



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Matrici ceramiche per LED di potenza a luce bianca

RELATORE: Prof. Alessandro Martucci

LAUREANDO: Sebastiano Picco 1134512

Anno Accademico 2017/2018

Abstract

I sistemi a LED fosforo convertiti sono alla base dell'industria crescente dell'illuminazione a stato solido. È possibile produrre luce bianca combinando la luce del LED e la luce emessa dai fosfori.

In questa tesi si è utilizzato un laser GaN al posto di un LED blu, in quanto con il laser si può sfruttare una maggiore intensità, efficienza luminosa e gestione ottica del fascio. Per sopperire alle alte temperature generate dal laser, in questo lavoro di ricerca si è studiata la produzione di una matrice dove inglobare i fosfori (YAG:Ce³⁺) che presentasse una buona conducibilità termica e buona temperatura di transizione vetrosa.

Si sono ottenute delle matrici di ossido di zinco che hanno mostrato una conducibilità termica tale (circa 5,35 W/mK). Sono state anche ottenute delle matrici composte da una miscela di ossido di zinco e un vetro a base di ossido di tellurio che presentava una bassa temperatura di transizione vetrosa.

Dalla caratterizzazione al laser si è visto che le matrici di ossido di zinco non hanno presentato saturazione del segnale di fotoluminescenza fino alla potenza massima d'eccitazione del laser. Le matrici di ossido di zinco e vetro invece, hanno mostrato saturazione a vari valori di intensità d'eccitazione che dipendeva dalle percentuali di ossido di zinco e vetro presenti. Però queste matrici hanno evidenziato una maggiore robustezza all'aumentare della quantità di vetro presente.

Indice

Introduzione.....	1
CAPITOLO 1.....	
 Illuminazione a stato solido.....	3
1.1 Fotometria e colorimetria	3
1.1.1 Visione umana.....	3
1.1.2 Fotometria	7
1.1.3 Colorimetria.....	12
1.2 Solid-State Lighting (SSL)	17
1.2.1 Luminescenza	19
1.2.2 Sistemi SSL Laser Activated Remote Phosphors (LARP).....	22
1.3 Fosfori.....	24
1.3.1 YAG:Ce ³⁺	28
CAPITOLO 2.....	
 Materiali ceramici.....	33
2.1 Stato vetroso	33
2.1.1 Vetri al Tellurio	35
2.2 Ossido di zinco: ZnO.....	37
2.3 Sinterizzazione.....	39
CAPITOLO 3.....	
 Flash sintering.....	47
3.1 Principi del flash sintering.....	47
3.2 Parte sperimentale e risultati.....	53
3.2.1 Serie 1	55

3.2.2 Serie 2.....	60
3.2.3 Serie 3.....	60
3.2.4 Serie 4.....	63
CAPITOLO 4.....	
Sintesi e caratterizzazione di matrici ceramiche contenenti fosfori YAG:Ce³⁺.....	67
4.1 Sintesi di matrici ceramiche contenenti fosfori YAG:Ce ³⁺	67
4.2 Tecniche di caratterizzazione	74
4.3 Caratterizzazione di matrici ceramiche contenenti fosfori YAG:Ce ³⁺	75
4.3.1 XRD.....	75
4.3.2 DTA/TGA	77
4.3.3 SEM.....	78
4.3.4 Raman.....	96
4.3.5 Transient Plane Source	98
4.3.6 Densità.....	100
CAPITOLO 5.....	
Caratterizzazione laser.....	103
5.1 Setup sperimentale.....	103
5.2 Caratterizzazione con laser impulsato	105
5.3 Caratterizzazione con laser continuo	106
CONCLUSIONI.....	113
BIBLIOGRAFIA.....	115

Introduzione

Negli ultimi decenni lo sviluppo di tecnologie avanzate di realizzazione di sorgenti luminose a stato solido ha portato oggi all'ampia diffusione di sistemi di illuminazione basati su LED in combinazione con fosfori. Questi sistemi presentano numerosi vantaggi rispetto le tecnologie di illuminazione precedenti, tra cui un'elevata efficienza energetica, dimensioni ridotte e la possibilità di regolare le caratteristiche cromatiche della luce emessa. Tuttavia, questi sistemi presentano dei limiti dovuti all'utilizzo dei LED come sorgente primaria. Infatti, tali dispositivi a semiconduttore mostrano un rilevante calo dell'efficienza per alte densità d'iniezione, il cosiddetto "efficiency drop". Tale fenomeno pone di fatto un limite superiore all'efficienza e alla compattezza di un sistema di illuminazione basato su LED e nessuna soluzione definitiva è stata proposta per risolvere questo problema.

Una possibile soluzione, studiata in questa tesi, per riuscire a realizzare sistemi luminosi con elevata efficienza per potenza in ingresso elevate consiste nel cambiare la sorgente di emissione di luce, utilizzando dei diodi laser a semiconduttore in combinazione con fosfori remoti (sistemi LARP – Laser Activated Remote Phosphor). La scelta del laser è preferita perché porta a vari vantaggi. Innanzitutto, a differenza dei LED, nei diodi laser il fenomeno del calo dell'efficienza non aumenta oltre il suo valore alla corrente di soglia in quanto i laser operano in regime di emissione stimolata. Il laser presenta una fenditura più stretta rispetto ai LED e quindi il fascio può essere collimato e sagomato facilmente utilizzando delle ottiche di dimensioni minori. Inoltre, nonostante il picco di efficienza dei laser sia attualmente intorno al 30% si prevede che le future ricerche potranno permettere di raggiungere il livello di massima efficienza raggiunto dai LED. Infine, con il laser è possibile avere un controllo più accurato sulla lunghezza d'onda e di conseguenza si ha un controllo migliore sulle coordinate cromatiche.

Il passaggio dall'utilizzo dei LED a quello dei laser nei sistemi di illuminazione non risulta banale. La problematica principale è quella inerente all'autoriscaldamento, infatti, nei sistemi che utilizzano i laser, i fosfori vengono eccitati da fasci luminosi dalle intensità luminose molto elevate, fatto che causa un riscaldamento significativo del materiale con

conseguente calo dell'efficienza e degrado dei fosfori. È per questo motivo che non si possono utilizzare le convenzionali matrici siliconiche ma bisogna trovare altre soluzioni.

Per questo motivo si è studiato lo sviluppo di matrici ceramiche in cui inserire dello YAG:Ce³⁺ commerciale. Dapprima sono state prodotte delle matrici vetrose a bassa temperatura di transizione vetrosa (T_g) ma queste presentavano una bassa conducibilità termica e quindi si riscontrava il problema dell'autoriscaldamento. Successivamente è stata sviluppata una matrice di ossido di zinco e vetro che ha mostrato una bassa T_g e una buona conducibilità termica, mostrandosi adatta per l'utilizzo in un sistema LARP in riflessione.

Capitolo 1

Illuminazione a stato solido

1.1 Fotometria e colorimetria

Per caratterizzare e confrontare la luce emessa da differenti sorgenti luminose solitamente si fa riferimento alle caratteristiche della luce definite negli ambiti della fotometria e della colorimetria, i quali tengono conto delle percezioni del sistema visivo umano per descrivere in modo quantitativo sia la quantità di luce fornita da una sorgente sia il colore della luce. Grazie alle grandezze come la temperatura di colore o la resa cromatica è possibile confrontare in modo rigoroso la qualità di un sistema di illuminazione. Di seguito vengono illustrati i concetti teorici della visione umana, fotometria e colorimetria.

1.1.1 *Visione umana*

I principali processi responsabili della visione umana si verificano nell'occhio. L'occhio riceve un fascio di raggi luminosi provenienti da ogni punto dell'oggetto; il fascio di luce entra attraverso la pupilla che regola la quantità di luce e di conseguenza la profondità di campo. È l'iride che si occupa di variare il diametro della pupilla da un minimo di 2 mm (se c'è molta luce) a un massimo di 8 mm (se c'è poca luce). Il fascio di luce poi attraversa il cristallino che è una lente biconvessa, il quale concentra i raggi in una zona sulla retina formando l'immagine retinica dell'oggetto. Il cristallino è il responsabile della messa a fuoco dell'immagine e adatta automaticamente la sua curvatura alla distanza dell'oggetto attraverso il processo di "accomodazione": tutti gli oggetti a distanza maggiore di 6 metri sono visti con nitidezza, mentre per osservare oggetti a distanza minore di 6 metri i muscoli all'interno del corpo ciliare si contraggono aumentando il raggio di curvatura del cristallino che diviene sufficientemente convesso in modo da fornire, anche in questo caso, un'immagine nitida.

La retina è ritenuta la parte più importante dell'organo visivo. Al suo interno è presente uno strato molto fitto di fotorecettori (coni e bastoncelli). I coni, più grossi e più corti dei

bastoncelli, ne differiscono anche come struttura, mentre il loro numero è notevolmente inferiore: nell'occhio umano sono presenti circa 115 – 120 milioni di bastoncelli contro i 6 – 7 milioni di coni. I coni sono demandati alla visione diurna (fotopica), mentre i bastoncelli, per la loro maggiore sensibilità, sono preposti alla visione notturna (scotopica).

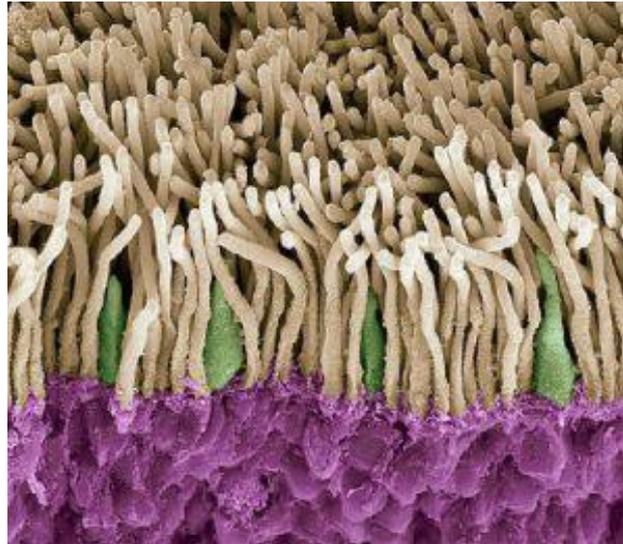


Figura 1: foto al microscopio dei coni (in verde) e dei bastoncelli (in bianco)

Nei fotorecettori avviene la fototrasduzione, ovvero il processo attraverso il quale il segnale luminoso viene convertito in segnale nervoso. La regione dei fotorecettori che contiene i fotopigmenti, ovvero le molecole che hanno la funzione di assorbire la luce, si trovano nel segmento esterno dei fotorecettori, che è cilindrico nei bastoncelli ed appuntito nei coni (da cui appunto il nome dei due tipi di fotorecettori).

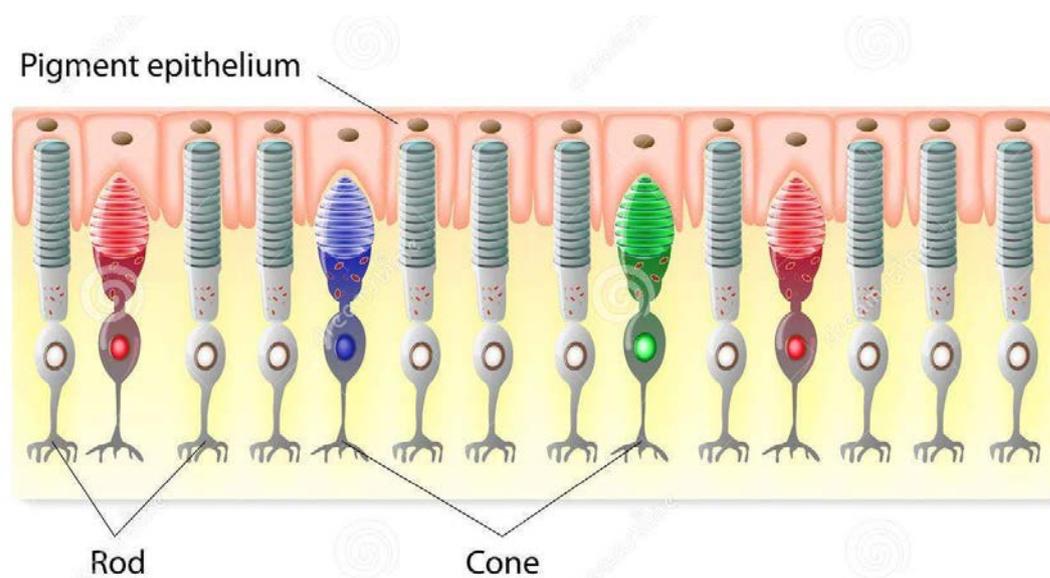


Figura 2: Struttura della retina, si nota che per i bastoncelli (rod) il segmento finale è cilindrico mentre per i coni (cone) il segmento finale è appuntito come è stato detto precedentemente.

I bastoncelli risultano più sensibili alla luce rispetto ai coni, grazie al loro pigmento visivo, la rodopsina, presente in maggiore quantità. Possiedono inoltre una risposta lenta al fotone di luce: in seguito all'assorbimento di un fotone, la risposta in termini elettrici del bastoncello dura molto più a lungo di quanto risulti essere l'esposizione vera e propria del bastoncello alla luce; nel cono invece questo non accade e la risposta è molto più veloce. Per questo motivo quando ci rechiamo in una stanza buia, la sensibilità dei fotorecettori aumenta molto lentamente (fenomeno dell'adattamento), raggiungendo il massimo dopo circa 30 min (visione scotopica mediata soprattutto dai bastoncelli). Di contro i bastoncelli possiedono un'alta amplificazione del segnale e sono in grado di rispondere, al massimo della loro sensibilità (visione scotopica), addirittura al singolo fotone di luce, in virtù del tempo di integrazione della risposta così lungo. Questo tipo di fotorecettori presenta inoltre una risposta che si chiama *saturante*: oltre una certa soglia luminosa, tutte le molecole di rodopsina subiscono una variazione della propria struttura ed ulteriori stimoli luminosi non scatenano più alcuna risposta (acceccamento).

Da quanto detto emerge che i bastoncelli presentano una elevata sensibilità, tanto da riuscire a rispondere al singolo fotone nelle condizioni ottimali; il rovescio della medaglia si riscontra nella saturazione della risposta a stimoli troppo intensi. Quindi funzionano al loro meglio quando il livello di luminosità generale è molto basso, grazie al fatto che possono amplificare enormemente la poca luce presente.

Infine, possedendo un solo fotopigmento, i bastoncelli possono fornire una visione unicamente monocromatica: la rodopsina assorbe a 498 nm, quindi la luce più efficiente a stimolare i bastoncelli è sostanzialmente compresa fra il blu e il verde (figura 3).

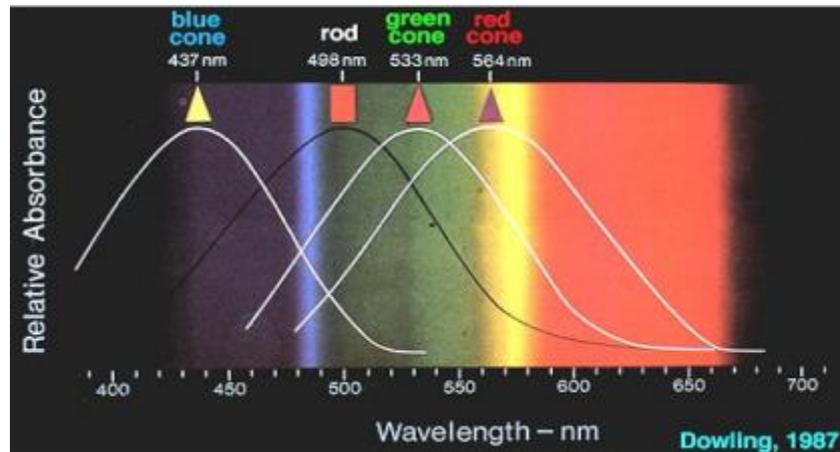


Figura 3: assorbanza relativa a varie lunghezza d'onda dei tre tipi di coni e dei bastoncelli

I coni non sono sensibili come i bastoncelli: al massimo della loro sensibilità hanno bisogno di almeno un centinaio di fotoni per iniziare a rispondere alla luce; in compenso hanno una risposta più veloce di quella dei bastoncelli e saturano per quantità di luce molto più alte di quelle per cui saturano i bastoncelli. Quindi, se la luce ambientale è scarsa ci serviremo della grande sensibilità dei bastoncelli per vedere mentre se la luce ambientale è elevata i bastoncelli saranno saturati e ci serviremo dei coni.

I coni, al contrario dei bastoncelli, possiedono 3 tipi di pigmenti visivi che mediano le informazioni sui colori che noi percepiamo:(ogni cono della retina contiene solo uno dei tre fotopigmenti): i coni cosiddetti “*blu*” (*short*) assorbono prevalentemente la luce a 437 nm, che è nel blu-violetto appunto, come evidenziato nella figura sopra; i coni cosiddetti “*verdi*” (*middle*) hanno un picco di assorbimento della luce a 533 nm, corrispondente a un azzurro-verde; i coni cosiddetti “*rossi*” (*long*) hanno in realtà un picco d’assorbimento a 564 nm che, di fatto, è un colore giallo-verde. Ovviamente, i pigmenti non sono colorati, ma il nome è stato loro dato in base alla sensazione associata alla loro massima sensibilità.

La sensazione di colore è legata ai rapporti delle attività neurali dovute ai tre fotopigmenti: ad esempio un raggio luminoso monocromatico della lunghezza d'onda di 450 nm produce una risposta forte dal fotopigmento “*blu*”, una risposta più debole dal “*verde*” ed una più debole ancora dal “*rosso*”. Inoltre, i diversi tipi di coni non sono distribuiti uniformemente: il 60% circa dei coni contiene il pigmento “*rosso*”, mentre il 30% contiene il “*verde*” e solo il 10% contiene il pigmento “*blu*”.

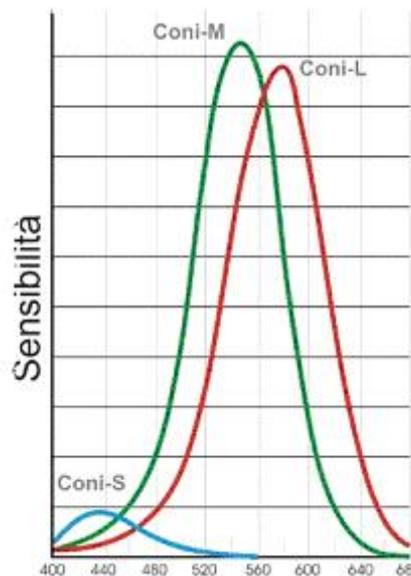


Figura 4: le sensibilità assolute dei tre diversi tipi di coni sono molto differenti fra di loro: questo comporta una maggiore sensibilità verso la zona giallo-verde dello spettro luminoso in ambito fotopico

1.1.2 Fotometria

La fotometria studia la percezione degli stimoli visivi prescindendo dall'aspetto cromatico. È oggetto di osservazione solo la quantità di luce, prescindendo dalle sue qualità [8].

Differenti spettri di radiazione elettromagnetica generano diverse sensazioni luminose. L'analisi della relazione esistente tra la potenza incidente sulla retina (porzione fotosensibile dell'occhio) e la sensazione luminosa osservata può essere condotta in prima istanza con riferimento a radiazioni monocromatiche.

Da una serie di confronti binari è possibile definire un *fattore di visibilità* o semplicemente *visibilità* $V(\lambda)$ tale che per due radiazioni monocromatiche qualunque nel campo visibile, di potenza e lunghezza d'onda rispettivamente W_1, λ_1 e W_2, λ_2 , si abbia:

$$W_1 \cdot V(\lambda_1) = W_2 \cdot V(\lambda_2) \quad (1.1)$$

Per quanto descritto, la funzione $V(\lambda)$ ovviamente tende a 0 agli estremi del campo di visibilità e quindi ammette almeno un massimo all'interno di questo. Sperimentalmente si osserva tale massimo per una lunghezza d'onda di 555 nm.

