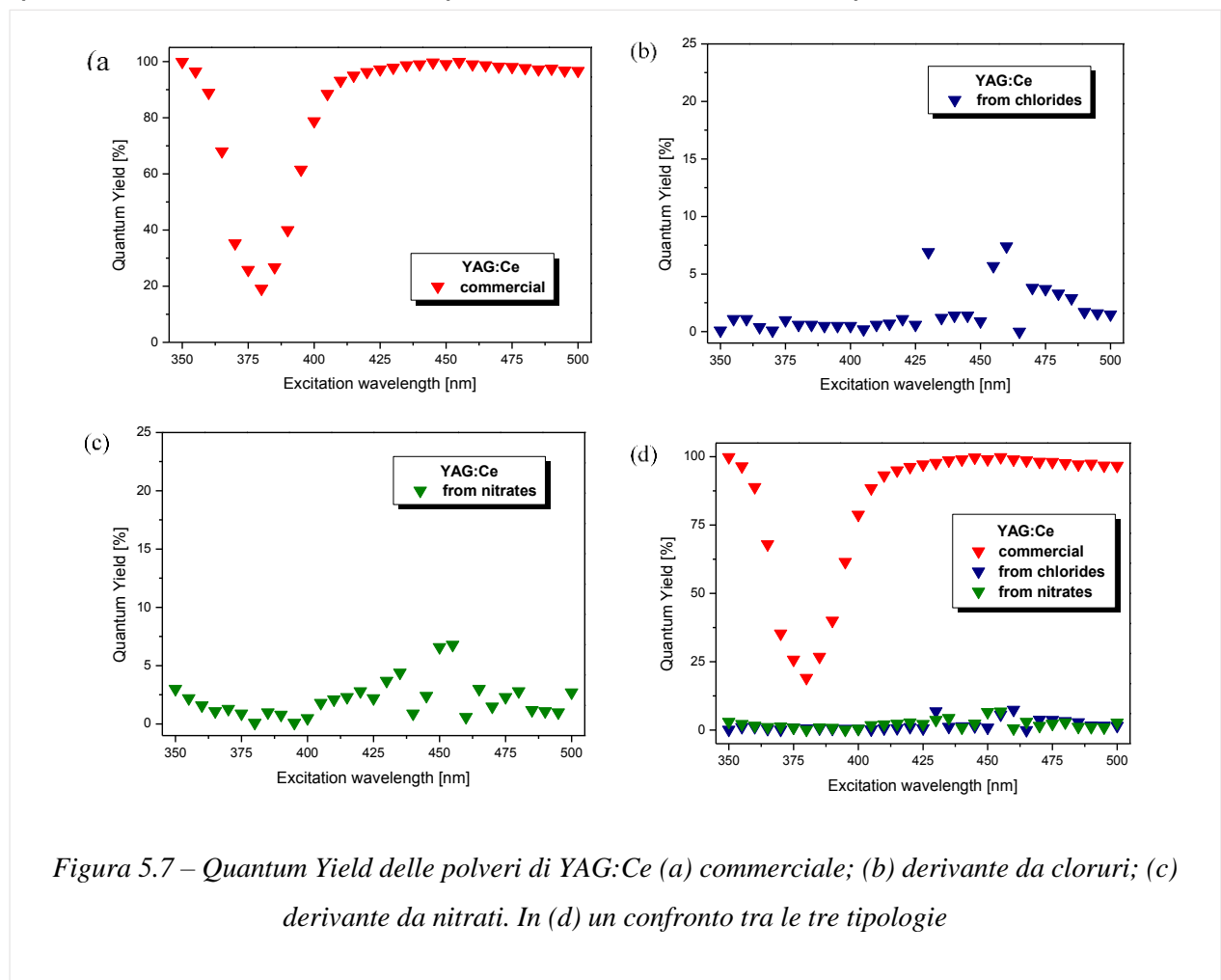


Figura 5.7 – Quantum Yield delle polveri di YAG:Ce (a) commerciale; (b) derivante da cloruri; (c) derivante da nitrati. In (d) un confronto tra le tre tipologie

questi ultimi abbiano una resa massima intorno al 7% nella regione 400-475 nm.

È stata inoltre determinata una matrice EEM (Matrice Eccitazione – Emissione ) in cui sono riportati i valori dello spettro di emissione in relazione alla lunghezza d’onda della radiazione di eccitazione. Le intensità di emissione sono rappresentate con la variazione di colore dal nero (minore intensità) al rosso (maggiore intensità). In figura 5.8 è possibile quindi notare le matrici per i fosfori commerciali, quelli derivanti da cloruri (che esibiscono proprietà peggiori di tutti ) e quelli derivanti da nitrati.

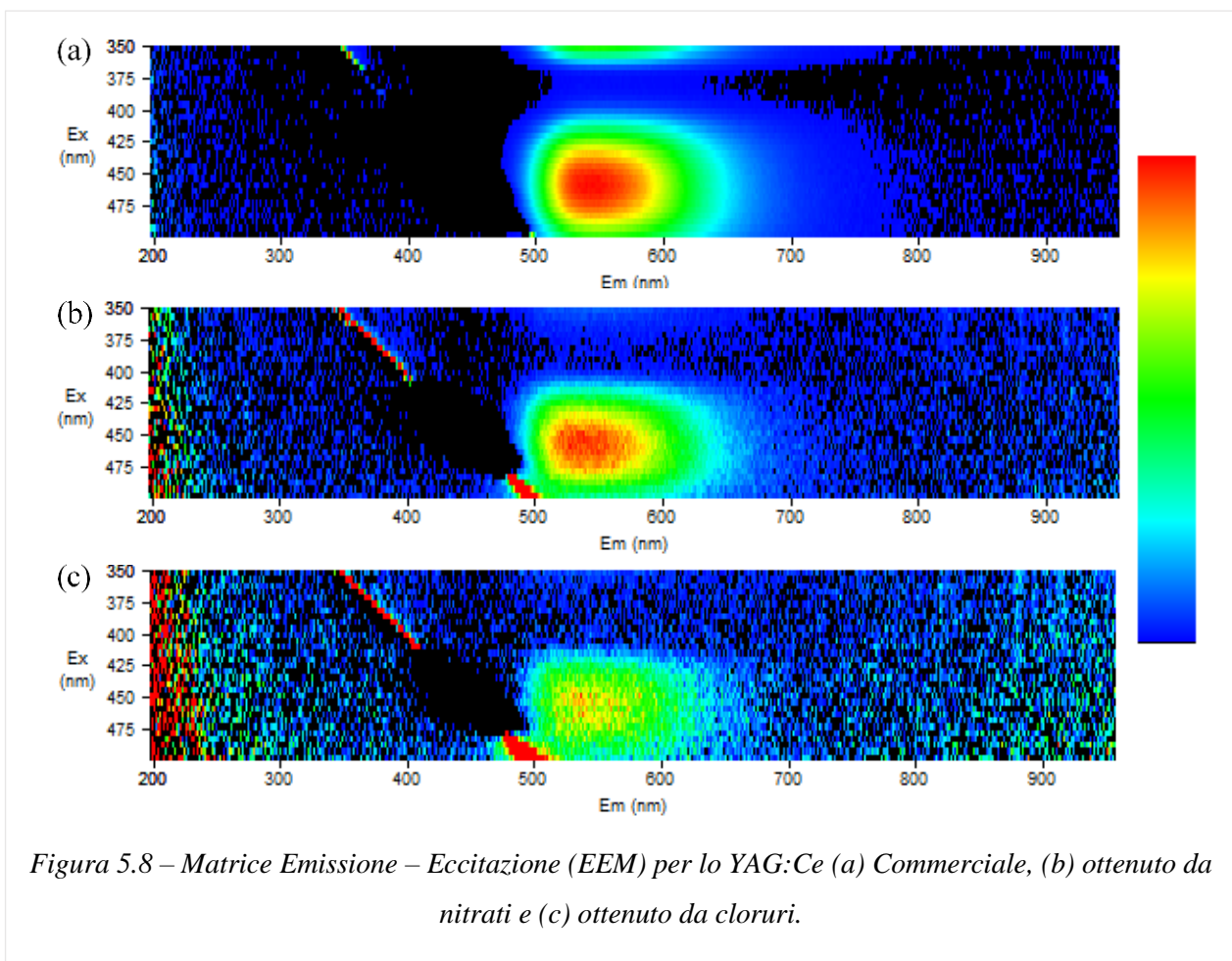


Figura 5.8 – Matrice Emissione – Eccitazione (EEM) per lo YAG:Ce (a) Commerciale, (b) ottenuto da nitrati e (c) ottenuto da cloruri.

### **5.1.3 Immagini SEM**

Vengono ora riportate le immagini SEM delle polveri ottenute mediante sintesi e delle polveri commerciali. Le dimensioni medie delle particelle commerciali sono di 10 micrometri e, come può confermare l'immagine SEM di figura 5.9, hanno una forma sferoidale. I fosfori ottenuti mediante nitrati, esibendo delle proprietà di fotoluminescenza migliori rispetto a quelli ottenuti dai cloruri, sono stati macinati mediante un mortaio, con l'obiettivo di disperdere finemente le polveri. Come si può vedere in figura 5.9 le dimensioni di tali particelle sono nella scala nanometrica e tendono a coalescere in agglomerati più grandi.

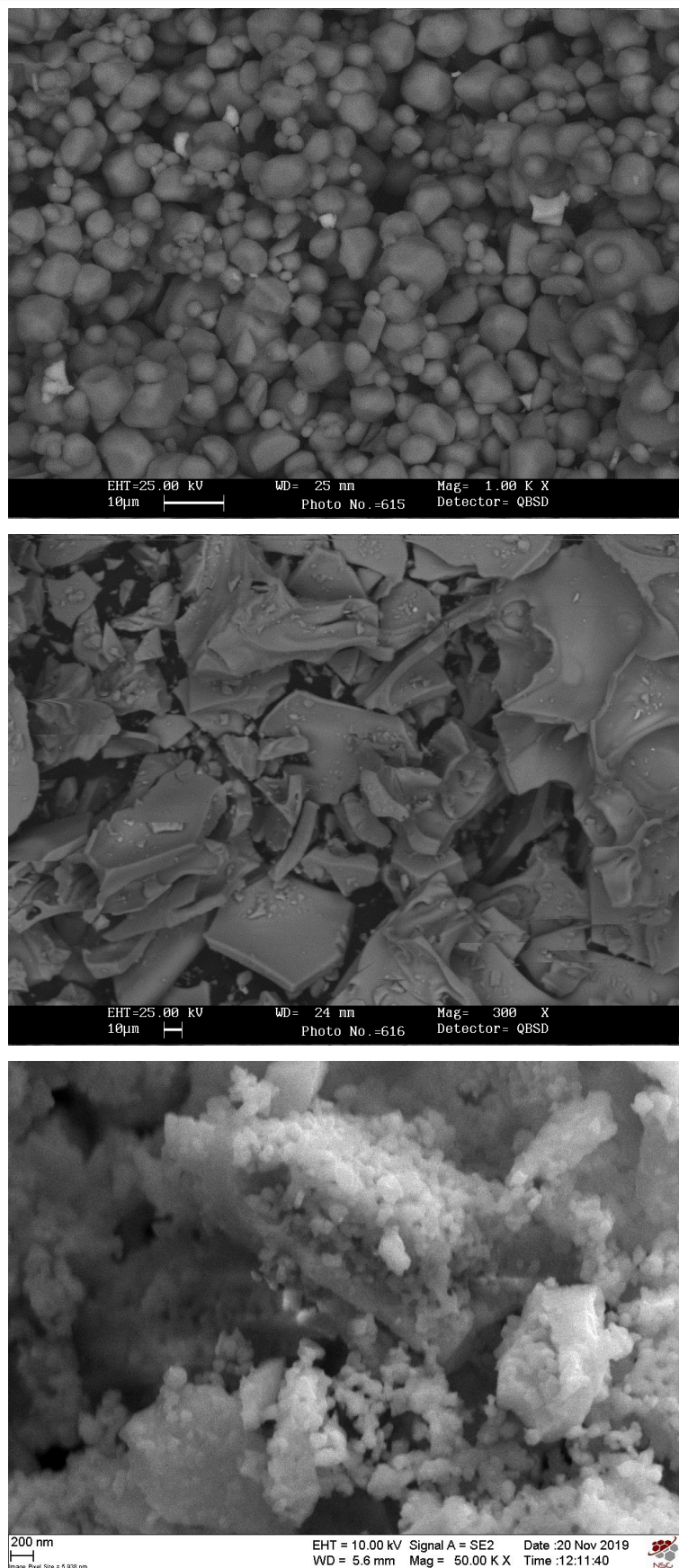
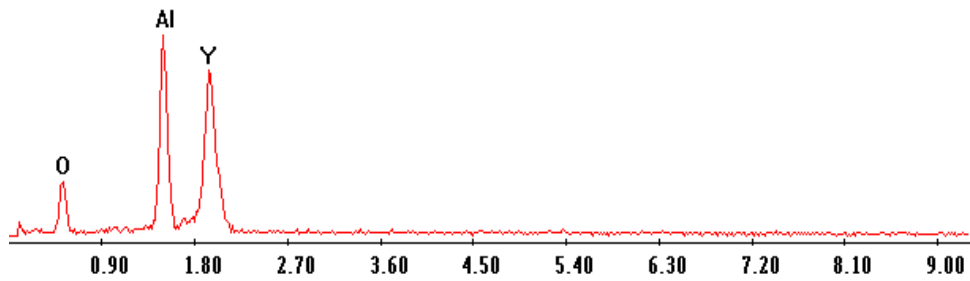


Figura 5.9: particelle di fosforo commerciale (in alto), da cloruri (in mezzo) e da nitrati (in basso)

### 5.1.4 Analisi EDS

Date le migliori prestazioni offerte dallo YAG:Ce commerciale si è deciso di utilizzare quest'ultimo – invece dei fosfori sintetizzati da cloruri e nitrati – per tutte le sperimentazioni presenti in questa tesi. Si riporta ora un'analisi EDS effettuata col SEM sulle polveri di YAG:Ce commerciali. Si possono notare tre picchi principali: quello dell'ossigeno, dell'alluminio e dell'yttrio, principali costituenti della struttura del garnet YAG. Il cerio, utilizzato come dopante di tale garnet, non è rilevato in quanto presente in concentrazioni basse. Ci si aspetta quindi di non trovarne traccia nemmeno sulle future analisi EDS condotte sui campioni trattati col PEO.



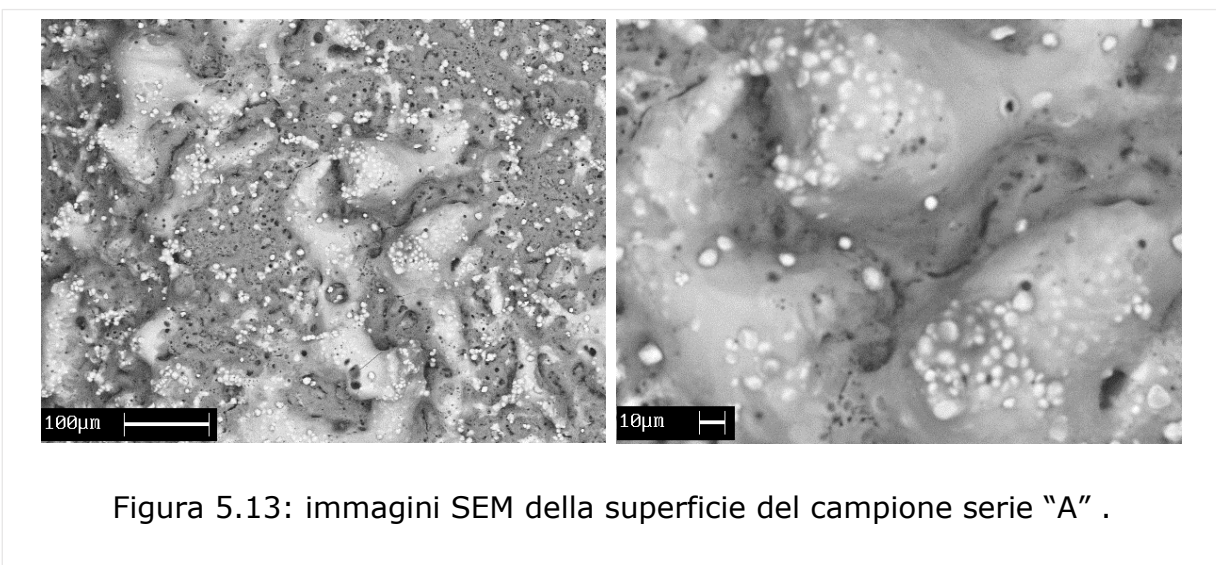
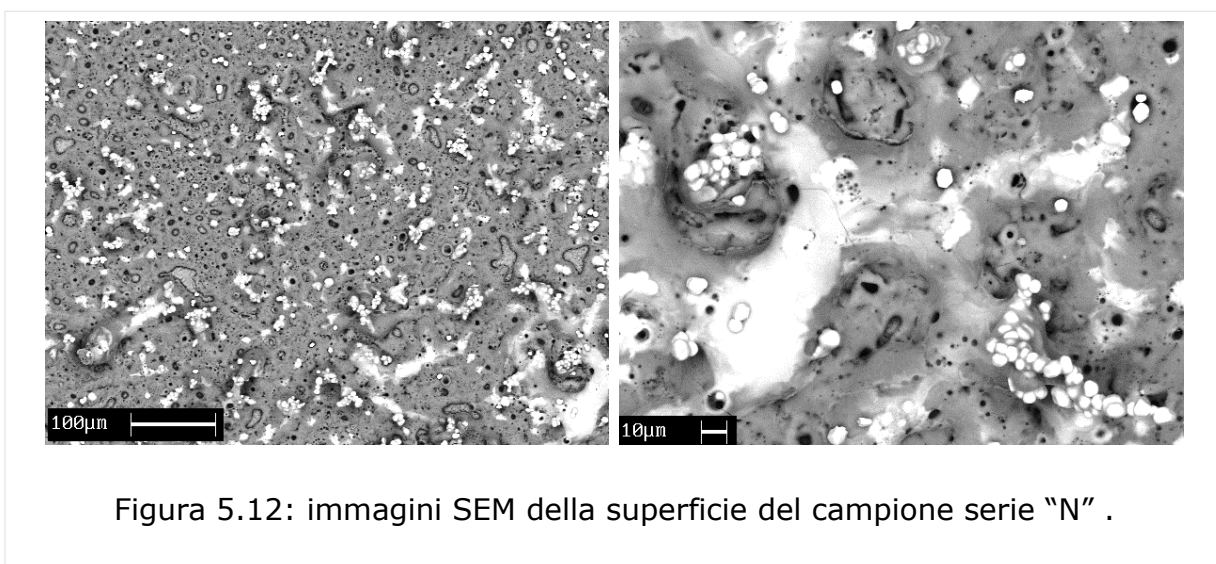
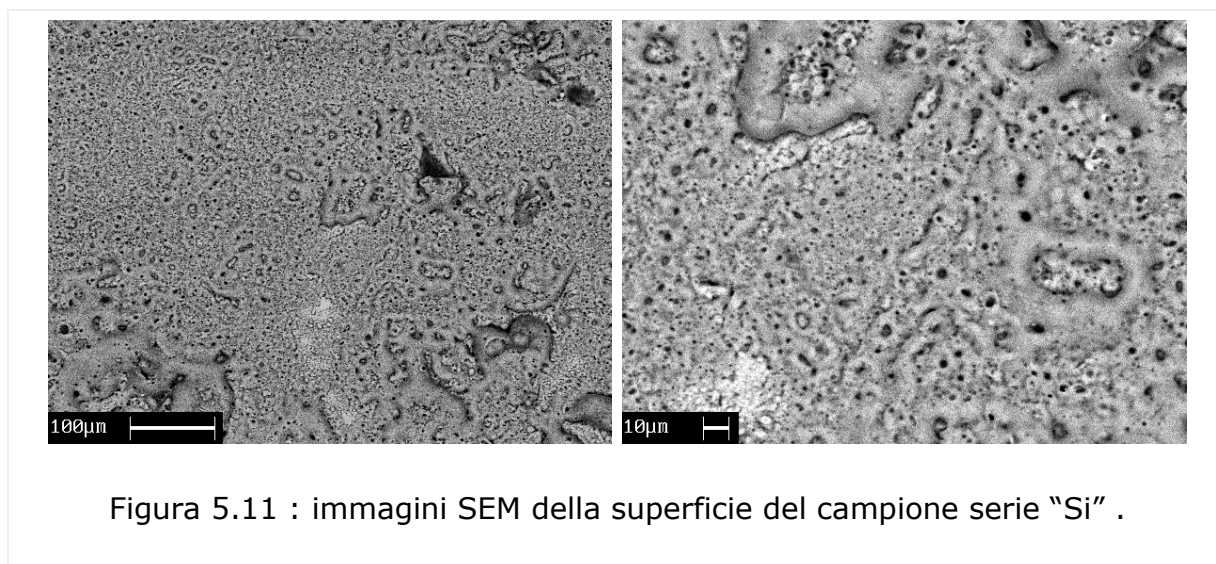
*Figura 5.10: Analisi EDS delle polveri di YAG:Ce commerciali e principali picchi.*

## 5.2 Coating PEO

### 5.2.1 PEO mediante soluzioni contenenti silicati

Il lavoro condotto sulle matrici metalliche è stato supervisionato da Luca Pezzato, che si ringrazia per l'aiuto e il tempo dedicato.

Vengono riportate in figura 5.11-12-13-14-15-16 le immagini al SEM dei campioni ottenuti con soluzioni contenenti silicati. Vengono riportate le analisi relative ad un solo campione per ogni serie prodotta. Si può notare come, all'aumentare della concentrazione di YAG:Ce in soluzione, anche sulla superficie dei campioni aumenta la quantità di particelle di fosforo inglobate nel coating. Tali particelle sono riconoscibili per la forma sferoidale e il colore chiaro, dovuto al detector utilizzato (backscattered) . Con l'aumento della loro densità superficiale, aumenta anche l'intensità del fenomeno di fotoluminescenza, come evidenziano anche le analisi allo spettrofotometro. Le zone più scure riconoscibili dalle analisi SEM della superficie rappresentano le porosità che si creano col PEO. Il loro diametro è molto variabile: le più piccole misurano 2-6 micrometri, mentre altre hanno una dimensione tale da poter accogliere al proprio interno una o più particelle di YAG:Ce. Le particelle di fosforo quindi possono essere inglobate in due differenti modalità: o all'interno delle porosità, come appena descritto, o in forma di agglomerati fusi all'interno della superficie ceramica. Dalle immagini al SEM è possibile notare delle linee nette di colore scuro che rappresentano le cricche di origine termica che si generano in superficie.



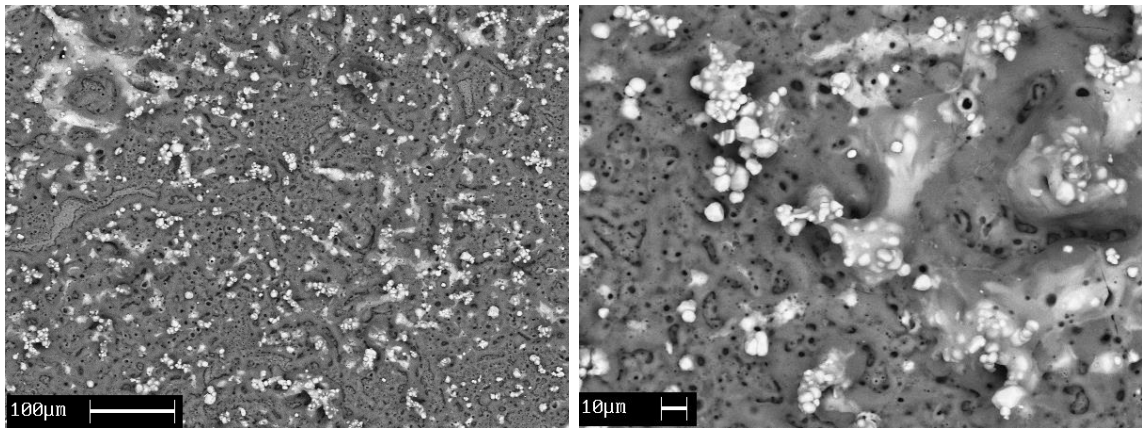


Figura 5.14: immagini SEM della superficie del campione serie "B"

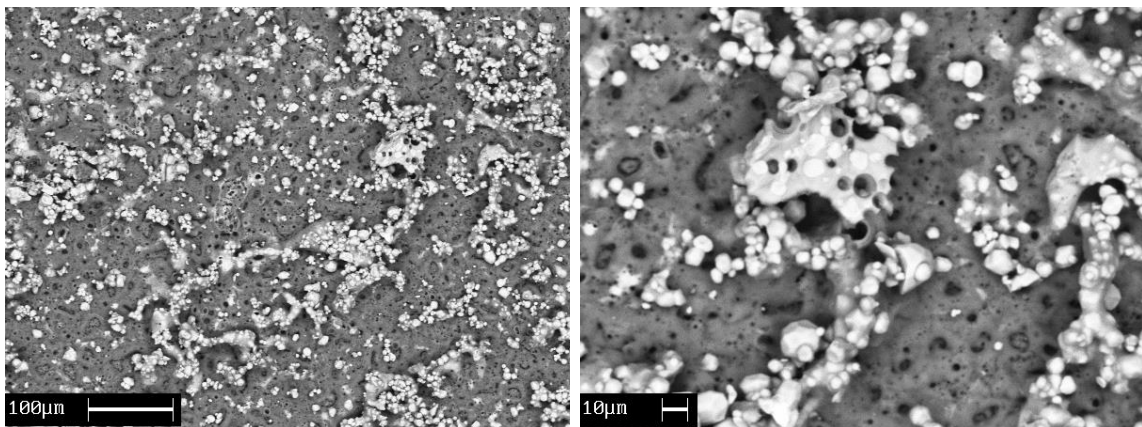


Figura 5.15: immagini SEM della superficie del campione serie "C"