Si definisce quindi il *coefficiente di visibilità*, normalizzando il fattore di visibilità rispetto alla visibilità massima:

$$v(\lambda) = \frac{V(\lambda)}{V_{max}} \quad (1.2)$$

Tale funzione assume il valore 1 in corrispondenza del massimo e rappresenta la sensibilità relativa dell'occhio per le varie radiazioni monocromatiche, riferita alla visibilità massima. Il coefficiente di visibilità alle varie lunghezze d'onda è stato normalizzato dalla CIE (Commission International de l'Eclairage) in forma di tabella e rappresentato in forma di diagramma (figura 5)

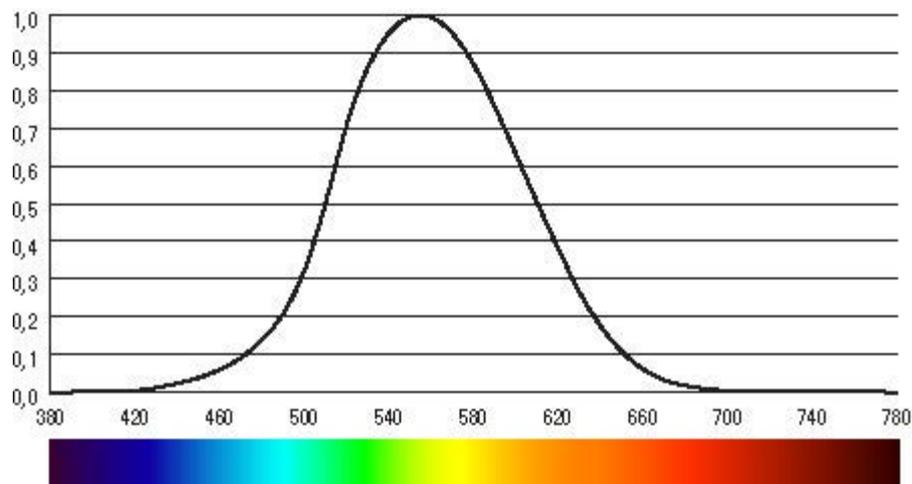


Figura 5: curva normale di visibilità, in ordinata è presente il coefficiente di visibilità e in ascissa la lunghezza d'onda

Per una completa descrizione della fotometria si devono introdurre le varie grandezze fotometriche:

- *L'intensità luminosa* nel sistema internazionale ha come unità di misura la candela internazionale (cd). La candela internazionale è definita come l'intensità di luce emessa in direzione perpendicolare da una superficie di estensione $1/60$ cm² con comportamento di corpo nero alla temperatura di fusione del platino (2042K).

Nella definizione è indicata la direzione dalla quale deve essere osservata la sorgente perché l'intensità osservata dipende dall'angolo sotto il quale viene vista la sorgente. La relazione tra grandezza fisica e psicofisica per una sorgente monocromatica è quindi:

$$I(\varphi, \vartheta) = V(\lambda) \cdot W(\varphi, \vartheta) \quad (1.3)$$

dove $W(\varphi, \vartheta)$ è la potenza emessa nella direzione in esame. Per sorgenti a spettro esteso, allo stesso modo:

$$I(\varphi, \vartheta) = \int V(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda, \varphi, \vartheta) \cdot d\lambda \quad (1.4)$$

La definizione di una "direzione di osservazione" implica il modello di sorgente puntiforme, altrimenti si avrebbe propriamente un angolo di osservazione. Per molte delle comuni sorgenti di luce questo modello è adeguato alle finalità ingegneristiche.

Per descrivere il comportamento spaziale di una sorgente, ovvero la relazione tra intensità e direzione sono utilizzati diagrammi polari tali per cui in ogni direzione è individuato un punto la cui distanza dal punto sorgente è proporzionale all'intensità nella medesima direzione secondo una opportuna scala. Il luogo di questi punti prende il nome di *solido fotometrico*. Nel caso frequente che la sorgente presenti simmetria di rivoluzione attorno ad un asse, è sufficiente la rappresentazione della traccia del solido fotometrico su un piano meridiano (passante per l'asse di rivoluzione), la curva ottenuta prende il nome di *curva fotometrica*

- La luce osservata è in diretta relazione con l'intensità luminosa emessa, in quanto all'occhio giunge la sola radiazione emessa lungo la congiungente la sorgente all'occhio. Nel valutare le emissioni di sorgenti sono rilevanti, invece, conoscere l'entità della luce irradiata in tutto lo spazio. È possibile quindi integrare l'intensità luminosa rispetto alle direzioni dello spazio per ottenere una nuova grandezza denominata *flusso luminoso*:

$$\Phi = \int I(\varphi, \vartheta) \cdot d\Omega \quad (1.5)$$

L'unità di misura del flusso luminoso è il lumen (lm), definito come il flusso luminoso emesso da una sorgente di intensità uniforme pari ad 1 candela in un angolo solido di apertura 1 steradiante.

Il flusso luminoso totale emesso da una sorgente si ottiene quindi, estendendo l'integrale in (1.5) a tutto lo spazio (da 0 a 4π).

Per una sorgente monocromatica si ha:

$$\Phi = \int_0^{4\pi} V(\lambda) \cdot W(\varphi, \vartheta) \cdot d\Omega = V(\lambda) \cdot \int_0^{4\pi} W(\varphi, \vartheta) \cdot d\Omega = V(\lambda) \cdot W \quad (1.6)$$

Tale espressione è equivalente al prodotto (1.1).

Dal valore del flusso luminoso della sorgente campione (il cui spettro è definito dalla legge di Planck per l'emissione specifica del corpo nero) si calcola il valore assoluto del fattore di visibilità nel Sistema Internazionale. La visibilità massima V_{max} è pari pertanto a 683 lm/W per visione fotopica.

- Un'altra grandezza fotometrica è l'*efficienza luminosa*. Di una sorgente artificiale è possibile definire un valore che esprima il rendimento di illuminazione, come il rapporto tra il flusso luminoso emesso e la potenza impegnata:

$$\xi = \frac{\Phi}{W} \quad (1.7)$$

Questo non è un numero puro ma una grandezza di dimensioni [lm/W].

Le dimensioni sono le medesime del fattore di visibilità; in effetti per sorgenti monocromatiche ideali l'efficienza luminosa coincide con la visibilità. Esiste quindi un massimo assoluto dell'efficienza luminosa per qualunque sorgente di luce, pari al massimo del fattore di visibilità:

$$\xi_{max} = V_{max} = 683 \frac{lm}{W} \quad (1.8)$$

Per una sorgente a spettro complesso, l'efficienza luminosa assume quindi il medesimo significato che ha la visibilità per una radiazione monocromatica.

- La *radianza* M è definita come il rapporto tra il flusso luminoso emesso da una superficie infinitesima e l'area di tale superficie:

$$M = \frac{d\Phi_{emesso}}{dS} \quad (1.9)$$

Tale grandezza è abitualmente misurata semplicemente in lm/m^2 .

Questa grandezza è necessaria nel caso di sorgenti estese in quanto il flusso luminoso emesso da ogni porzione di superficie non è costante e quindi serve esprimere il valore di flusso emesso localmente.

- L'emissione luminosa dipende dalla direzione, mentre per sorgenti estese dipende anche dalla posizione. Si introduce quindi la *luminanza* per esprimere la luce emessa da un punto di una sorgente in una particolare direzione. La luminanza L è il flusso luminoso che si propaga da un elemento di superficie dA e osservato all'angolo θ per unità dell'angolo solido:

$$L = \frac{d^2\Phi}{(d\omega dA \cos\theta)} = \frac{dI}{dA'} \quad (1.10)$$

con dA' l'area proiettata nella direzione dell'osservazione. L'unità di misura della luminanza è il nit (nt), pari ad 1 candela per metro quadro. Le sorgenti con una luminanza elevata appaiono più brillanti. Il sole, per esempio, visto dal livello del mare, mostra una luminanza media di $1,6 \cdot 10^9$ nt, mentre la luna approssimativamente 2500 nt.

- Le grandezze fin qui esposte si riferiscono alle sorgenti. Questo approccio è legato alla centralità dell'osservatore nella fotometria. Ogni porzione del nostro campo visivo è infatti una sorgente. L'elaborazione delle immagini ci consente di distinguere sorgenti primarie da sorgenti secondarie, ma per ciascuna porzione isolata del campo visivo isolata dal contesto non è possibile distinguerle.

Per le sorgenti secondarie la luminanza e tutte le grandezze derivate dipendono dal flusso luminoso incidente. L'entità del flusso incidente è misurata dall'*illuminamento* E , definito come il rapporto tra il flusso luminoso incidente su una superficie infinitesima e l'area della superficie:

$$E = \frac{d\Phi_{incidente}}{dS} \quad (1.11)$$

L'unità di misura dell'illuminamento è il lux (lx), pari ad 1 lumen incidente su un metro quadrato. Più questa grandezza aumenta, più l'occhio umano riesce a distinguere i dettagli, i piccoli contrasti e le tonalità dei colori. Un esempio: il sole genera un illuminamento sulla superficie terrestre che varia tra 10^4 e 10^5 lx, mentre la luna non supera 0,1 lx. Si osserva la similitudine tra la (1.11) e la (1.9) e quindi anche l'uguaglianza dimensione delle rispettive unità di misura. Nella (1.9) però a

numeratore c'è il flusso emesso dalla superficie, mentre nella (1.11) a numeratore compare il flusso incidente.

- In assenza di variazioni cromatiche nel campo visivo (ad esempio schermi in bianco e nero o illuminazione artificiale con lampade monocromatiche), l'immagine dell'ambiente esterno è interpretata attraverso le variazioni di luminanza. Si definisce quindi fattori di *contrasto* tra due punti del campo visivo il rapporto tra la variazione di luminanza e la luminanza media del campo:

$$p = \frac{\Delta L}{L_m} \quad (1.12)$$

Questa espressione del fattore di contrasto deriva dalla legge di Weber, secondo la quale la minima differenza percepibile di molte grandezze psicofisiche è costante.

Un'altra definizione del contrasto tra due porzioni del campo visivo è data dall'espressione:

$$C = \frac{|L_1 - L_2|}{L_1 + L_2} = \frac{2 \cdot |L_1 - L_2|}{L_m} \quad (1.13)$$

Le due espressioni differiscono numericamente di un fattore 2. Da un punto di vista concettuale la (1.13) esprime una grandezza relativa alle sole due porzioni del campo visivo oggetto del confronto, mentre la (1.12) si riferisce alla luminanza media dell'intero campo.

1.1.3 Colorimetria

La colorimetria riguarda tutto ciò che si può misurare del colore. Essa fornisce alcune definizioni matematiche legate al funzionamento dell'occhio [8].

Gli studi sperimentali mostrano che la maggior parte dei colori può essere imitata combinando tre colori primari (detti tristimoli). Per identificare un colore è quindi necessaria una terna di numeri legati alla triplice natura dei coni della retina sensibili ai

colori. Purtroppo, però, alcuni colori monocromatici sono difficili da rappresentare solo con quantità positive di questi valori e ne richiedono quantità negative. Per evitare questo inconveniente sono stati introdotti degli stimoli immaginari X, Y, Z, che vengono ottenuti integrando il prodotto della densità spettrale di potenza $S(\lambda)$ della luce colorata con le funzioni *colorimetriche* $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$, caratterizzate per un osservatore medio da CIE nel 1931 (rappresentate in figura 6):

$$X = \int \bar{x}(\lambda) \cdot S(\lambda) d\lambda \quad Y = \int \bar{y}(\lambda) \cdot S(\lambda) d\lambda \quad Z = \int \bar{z}(\lambda) \cdot S(\lambda) d\lambda \quad (1.14)$$

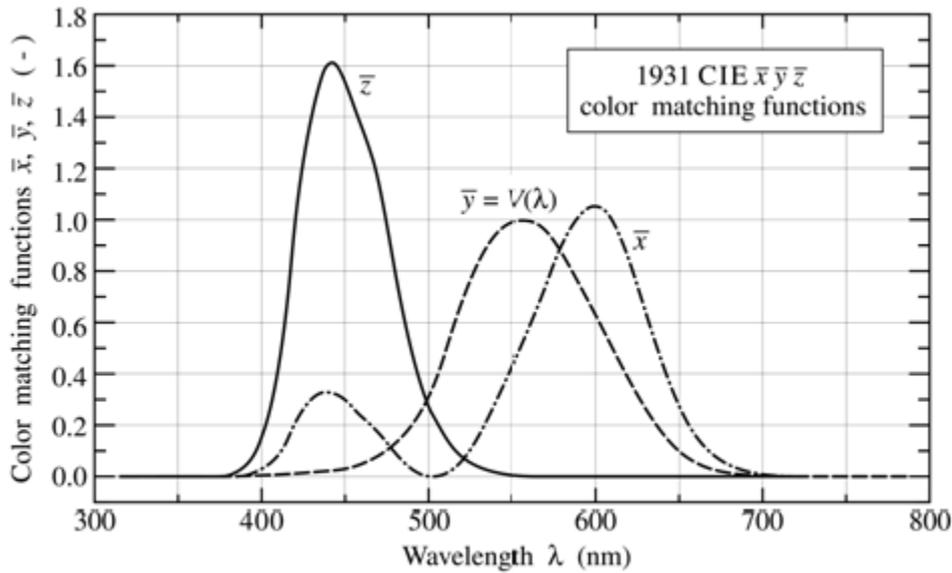


Figura 6: funzioni colorimetriche $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$, standard CIE 1931

A partire dai valori di tristimolo X, Y, Z, di una data sorgente di luce vengono definite delle *coordinate cromatiche* (x, y, z) , misurate in watt, ottenute dall'intersezione del vettore (X, Y, Z) con il piano $X + Y + Z = 1$.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (1.15)$$

Si può descrivere il colore tramite due soli parametri trascurando la luminanza e utilizzando le coordinate x e y che mappano il colore in base a tonalità e saturazione. La coppia di coordinate (x, y) definisce un piano, detto *diagramma di cromaticità*, in quanto z è una variabile dipendente, ricavabile implicitamente: $z = 1 - x - y$. Poiché per definire un colore è necessaria una terna di numeri, tipicamente al diagramma

di cromaticità viene aggiunta l'informazione sulla luminosità attraverso lo stimolo Y: in questo modo, la combinazione (x, y, Y) costituisce lo spazio di colore CIE xyY . Il diagramma di cromaticità include una curva a ferro di cavallo, congiunta da un segmento, all'interno della quale si trovano tutti i colori distinguibili. La curva esterna corrisponde ai colori di radiazioni monocromatiche, le cui lunghezze d'onda crescono in senso orario. I colori all'interno possono invece essere ottenuti per miscelazione di diversi sorgenti: una proprietà del diagramma è che considerando due punti (sorgenti di colore primari), dalla loro combinazione è possibile ottenere qualunque colore che giace sul segmento che unisce i due punti.

Spesso del diagramma di cromaticità (x, y) viene esplicitata la curva di punti corrispondenti alla luce emessa da corpi neri ideali a differenti temperature chiamata *locus planckiano*. Ai colori giacenti sul locus è quindi possibile associare una *temperatura di colore* (CT), corrispondente alla temperatura T in kelvin del corpo nero relativo.

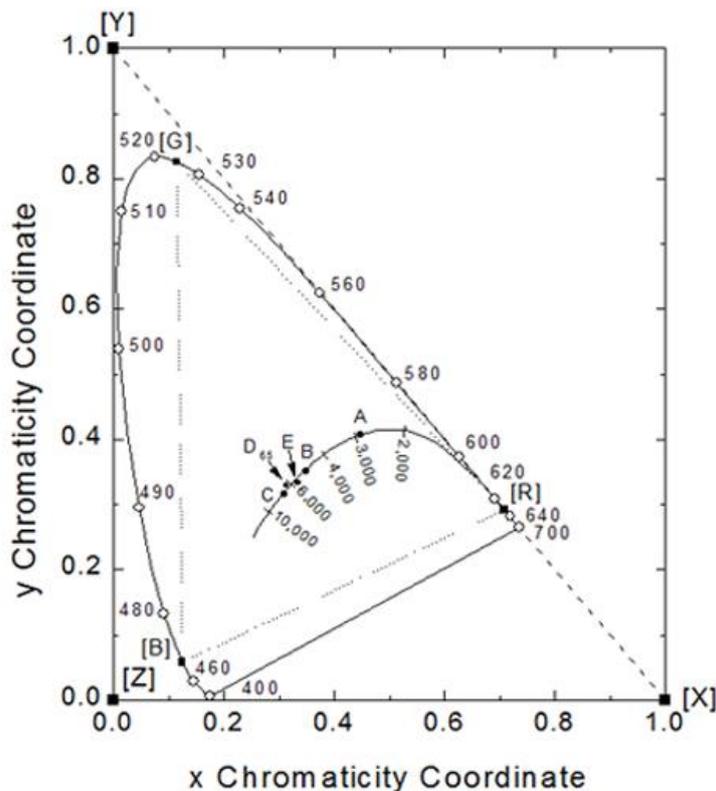


Figura 7: Diagramma x,y con evidenziate il locus planckiano e alcuni punti notevoli definiti dallo standard CIE: R, G, B sono i colori monocromatici rosso, verde e blu; A sorgente a tungsteno a 2856 K; B luce solare diretta a circa 4870 K; C luce solare con cielo nuvoloso, a 6770 K; D65 luce diurna a 6504 K; E punto di uguale energia ($x = y = 0,333$)

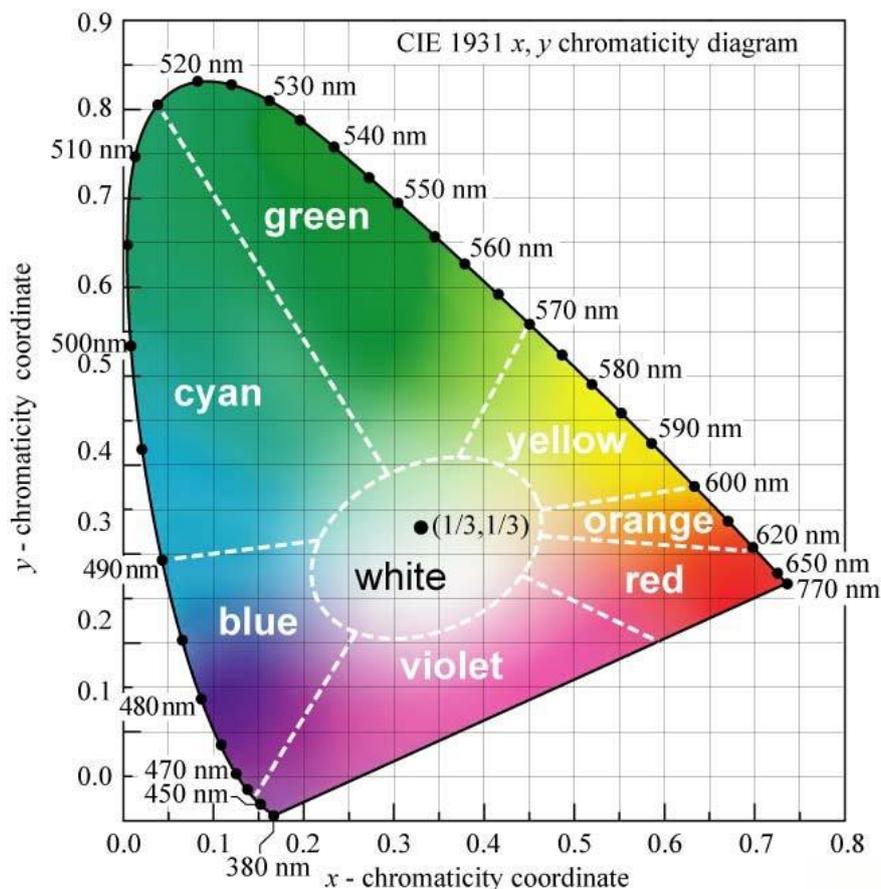


Figura 8: Diagramma cromatico CIE, 1931. I colori monocromatici sono localizzati sul perimetro. La saturazione dei colori decresce all'avvicinarsi al centro del diagramma (dove è localizzata la luce bianca)

Le proprietà della vista fanno sì che le stesse coordinate cromatiche possano essere ottenute da un radiatore di Planck (corpo nero), da una combinazione di sorgenti monocromatiche o da una sorgente che irradia alcune righe spettrali diverse. Sorgenti, queste, caratterizzate da spettri differenti, ma con la stessa cromaticità vengono dette *metametriche*.

Ogni qualvolta un oggetto venga irradiato, lo spettro riflesso è spostato, in termini di frequenze, e così un oggetto illuminato da sorgenti metameriche può apparire di diversi colori in base a quale di esse venga utilizzata. Per questo motivo si utilizza sempre una sorgente di riferimento rispetto alla quale misurare la qualità di una qualsiasi altra. Per poter confrontare la qualità di una sorgente luminosa si utilizzano alcuni indici che la mettono a confronto con il corpo nero:

- CCT (*correlated color temperature*): è la temperatura assoluta di un corpo nero che ha cromaticità molto vicina a quella della sorgente in esame;

- CRI (*color rendering index*): è la misura di quanto la radiazione riflessa da un oggetto venga spostata (in termini di lunghezza d'onda) rispetto a quella causata dall'illuminazione da parte di un corpo nero con la stessa CCT della sorgente. Il CRI (indicato con R_a) dà un'idea di quanto naturalmente una sorgente luminosa renda un oggetto illuminato da essa stessa. Un valore di $R_a = 100$ per una sorgente di illuminazione (tipicamente la luce diurna o le lampadine incandescenti) indica una resa di colore identica a quella della sorgente di riferimento usata per ricavare gli indici (tipicamente un corpo nero). Valori di CRI più bassi indicano la presenza di uno shift delle coordinate cromatiche, tanto più significativo quanto più R_a è basso: tipicamente sono accettabili valori di CRI >60 . I LED che sfruttano la conversione dei fosfori hanno tipicamente un CRI compreso tra 70 e 90, mentre i sistemi LED basati solo su diodi LED hanno un CRI tra 60 e 80+.