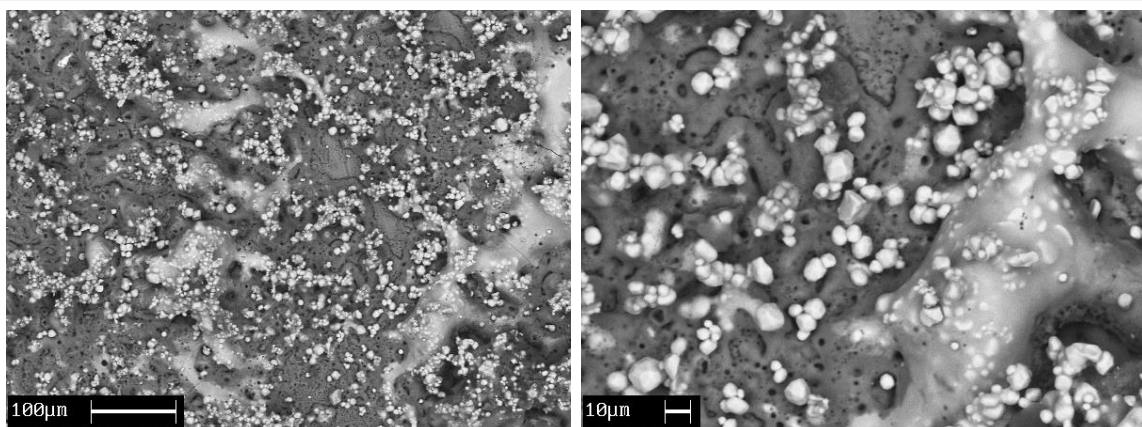


Figura 5.16: immagini SEM della superficie del campione serie "D"

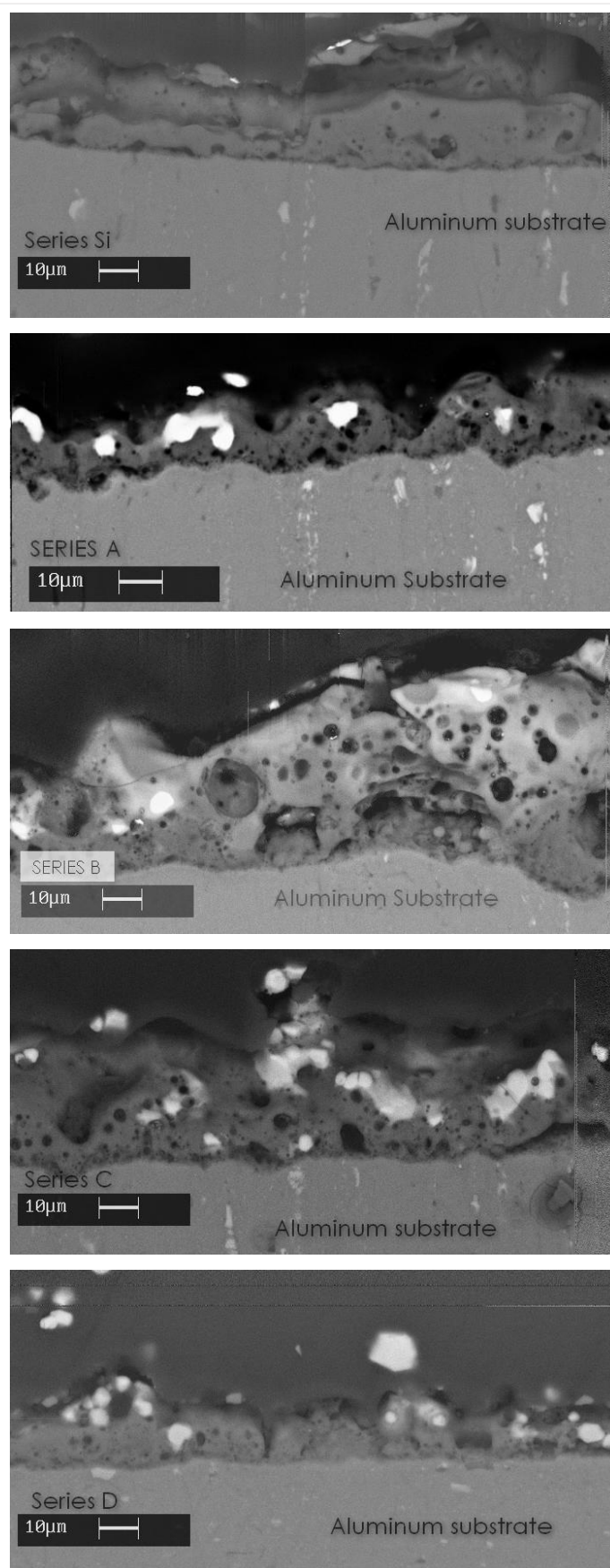


Figura 5.17: immagini SEM della sezione dei campioni ottenuti

Una caratteristica peculiare che è possibile riscontrare in questo tipo di coating è il fatto che le particelle risultano inglobate all'interno del ricoprimento che è venuto a crearsi gradualmente attraverso strati ceramici che dallo stato fuso si sono solidificati. Le particelle cioè non si depositano solo in superficie ma risultano disperse all'interno di tutto lo spessore del coating.

Questo risultato si presenta come un'importante novità, in quanto costituisce una delle poche sperimentazioni ad oggi compiute [2][3][4][5] per cui è possibile inserire, in maniera molto semplice e veloce, una componente esterna (in questo caso YAG:Ce), all'interno di un coating ceramico. Il setup strumentale necessario, inoltre, è basilare e non necessita di attrezzature talvolta costose come presse, stampi e forni post trattamento.

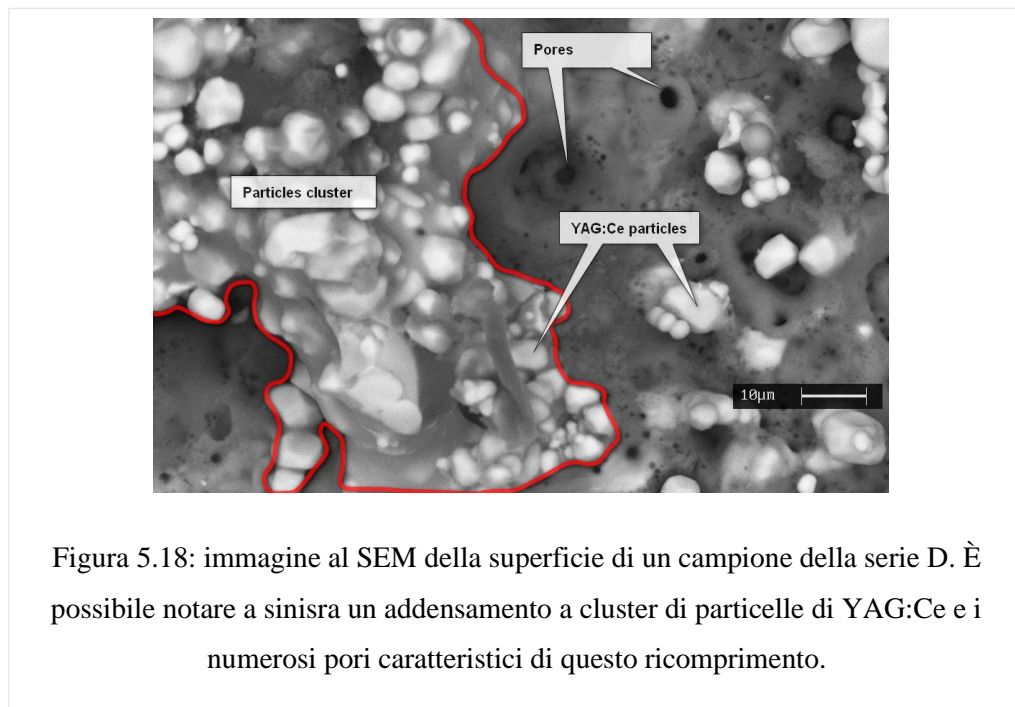


Figura 5.18: immagine al SEM della superficie di un campione della serie D. È possibile notare a sinistra un addensamento a cluster di particelle di YAG:Ce e i numerosi pori caratteristici di questo ricoprimento.

Un secondo aspetto che è necessario considerare è la tendenza di queste particelle a coalescere nei suddetti grappoli generando delle zone in cui la dispersione non è omogenea. Questo può portare a due evidenti problemi:

il primo è quello per cui vi sono zone in cui la presenza in fosfori è minore e quindi si ha una resa di fotoluminescenza minore e un effetto di conversione luminosa non omogeneo in tutta la superficie. In questa maniera, data anche la piccola area dello spot dei laser di eccitazione comunemente utilizzati, diventa difficile controllare la resa e la conversione cromatica di questi campioni, con una variabilità dei risultati molto evidente.

Il secondo problema è quello per cui, man mano che la concentrazione di YAG:Ce in soluzione aumenta, le particelle tendono a creare delle strutture a grappolo sempre più grandi che si sviluppano in maniera perpendicolare alla superficie del coating uscendo (anche di qualche millimetro) dallo stesso. Le particelle cioè non sono più immerse nel solido coating ceramico, ma sono legate tra loro solo da un sottile film ceramico. Queste strutture che si ergono al di fuori della superficie ceramica risultano molto fragili e si spezzano molto facilmente. Questo fenomeno è stato osservato per i campioni trattati nella soluzione S6, di cui se ne riporta una foto in figura 5.19.

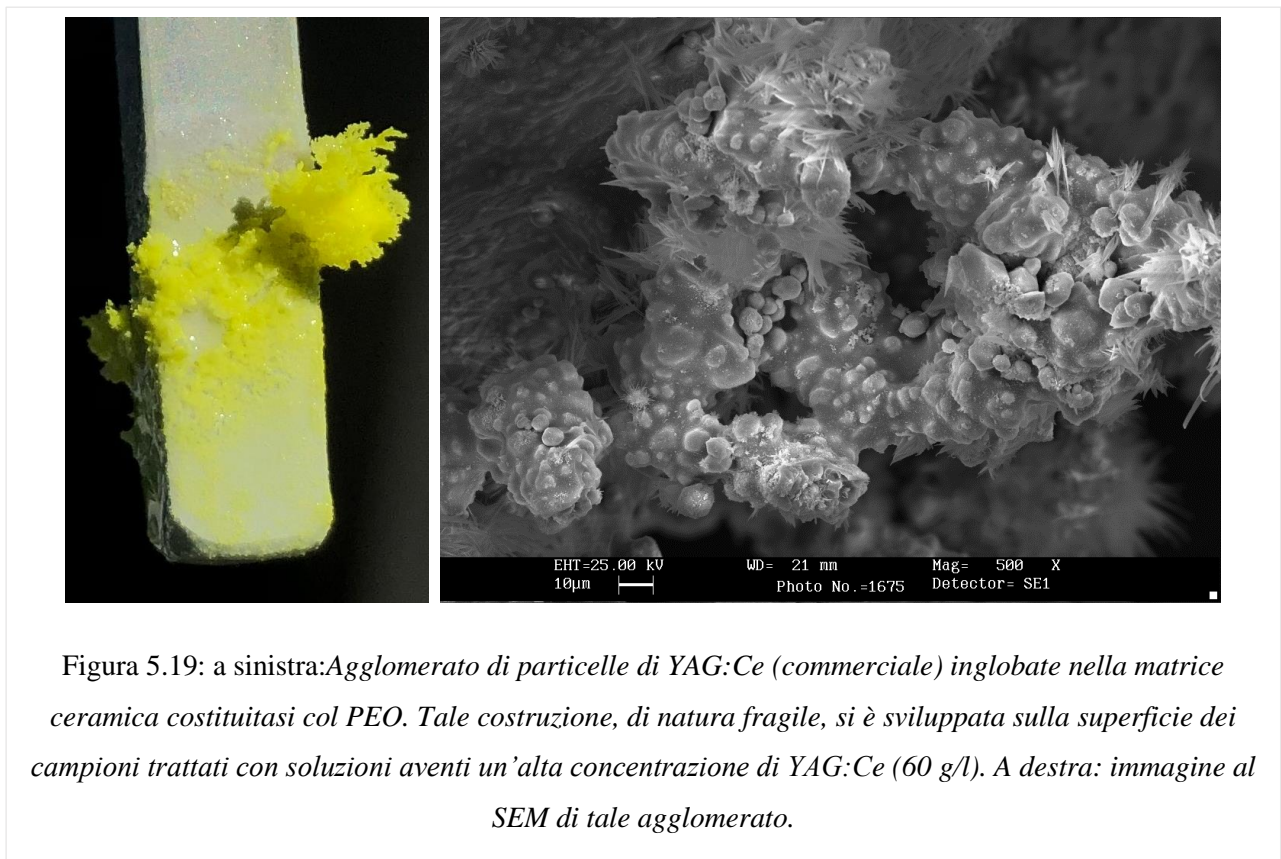


Figura 5.19: a sinistra: Agglomerato di particelle di YAG:Ce (commerciale) inglobate nella matrice ceramica costituitasi col PEO. Tale costruzione, di natura fragile, si è sviluppata sulla superficie dei campioni trattati con soluzioni aventi un'alta concentrazione di YAG:Ce (60 g/l). A destra: immagine al SEM di tale agglomerato.

È stato possibile individuare un valore massimo di concentrazione di polveri di YAG:Ce in soluzione ( 36 g/l) oltre il quale si manifesta questo fenomeno; questo è il motivo per cui non sono state utilizzate soluzioni contenenti una maggiore concentrazione di fosfori.

In figura 5.20 e tabelle 5.1-5.2 sono riportati i risultati delle analisi EDS effettuate sui diversi campioni. Data la somiglianza dei risultati, saranno qui riportati solo quelli più significativi. I picchi più evidenti sono quelli riferiti al carbonio (primo picco a sinistra, non indicizzato. Possibile contaminazione esterna), all'ossigeno (appartenente al coating ed allo YAG:Ce, ove presente), sodio(derivante dalla soluzione elettrolitica), alluminio e silicio (presenti nel coating sottoforma di ossido) e yttrio (ove presente, dovuto

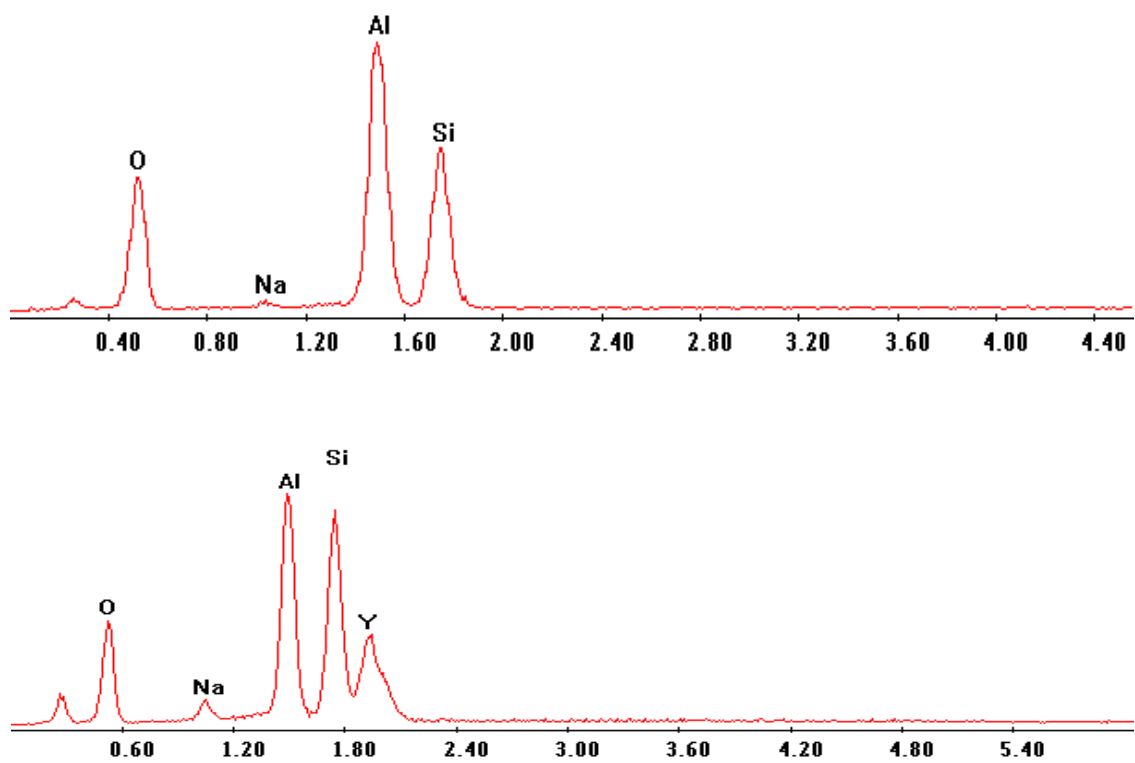


Figura 5.20: Analisi EDS (puntuali) della superficie di un campione della serie Si( figura superiore) e di uno della serie N (inferiore). Su quest'ultimo lo spot è stato concentrato nelle vicinanze di una particella di YAG:Ce

allo YAG:Ce). Non è stato possibile identificare chiaramente il picco del Cerio poiché presente in quantità troppo bassa.

Un ulteriore problema che è stato evidenziato in questa tesi è la non trascurabile variabilità delle caratteristiche di coating ottenuto e di dispersione delle particelle di fosforo. Il processo PEO, coinvolgendo un meccanismo influenzato da molteplici variabili, può risultare difficile da controllare soprattutto se si ha la presenza di particelle di fosfori disperse nella soluzione. Cambiamenti che riguardano la temperatura della soluzione, il tipo e l'intensità di mixing, la concentrazione di fosfori dispersi, la variazione delle proprietà dielettriche della soluzione stessa, la formazione di schiuma (derivante dal sodio dodecilsolfato) che sviluppandosi in superficie può creare canali preferenziali per il passaggio

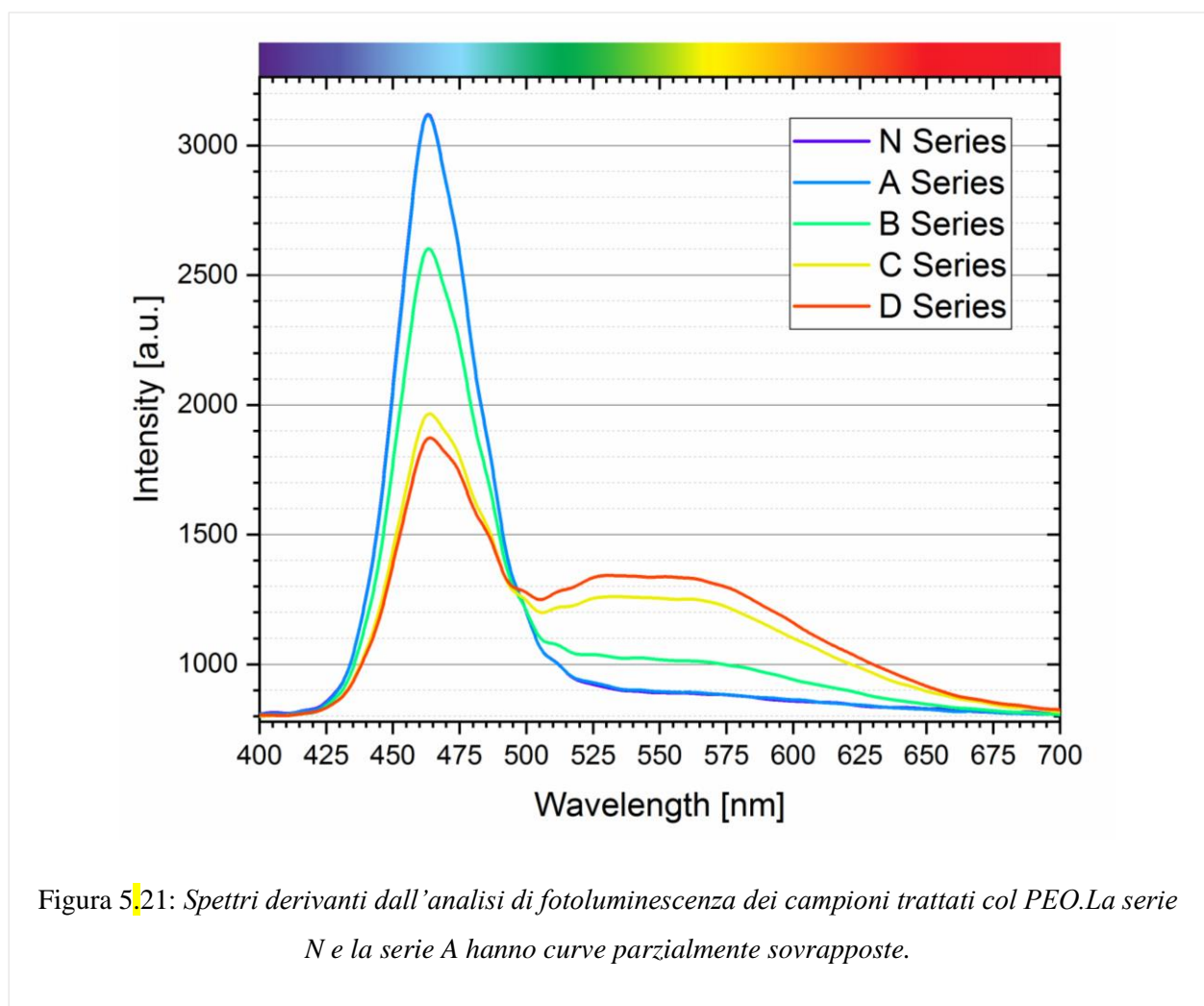
<b>Element</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>
<b>O</b>	50.56	63.61
<b>Na</b>	1.32	1.16
<b>Al</b>	25.69	19.16
<b>Si</b>	22.43	16.07

Tabella 5.1 – Risultati delle analisi quantitative EDS per un campione della serie Si

<b>Element</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic %</b>
<b>O</b>	43.42	63.63
<b>Na</b>	4.98	5.08
<b>Al</b>	29.43	25.58
<b>Ce</b>	1.41	0.24
<b>Y</b>	20.77	5.48

Tabella 5.2 – Risultati delle analisi quantitative EDS per un campione della serie N

di corrente tra la parte esposta dei due elettrodi, portano ad avere risultati morfologici molto diversi, anche utilizzando la medesima soluzione elettrolitica. Uno di questi effetti è possibile osservarlo in figura 5.21, in cui vengono riportati i valori di fotoluminescenza relativi ai campioni della serie D.



Le misure di fotoluminescenza sono state ottenute mediante il setup ottico descritto nel capitolo 4 e vengono riportate in figura 5:22. I campioni trattati con le soluzioni contenenti concentrazioni di YAG:Ce maggiori, esibiscono effetti di fotoluminescenza di maggiori intensità. Come si può notare dagli spettri ottenuti, i campioni della serie D hanno un picco relativo alla

radiazione blu riflessa (450nm) minore; il picco relativo alla radiazione convertita e riemessa (550 nm) è invece il più intenso tra tutti. Da questi spettri si può affermare che la conversione luminosa è maggiore per i campioni della serie D e C, per i quali la riflessione di luce blu è minore.

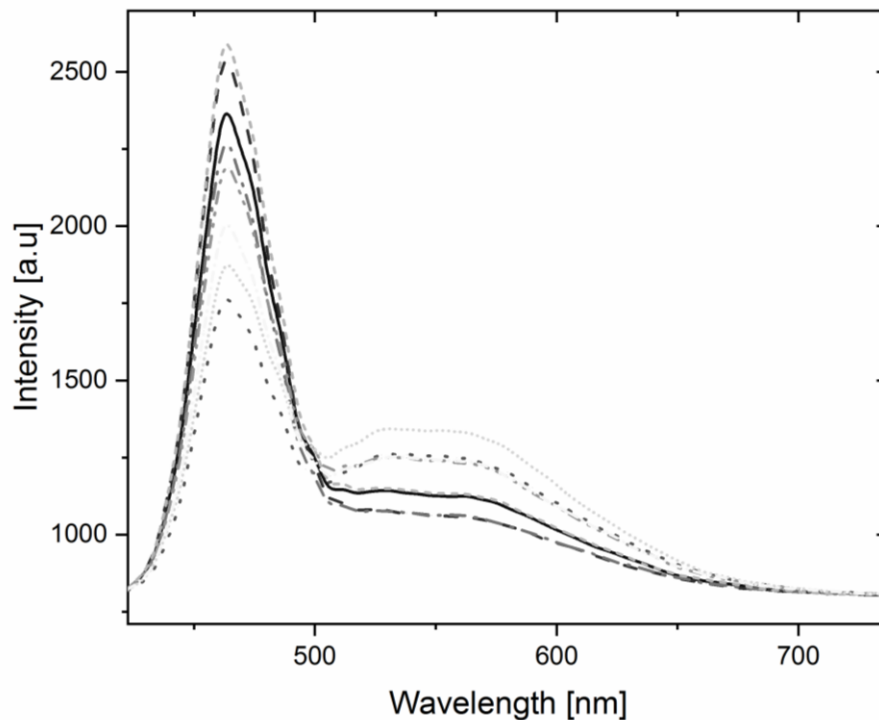
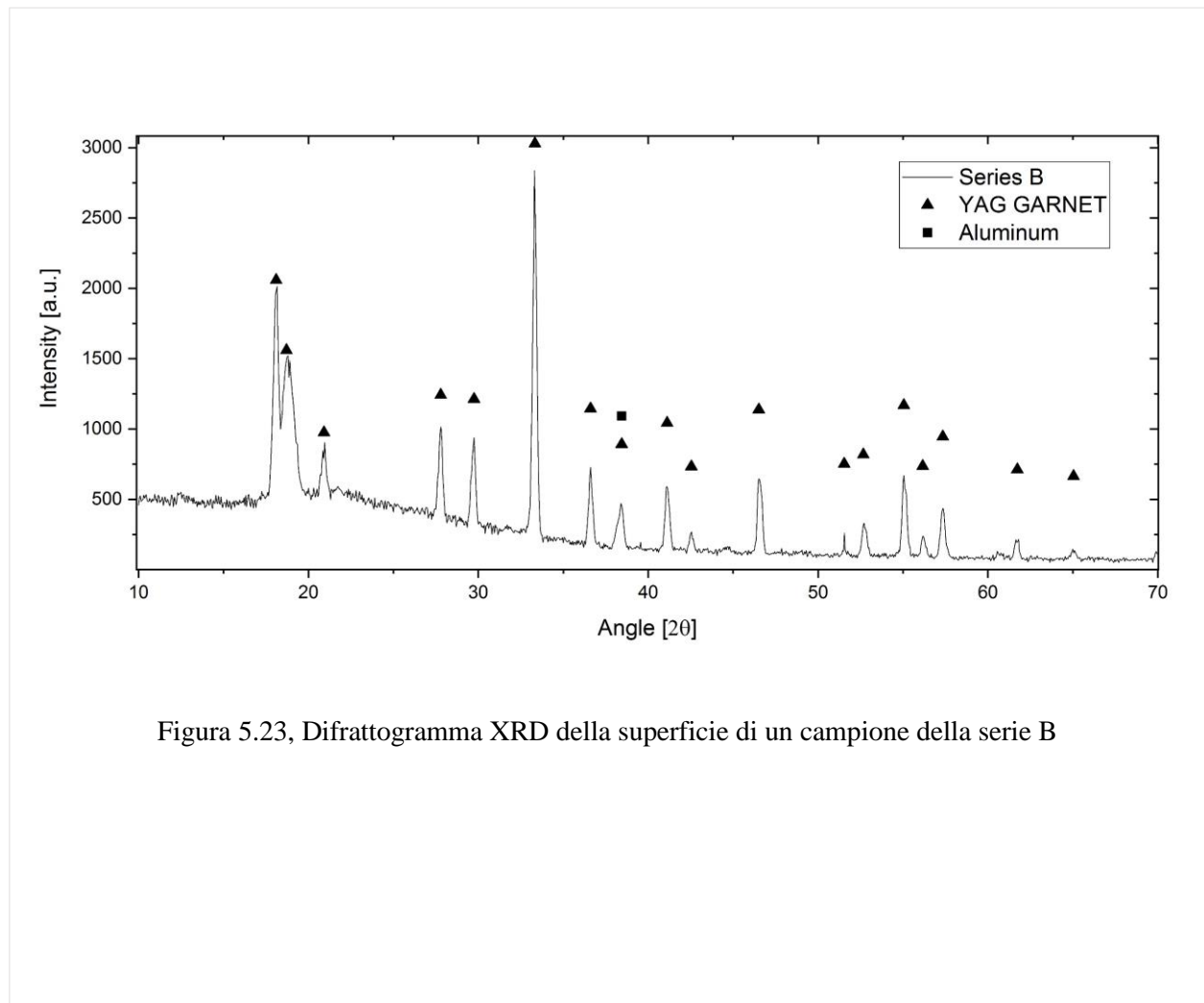