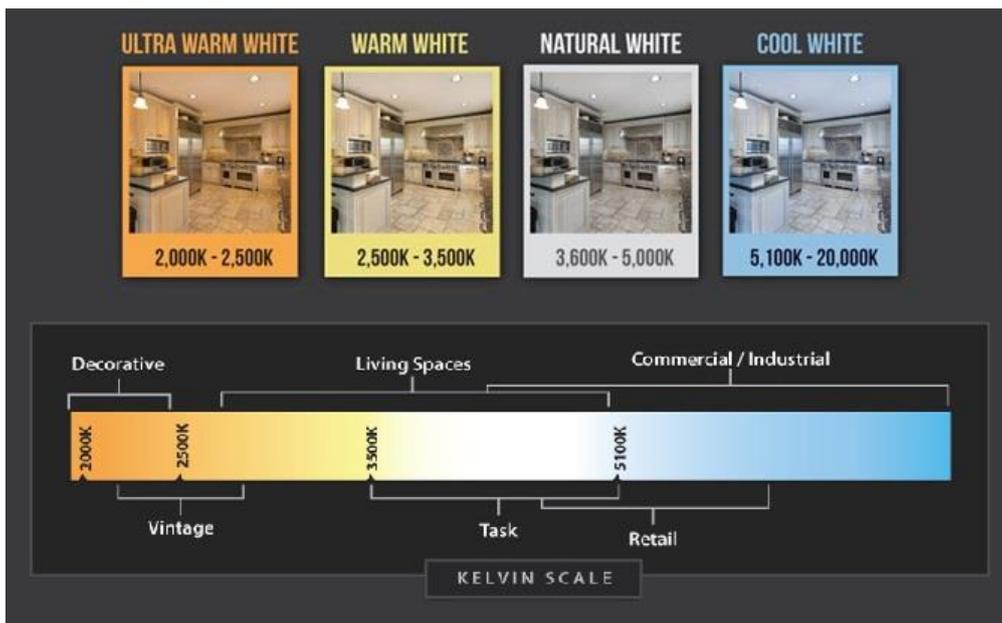


Figura 9: simulazione di un ambiente “illuminato” con una sorgente a diverse temperature di colore



Figura 10: Stessa immagine a diversi CRI. Si vede come al diminuire del CRI l'oggetto è meno rappresentativo dal reale

1.2 Solid-State Lighting (SSL)

La prima sorgente di luce a stato solido fu scoperta circa cent'anni fa dall'ingegnere Henry J. Round. Egli stava cercando un miglior detector per le onde radio, quando accidentalmente scoprì dell'emissione di luce da un cristallo sintetico di SiC quando esso veniva attraversato da una corrente elettrica. Vide che lo spettro di emissione era molto ampio e comprendeva colori come arancio, giallo, verde e blu.

Nell'ultimo secolo sono stati fatti degli enormi progressi nei dispositivi di illuminazione a stato solido. Dopo l'introduzione sul mercato del primo LED rosso sono stati eseguiti degli studi per aumentare l'efficienza. Questo fu reso possibile dall'esplorazione e sviluppo di nuovi materiali semiconduttori, ottenuti dalla composizione di elementi chimici della terza e quinta colonna della tavola periodica (GaP, GaAsP, AlGaAs, AlInGaP) [7].

La tecnologia SSL presenta tre vantaggi principali: il primo è l'enorme risparmio di energia che si ha grazie alla capacità delle sorgenti a stato solido di generare luce ad alta efficienza; il secondo riguarda i potenziali benefici ambientali dovuti dall'efficienza e dalla durabilità degli emettitori a stato solido, in particolare i LED basati su semiconduttori inorganici; l'ultimo vantaggio è la possibilità di controllare con maggiore precisione le proprietà emissive degli emettitori a stato solido avendo così la possibilità di usarli in applicazioni specifiche.

Un aspetto eccitante dell'illuminazione a stato solido è la possibilità di avere diversi tipi di sorgenti a stato solido che emettono luce bianca ad alta efficienza. I sistemi SSL possono essere divisi in dicromatici o tricromatici, e indipendentemente, in sistemi ad emettitore attivo (cioè ad iniezione di corrente) o in sistemi passivi, che sfruttano la conversione di luce blu ad alta energia in luce verde, gialla o rossa ("*down-conversion*") tramite dei materiali luminescenti (fosfori). I principali approcci sono mostrati in figura 11 [15].

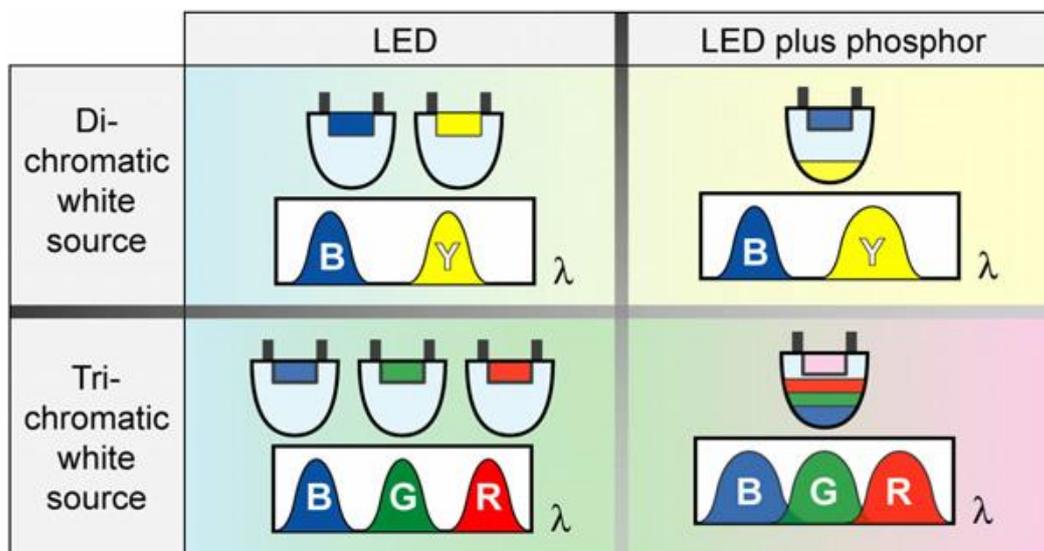


Figura 11: Diversi approcci di realizzazione di sistemi di illuminazione a LED

La combinazione più semplice consiste nella miscelazione di luce emessa da una sorgente blu e da un materiale fosforescente con emissione nel giallo; esistono sistemi più avanzati che includono miscele di fosfori o diversi sorgenti di eccitazione. La luce bianca può essere ottenuta senza l'uso di fosfori, utilizzando due o più LED con adeguati spettri di emissione. Però, nell'ultimo decennio, il sistema a base di fosfori è stato sviluppato maggiormente per vari motivi [16]:

- La conversione di luce verde e gialla tramite fosfori eccitati da LED blu risulta essere più efficiente della generazione diretta tramite LED. Questo perché non ci sono stati miglioramenti omogenei dell'efficienza di elettro-luminescenza dei LED blu, rossi, gialli e verdi. Per i LED blu ad oggi si ha un'efficienza del 50% mentre per i LED rossi e i LED gialli e verdi si ha un'efficienza, rispettivamente, del 30% e 20%.
- Per la sensibilità del nostro occhio è richiesta una cromaticità esatte e stabile della luce bianca. I sistemi senza fosfori a LED di diversi colori presentano differenti relazioni tra la temperatura operativa, la potenza luminosa e il degrado nel tempo, per cui essi richiedono dei circuiti apposti per il controllo dell'emissione di un colore stabile. Invece il sistema a base di LED blu e fosfori risulta meno sensibile alla temperatura e può funzionare senza feedback.
- Ai LED è richiesto un buon funzionamento ad alta temperatura. Tuttavia, l'efficienza dei LED verdi e gialli cala maggiormente rispetto ai LED blu con

l'aumento della temperatura, rendendo complicato il funzionamento di un sistema che comprenda LED di diversi colori.

1.2.1 Luminescenza

Atomi possono eccitarsi verso stati ad energia più elevata tramite assorbimento di radiazione con frequenza appropriata. Questi atomi possono emettere spontaneamente un fotone quando effettuano una transizione dallo stato eccitato verso uno stato fondamentale. Questo fenomeno viene indicato anche come luminescenza (figura 12) [5].

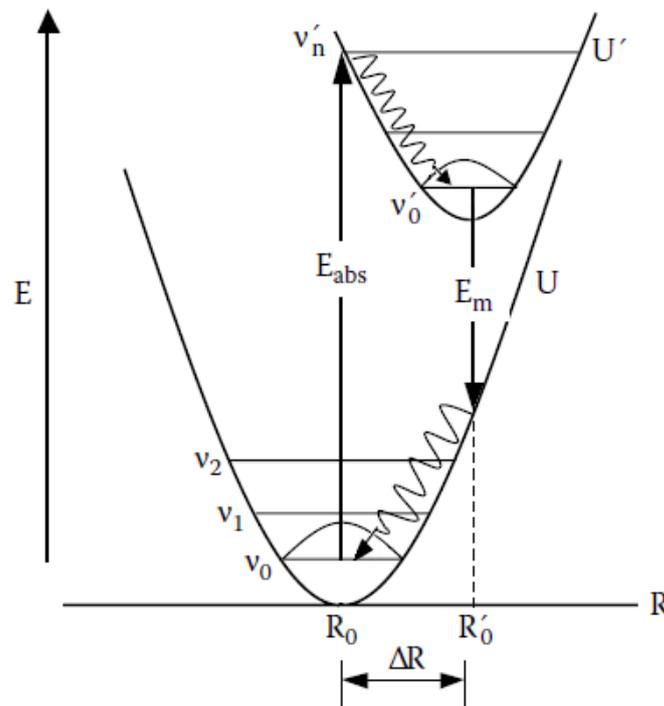


Figura 12: Rappresentazione in un diagramma di energia dei processi che contribuiscono al fenomeno della luminescenza. U e U' sono rispettivamente le parabole dello stato di energia fondamentale e dello stato eccitato, R_0 e R'_0 sono le loro distanze interatomiche di equilibrio e v_i sono i loro livelli vibrazionali. E_{abs} è l'energia assorbita nell'eccitazione, E_m quella emessa radiativamente, mentre le frecce ondulate rappresentano i rilassamenti non radiativi

La luminescenza può verificarsi con vari meccanismi. I due maggiormente studiati sono la *fotoluminescenza* e la *elettroluminescenza*. Nel caso della fotoluminescenza si ha la re-emissione di luce dopo l'assorbimento di un fotone a più alta energia; mentre nel caso

dell'elettroluminescenza si ha l'emissione di luce causata dalla circolazione di una corrente elettrica nel materiale.

In figura 13 è riportata una rappresentazione del processo che avviene quando un solido emette luce. Il fotone è emesso quando un elettrone da uno stato eccitato passa ad uno stato di energia inferiore. Per rendere questo fenomeno possibile quindi, si dovrà quindi iniettare un elettrone nello stato eccitato. Lo stato di energia inferiore dove va a posizionarsi l'elettrone può essere il fondo della banda di conduzione o un livello discreto. Il fotone non può essere emesso finché il livello inferiore per la transizione non è vuoto, perché, secondo il principio di Pauli, non ci possono essere due elettroni con lo stesso stato quantico. Gli spazi necessari agli elettroni nel livello inferiore sono generati dall'iniezione di buche nello stato fondamentale che è analogo all'iniezione di elettroni dello stato eccitato.

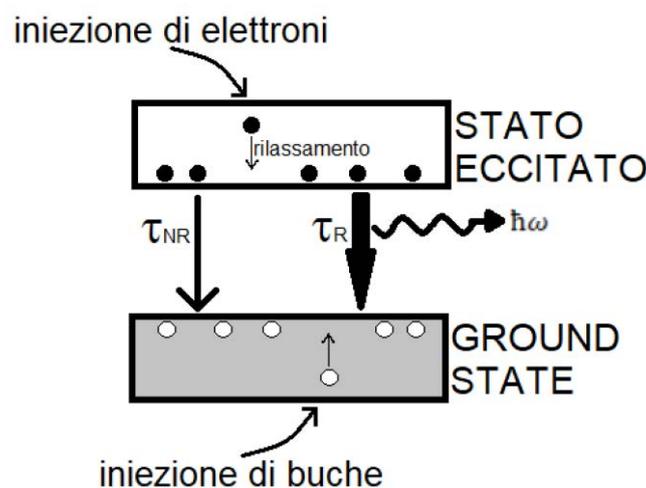


Figura 13: rappresentazione di luminescenza in un solido. Elettroni sono iniettati nello stato eccitato e rilassano nella minore banda disponibile prima di scendere in livelli vuoti dello stato fondamentale emettendo un fotone. I livelli vuoti sono generati da iniezione di buche

I processi fisici che intervengono nella fotoluminescenza ed elettroluminescenza sono più complicati di quelli dell'assorbimento, poiché l'emissione di luce da parte del materiale dipende dai meccanismi di rilassamento di energia di tale materiale e dalla distribuzione termica degli elettroni e lacune nelle rispettive bande di energia. Di conseguenza è necessario prendere in considerazione i tassi di emissione e la distribuzione di portatori nelle bande per poter trattare l'efficienza e lo spettro di luminescenza. Il rate di emissione spontanea per transizioni radiative tra due livelli è determinato dalla seguente formula:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{radiativa} = -AN \quad (1.16)$$

Dove A è il coefficiente di Einstein della transizione e N è la popolazione del livello superiore al tempo t . L'equazione 1.16 può essere risolta e si ottiene la seguente espressione:

$$N(t) = N(0)e^{-At} = N(0)e^{-\frac{t}{\tau_R}} \quad (1.17)$$

Dove $\tau_R = A^{-1}$ è chiamata il tempo di vita della transizione radiativa (“*radiative lifetime*”).

L'emissione radiativa non è l'unico meccanismo per cui gli elettroni passano da uno stato eccitato allo stato fondamentale. Un altro metodo è il rilassamento non-radiativo. L'elettrone può perdere la propria energia di eccitazione sotto forma di calore con l'emissione di fononi, o può trasferire l'energia ad impurità o difetti. Se questi processi di rilassamento non-radiativi avvengono più velocemente delle transizioni radiative, una piccola quantità di luce viene emessa. La costante di tempo del rilassamento non-radiativo è caratterizzato dalla costante di tempo τ_{NR} .

L'efficienza luminosa η_R può essere calcolata riscrivendo la rate equation (1.16) per la popolazione degli stati eccitati quando avviene un processo non-radiativo:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{totale} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad (1.18)$$

Ricordando che l'efficienza luminosa è data dal rapporto tra il rate di emissione radiativa e il rate totale di de-eccitazione. Questo si ottiene dividendo l'equazione 1.16 dalla 1.18:

$$\eta_R = \frac{AN}{N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}}} \quad (1.19)$$

Se $\tau_R \ll \tau_{NR}$ l'efficienza luminosa è circa 1 e viene emessa la quantità massima di luce possibile.

1.2.2 Sistemi SSL Laser Activated Remote Phosphors (LARP)

Un approccio innovativo per la realizzazione di sistemi di illuminazione a stato solido è l'utilizzo di diodi laser come sorgenti di eccitazione. A differenza dei LED, i diodi laser non presentano il *droop* di efficienza che si ha all'aumentare della corrente. Inoltre, in condizioni sopra soglia, l'efficienza e la potenza ottica aumentano linearmente all'aumentare della corrente.

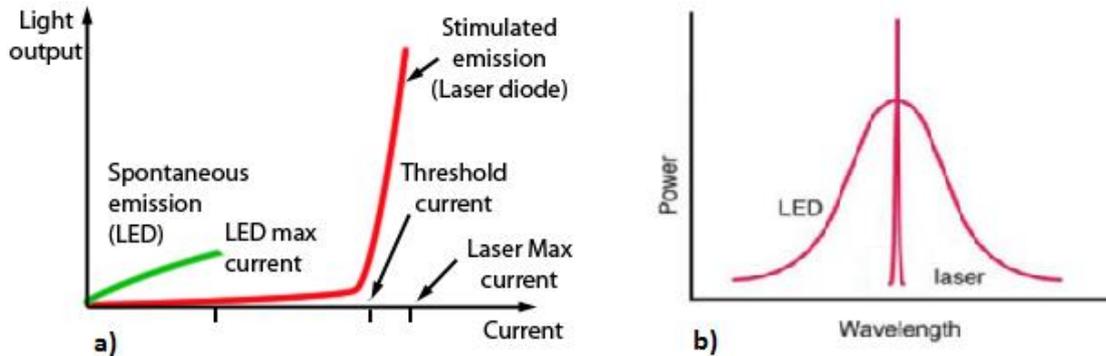


Figura 14: a) confronto tra la potenza ottica di un LED e un diodo laser in funzione della corrente. b) differenza della banda emessa da un LED e un diodo laser

Grazie ad un sistema di controllo che va a modificare la corrente dei diodi laser in base alla loro temperatura, è possibile avere un'emissione dei laser a lunghezza d'onda costante. Così facendo si ottiene un'ottima stabilità di colore della luce emessa. L'utilizzo di fosfori remoti (*Laser Activated Remote Phosphors - LARP*) posizionati lontano dalla sorgente risulta un metodo molto efficace per ridurre gli effetti dell'aumento della temperatura del sistema sulle caratteristiche della luce prodotta [9]. Inoltre, i sistemi LARP possono essere realizzati in modalità di riflessione del fascio laser sui fosfori, si potrà quindi depositare il materiale luminescente su un substrato ad alta riflettività o ad alta conducibilità diminuendo così l'effetto di riscaldamento del laser e di conseguenza migliorando le condizioni operative del materiale fosforescente.

Al giorno d'oggi i sistemi LARP si stanno evolvendo e sviluppando sempre di più e cominciano ad essere utilizzati in vari settori. Uno dei primi settori in cui un sistema LARP è stato utilizzato in larga scala è stato quello dell'*automotive lighting*. Nel 2011 BMW ha introdotto nel mercato l'autovettura "i8", la quale utilizzava la tecnologia LARP per i fari (figura 15) [22]. Al CES 2013 Audi adottò questa tecnologia per i fari posteriori

ed infine anche la Mercedes-Benz la utilizzò per i fari anteriori del modello GLA nel 2013 [17].

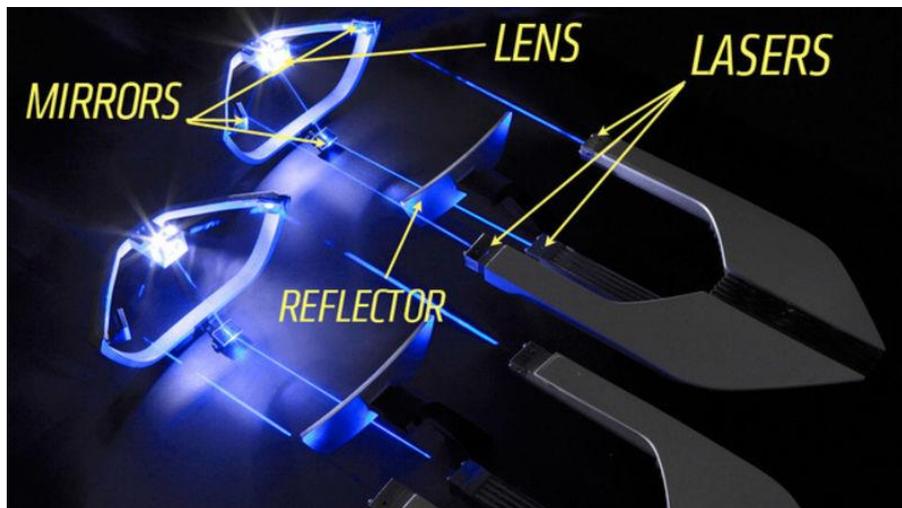


Figura 15: Fari anteriori dell'automobile BMW i8

Un altro settore in cui i sistemi LARP stanno prendendo piede è quello dei proiettori. Nel caso dei proiettori, essi possono usufruire di sorgenti ad elevata luminosità per riprodurre un'immagine con un forte contrasto (si veda Panasonic [18], Barco [19], Christie [20], Sony [21]). Altre applicazioni dei sistemi LARP possono essere nell'ambito dell'illuminazione esterna o interna, con vantaggi derivanti dall'elevata luminosità ed efficienza energetica.

I sistemi LARP però presentano dei problemi legati all'utilizzo dei diodi laser e all'elevata intensità luminosa generata. La durata di vita e le performance di un diodo laser sono molto sensibili alle condizioni operative. I diodi laser sono sensibili alla qualità della sorgente di alimentazione, quindi una sorgente molto rumorosa o che presenta picchi di potenza può accorciare significativamente la vita del diodo laser. Inoltre, i diodi laser sono molto sensibili alla temperatura, per cui un'elevata temperatura di esercizio può, non solo intaccare la durata di vita del diodo laser, ma anche variare le caratteristiche ottiche e colorimetriche del sistema LARP. Di conseguenza, questi sistemi richiedono un efficiente sistema di dissipazione del calore e un feedback di controllo che compensi le variazioni di temperatura. Anche i fosfori presentano delle problematiche legate alla temperatura. Essi possono subire un'eccitazione dalla sorgente laser in un'area dell'ordine dei mm^2 con densità di potenze molte elevate e quindi i fosfori possono subire

un aumento della temperatura che li va a degradare e far perdere le proprie proprietà luminescenti. I sistemi LARP quindi, devono garantire una buona e durevole dissipazione termica del substrato o del materiale incapsulante i fosfori. Un ulteriore problema di questa tecnologia è il costo. Attualmente un diodo laser blu da 1.4W costa circa 15 volte un LED blu da 1.2W. Questa differenza di prezzo comporta che, con molta probabilità, i sistemi a LED manterranno il predominio nelle applicazioni di illuminazione più comuni, mentre i sistemi LARP, con le loro caratteristiche avanzate, prenderanno il sopravvento nelle applicazioni specifiche nelle quali sono richieste elevate prestazioni.

1.3 Fosfori

Il termine “fosforo” include un’ampia gamma di solidi che emettono della luce visibile quando vengono colpiti da un fascio di elettroni o da una luce ultravioletta [1, 4, 5].

Nei fosfori i difetti e le impurità, aggiunte mediante drogaggio, si comportano da centri di luminescenza del materiale cristallino. Gli stati elettronici delle impurità degli atomi drogati sono legati fortemente ai modi vibrazionali del materiale ospitante attraverso l’interazione elettrone-fonone. Questo afferma la presenza di bande vibroniche continue che sono diverse dalle bande elettroniche della teoria delle bande dei solidi. Gli stati elettronici sono localizzati vicino a specifici siti del reticolo del cristallo, e le bande spettrali continue si generano dall’accoppiamento degli stati elettronici discreti con lo spettro continuo dei modi vibrazionali (fononi). Questo è in forte contrasto con le transizioni tra bande che include bande continue di stati elettronici delocalizzati. In figura 16 è rappresentata schematicamente la formazione di bande vibroniche.

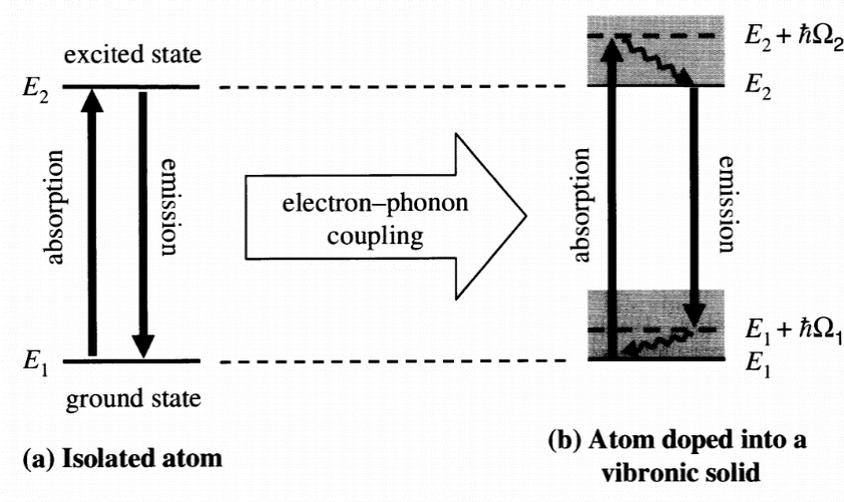


Figura 16: (a) transizione ottica tra lo stato fondamentale e lo stato eccitato di un atomo isolato. (b) assorbimento ed emissione in un solido vibronico, nel quale l'interazione elettrone-fonone accoppia ogni stato elettronico a una banda continua dei fononi

In figura 16(a) è rappresentata una transizione ottica tra lo stato fondamentale e lo stato eccitato di un atomo isolato di energia E_1 ad uno degli stati eccitati di energia E_2 . Se quest'atomo fosse inserito in un reticolo cristallino, i livelli elettronici possono accoppiarsi alle vibrazioni del reticolo attraverso l'interazione elettrone-fonone. La presenza dell'accoppiamento associa una banda continua dei modi fononici con ogni stato elettronico come mostrato in figura 16(b).

Le transizioni ottiche avvengono tra le bande vibroniche se le regole di selezione lo permettono. Si consideri per primo caso l'assorbimento. Prima che il fotone sia incidente, l'elettrone deve essere alla base della banda dello stato fondamentale. L'assorbimento di un fotone mette simultaneamente l'elettrone in uno stato elettronico eccitato e crea un fotone. La conservazione dell'energia richiede che la frequenza angolare Ω_2 del fotone coinvolto deve soddisfare l'equazione 1.20.

$$\hbar\omega_a = (E_2 + \hbar\Omega_2) - E_1 = (E_2 - E_1) + \hbar\Omega_2 \quad (1.20)$$

dove $\hbar\omega_a$ è l'energia del fotone. L'equazione 1.20 mostra che l'assorbimento è possibile per una banda di energia da $(E_2 - E_1)$ fino alla massima energia dei modi fononici.

Dopo che il fotone è stato assorbito, l'elettrone rilassa in modo non radiativo fino al fondo della banda superiore. Il sistema poi ritorna alla banda dello stato fondamentale tramite una transizione vibronica di energia:

$$\hbar\omega_e = E_2 - (E_1 + \hbar\Omega_1) = (E_2 - E_1) - \hbar\Omega_1 \quad (1.21)$$

dove Ω_1 è la frequenza del fonone generato nella banda dello stato fondamentale. Una volta che l'elettrone si trova nella banda dello stato fondamentale, si rilassa sul fondo della banda tramite una transizione non radiativa, dissipando l'energia vibrazionale in eccesso sotto forma di calore nel reticolo.

Comparando le equazioni 1.20 e 1.21 si nota che, in un sistema vibronico, l'emissione generalmente avviene ad un'energia minore rispetto l'assorbimento. Questo fenomeno viene chiamato *Stoke shift*, ed è generato dal rilassamento vibrazionale che ha luogo nelle bande vibroniche. Lo Stoke shift può essere spiegato mediante l'uso di un diagramma configurazionale, come quello di figura 17.

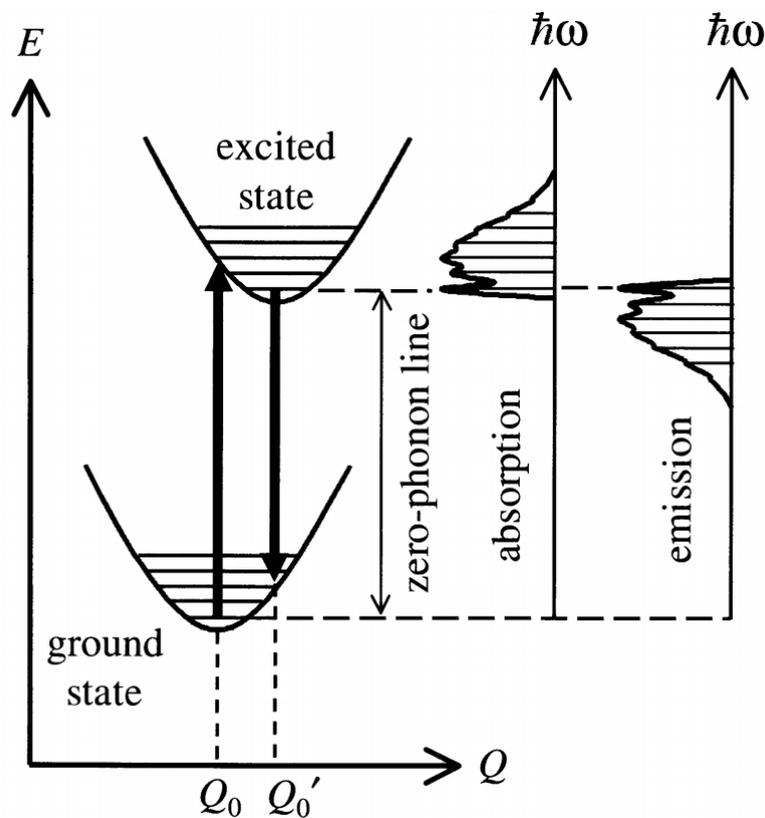


Figura 17: diagramma configurazionale per lo stato fondamentale e uno dei stati elettronici eccitati di un solido vibronico. Le transizioni ottiche sono indicate dalle linee verticali. La parte a destra della figura mostra la forma generale degli spettri di assorbimento ed emissione che ci si aspetta

La figura 17 mostra che l'energia di due stati elettronici di un sistema vibrazionale è funzione di Q , la coordinata configurazionale. È stato assunto che gli stati elettronici siano legati, e che quindi presentano un minimo di energia per qualche valore di Q . In generale le posizioni di equilibrio per due stati si trovano a differenti valori della coordinata

configurazionale. In questo caso sono stati indicate le posizioni dei minimi dello stato fondamentale e dello stato eccitato come Q_0 e Q'_0 rispettivamente.

L'energia dello stato fondamentale elettronico può essere espressa come una serie di Taylor sul minimo Q_0 :

$$E(Q) = E(Q_0) + \frac{dE}{dQ}(Q - Q_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dQ^2}(Q - Q_0)^2 + \dots \quad (1.22)$$

Siccome si è ad un minimo, il termine $\frac{dE}{dQ}$ deve essere zero. Quindi il grafico di $E(Q)$ deve essere approssimativamente una parabola per piccoli spostamenti da Q_0 . La stessa analisi può essere applicata agli stati eccitati. Questo significa che al primo ordine, si ha dei potenziali oscillatori armonici con livelli di energia equispaziati come mostrato in figura 17.

Il principio di Franck-Condon afferma che le transizioni ottiche sono rappresentate da frecce verticali nel diagramma configurazionale. L'assorbimento inizia nel livello vibrazionale più basso dello stato fondamentale, mentre l'emissione inizia nel livello vibrazionale più basso dello stato eccitato seguito da un rilassamento non radiativo. Le bande di emissione ed assorbimento di uno specifico modo vibrazionale consistono in una serie di linee discrete, ognuna corrispondente alla creazione di un numero specifico di fononi. In pratica, gli stati elettronici possono accoppiarsi a differenti modi fononici con un'ampia gamma di frequenze e così lo spettro risulta essere formato da bande continue.

Le transizioni del più basso livello vibrazionale dello stato fondamentale al più basso livello dello stato eccitato sono chiamate linee di zero fononi (*zero-phonon line*), dato che nessun fonone viene coinvolto nella transizione (assorbimento ed emissione avvengono alla stessa frequenza). Nello spettro di assorbimento sarà presente una banda di transizioni vibroniche con energie maggiori della linea di zero fononi, mentre in quello di emissione sarà presente una banda con energie minori. La forma delle bande di assorbimento e emissione dipenderanno dall'overlap delle funzioni d'onda vibrazionali, come determinato dal fattore di Franck-Condon. In generale, il picco più alto avviene distante dalla linea di zero fononi a causa della differenza tra le posizioni di equilibrio Q_0 e Q'_0 dei due stati.

1.3.1 YAG:Ce³⁺

Lo YAG è un composto della famiglia dei granati [13, 23, 24]. È conosciuto commercialmente come il fosforo giallo usato per la produzione di pc-WLEDs. In genere i granati hanno come formula generale: $[A]_3\{B\}_2(C)_3O_{12}$, dove [], {} e () indicano rispettivamente la coordinazione dodecaedra, ottaedra e tetraedra. Lo YAG ha una struttura cubica con una simmetria Ia-3d. In figura 18 è mostrata la struttura cristallina dello YAG, dove Y³⁺ è coordinato con 8 ioni ossigeno, alcuni Al³⁺ sono coordinati con 6 ioni di ossigeno ed altri sono coordinati con 4 ioni ossigeno. Ogni ottaedro AlO₆ è connesso a 6 tetraedri AlO₄, e ogni tetraedro AlO₄ è connesso a 4 ottaedri AlO₆ mediante la condivisione degli angoli.

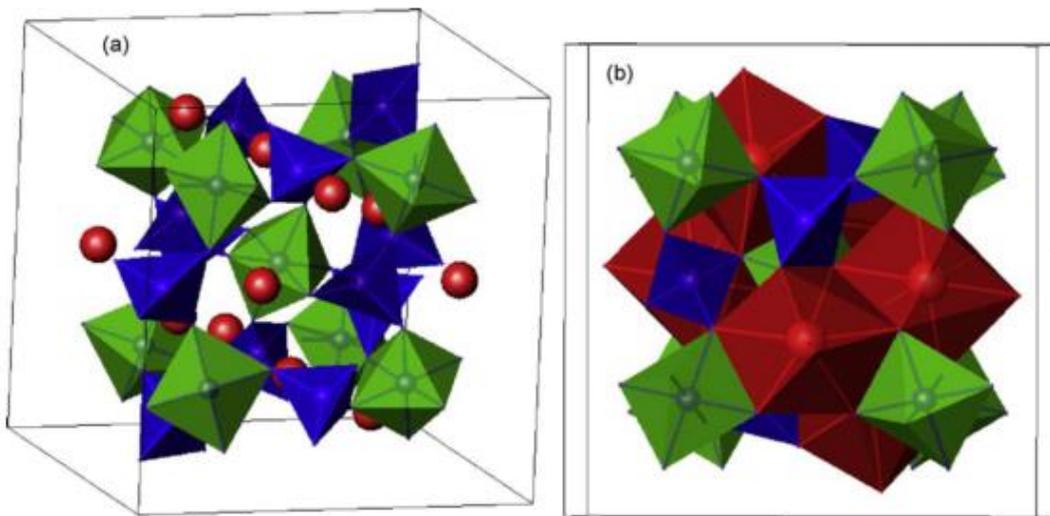


Figura 18: Struttura cristallina dello YAG. I poliedri rossi, verdi e blu rappresentano i dodecaedri YO₈, gli ottaedri AlO₆ e i tetraedri AlO₄ rispettivamente. (a) mostra la condivisione degli angoli tra AlO₆ e AlO₄; (b) mostra la condivisione degli spigoli tra YO₈, AlO₆ e AlO₄

La struttura del reticolo granato presenta un forte campo cristallino che circonda gli ioni di attivazione con conseguente forte separazione dei livelli di energia 5d e un *red-shift* delle bande di eccitazione ed emissione. Per questo motivo i fosfori granati sono adatti all'utilizzo con sorgenti d'eccitazione con emissione nel blu.

Nel 1967, Blasse et al. [34] fece un'investigazione sistematica sullo YAG:Ce. Trovarono che lo YAG:Ce³⁺ presentava un'ampia lunghezza d'onda delle bande di eccitazione (~460 nm) ed emissione (~530 nm), riconducibile alla forte divisione del livello di energia 5d del Ce³⁺. Recentemente, Wu et al. [35] ha studiato la correlazione struttura-proprietà nei fosfori granati dopati con Ce. Ci hanno fornito un identikit dei livelli di energia 4f5d dello

ione Ce^{3+} all'interno di un reticolo cubico, come mostrato in figura 19. La grande forza del reticolo cristallino della struttura dei granati abbassa il minor orbitale $5d$.

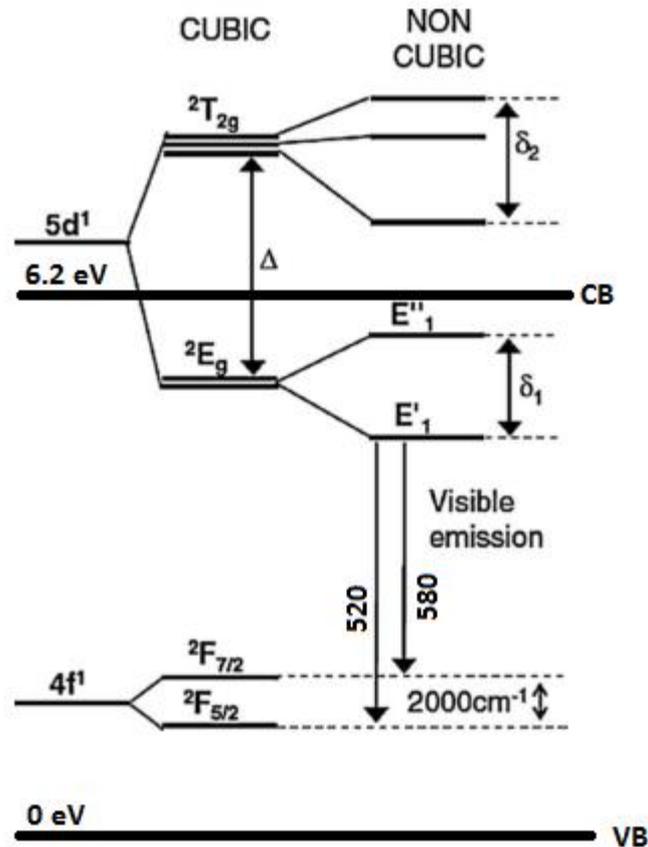


Figura 19: diagramma di energia del fosforo $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ con la separazione dei livelli $5d$ e $4f$ in riferimento alla banda di conduzione (CB) e la banda di valenza (VB) del reticolo YAG ospitante. La separazione dei livelli del reticolo cubico è indicata con Δ mentre quella del reticolo non cubico è indicata con δ

L'inserimento di basse percentuali di altri elementi nel reticolo può far variare la posizione della banda di emissione e sull'intensità di quella di eccitazione, di conseguenza il picco di emissione si può spostare tra i 520 e 580 nm. Se, ad esempio, si sostituiscono alcuni ioni Al^{3+} con ioni più pesanti (es. Ga^{3+}) oppure alcuni ioni Y^{3+} con ioni più leggeri (es. Gd^{3+}) si avrà la riduzione della separazione dei livelli $5d$ di Ce^{3+} , con un conseguente *blue-shift* dell'emissione, mentre se si sostituiscono alcuni ioni Y^{3+} con ioni più pesanti la separazione dei livelli aumenta, abbassando i livelli $5d$ più bassi e provocando il *red-shift*. In figura 20 è riportato un tipico spettro di eccitazione dello $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$.

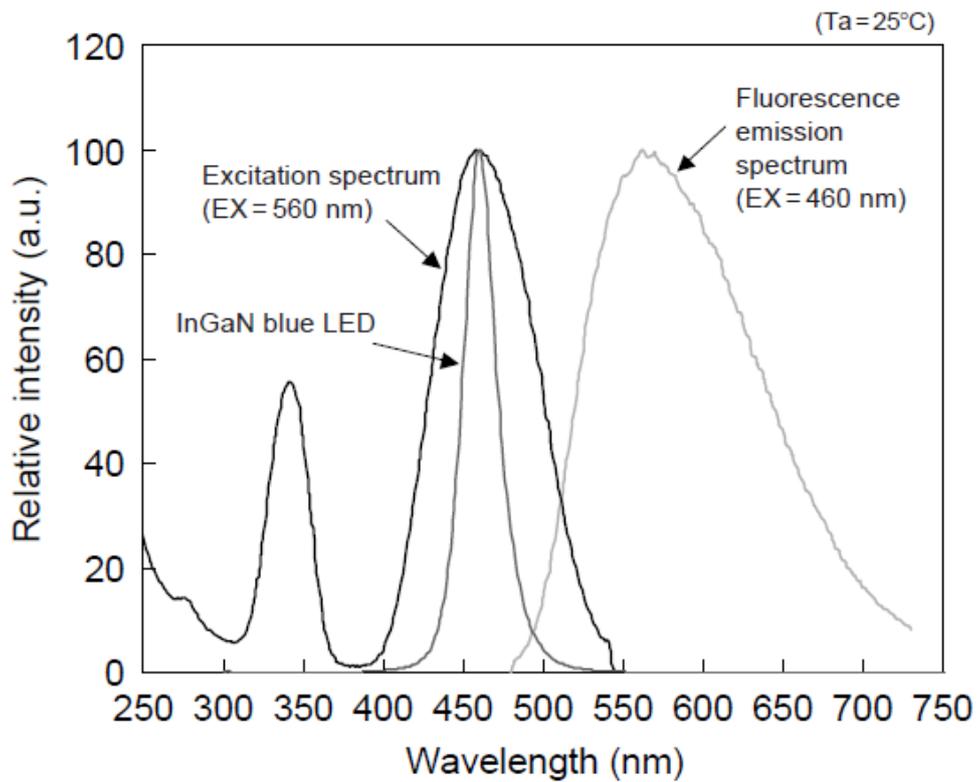


Figura 20: spettro di eccitazione (in nero) e spettro di emissione (in grigio) di un fosforo YAG:Ce³⁺

Il fosforo YAG:Ce³⁺ possiede un'elevata intensità di assorbimento della luce blu intorno ai 450 nm, per questo motivo esso è molto usato nei sistemi SSL a led blu. In figura 21 viene riportato un tipico spettro che combina la luce blu di un LED e l'emissione di YAG:Ce³⁺ per formare la luce bianca.