Figura 5.22: Spettri di fotoluminescenza relativi ai campioni della serie D. A 550 nm la curva inferiore ha un'intensità relativa pari a 1100, mentre per la stessa lunghezza d'onda, la curva superiore raggiunge il valore relativo 1300.

Dalle analisi XRD condotte sulla superficie dei campioni ottenuti si sono potuti ricavare dei diffrattogrammi simili tra loro. Se ne riporta uno in figura 5.23, riferito ad un campione della serie B



### 5.2.2 PEO mediante soluzioni contenenti alluminati

Si è voluto testare le soluzioni contenenti alluminati con l'obiettivo di ottenere rivestimenti aventi superfici più planari lisce, al fine di ridurre il più possibile le disomogeneità morfologiche.

Sui campioni trattati mediante la soluzione contenente alluminati, il coating ceramico ha presentato, in numerosi casi, difetti superficiali, esfoliazioni e ricoprimenti incompleti. Aumentando la concentrazione di YAG:Ce oltre i 5g/l, non è più stato possibile ottenere il coating ceramico. Vengono quindi riportati i risultati inerenti ai soli campioni sui quali il PEO è avvenuto correttamente, cioè i campioni della serie LL e LA.

In figura 5.24 sono riportate le immagini al SEM della superficie dei campioni.

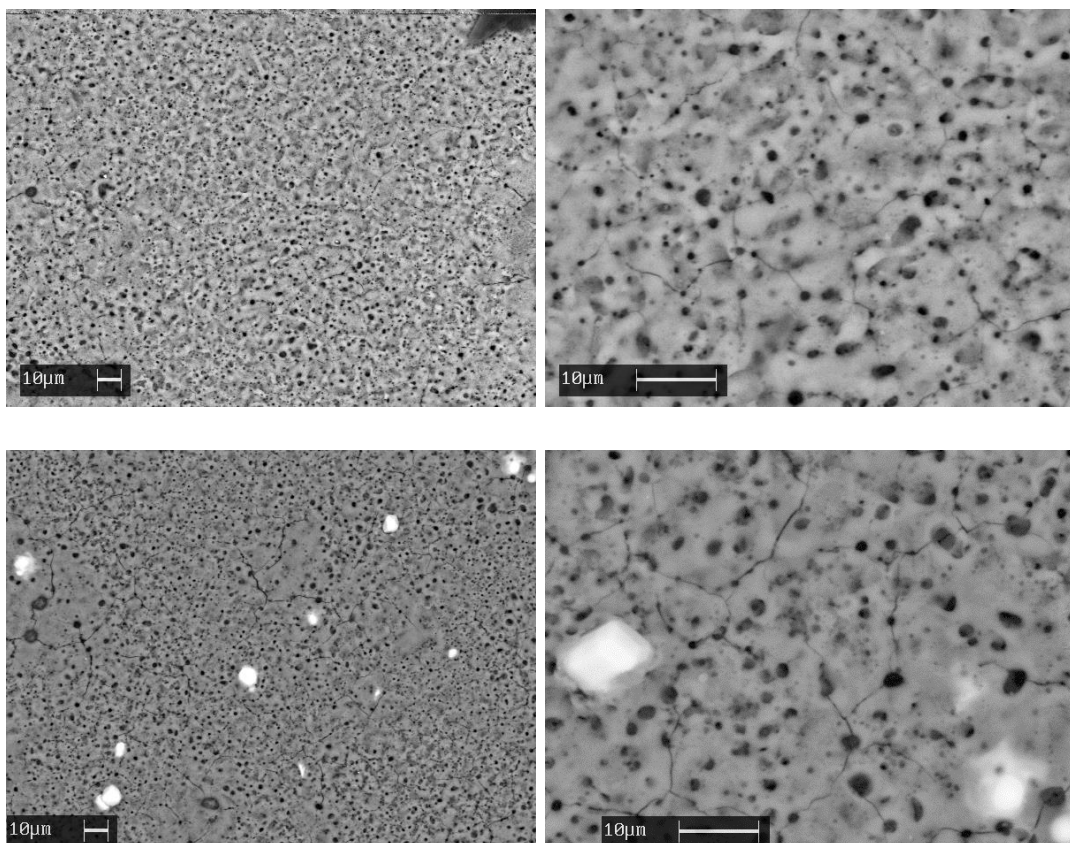


Figura 5.24: Foto SEM della superficie di campioni della serie LL(alto) e LA(basso)

Fin da subito si può notare che, rispetto ai campioni ottenuti coi silicati, in queste due serie sono presenti molti più pori e la morfologia superficiale risulta più planare e meno frastagliata. Nella serie LA, quella avente in soluzione 5 g/l di YAG:Ce, le particelle di fosforo non sono più inglobate e fuse all'interno del ceramico ma risultano qui semplicemente attaccate alla linea superficiale. Anche la loro densità risulta minore rispetto alle serie ottenute coi silicati, come si può notare dal confronto con la figura 5.12. Si possono ancora notare, sulle immagini ad ingrandimento maggiore, le cracks termiche generate a causa del veloce raffreddamento che avviene nel ceramico a causa del contatto con la soluzione elettrolitica più fredda. Le dimensioni dei pori non superano i 3  $\mu\text{m}$  e questo rende impossibile qualsiasi meccanismo che preveda l'inglobamento delle particelle di fosfori (dimensione media di 10 $\mu\text{m}$ ) in tali canali. Questo è uno dei motivi per cui, a parità di concentrazione di YAG:Ce in soluzione, i campioni ottenuti mediante silicati esibiscono una maggiore quantità di particelle inglobate rispetto a quelli ottenuti mediante alluminati.

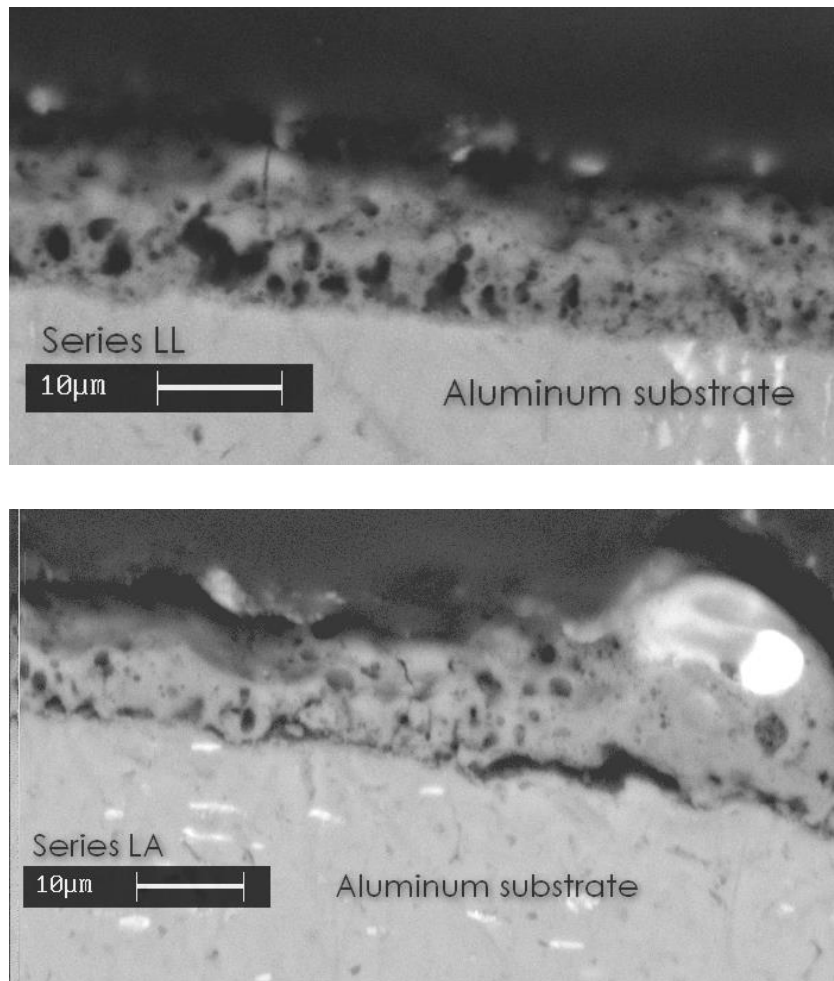


Figura 5.25: Foto al SEM delle sezioni dei campioni della serie LL (sopra) e LA(sotto)

Dalle analisi EDS è stato possibile definire i picchi relativi all'alluminio, all'ossigeno (presenti nel coating) e, ove presenti, anche i picchi dell'ittrio e del sodio, derivanti rispettivamente dalle particelle di fosforo e dalla soluzione elettrolitica utilizzata. Anche qui, ragionevolmente, il picco del Cerio non è visibile.