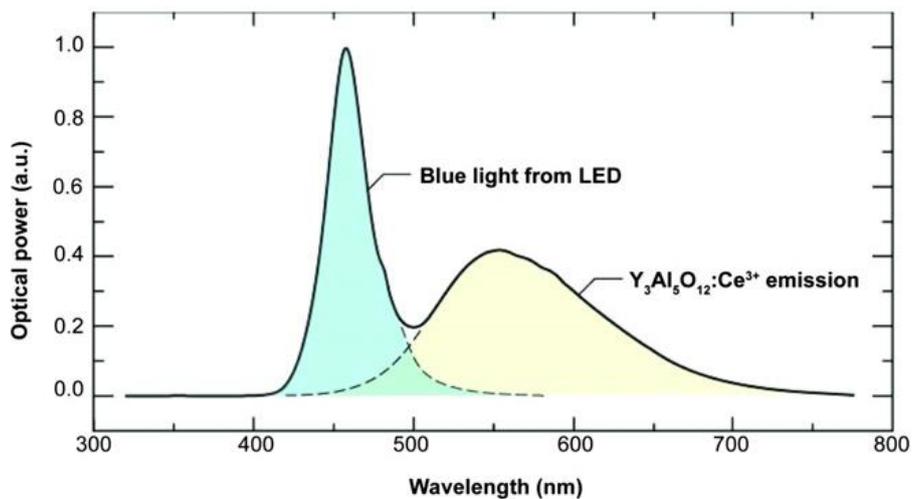


Figura 21: spettro di luce bianca emessa da un sistema SSL commerciale a base di LED blu e fosforo YAG:Ce³⁺

In figura 22 sono riportati i risultati di uno stress termico eseguito sullo stesso campione di fosforo della presente tesi.

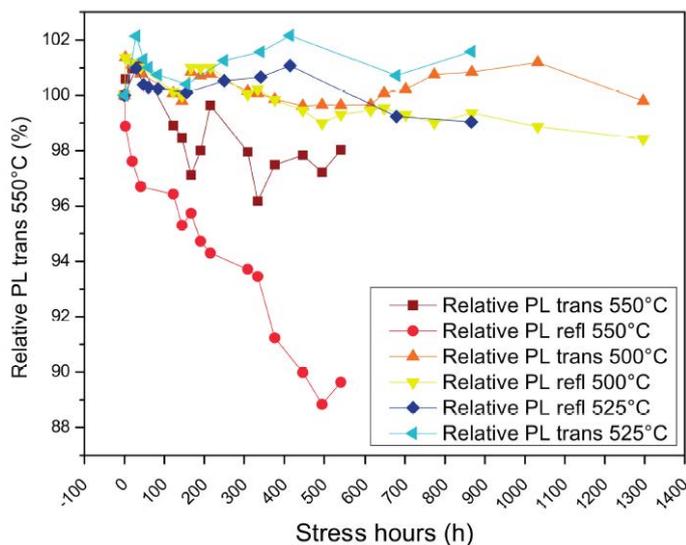


Figura 22: fotoluminescenza di fosforo durante uno stress termico eseguito a diverse temperature

Si evidenzia come, sopra i 550°C, è possibile notare una perdita nell'efficienza di conversione dello YAG:Ce³⁺. Dopo 500 ore, si vede una degradazione del 3% e 10% per fotoluminescenza rispettivamente in trasmissione e riflessione. La maggiore degradazione in riflessione è dovuta al fatto che i primi layers, degradandosi, convertono meno radiazione, permettendo così a più luce blu semplicemente scatterata di entrare nella pastiglia e eccitare fosfori più a fondo (risultando così in un contributo più grande nella fotoluminescenza in trasmissione) [14].

Il fosforo YAG:Ce³⁺ è uno dei fosfori più diffusi nelle applicazioni SSL per via della maturità e dei bassi costi della tecnologia relativa, la quale permette di ottenere fosfori con un assorbimento fino al 95% e un'efficienza quantica esterna di 83% per le eccitazioni con luce blu nell'intervallo 440-470 nm.

Capitolo 2

Materiali ceramici

2.1 Stato vetroso

Il vetro può essere definito un solido amorfo, cioè un materiale che presenta la disposizione spaziale degli atomi, nel lungo raggio, senza alcun ordine geometrico, e che rammollisce progressivamente al riscaldamento. Con questa definizione vengono sottolineate le principali caratteristiche del vetro: innanzitutto è un solido elastico isotropico fragile e la sua struttura atomica praticamente è indistinguibile da quella di un liquido. Nonostante la struttura di un vetro sia disordinata, essa non è randomica. Infatti, se si osserva nel corto raggio, pochi angstrom che circondano ogni atomo, è possibile individuare un ordine.

La formazione del vetro è un processo complicato il cui processo è influenzato da vari parametri. Affinché un liquido solidifichi senza cristallizzare, è necessario, in prossimità della temperatura di solidificazione, che presenti una viscosità alta tale da impedire una riorganizzazione spaziale degli atomi. Un parametro molto importante di questo processo è la temperatura di transizione vetrosa T_g , che è definita come la temperatura alla quale il liquido ha una viscosità tale da impedire il movimento relativo delle unità strutturali. A differenza della temperatura di fusione, la T_g non è un valore specifico legato al tipo di vetro, ma dipende dalla modalità di ottenimento del vetro (un cambio della velocità di raffreddamento del fuso fa variare la T_g).

In figura 23 è riportato un grafico in cui si vede l'andamento del volume specifico in funzione della temperatura. Nel grafico è possibile individuare la T_g come il punto di variazione dipendenza della curva o come il punto di intersezione tra i due rami lineari della stessa.

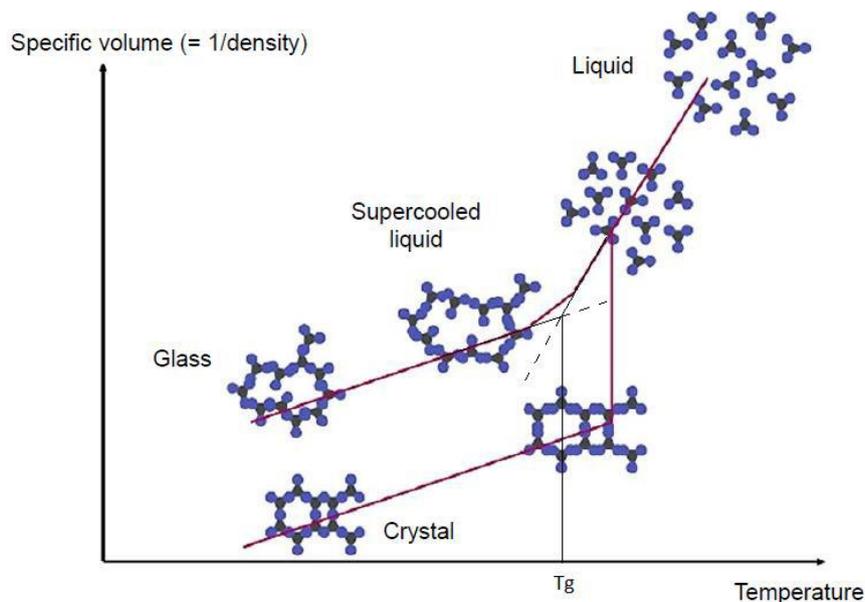


Figura 23: andamento del volume specifico in funzione della temperatura per un materiale che può cristallizzare o vetrificare. È possibile individuare nel grafico la T_g e si nota anche come la struttura di un vetro o di un cristallo sia diversa, anche se presentano la stessa composizione chimica

A differenza di quanto accade in un vetro, nel diagramma volume specifico vs temperatura di un solido cristallino vi è una discontinuità nella curva, corrispondente alla transizione di fase da liquido a solido. Questo si riflette sul comportamento del liquido al raffreddamento (o del solido al riscaldamento). La transizione di fase di un solido cristallino avviene ad una temperatura specifica, mentre per un solido vetroso rammollisce progressivamente fino a fusione, infatti sarebbe più corretto definire un intervallo di transizione vetrosa. Durante la transizione da liquido a solido cristallino si ha una grande diminuzione di volume, questa è dovuta alla transizione disordine-ordine degli atomi, che per la formazione di un solido amorfo è assente.

Da un punto di vista cinetico, per ottenere un vetro, è necessario che la velocità di raffreddamento sia maggiore di quella di cristallizzazione. Quindi, teoricamente, qualsiasi materiale può essere vetrificato, a patto che si raggiunga una velocità di raffreddamento tale da soddisfare la condizione sopra riportata. A questo proposito si definisce una *critical cooling rate*, ossia una velocità di raffreddamento critica alla quale si ottiene un solido vetroso.

Gli elementi che di una miscela vetrificabile possono essere tanti e con funzionalità diverse. Si possono distinguere tre diversi tipi di ossidi che vanno a formare una struttura vetrosa:

- Ossidi formatori: i composti di questo gruppo sono in grado di costituire da soli un vetro, formando una struttura continua tridimensionale. Esempi di ossido formatori sono la silice SiO_2 , l'ossido di tellurio TeO_2 , l'ossido di germanio GeO_2 , l'anidride borica B_2O_3 e l'anidride fosforica P_2O_5 . Secondo la teoria di Dietzel, un ossido può essere considerato formatore se l'intensità di campo, data dal rapporto tra la carica del catione e il quadrato della distanza tra anione e catione, è tale per cui il legame che si va a formare tra i due è di tipo misto (parzialmente ionico e parzialmente covalente).
- Ossidi modificatori: gli ossidi modificatori, invece, possono solo modificare un reticolo vetroso, andando sostanzialmente a interrompere la sua continuità. I più importanti sono gli ossidi degli elementi alcalini (Na_2O , K_2O , Li_2O) e alcalino terrosi (CaO , MgO).
- Ossidi intermedi: questi non possono formare una struttura vetroso da soli, ma in piccole quantità possono diventare parte di un reticolo vetroso, formato da un ossido formatore. Fanno parte di questa categoria Al_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2 .

2.1.1 Vetri al Tellurio

Nel seguente lavoro di tesi i vetri che si sono andati a studiare sono stati a base di diossido di tellurio (TeO_2). La scelta di utilizzare dei vetri a base di tellurio è stata dettata dalla bassa temperatura di fusione ($\sim 700^\circ\text{C}$) e bassa T_g ($\sim 400^\circ\text{C}$) del diossido di tellurio. Per trovare la composizione più adatta allo scopo si sono andate a verificare varie composizioni, che verranno illustrate nel capitolo 4. La composizione più soddisfacente è stata a base di TeO_2 - B_2O_3 - ZnO - Na_2O - Al_2O_3 [12].

Il vetro a base di TeO_2 presenta due unità strutturali, mostrate in figura 24: a) TeO_4 (bipiramide trigonale), b) TeO_3 (piramide trigonale) e un poliedro intermedio $\text{TeO}_{3+\delta}$, non rappresentato in figura [10].

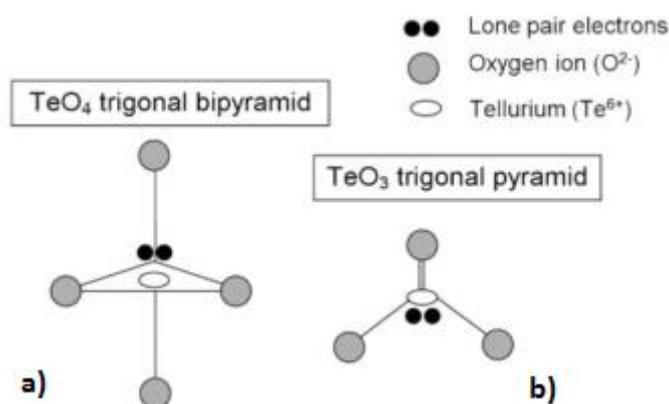


Figura 24: unità strutturali dei vetri al tellurio: a) TeO₄ bipiramide trigonale (tbp); b) TeO₃ piramide trigonale (tp)

Nell'unità TeO₄, quattro atomi di ossigeno sono coordinati con un atomo di tellurio per formare una bipiramide trigonale (tbp) con le posizioni degli ossigeni equatoriali libere, come mostrato in figura 24a. Nella struttura bipiramidale, i due siti degli ossigeni equatoriali e i due siti degli ossigeni agli apici sono chiamati ossigeni pontanti, mentre il terzo sito degli ossigeni equatoriali è occupato dal doppietto elettronico libero del tellurio. Nella struttura piramidale, ci sono due ossigeni pontanti e un ossigeno non pontante (*Non-bridging oxygen NBO*) che è quello che si lega con il legame doppio al tellurio. Sebbene un doppietto elettronico libero è equivalente ad uno ione ossido (O²⁻), il sito di uno ione ossido e di un doppietto elettronico libero possono scambiarsi reciprocamente con i siti di quattro ossigeni pontanti durante la formazione della struttura vetrosa, generando deformazione dei legami e impacchettamento delle unità strutturali. Questa è una caratteristica strutturale unica dei vetri di TeO₂, che si differenzia dagli altri ossidi formatori; ad esempio i silicati, fosfati, borati e germanati presentano solo ossigeni pontanti e non pontanti come parti di unità strutturali [11].

Come detto in precedenza alla miscela vetrificabile in genere si aggiungono altri elementi che vanno a modificare le proprietà. Si sa che B₂O₃ (acido borico) è un ottimo ossido formatore e la matrice borica contiene BO₃ trigonali e tetraedri di BO₄ formando così gruppi borati stabili. Un'aggiunta di B₂O₃ a TeO₂ fornisce una migliore qualità del vetro, una migliore trasparenza nell'UV e un aumento dell'indice di rifrazione. È per questo che i vetri a base di bore e tellurio presentano un compromesso ragionevole tra l'energia dei fononi e la relativa stabilità termica, durabilità chimica e facile fabbricazione.

Nei vetri, l'ossido metallico ZnO si comporta sia come ossido formatore (sono presenti tetraedri ZnO₄ che si comportano come unità strutturali) sia come ossido modificatore (creando ossigeni non pontanti e cambiando gli atomi di tellurio da una configurazione a bipiramide trigonale TeO₄ a piramide trigonale TeO₃). L'aggiunta di ZnO nei vetri a base di tellurio genera bassi rate di cristallizzazione, abbassa la temperatura di fusione e aumenta l'abilità di formazione del vetro.

Con l'aggiunta di ossidi dei metalli alcalini, come Li₂O, Na₂O e K₂O, si vanno ad introdurre degli ossidi modificatori che vanno a distruggere porzioni di reticolo rendendo possibile la modifica di alcune proprietà. Ad esempio, l'ossido di sodio va ad inserirsi nel reticolo andando a rompere un legame Te-O. Questo porta alla formazione di due ossigeni non pontanti e due cationi Na⁺ liberi. Questo indebolimento della struttura permette di ottenere un vetro con minore T_g, minore temperatura di fusione e minore viscosità. Gli ossidi che modificano le proprietà in questo modo sono anche detti "fondenti". L'aggiunta di Al₂O₃ nella miscela vetrificabile invece, va ad aumentare la rigidità del network vetroso.

2.2 Ossido di zinco: ZnO

L'ossido di zinco è un materiale che ha sempre suscitato un grande interesse nella ricerca per le sue molteplici applicazioni. Esso è un interessante semiconduttore dei composti binari II-IV che presenta un ampio bandgap di 3,4 eV a temperatura ambiente. Viene usato in molti campi ad esempio del gas sensing, rivestimenti per l'UV, dispositivi piezoelettrici, varistori, sensori di un'onda acustica di superficie (*surface acoustic wave SAW*) ed elettrodi conduttivi trasparenti. Di recente, ZnO ha attratto l'attenzione per la possibile applicazione nei LED a corte lunghezza d'onda e nei diodi laser (LD) perché le proprietà ottiche dell'ossido di zinco sono molto simili a quelle del GaN.

Le strutture cristalline possibili del ZnO sono wurtzite, zincoblenda e sale di roccia [2, 3]. In condizioni ambientali, la fase termodinamicamente stabile è quella con simmetria a wurtzite, visibili in figura 25a. La struttura a zincoblenda, visibile in figura 25b, può

essere stabilizzata solo per crescita su substrati con struttura cubica. La struttura a sale di roccia può essere ottenuta solo a pressione relativamente alte (~10GPa).

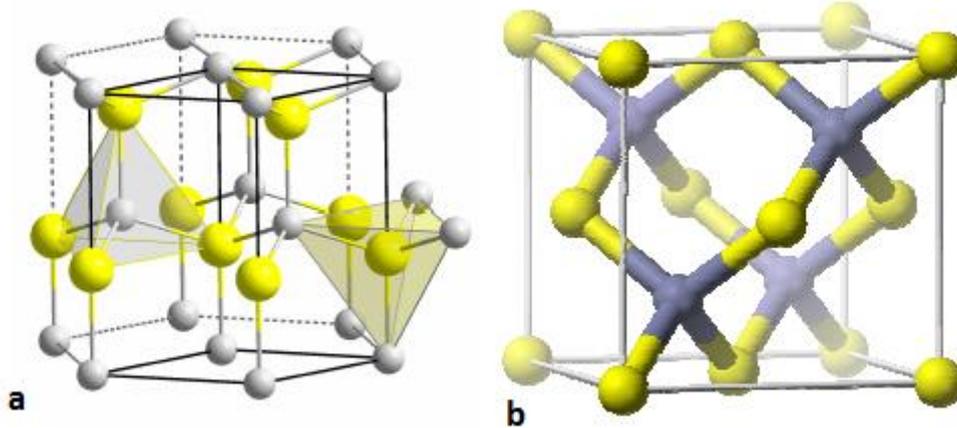


Figura 25: a. Struttura cristallina a wurtzite; b. Struttura cristallina a zincoblenda

La struttura a wurtzite è composta da strati di atomi di zinco e ossigeno alternati disposti in un reticolo esagonale compatto. Gli atomi di ossigeno (ioni) sono messi in un compatto esagonale, con gli ioni di zinco che occupano metà delle posizioni interstiziali tetraedriche con lo stesso arrangiamento degli ioni d'ossigeno. In questa struttura cristallina, sia gli ioni di zinco e ossigeno sono coordinati con quattro ioni di carica opposta, e il legame è di tipo ionico forte. A causa della grande differenza di dimensione, questi ioni riempiono solo il 44% del volume in un cristallo di ZnO, lasciando degli spazi aperti relativamente grandi (0,095 nm). A causa dei legami polari Zn-O, i piani di zinco e ossigeno sono elettricamente carichi (rispettivamente con carica positiva e negativa). Per mantenere la neutralità elettrica, questi piani si ricostruiscono a livello atomico in molti materiali, ma non nello ZnO, le cui superfici sono lisce a livello atomico e stabili: questa anomalia non è ancora stata spiegata.

L'ossido di zinco possiede un'elevata capacità termica, un basso coefficiente di espansione termica, un'elevata temperatura di fusione (~1975°C) e un'alta conducibilità termica (dipendente dal processo di produzione). È stata quest'ultima caratteristica a favorire la scelta di questo materiale per lo scopo della presente tesi, di cui verrà discusso nel capitolo 3.

2.3 Sinterizzazione

La sinterizzazione è un processo mediante il quale un aggregato di particelle, distinte l'una dall'altra, si trasforma in un solido resistente e denso [33]. Il processo di sinterizzazione consiste in un trasporto di materia la cui forza motrice è la diminuzione dell'energia associata alla superficie, che avviene per diminuzione della superficie totale e sostituzione dell'interfaccia solido/gas con l'interfaccia meno energetica solido/solido.

La preparazione del vetro da sinterizzazione invece che da fusione permette l'uso di temperature inferiori e la formazione di strutture complesse. Idealmente non c'è differenza di meccanismo 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 in un glass bulk, le particelle cristalline riusciranno a fondere e consolidarsi solo sopra questa temperatura. Inoltre, sempre sotto la temperatura di liquidus, potrebbe verificarsi cristallizzazione, fermando quindi la sinterizzazione. Detto ciò, è chiaro che la temperatura di liquidus può essere presa come separazione tra sinterizzazione e fusione.

Nel processo di sinterizzazione è utile distinguere tre stadi:

- a) uno stadio iniziale durante il quale due particelle in contatto si uniscono, dando luogo ad un collo di giunzione, per diffusione di atomi attraverso la superficie di contatto, che inizia poi a crescere dando luogo ad una struttura solida interconnessa in cui i pori continuano ad essere tra loro interconnessi; in questo stadio si ha un aumento della densità modesto;
- b) uno stadio intermedio in cui si verifica una contrazione dei pori aperti ed un lento accrescimento dei grani; la densità aumenta considerevolmente;
- c) uno stadio finale durante il quale i pori rimangono dapprima isolati e vengono poi eventualmente eliminati ed i grani si accrescono.

Nel primo stadio la crescita del collo di giunzione è dovuta ad un trasporto netto di materia verso il collo determinato dalla particolare forma della superficie. Questa è caratterizzata da due raggi di curvatura, x e ρ (figura 25), il primo dei quali è positivo (superficie convessa) e minore del raggio r di curvatura delle particelle, mentre il secondo è negativo ed assai più piccolo, in valore assoluto, di x .