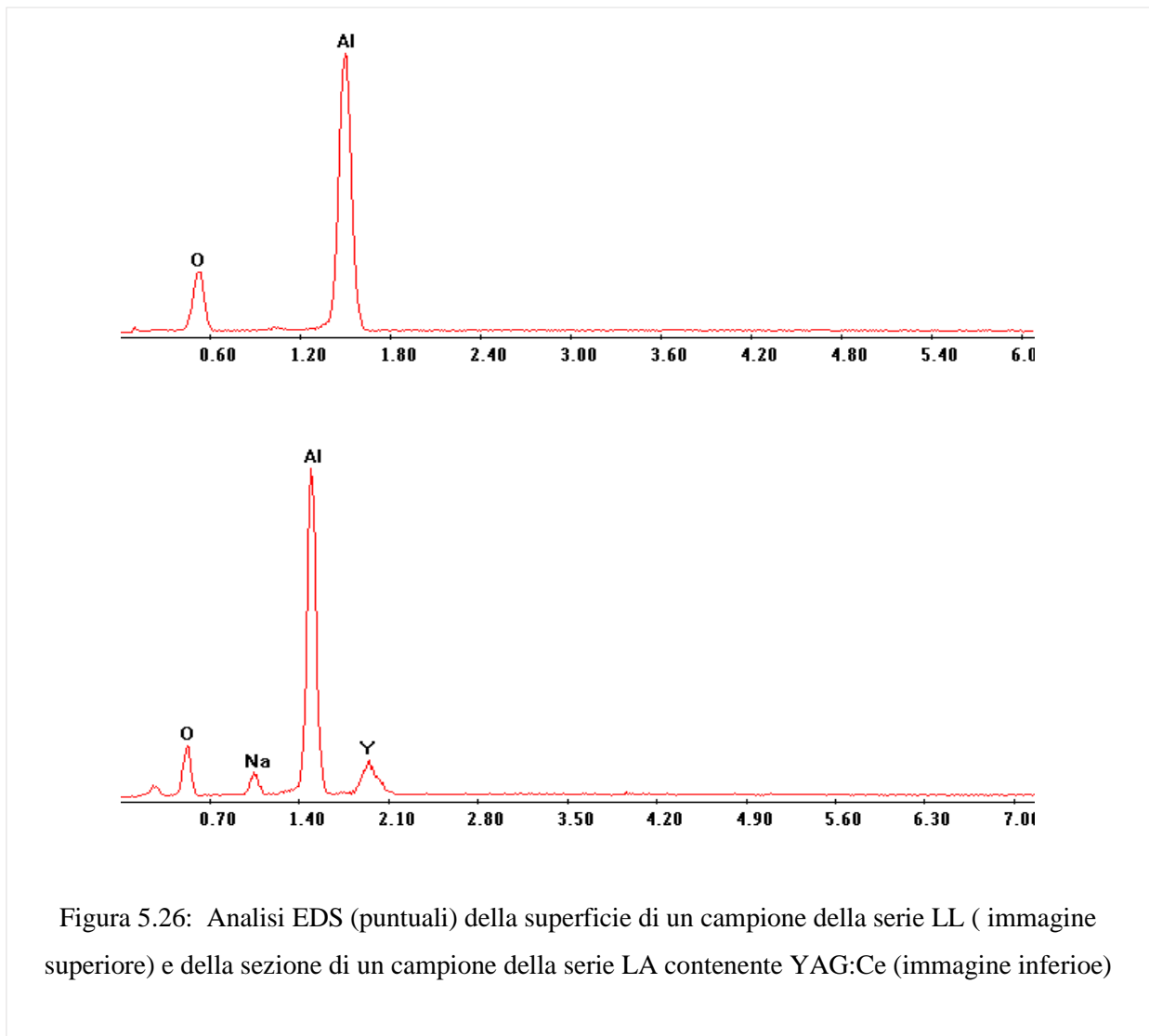


Figura 5.26: Analisi EDS (puntuali) della superficie di un campione della serie LL ( immagine superiore) e della sezione di un campione della serie LA contenente YAG:Ce (immagine inferiore)

### 5.3 Pastiglie ottenute mediante cold sintering

#### 5.3.1 Densità

Le misure e i processi riportati in questo paragrafo sono stati condotti da Giovanna Zaramella, che si ringrazia sentitamente per il prezioso lavoro svolto.

I valori di densità media delle pastiglie di ossido di zinco sono riportati in tabella 5.3. I valori di densità riportati si riferiscono alla media calcolata su tre campioni ottenuti con gli stessi parametri.

Cold sintering temperature [°C]		120		140		160		180		200
Acetic Acid Solution [Molarity]		1M	2M	1M	2M	1M	2M	1M	2M	1M
		Mean Density (g/cm <sup>3</sup> )								
Post heat treatm. temperature	None	4,47	4,58	4,46	4,68	4,47	4,79	5,00	5,03	--
	250°C	4,82	4,79	5,36	5,46	5,47	5,52	5,46	5,52	5,55
	500°C	4,81	4,83	5,39	5,50	5,51	5,55	5,41	5,53	5,56

Tabella 5.3:

Come è possibile notare dal grafico in figura 5.27, i campioni che hanno subito il trattamento termico esibiscono valori di densità media nettamente superiori rispetto a quelli che non l'hanno compiuto. Si nota -però- che, sopra i 250°C, la densità non subisce apprezzabili variazioni, sebbene dimostri un trend crescente. Le pastiglie ottenute per cold-sintering a 120°C, invece, anche se post-trattate termicamente, non raggiungono valori di densità superiori ai 4,9 /cm<sup>3</sup>, dimostrando quindi delle prestazioni nettamente inferiori rispetto al resto delle sperimentazioni.

L'aumento della concentrazione molare della soluzione utilizzata nel cold sintering influisce positivamente nel processo e permette di ottenere dei valori di densità sempre maggiori. Questo avviene sia per i campioni non post-trattati, sia per i campioni trattati a 250 e 500°C. L'incremento è più pronunciato sui campioni sinterizzati a temperature intermedie (140-

160°C), e comunque sui campioni non post-trattati. Una soluzione meno acida infine è preferibile poiché limitale possibilità di corrosione dello stampo

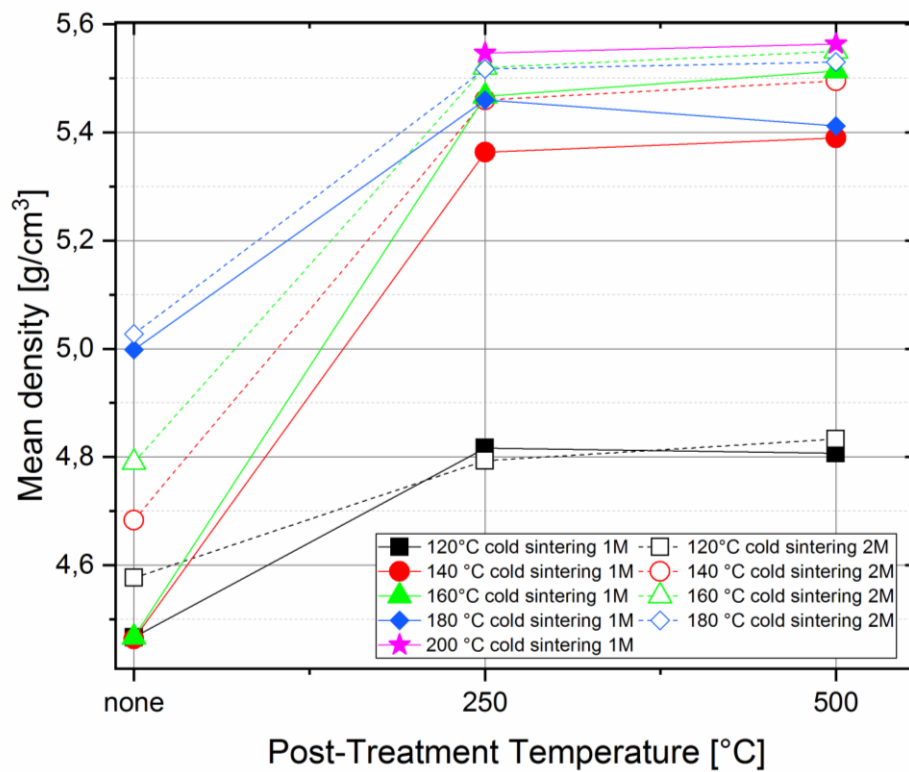


Figura 5.27 : Densità medie delle pastiglie di ossido di zinco ottenute mediante cold sintering a differenti temperature di sinterizzazione, di post-trattamento termico e soluzioni con diverse concentrazioni molari (simbolo pieno: 1M; simbolo cavo:2M)

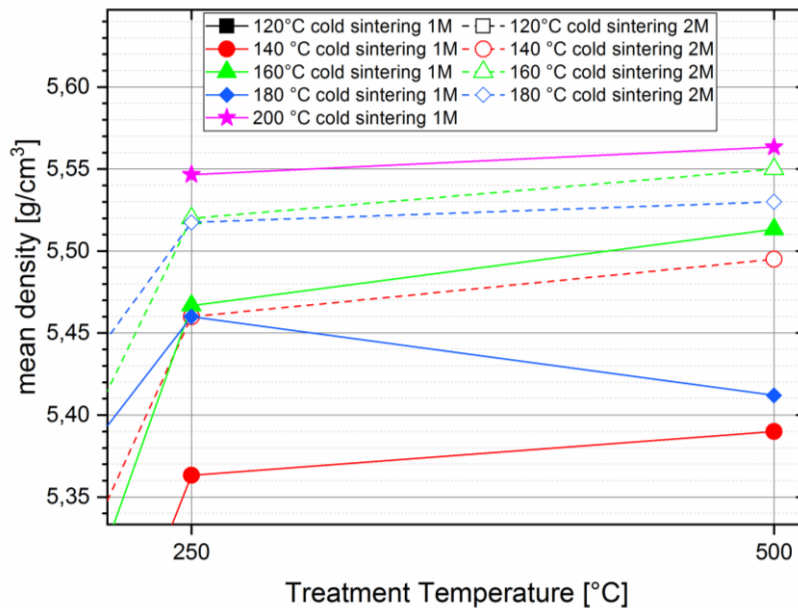


Figura 5.28 : Ingrandimento della sezione superiore del grafico precedente. Non sono qui visibili i dati di densità media delle pastiglie sinterizzate a 120°C.

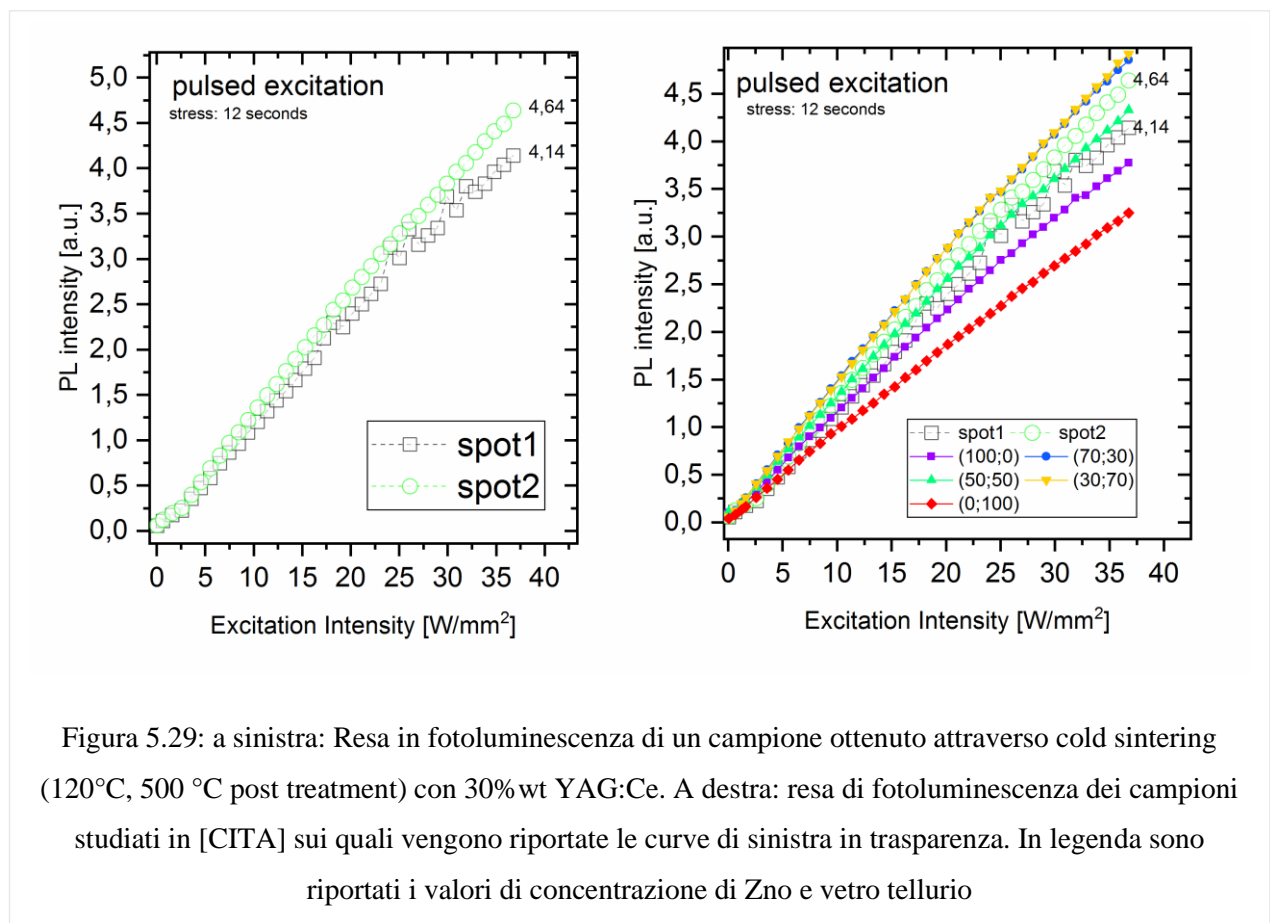
### 5.3.2 Caratterizzazione laser

Le misure di caratterizzazione laser sono state effettuate da Matteo Buffolo e Carlo De Santi, afferenti al dipartimento DEI (Ingegneria dell'informazione) dell'università di Padova.

Queste misure sono state effettuate sulle pastiglie contenenti ossido di zinco e YAG:Ce ( 30%wt ). Su tali pastiglie non sono stati effettuati test di densità. Le variabili di processo utilizzate derivano dallo studio dei campioni di solo ossido di zinco.

La fotoluminescenza indotta da eccitazione pulsata ha riscontrato una non trascurabile variabilità tra le diverse zone analizzate dallo spot (avente area 0.0302 mm<sup>2</sup>). Queste differenze in fotoluminescenza (riconoscibili in figura 5.X come curve differenti crescenti) sono imputabili alla poca omogeneità dei campioni causata da un miscelamento non ottimale delle polveri di ZnO e YAG:Ce. I dati ottenuti sono stati confrontati con i risultati di altri campioni studiati in un precedente lavoro di tesi[1]. Tali prodotti erano costituiti da pastiglie di YAG:Ce (30%wt) ossido di zinco e vetro di tellurio( questi due ultimi composti avevano concentrazioni differenti riportate in

questi rapporti: ZnO:Vetro\_Tellurio [0:100, 30:70, 50:50, 70:30, 100:0]). È emerso che i migliori risultati ottenuti in questo lavoro sottoposti ad eccitazione con luce pulsata offrono dei risultati intermedi rispetto ai risultati riportati da S.Picco [1]. In particolare lo spot 1 esibisce prestazioni di poco inferiori rispetto ai rispettivi campioni contenenti ZnO:CA in rapporto 70:30 e 30:70 ( e per ciascuno 30%wt YAG:Ce).



I dati relativi all'eccitazione con radiazione costante invece hanno evidenziato delle prestazioni ben più interessanti. Infatti, come è possibile notare in figura 5.30, i valori di fotoluminescenza delle pastiglie sinterizzate in questa tesi sono pressoché uguali a quelli ottenuti a frequenza pulsata (cosa che non avviene per i campioni usati come confronto) e quindi permettono di avere valori di fotoluminescenza elevati anche per eccitazioni costanti nel tempo, senza manifestare failure o degradazione (fenomeni che avvengono nei campioni di confronto). Questo fatto può essere

un'indicazione di come il calore che si genera sulla zona eccitata venga dissipato in maniera più efficace grazie alla buona conducibilità termica (conducibilità termica pari a  $4.236 \text{ W/mK}$ , diffusività termica pari a  $1.910 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) offerta dall'ossido di zinco ed al buon valore di densità (quindi minore porosità) raggiunta con il processo di cold-sintering. In altri termini si può dire che i campioni prodotti in questo lavoro non sono influenzati dalla tipologia di sollecitazione usata grazie alla capacità di dissipare il calore

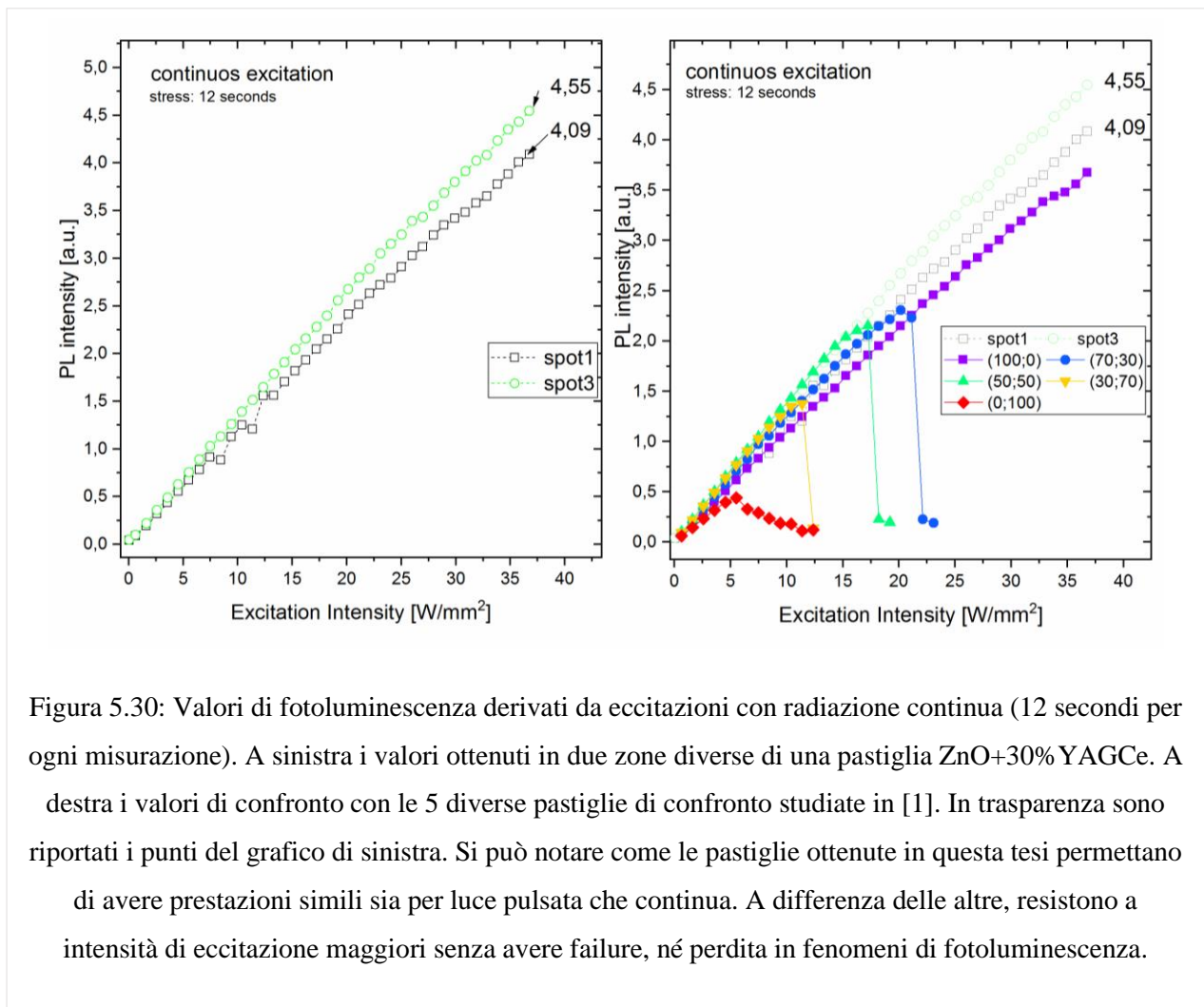


Figura 5.30: Valori di fotoluminescenza derivati da eccitazioni con radiazione continua (12 secondi per ogni misurazione). A sinistra i valori ottenuti in due zone diverse di una pastiglia ZnO+30% YAGCe. A destra i valori di confronto con le 5 diverse pastiglie di confronto studiate in [1]. In trasparenza sono riportati i punti del grafico di sinistra. Si può notare come le pastiglie ottenute in questa tesi permettano di avere prestazioni simili sia per luce pulsata che continua. A differenza delle altre, resistono a intensità di eccitazione maggiori senza avere failure, né perdita in fenomeni di fotoluminescenza.

generato che altrimenti causerebbe degradazioni e perdita di fotoluminescenza. I campioni utilizzati come confronto, invece, non essendo in grado di dissipare il calore, hanno riscontrato *failure* (per esempio fori all'interno della matrice causati dal calore) o comunque una resa inferiore.

### 5.3.3 Immagini SEM

Le analisi SEM delle pastiglie di ZnO e ZnO+YAG:Ce sono state condotte da Elena Colusso, che si ringrazia per la collaborazione.

In primis è stato possibile notare come, visivamente e strutturalmente, cambiano le proprietà delle pastiglie in ZnO ottenute per *cold sintering*, al variare dei processi di sistema.

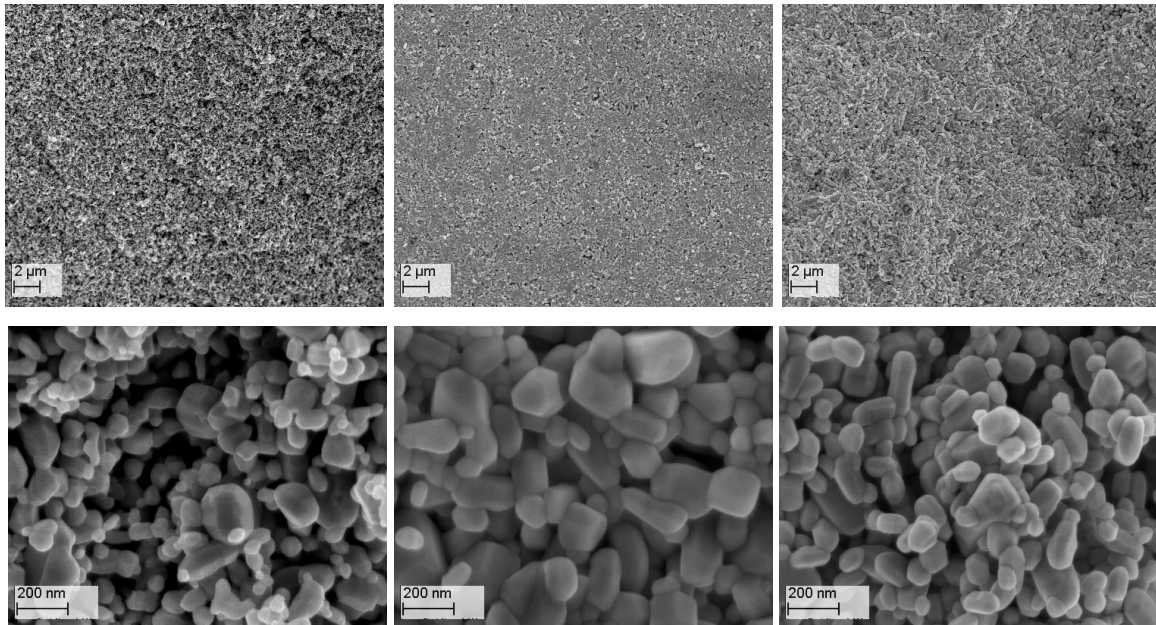


Figura 5.31: da sinistra a destra: pastiglia ZnO ottenuto senza cold sintering; con cold sintering a 120°C e a 200°C.

Le immagini SEM relative alle pastiglie ZnO+YAG:Ce possono invece dare un'indicazione sull'omogeneità di dispersione delle due polveri e sulla differenza granulometrica delle stesse, come visibile in figura 5.31. Si può anche intuire il motivo per cui le misure di fotoluminescenza dipendano dalla posizione dello spot e dalla porzione superficiale esaminata: in figura 5.32 è stata riportata l'immagine SEM della superficie di una pastiglia. Le due circonferenze individuano un'area approssimabile all'area dello spot di eccitazione utilizzato nelle misure di fotoluminescenza. Si può constatare anche a occhio nudo come nelle due aree il numero di particelle di fosfori

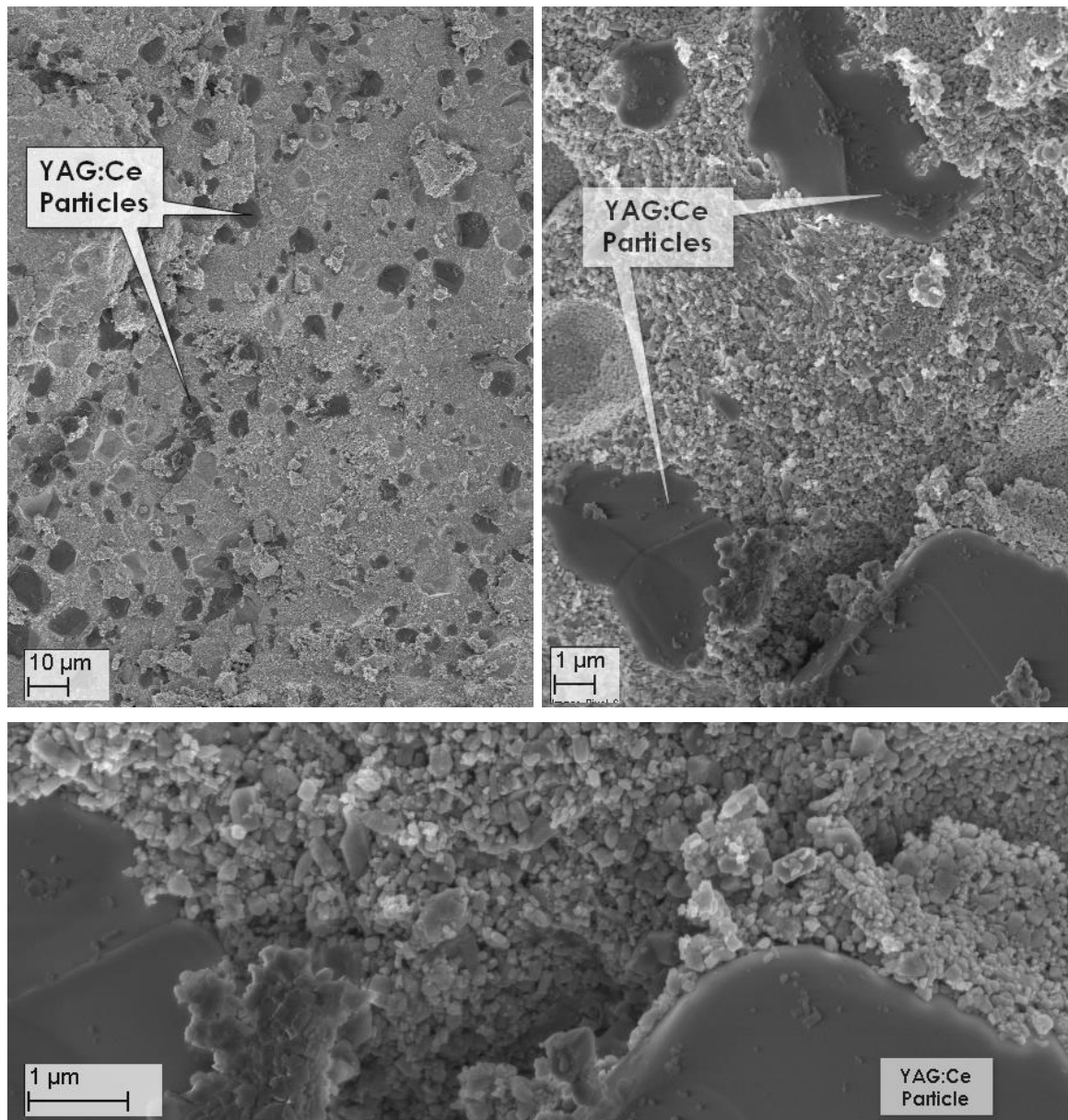


Figura 5.32 Tre diverse micrografie al SEM delle pastiglie di ZnO+YAG:Ce ottenute con cold sintering. Si può notare la differenza in dimensioni granulometriche tra ossido di zinco e particelle di YAG:Ce.