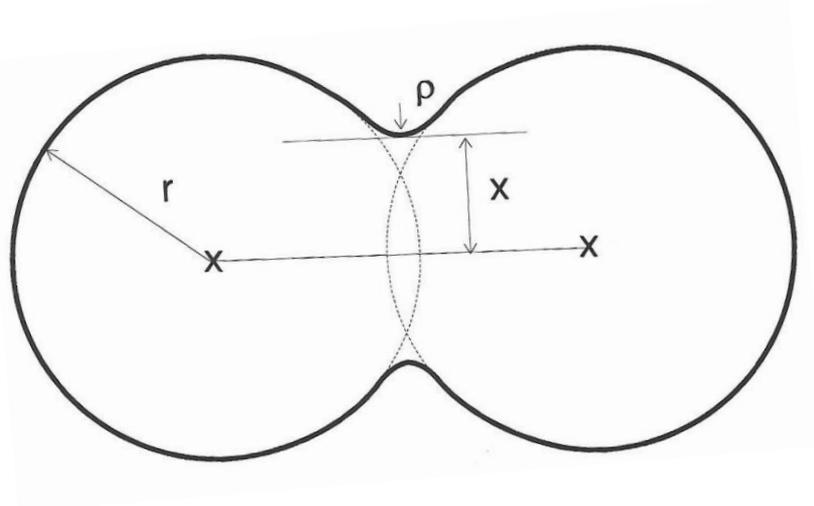


Figura 26: collo di giunzione tra due particelle

In questo caso si trova che la differenza di pressione tra questa superficie curva ed una superficie piana è data da:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{\rho} \right) \approx \frac{\gamma}{\rho} \quad (2.1)$$

La differenza di pressione tra la superficie curva del collo determinata dal valore e dal segno di ρ , e la superficie convessa delle particelle (con raggio $r > 0$) fa sì che la prima possieda una minore tensione di vapore della seconda ed una più alta concentrazione di vacanze. Il collo costituisce perciò una sorta di buca di potenziale per gli atomi, e ciò ne motiva il trasferimento verso di esso.

La sinterizzazione può avvenire completamente in fase solida o in presenza di fase liquida. Quest'ultimo processo è il più facile e quindi il più frequentemente adottato. Tuttavia, per una comprensione complessiva del processo è necessario passare attraverso la descrizione dei meccanismi di sinterizzazione in fase solida. I meccanismi di trasporto di materia verso il collo di giunzione possono essere distinti distinguendo la fonte dalla quale la materia proviene ed il cammino che essa percorre per giungere al collo. Si possono così individuare sei meccanismi principali, riassunti in tabella 1 e figura 27.

Meccanismo di trasporto	da	attraverso
1) sublimazione-condensazione	superficie della particella	fase gassosa

2) diffusione	superficie della particella	reticolo cristallino
3) diffusione	superficie della particella	superficie della particella
4) diffusione	bordo di grano	bordo di grano
5) diffusione	bordo di grano	reticolo cristallino
6) diffusione	dislocazioni	reticolo cristallino

Tabella 1: meccanismi di trasporto nella sinterizzazione

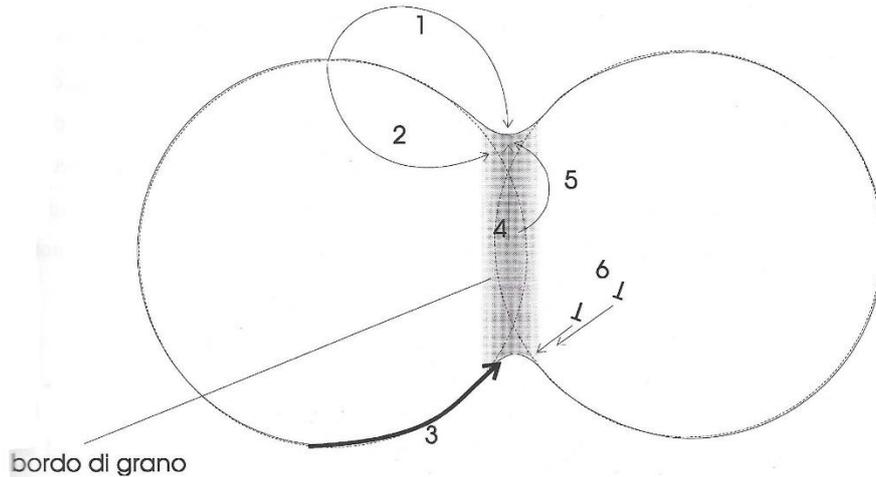


Figura 27: meccanismi di trasporto di materia nella sinterizzazione allo stato solido

Dei meccanismi descritti, quelli che comportano il trasporto di materia dalla superficie al collo non determinano l'avvicinamento dei centri delle particelle poiché la materia si ridistribuisce rimanendo sulla superficie. Essi non portano, quindi, ad una riduzione di porosità, ma determinano una variazione nella forma dei pori ed un rinforzo del legame tra le particelle. Nei meccanismi che prevedono invece il trasporto di massa dall'interno delle particelle o dal bordo di grano al collo si ha un addensamento, cioè una riduzione del volume, determinato dalla progressiva riduzione della porosità. In questo caso si può registrare, allora, sia un aumento del rapporto x/r , sia una diminuzione di volume esprimibile con il rapporto tra la variazione di volume ed il volume iniziale dell'aggregato di particelle $\Delta V/V_0$. In generale, x/r e $\Delta V/V_0$ sono legati al raggio r delle particelle e al tempo t da relazione del tipo:

$$\frac{x}{r} = K \frac{t^n}{r^m} \quad (2.2)$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = K' \frac{t^{n'}}{r^{m'}} \quad (2.3)$$

Dove K e K' sono funzione della temperatura, della tensione superficiale e dei parametri tipici del meccanismo di trasporto coinvolto; gli esponenti n , m , n' e m' dipendono dal meccanismo di trasporto.

Tanto più le particelle sono piccole, tanto più rapido è il processo di sinterizzazione; questo perché, il tempo necessario per ottenere un determinato valore di x/r o di $\Delta V/V_0$ è proporzionale al quadrato del raggio delle particelle nel caso del trasporto dalla superficie al collo e al cubo del raggio nei meccanismi che interessano tutto il volume del materiale.

L'accrescimento del collo di giunzione tra le particelle porta ad un cambiamento nella forma delle particelle stesse. Immaginando delle sfere iniziali di uguale diametro, la forma che tendono ad assumere con l'ingrossamento del collo di giunzione arriva ad assomigliare ad un ottaedro al quale siano stati tagliati i sei vertici. Ogni poliedro è legato ai poliedri che lo circondano attraverso le facce, ma all'intersezione di tre grani rimangono dei pori cilindrici interconnessi. Nel secondo stadio i pori diminuiscono progressivamente di diametro, con l'apporto di materia dal bordo di grano verso le pareti dei pori (ed un flusso inverso di vacanze). Questo processo si auto accelera, poiché il gradiente di concentrazione di vacanze tra bordo di grano e poro aumenta all'aumentare del raggio di curvatura del poro stesso. Tuttavia, il processo non continua fino alla scomparsa dei pori, perché ad un certo punto, quando i canali sono diventati molto lunghi e stretti divengono instabili e generano una fila di pori isolati (instabilità di Rayleigh), figura 28.

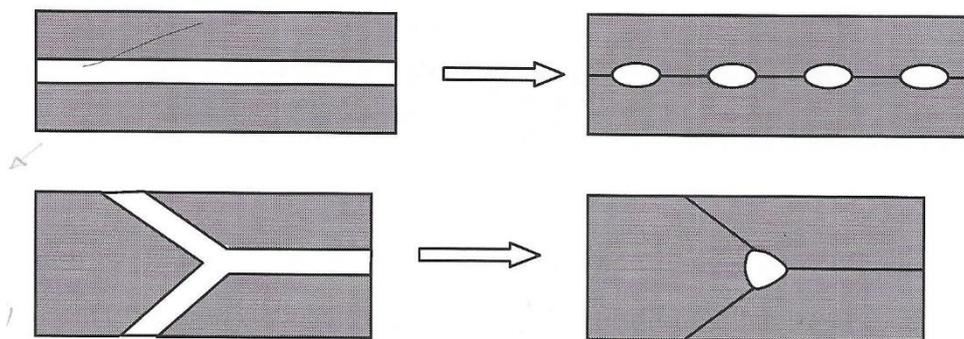


Figura 28: formazione di pori durante la transizione dallo stadio intermedio allo stadio finale

Nell'ultimo stadio, in cui i pori vengono a trovarsi isolati nella matrice solida, i meccanismi importanti sono solo la diffusione lungo il bordo grano e la diffusione attraverso il reticolo dal bordo di grano al poro (figura 29).

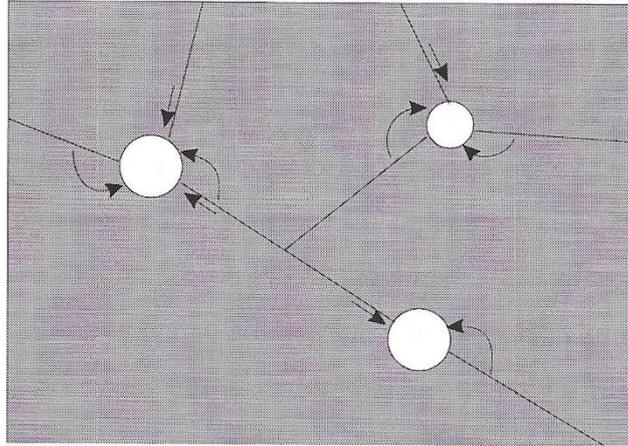


Figura 29: meccanismi di diffusione durante lo stadio finale della sinterizzazione

L'eliminazione totale dei pori è molto difficile, soprattutto nel caso di sinterizzazione di particelle vetrose. I pori possono infatti divenire termodinamicamente stabili se certe condizioni sono soddisfatte. Per comprendere come ciò sia possibile, si consideri la situazione di figura 30 dove un poro può essere compreso tra 3, 4 e 6 grani (gli angoli ϕ sono, rispettivamente, 60° , 90° e 120°).

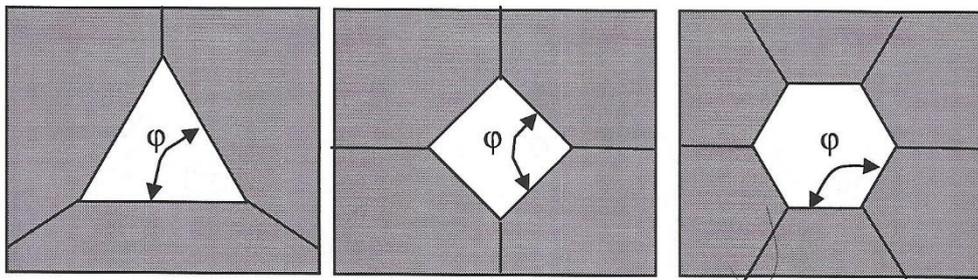


Figura 30: esempi di pori compresi tra 3, 4 e 6 grani

Tuttavia, l'angolo diedro ϕ tra i grani non è dettato dalla geometria degli stessi e dal numero di coordinazione dei pori, bensì dall'equilibrio tra le tensioni interfacciali (figura 31).

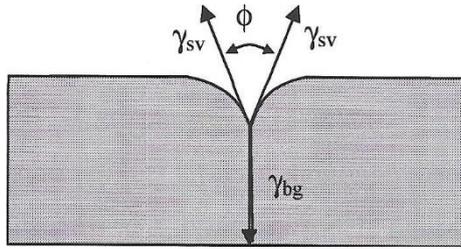


Figura 31: angolo diedro ed energia interfaciale tra due grani

Solo quando gli angoli ϕ e ϕ sono uguali le pareti dei pori sono superficie piane. In particolare, se $\phi > \phi$ esse sono convesse (viste dall'interno), altrimenti sono concave. Il risultato della curvatura è un gradiente di pressione che si traduce in un gradiente di concentrazione di vacanze. Accade perciò che, se la superficie è convessa, la concentrazione di vacanze sulla parete del poro è minore di quella sul bordo di grano e si verifica una diffusione di materia dalla parete al bordo di grano con conseguente ingrossamento del poro. Viceversa, se la superficie è concava la diffusione avviene dal bordo di grano verso la parete del poro, che perciò si contrae.

Un modo alternativo di considerare gli effetti dell'evoluzione del poro è quello di considerare la variazione di energia in gioco. Si consideri la figura 32 nella quale viene rappresentato un poro che si riduce di dimensioni riducendo così l'interfaccia solido-gas (di un valore pari a $8b$ ed incrementando invece la superficie di bordo di grano di un valore pari a $4a$).

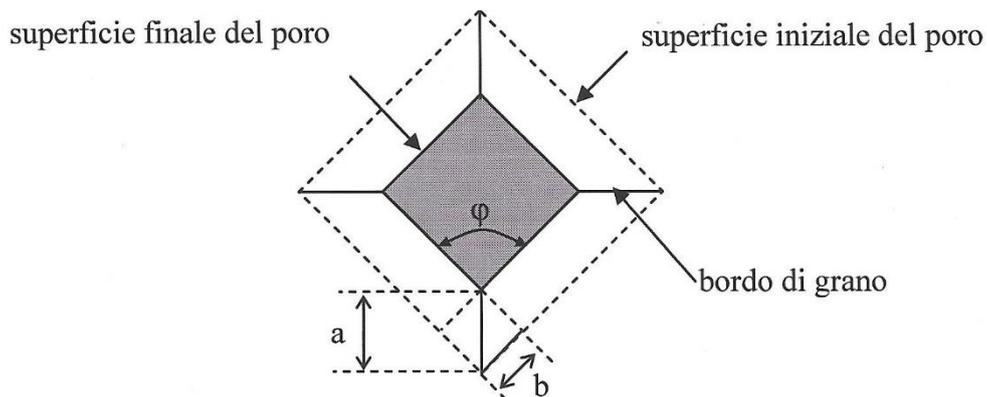


Figura 9.8

Figura 32: riduzione di un poro durante il processo di sinterizzazione

Se l'energia interfacciale solido-vapore è γ_{sv} e l'energia di bordo grano è γ_{bg} , la riduzione del poro comporta una riduzione di energia superficiale $E_r = 8b \cdot \gamma_{sv}$ (per spessore unitario del poro) ed un incremento di energia di bordo grano $E_i = 4a \cdot \gamma_{bg}$ (per spessore unitario del poro). Il poro si ridurrà spontaneamente se l'energia complessiva diminuirà, cioè per $E_r > E_i$, quindi per $E_r/E_i > 1$, mentre risulterà stabile per $E_r/E_i = 1$, quindi

$$\frac{8b \cdot \gamma_{sv}}{4a \cdot \gamma_{bg}} \geq 1 \quad (2.4)$$

Poiché $b/a = \cos(\varphi/2)$ e $\gamma_{bg} = 2 \cdot \gamma_{sv} \cdot \cos(\phi/2)$, si ha che $\cos(\varphi/2) \geq \cos(\phi/2)$. Ciò equivale a dire che per $\varphi < \phi$ il poro si riduce, per $\varphi > \phi$ il poro si ingrandisce, per $\varphi = \phi$ il poro rimane stabile. Siccome la condizione $\varphi > \phi$ è tanto più probabile quanto maggiore è φ , ne deriva che pori con grande numero di coordinazione (cioè circondati da molti grani) è probabile che si ingrossino, mentre pori circondati da pochi grani tenderanno a scomparire.

Una conseguenza importante della presenza di pori nel prodotto finale è la difficoltà nell'ottenimento di vetro trasparente con sinterizzazione; il vetro avrà proprietà simili al vetro genitore ottenuto con fusione, ma apparirà traslucido invece che trasparente. A seconda della temperatura di sinterizzazione il vetro può avere porosità aperta o porosità chiusa. Proprietà quali permittività dielettrica, perdita dielettrica, conduttività elettrica e termica presentano forte dipendenza con la porosità. 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.

Come detto in precedenza, nell'ultimo stadio del processo di sinterizzazione il materiale subisce un processo di accrescimento della grana cristallina. In tale processo i grani più grossi si accrescono a spese di quelli più piccoli, che progressivamente scompaiono. La forza motrice del processo è la diminuzione di energia libera associata alla superficie dei bordi di grano: all'aumentare delle dimensioni medie dei grani tale superficie diminuisce. Il meccanismo di accrescimento è ancora una volta legato alla curvatura delle superfici. Gli atomi vicini ad un bordo di grano curvo tenderanno a spostarsi dal lato in cui l'energia è minore, provocando uno spostamento dello stesso verso il suo centro di curvatura. Tale

fenomeno è tanto più accentuato quanto minore è il raggio di curvatura. L'accrescimento è inibito dalla presenza di precipitati ai bordi di grano, che rallentano il movimento dell'interfaccia. La fase liquida al bordo di grano facilita invece l'accrescimento.

Nel caso di sinterizzazione di vetri si parla di sinterizzazione per flusso viscoso o vetrificazione. Con il termine vetrificazione si usa indicare il processo di sinterizzazione di particelle amorfe che, al riscaldamento, manifestano una graduale diminuzione della loro viscosità. In questo caso il trasporto di materia avviene principalmente per flusso viscoso, sempre attivato dalla differenza di pressione dovuta alle differenze di curvatura del sistema. Più in generale la sinterizzazione per flusso viscoso interviene in presenza di una fase liquida che va a riempire i vuoti tra le particelle solide. All'inizio del processo si ha una dipendenza dal tempo data dalle seguenti relazioni:

$$\frac{x}{R} = \sqrt{\frac{\gamma t}{\eta \rho}} \quad (2.5)$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\gamma t}{\eta \rho} \quad (2.6)$$

Quando invece rimangono solo pori (sferici) di raggio r_0 nella massa viscosa la velocità di densificazione è data da:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2r_0\eta} (1 - \rho) \quad (2.7)$$

Capitolo 3

Flash sintering

La sinterizzazione flash (*flash sintering FS*) è una tecnologia che sfrutta il campo elettrico e rappresenta una nuova tecnologia per la produzione dei materiali ceramici, la quale permette di diminuire sensibilmente sia la temperatura di processo che il tempo [25]. A partire dal 2010, quando la sinterizzazione flash fu scoperta, un'ampia gamma di materiali ceramici sono stati prodotti con questa tecnica. La ricerca si è focalizzata maggiormente sui conduttori ionici ed elettronici ma anche sui semiconduttori ceramici. In questo capitolo si parlerà di alcune prove di flash sintering eseguite su dei monocristalli di YSZ (Yttria-stabilized zirconia), queste prove sono delle verifiche antecedenti a delle possibili e future sinterizzazioni di vetri per flash sintering.

3.1 Principi del flash sintering

Il flash sintering (FS) è una tecnologia che permette di ridurre la temperatura necessaria per la densificazione del materiale ceramico di centinaia di gradi. Inoltre, la densificazione avviene in pochi secondi (o minuti) rispetto alle ore richieste nei processi convenzionali. La riduzione dei tempi e delle temperature di processo mediante FS è, in generale, maggiore delle altre tecniche innovative di sinterizzazione, come lo *spark plasma sintering (SPS)* o la sinterizzazione sotto pressione (*hot press*) (Figura 33) [32].

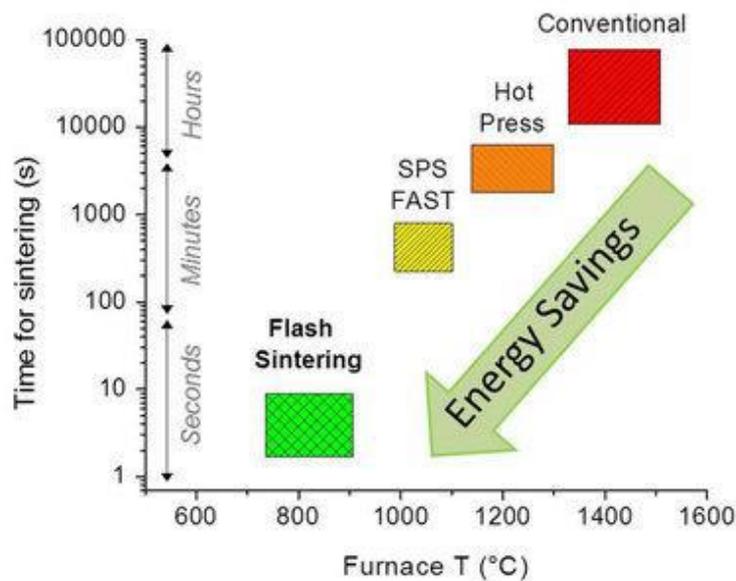


Figura 33:tempi e temperature tipiche di varie tecniche di sinterizzazione

I vantaggi del FS non sono solo correlati al risparmio economico ed energetico. Infatti, le ridotte temperature e tempi di sinterizzazione permettono di densificare il materiale senza rischiare di entrare in fase di transizione alle alte temperature. Inoltre, grazie ai tempi brevi è difficile che si formino specie volatili che nei processi convenzionali potrebbero formarsi. Quindi, la FS rappresenta una possibile via per produrre materiali che non possono essere prodotti tramite i processi convenzionali [27, 28].

Il FS appartiene alla famiglia delle tecnologie di sinterizzazione a campo assistito (*Field-assisted Sintering Technology "FAST"*), dove la combinazione di campo elettrico o corrente applicata e temperatura permettono una rapida densificazione [26, 31]. Il FS presenta delle peculiari caratteristiche quando è comparato con le altre tecnologia a campo assistito come lo *spark plasma sintering (SPS)*. La principale differenza è che nel FS la corrente è forzata a fluire dentro il materiale mentre nel SPS il campione è posto dentro un crogiolo di grafite, che di solito è più conduttiva del ceramico, il quale è responsabile del flusso di corrente. Quindi, il meccanismo di generazione del calore è diverso nel FS e SPS. Nel SPS il crogiolo è riscaldato per effetto Joule, dopo di che il campione si scalda per irraggiamento e conduzione dal crogiolo. Diversamente, il calore generato all'interno del verde nel caso del FS è la conseguenza del flusso di corrente. Ad oggi, il flusso di corrente che attraversa il campione non può essere considerata una caratteristica determinante per la definizione di flash sintering. Questo perché in molti

processi SPS in cui si trattano polveri metalliche la corrente fluisce maggiormente all'interno del metallo (che è più conduttivo della grafite) [30].