(sulla superficie) sia differente. Avere un numero inferiore di particelle di fosforo equivale ad avere minor numero di fenomeni di conversione luminosa e una resa cromatica differente (si ha più luce blu riflessa e meno luce gialla emessa). Per contrastare questa problematica è possibile migliorare la miscelazione delle due polveri, implementando il processo di milling e mixing, e, se non fosse sufficiente, utilizzare delle polveri di

YAG:Ce di dimensione inferiore per promuovere una dispersione più omogenea su scale più piccole. La motivazione che risiedeva nell'intento di voler sintetizzare polveri nanometriche di YAG:Ce trova parte della sua giustificazione nella necessità di ottenere una superficie di conversione in cui i fosfori siano finemente ( e omogeneamente) dispersi e tale da risultare, su scala nanometrica, omogenea ( sia sulla superficie delle pastiglie, sia sulla superficie dei campioni trattati PEO).

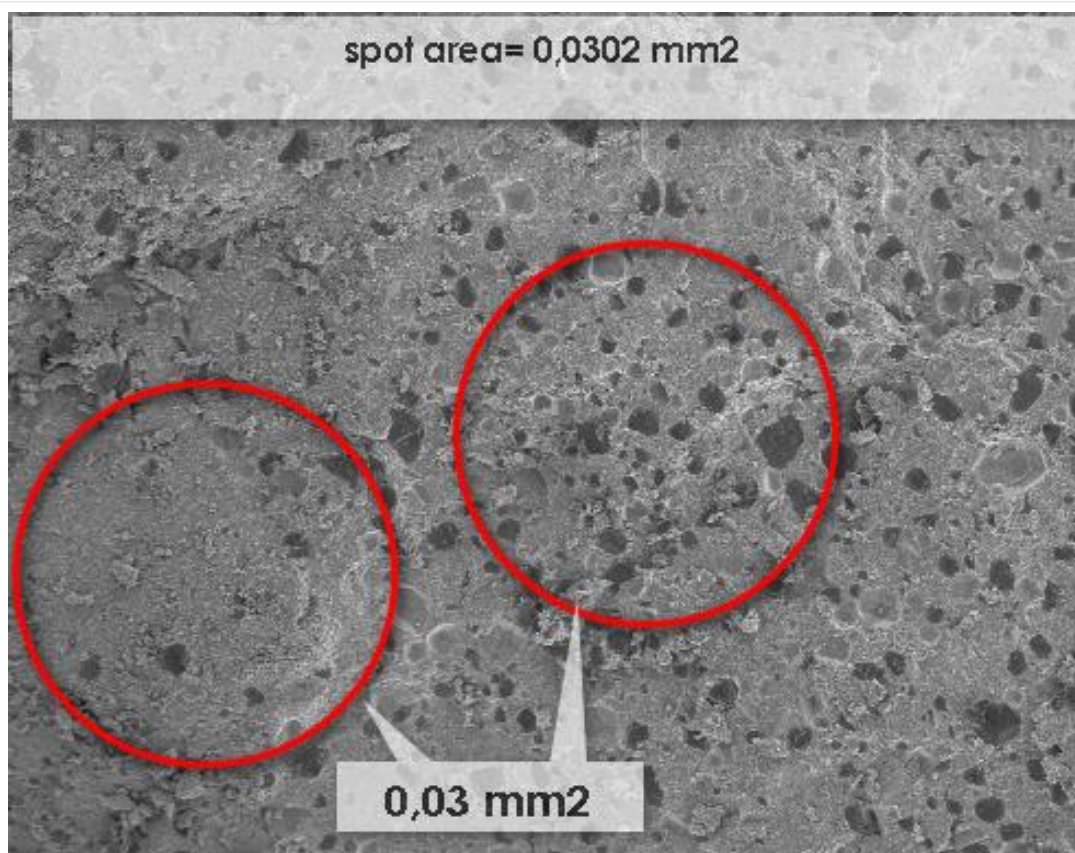


Figura 5.33 Differente concentrazione di particelle di YAG:Ce all'interno di due aree assimilabili a quelle di eccitazione dello spot laser

### **Bibliografia – capitolo 5**

- [1] Picco Sebastiano, "Matrici ceramiche per LED di potenza a luce bianca", 2018, tesi magistrale, Università di Padova
- [2] Ćirić, A. and Stojadinović, S. (2019) 'Photoluminescence studies of  $ZrO_2:Yb^{3+}/Tm^{3+}$  coatings formed by plasma electrolytic oxidation', *Journal of Luminescence*, 214(February), pp. 2–11
- [3] Stojadinović, S. et al. (2016) 'Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of  $TiO_2:Eu^{3+}$  coatings formed by plasma electrolytic oxidation', *Applied Surface Science*. North-Holland, 370, pp. 218–228.
- [4] Stojadinović, S., Tadić, N. and Vasilić, R. (2019) 'Down- and up-conversion photoluminescence of  $ZrO_2:Ho^{3+}$  and  $ZrO_2:Ho^{3+}/Yb^{3+}$  coatings formed by plasma electrolytic oxidation', *Journal of Alloys and Compounds*, 785, pp. 1222–1232.
- [5] Stojadinović, S. and Vasilić, R. (2018) 'Eu<sup>2+</sup> photoluminescence in  $Al_2O_3$  coatings obtained by plasma electrolytic oxidation', *Journal of Luminescence*, 199, pp. 240–244.
- [6] Paula Gorrotxategi, Marianne Consonni, Adrien Gasse, Optical efficiency characterization of LED phosphors using a double integrating sphere system, Gorrotxategi et al. *Journal of Solid State Lighting* (2015)
- [7] Min-Suk Jang, Wan-Ho Kim, Young-Rae Kang, Sang-Bin Song, and Jae-Pil Kim, Jin-Hyeok Kim, Effect of Particle Size on the Optical Properties of Yellow Silicate Phosphor in Light-Emitting Diodes, *International Journal of Applied Ceramic Technology* (2013)

# Capitolo 6

## Conclusioni

Le due diverse sintesi proposte per la produzione di YAG:Ce hanno permesso di ottenere particelle di fosforo nanometriche ma aventi una resa di fotoluminescenza molto inferiore rispetto ai prodotti commerciali.

Utilizzando quindi i fosfori commerciali si è proceduto al trattamento di campioni di alluminio (lega 7000) attraverso il processo di PEO col fine di formare un sottile coating ceramico contenente i fosfori. I risultati ottenuti hanno evidenziato come, all'aumentare della concentrazione di polveri di fosforo disperse in soluzione, sia aumentata anche la densità di particelle disperse nel coating, incrementando il fenomeno di fotoluminescenza in superficie. I risultati ottenuti rappresentano un'importante novità nel panorama dei coating PEO. Sebbene alcuni studi [1][2][3][4] riportino la possibilità di funzionalizzare il rivestimento modificando la chimica della soluzione elettrolitica (limitando l'utilizzo ai soli composti solubili in essa) non si è mai sperimentato, prima d'ora, l'inglobamento di particelle fotoluminescenti disperse – e non disciolte – nella soluzione stessa. Questa peculiarità apre alla possibilità di poter inserire e fondere assieme allo stato ceramico, particelle di differente natura e opportuna dimensione, a patto di non inficiare le proprietà dielettriche della soluzione. Vengono poste così le basi per future implementazioni atte a migliorare questo processo e renderlo disponibile per i più differenti ambiti.

Considerando però i targets prefissati da questa tesi, risulta necessario dover garantire, qui più che in altri ambiti, una precisa dispersione dei fosfori sulla superficie, al fine di ottenere un comportamento costante del materiale su tutta la superficie trattata. Dato che i sistemi ottici di conversione (per i quali sono state ideate queste matrici) operano con fasci molto sottili, interessando un'area in superficie pari a  $0.0302 \text{ mm}^2$ , è ancora

difficile poter garantire l'ottimale dispersione dei fosfori per questo specifico utilizzo.

Si è inoltre ipotizzato che particelle di fosforo aventi dimensione media minore rispetto a quelli commerciali avrebbero potuto inglobarsi nel coating con maggiore facilità, penetrando ove possibile, nei pori (dimensione media 2-4 micrometri) del coating stesso.

Dai test condotti sulle pastiglie di ossido di zinco ottenute attraverso cold sintering, è stato possibile definire i migliori parametri di processo che permettessero di raggiungere i più alti valori di densità. Nel dettaglio è emerso che il post-trattamento termico è efficace soprattutto per i campioni sinterizzati a temperature pari e superiori a 140°C; mentre la temperatura di post trattamento non influisce in maniera preponderante, soprattutto se si aumenta la temperatura di cold sintering. Le densità maggiori si raggiungono con sinterizzazione a 200°C e post trattamento termico; a queste temperature è preferibile lavorare con soluzioni di acido acetico 1 molare al fine di limitare la possibilità di corrosione e usura dello stampo.

Mantenendo quindi questi parametri si è proceduto a sinterizzare pastiglie di ZnO+YAG:Ce(30%wt) sulle quali è stata possibile effettuare caratterizzazione laser. Le misure ottenute sono state a quelli di alcuni campioni in ossido di tellurio, ossido di zinco e YAG:Ce(30%wt) studiate in una precedente tesi[5]. È emerso che le pastiglie ottenute in questo lavoro presentano, per le prove in luce pulsata, una resa di fotoluminescente confrontabile con quella dei campioni confrontati. Per quanto riguarda le misure in eccitazione continua, invece, i campioni prodotti in questa tesi presentano delle caratteristiche ben maggiori in quanto sono in grado di mantenere la stessa resa di fotoluminescenza esibita in luce pulsata senza incorrere in failure, degradazioni o perdite di proprietà fotoluminescenti. Non si può dire lo stesso per i campioni usati come confronto, i quali subiscono un fenomeno degradativo non indifferente (in alcuni casi la resa scende a 0 e si hanno fori sulla matrice). Il migliore comportamento delle

pastiglie in ZnO+YAG:Ce(30%wt) è da attribuirsi al più efficace meccanismo di dissipazione del calore caratterizzato da superiori proprietà termiche (conduttività termica:4.236 W/mK, diffusività termica=1.910 mm<sup>2</sup>/s). Nelle misure in luce pulsata la generazione di calore è limitata dal fatto che la superficie interessata non viene sollecitata continuamente ma a intervalli regolari.

Entrambe le matrici studiate si presentano come soluzioni innovative ed efficaci per sistemi ottici di produzione luminosa bianca per riflessione. I risultati ottenuti non solo hanno soddisfatto i targets e gli obiettivi proposti all'inizio di questa tesi ma al contempo costituiscono un incoraggiante punto di partenza per futuri sviluppi di queste tecnologie.

I risultati ottenuti per il PEO, inoltre, determinano possibilità di impiego mai viste finora per tale processo, gettando, così, nuove basi su cui sviluppare la ricerca futura.

### **Bibliografia – Capitolo 6 –**

- [1] Ćirić, A. and Stojadinović, S. (2019) 'Photoluminescence studies of ZrO<sub>2</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> coatings formed by plasma electrolytic oxidation', Journal of Luminescence, 214(February), pp. 2–11
- [2] Stojadinović, S. et al. (2016) 'Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> coatings formed by plasma electrolytic oxidation', Applied Surface Science. North-Holland, 370, pp. 218–228.
- [3] Stojadinović, S., Tadić, N. and Vasilić, R. (2019) 'Down- and up-conversion photoluminescence of ZrO<sub>2</sub>:Ho<sup>3+</sup> and ZrO<sub>2</sub>:Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> coatings formed by plasma electrolytic oxidation', Journal of Alloys and Compounds, 785, pp. 1222–1232.
- [4] Stojadinović, S. and Vasilić, R. (2018) 'Eu<sup>2+</sup> photoluminescence in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings obtained by plasma electrolytic oxidation', Journal of Luminescence, 199, pp. 240–244.
- [5] Picco Sebastiano, "Matrici ceramiche per LED di potenza a luce bianca", 2018, tesi magistrale, Università di Padova