Di conseguenza, si deve migliorare la definizione di FS. Una definizione più accurata è quella di considerare il FS come un fenomeno di sinterizzazione molto rapido (alcuni secondi o minuti) accostato da un flusso di corrente attraverso il campione che viene chiamato “evento flash” (*flash event*) [29].

L'evento flash è caratterizzato da tre effetti fenomenologici:

1. Il campione si riscalda velocemente per effetto Joule;
2. Il materiale mostra una transizione da isolante a conduttore;
3. Il campione inizia ad emettere luce.

Se questi tre fenomeni avvengono insieme, l'evento flash (*Flash Event “FE”*) si verifica. Il FE non è strettamente correlato alla sinterizzazione e può essere osservato anche per materiali densi, che sarà il caso della presente tesi descritto in 3.2.

Il set up sperimentale necessario per eseguire il flash sintering non è complesso e costoso; in genere è costituito da 4 parti:

1. Forno elettrico;
2. Alimentatore;
3. Multimetro;
4. Sensori ottici.

Il verde da sinterizzare è collegato tramite due cavi metallici all'alimentatore e al multimetro, il quale registra i parametri elettrici durante il processo (tensione e corrente). La maggior parte degli esperimenti di FS sono condotti usando una corrente continua. Il contatto tra il verde e gli elettrodi metallici spesso è migliorato tramite l'aggiunta di una pasta conduttiva. La scelta dei cavi metallici da usare come elettrodi deve tener conto di varie accortezze. Per prima cosa, il materiale deve essere conduttivo, deve resistere all'ossidazione (in quanto la maggior parte degli esperimenti di FS avvengono in aria) e deve avere un'alta temperatura di fusione. Per queste ragioni il materiale maggiormente usato è il platino. Dopo aver connesso il verde agli elettrodi, lo si introduce in una fornace e lo si riscalda fino a che si va a riprodurre l'evento flash. Il processo di sinterizzazione

può essere monitorato mediante una termocamera o, come nella presente tesi, da un sistema di fibre ottiche che vanno a monitorare come cambia l'assorbanza e la trasmittanza del campione nel tempo.

I campioni utilizzati negli esperimenti di FS possono avere diverse forme (figura 34).

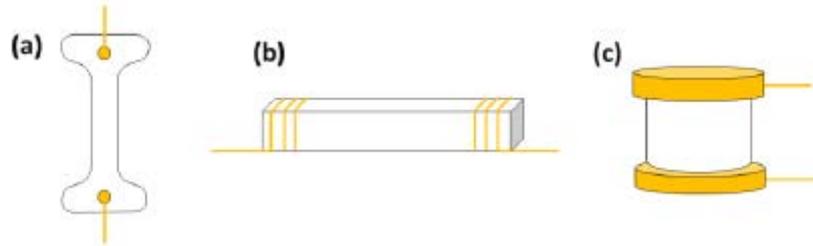


Figura 34: possibili forme dei campioni per gli esperimenti di FS: a) osso di cane, b) barretta e c) pellet cilindrico.

In figura 34(a) è rappresentata la forma ad osso di cane con due buchi alle estremità opposte del campione. I cavi metallici che fungono da elettrodi vengono inseriti in questi due buchi. Questa forma è un po' complessa e trova poche applicazioni tecnologiche ma è la migliore se si vuole studiare il processo. Infatti, la forma ad osso di cane riduce molti problemi osservati durante il processo di FS come la formazione di zone a corrente concentrata. Così, il campione resta omogeneo nella sezione trasversale e può essere studiato facilmente l'evoluzione della conduttività. La seconda geometria possibile per il FS è quella di figura 34(b), la forma è quella di una barretta. In questo caso i cavi metallici vengono attorcigliati attorno alle parti estreme della barretta. La terza geometria usata è quella del pellet cilindrico, figura 34(c). Gli elettrodi sono, in genere, dei dischi metallici in contatto con le facce del cilindro. Anche in questo caso l'uso di una pasta conduttiva rende il contatto campione/elettrodo più efficiente.

Sebbene la tecnologia dietro il FS sia abbastanza semplice, è la sua interpretazione ad essere complessa. Ci sono molti parametri di processo che possono influenzare il comportamento del FS: le proprietà elettriche del materiale, la forza del campo, la densità di corrente, la temperatura del forno, il materiale degli elettrodi, la dimensione delle particelle, l'atmosfera e la geometria del campione. Tutti questi parametri possono influenzare la temperatura del FS, la densificazione e la microstruttura finale.

Gli esperimenti di FS possono essere eseguiti applicando i parametri principali (T , E , J) in modi differenti. I due più comuni esperimenti sono riportati in figura 35.

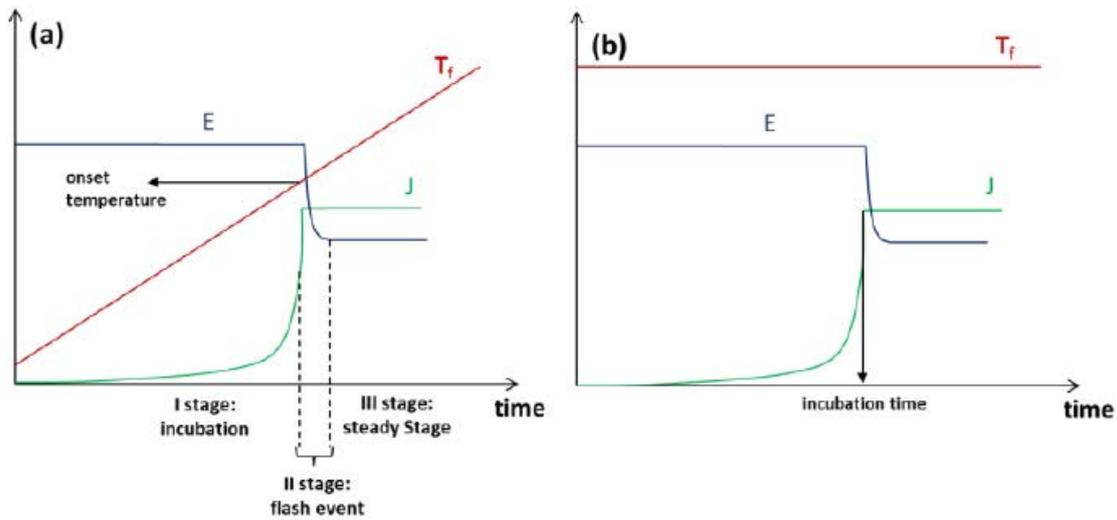


Figura 35: evoluzione del campo elettrico (E) e della corrente (J) con un riscaldamento costante (a) e con una temperatura del forno costante (T_f) (b) durante degli esperimenti di FS

La figura 35(a) si riferisce ad un esperimento con un riscaldamento costante. Il campo elettrico (E) è applicato ad una bassa temperatura del forno (T_f). A queste temperature il ceramico è un isolante e una piccola quantità di corrente elettrica (J) fluisce attraverso esso. Per questa ragione l'alimentatore, in questa regione di temperatura, lavora in controllo di tensione. Tuttavia, con l'aumento della temperatura il campione diventa progressivamente più conduttivo e la J aumenta. Questo stadio del FS è spesso chiamato primo stadio o incubazione. Con l'aumento della corrente si ha anche un aumento della potenza specifica dissipata (w) all'interno del ceramico che può essere calcolata così:

$$w = EJ \quad (3.1)$$

Siccome il sistema durante l'incubazione lavora in controllo di corrente, si può riscrivere la 3.1 in:

$$w = \frac{E^2}{\rho} \quad (3.2)$$

dove ρ è la resistività elettrica del materiale. Dato che in molti ceramici ρ decresce con la temperatura (avendo un comportamento di tipo Arrhenius), durante l'incubazione la potenza decresce lentamente.

Ad una certa temperatura prestabilita si ha un drastico calo di resistività elettrica con la conseguenza di un incremento della corrente. Il sistema passa da un controllo di tensione ad un controllo di corrente, raggiungendo la massima dissipazione di potenza. Questo è identificato come l'evento flash o secondo stadio. Durante questo stadio si raggiunge la massima dissipazione di potenza e il campione subisce un incontrollato riscaldamento per effetto Joule. In questo stadio inizia la densificazione. È da far notare che la temperatura prestabilita per il FS è quasi sempre inferiore della temperatura di sinterizzazione convenzionale.

Dopo di ciò il sistema raggiunge il limite di corrente, il campo elettrico decresce fino a raggiungere una condizione di equilibrio. Quando il campo si è stabilizzato inizia il terzo stadio o stadio stazionario. Ora il sistema lavora in controllo di corrente; perciò, la potenza specifica dissipata può essere scritta come:

$$w = J^2 \rho \quad (3.3)$$

Durante il terzo stadio, si può ancora osservare una densificazione residua ma il rate di sinterizzazione diminuisce progressivamente.

La figura 35(b) mostra il secondo set up sperimentale più usato nel FS. In questo caso il forno è mantenuto a temperatura costante. Una volta che l'alimentatore viene acceso la corrente inizia a fluire e, se il forno mantiene una temperatura costante, la J aumenta progressivamente con il tempo. Questo comportamento può essere osservato solo se viene applicato una giusta forza di campo: se il campo è troppo basso la J rimarrà costante. Anche in questo caso un drastico calo della resistività elettrica viene osservato, si verifica l'evento flash ed infine il sistema raggiunge il nuovo equilibrio in controllo di corrente.

3.2 Parte sperimentale e risultati

In laboratorio sono state eseguite varie prove, rinominate con “Serie 1”, “Serie 2”, “Serie 3” e “Serie 4”. Il set up sperimentale, rappresentato schematicamente in figura 36, per le varie prove è sempre stato lo stesso, costituito da cinque elementi principali:

1. Cella riscaldante con finestre per le misure ottiche (Forno);
2. Alimentatore;
3. Due multimetri (uno usato come voltmetro e l'altro come amperometro);
4. Computer;
5. Sensori ottici (fibre ottiche).

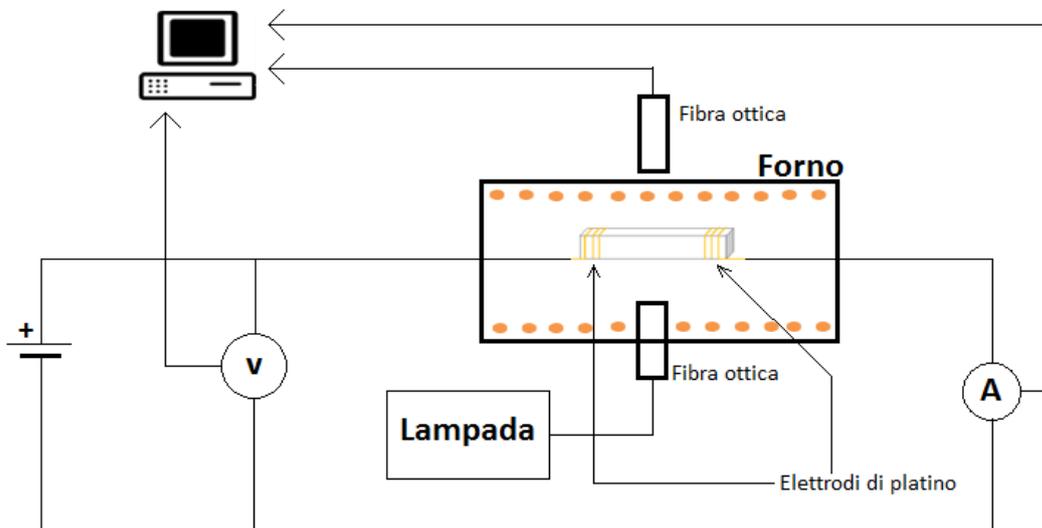


Figura 36: schema del set up sperimentale per le prove di flash sintering

In figura 37 è riportata una foto del forno con la finestra anteriore aperta, nella foto si notano anche le fibre ottiche usate per monitorare l'assorbanza.

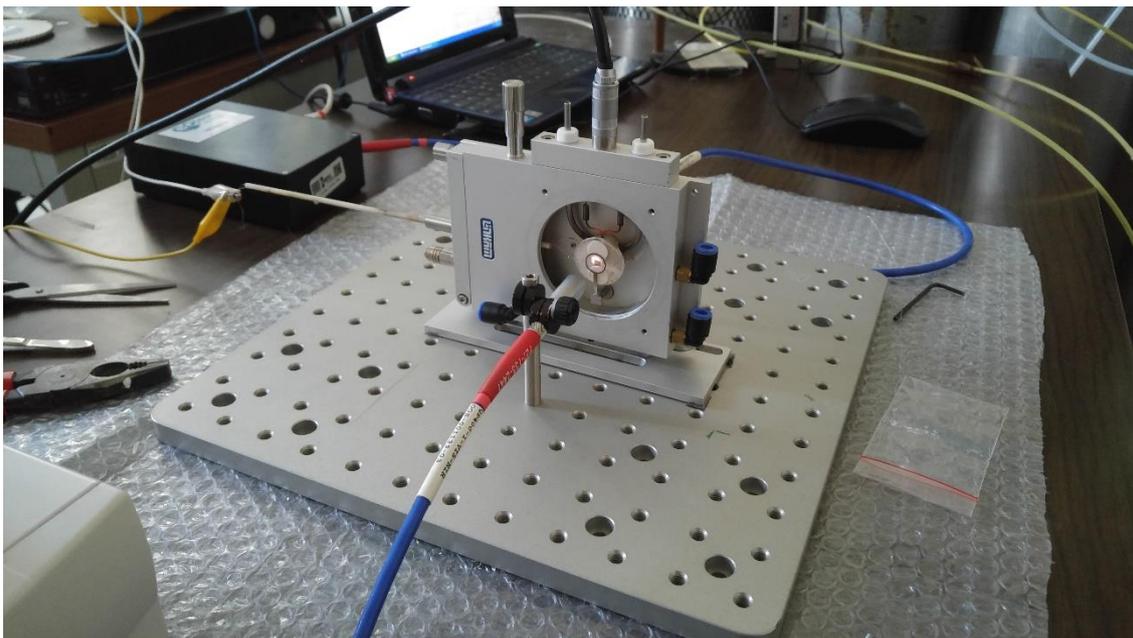


Figura 37: foto del forno usato per il FS con la finestra anteriore aperta. Si vede anche il sistema delle fibre ottiche. Tramite il programma Ocean Optics, il quale elaborava i dati raccolti dalle fibre ottiche, si è andato a monitorare l'assorbanza del campione nel tempo. Si è deciso di andare ad osservare l'assorbanza perché le prove di FS, come detto in precedenza, sono caratterizzate da un evento flash, quindi con un'emissione di luce, inoltre si voleva monitorare il cambiamento di assorbanza del campione durante i vari stadi del FS.

I campioni degli esperimenti di FS, come già detto in precedenza, erano dei monocristalli di YSZ. In tutte le prove eseguite, la prima parte dell'esperimento era uguale per tutte. Praticamente la prima parte consisteva nel portare il campione ad una temperatura di 575°C , registrare l'assorbanza a 575°C e poi si doveva generare l'evento flash. Per le diverse serie si sono andati a variare alcuni parametri (tempo di applicazione della corrente, cambio di polarità, atmosfera), per poi osservare come variava l'assorbanza, la tensione e la corrente circolante. I risultati delle varie serie sono riportati in figura 38 e verranno commentati in seguito.

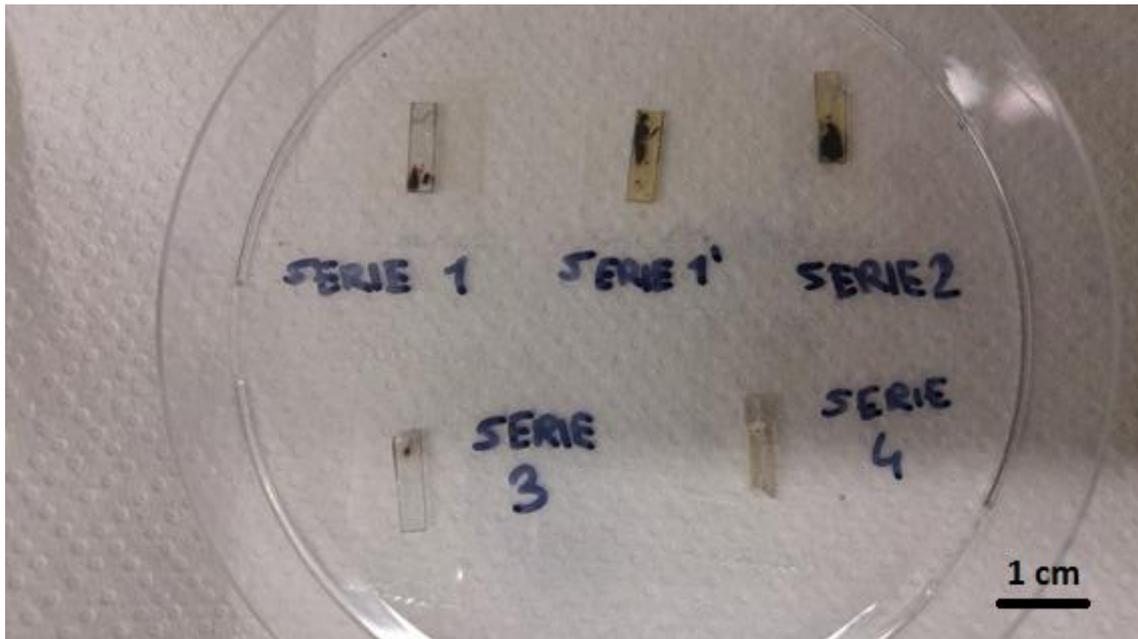


Figura 38: monocristalli di YSZ dopo le prove di FS

3.2.1 Serie 1

Durante l'evento flash, in aria, il campione di YSZ diventa di colore nero e, in teoria, dopo aver spento l'alimentatore dovrebbe tornare trasparente. Nell'esperimento della serie 1 si è voluto trovare la corrente minima per cui si ha la reversibilità, cioè quando dopo l'evento flash il campione ritorna tutto trasparente. Per la serie 1 si è applicata una tensione di 300V e una corrente scelta tra i 20, 40 e 60 mA per un tempo variabile tra 10 e 20 secondi. Per la prima prova della serie 1 si è applicata una corrente di 60 mA e da come si vede dalla figura 38 il campione è ritornato trasparente e quindi con 60 mA si verifica la reversibilità.

L'andamento della tensione e della corrente è riportato in figura 39:

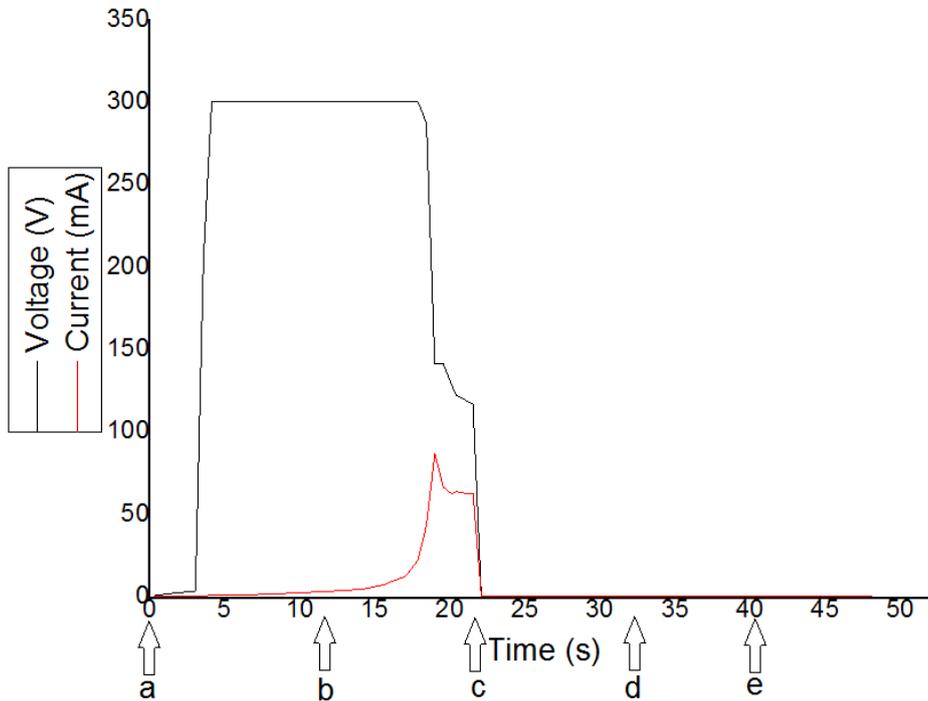


Figura 39:andamento della tensione e della corrente per la serie 1. Le lettere a, b, c, d ed e indicano la posizione in cui sono stati registrati i dati di assorbanza mostrati in figura 40

Nella prima parte dell'esperimento si vede che il sistema sia in controllo di tensione con i 300 V applicati costanti e si vede come la corrente aumenti in modo progressivo. Prima dei 20 secondi si nota un picco della corrente e un calo repentino della tensione che sta ad indicare l'avvenimento dell'evento flash. Poco dopo i 20 secondi (in "c") l'alimentatore viene spento. In figura 40 sono riportati i grafici di assorbanza riferiti alla figura 39:

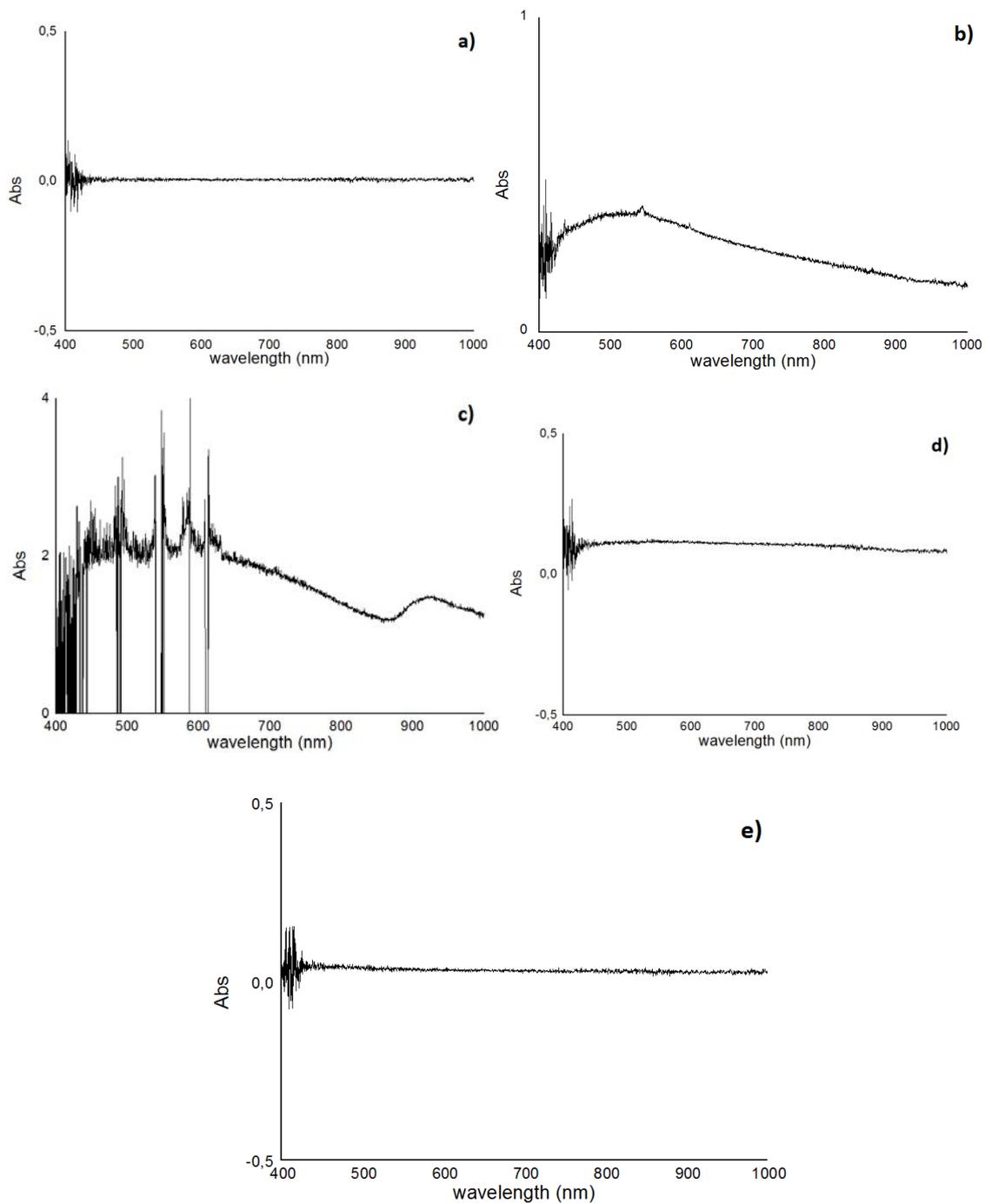


Figura 40: grafici di assorbanza relativi alla serie 1 in riferimento alla figura 39.

Come si vede dalla figura 40, si vede che l'assorbanza aumenta fino ad arrivare a saturazione (figura 40c) nel momento dell'evento flash per poi diminuire fino a tornare al valore iniziale dopo un tempo di circa 15 secondi.

Per la serie 1 è stata eseguita un'ulteriore prova a 40 mA, chiamata Serie 1'. Il campione è stato sostituito e poi si è proceduto all'esperimento. Come si vede dalla figura 38 per la

serie 1' il campione è rimasto di colore giallo/marrone semitrasparente con un'ampia zona nera in prossimità di un elettrodo. L'annerimento è dovuto dalle alte densità di corrente che si raggiungono, le quali generano delle zone ricche di vacanze di ossigeno che risultano nere [50]. Inoltre, il campione si è criccato, questo è dovuto principalmente dalle alte tensioni applicate e dalla corrente che fluisce in esso, soprattutto se si mantiene l'evento flash attivo per molto tempo.

L'andamento della tensione e della corrente è riportato in figura 41:

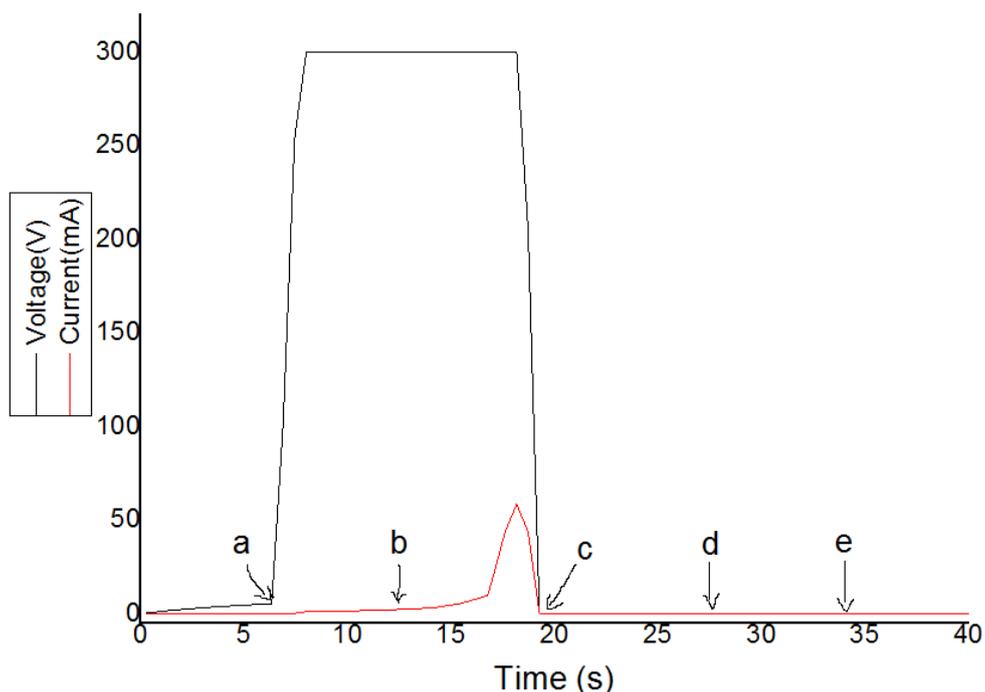


Figura 41: andamento della tensione e della corrente per la serie 1'. Le lettere a, b, c, d ed e indicano la posizione in cui sono stati registrati i dati di assorbanza mostrati in figura 42

Anche in questo caso si individua lo stato iniziale, poi il flash caratterizzato dal picco di corrente e dal calo di tensione (poco prima dei 20 secondi) e poi l'alimentatore viene spento. In figura 42 sono riportati i grafici di assorbanza riferiti alla figura 41:

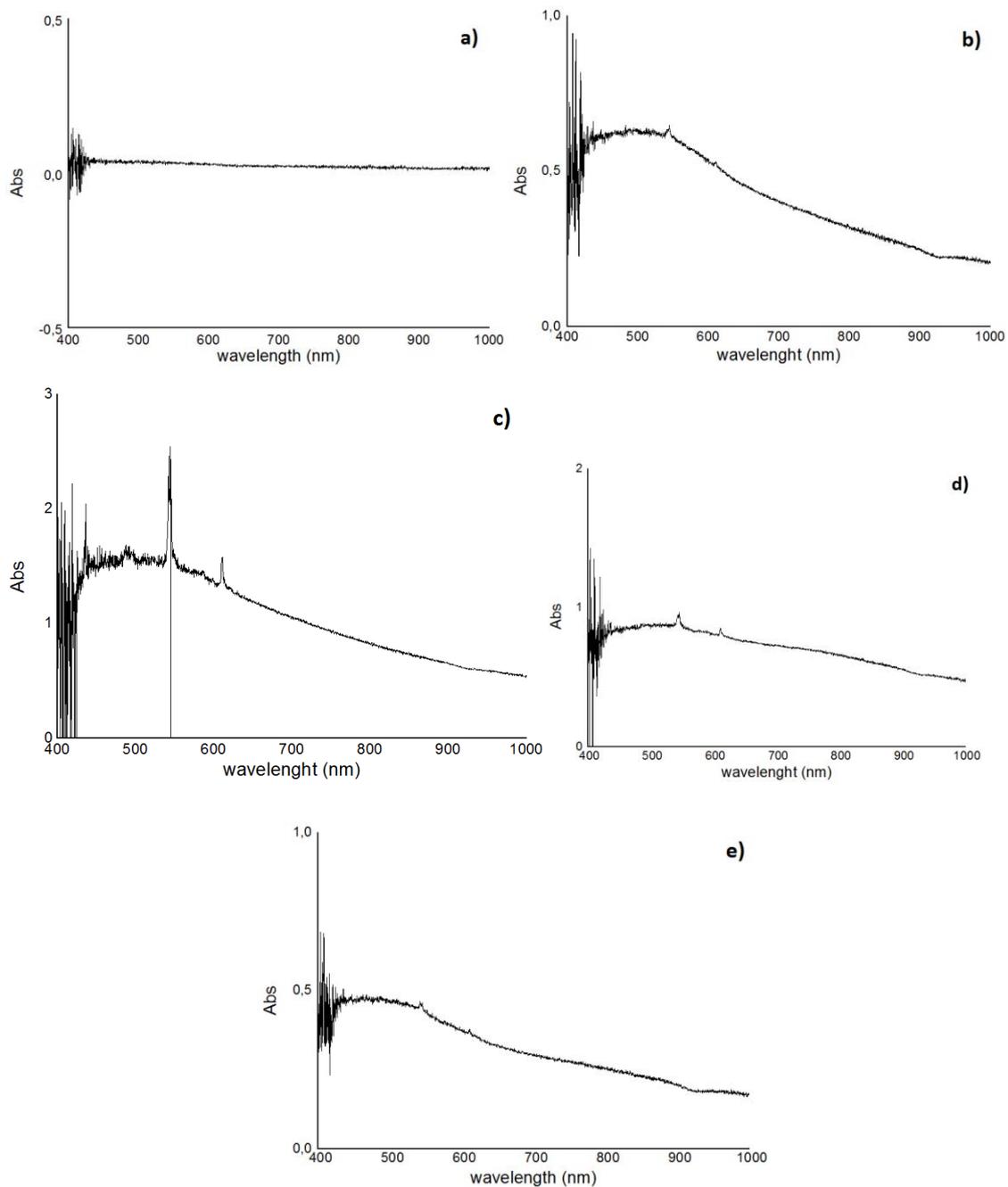


Figura 42: grafici di assorbanza relativi alla serie 1' in riferimento alla figura 41

In questo caso si vede che in figura 42e, il grafico dell'assorbanza non torna a 0 e quindi si ha un annerimento residuo, come si vede dalla foto del campione finale (figura 38).

3.2.2 Serie 2

L'esperimento eseguito per la serie 2 è lo stesso della serie 1', solo che, a differenza della serie 1', è stato eseguito per 15 cicli. Non sono riportati i dati elettrici e di assorbanza della serie 2 perché il campione non ha mostrato reversibilità come per il campione della serie 1'.

3.2.3 Serie 3

L'esperimento della serie 3 è molto simile a quello della serie 1, tranne per il fatto che sono stati eseguiti circa 16 cicli e ad ogni ciclo veniva invertita la polarità. È stata eseguita questa prova perché come si vede dal campione della serie 1 (figura 38) è rimasto del nero residuo su un elettrodo. Invertendo di polarità, e quindi scambiando tra di loro anodo e catodo, non si dovrebbe verificare questo fenomeno. Il nero residuo è presente principalmente nel catodo perché è dove si ha la maggiore concentrazione di corrente. Dalla figura 38 il campione di serie 3 presenta solo una piccola parte annerita, questo può essere dovuto dal contatto tra il filo metallico e il campione in quanto l'avvolgimento è stato eseguito manualmente.

L'andamento della tensione e della corrente è riportato in figura 43:

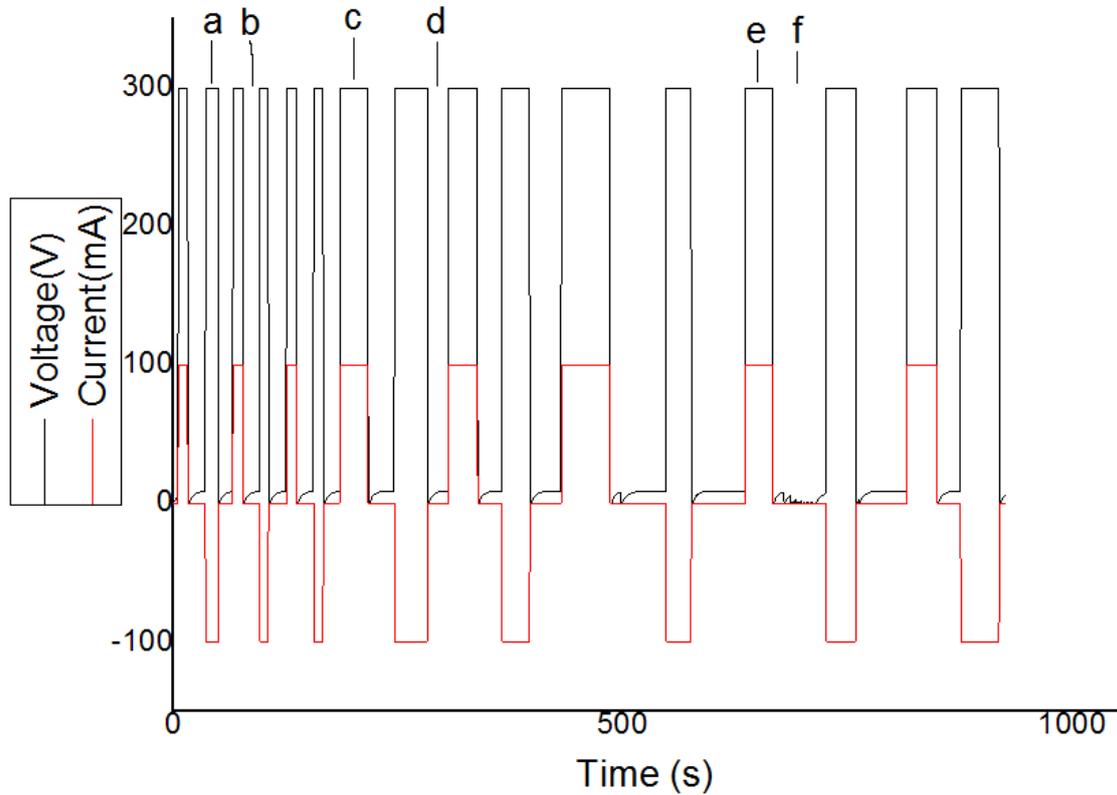


Figura 43: andamento della tensione e della corrente per la serie 3. Le lettere a, b, c, d, e ed f indicano la posizione in cui sono stati registrati i dati di assorbanza mostrati in figura 44

In questo caso non si è verificato l'evento flash ma comunque il campione si anneriva e poi tornava trasparente. La mancanza dell'evento flash può essere dovuta dal fatto che il forno non riusciva a raggiungere la temperatura designata di 575°C e l'esperimento è stato condotto a circa 520°C.

In figura 44 sono riportati i grafici di assorbanza riferiti alla figura 43:

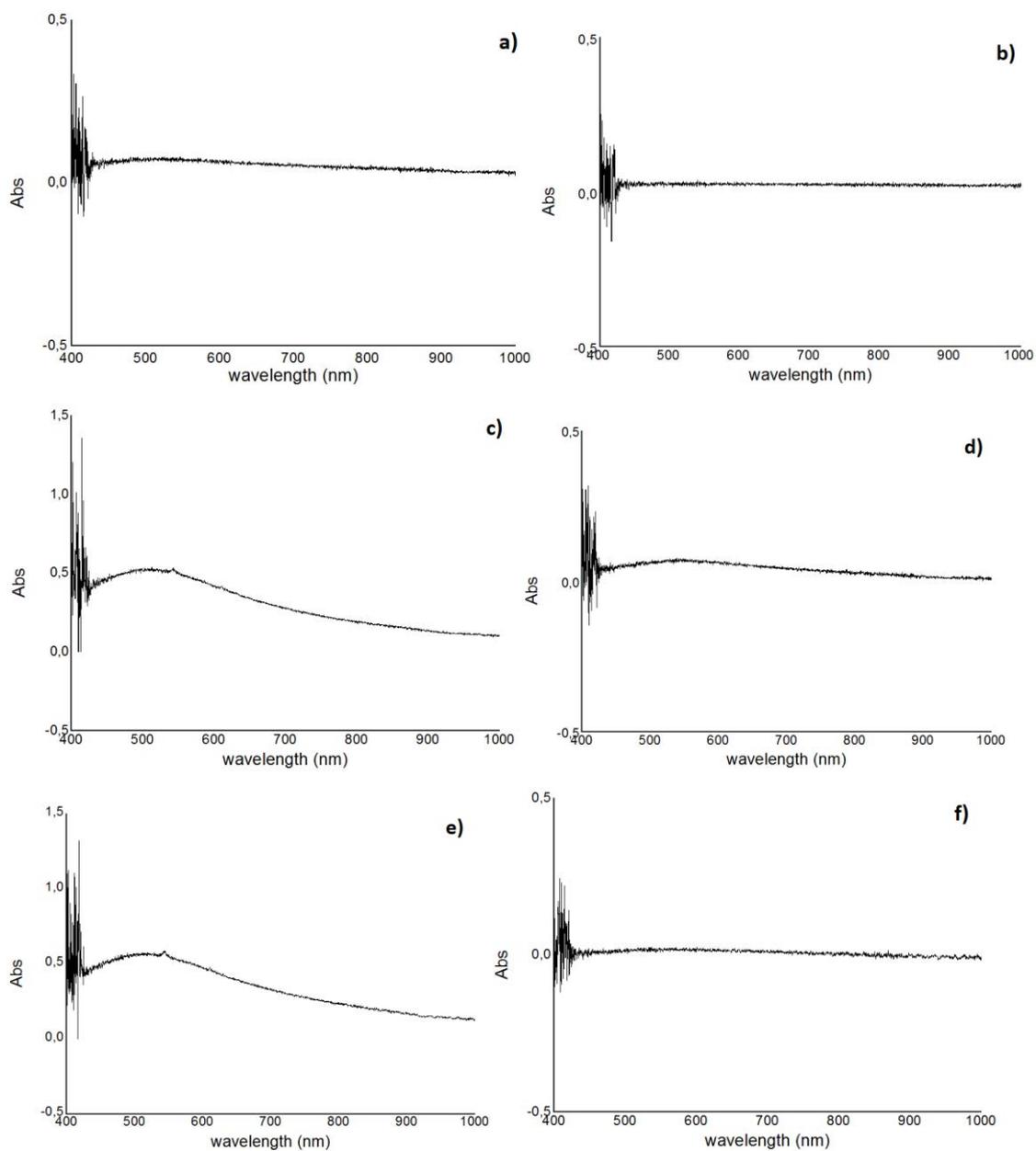


Figura 44: grafici di assorbanza relativi alla serie 3 in riferimento alla figura 43

3.2.4 Serie 4

Nell'esperimento di serie 4 si è andato a verificare l'influenza dell'atmosfera sul FS. Sono state 2 atmosfere, una di argon e una di ossigeno. L'esperimento consisteva nel provocare l'evento flash applicando una tensione di 300 V, una corrente di 60 mA ad una temperatura di 525°C e poi imporre ciclicamente delle atmosfere di argon e ossigeno. Durante l'applicazione delle varie atmosfere si sono notate delle variazioni nell'assorbanza, nella tensione e nella temperatura.

L'andamento della tensione e della corrente è riportato in figura 45:

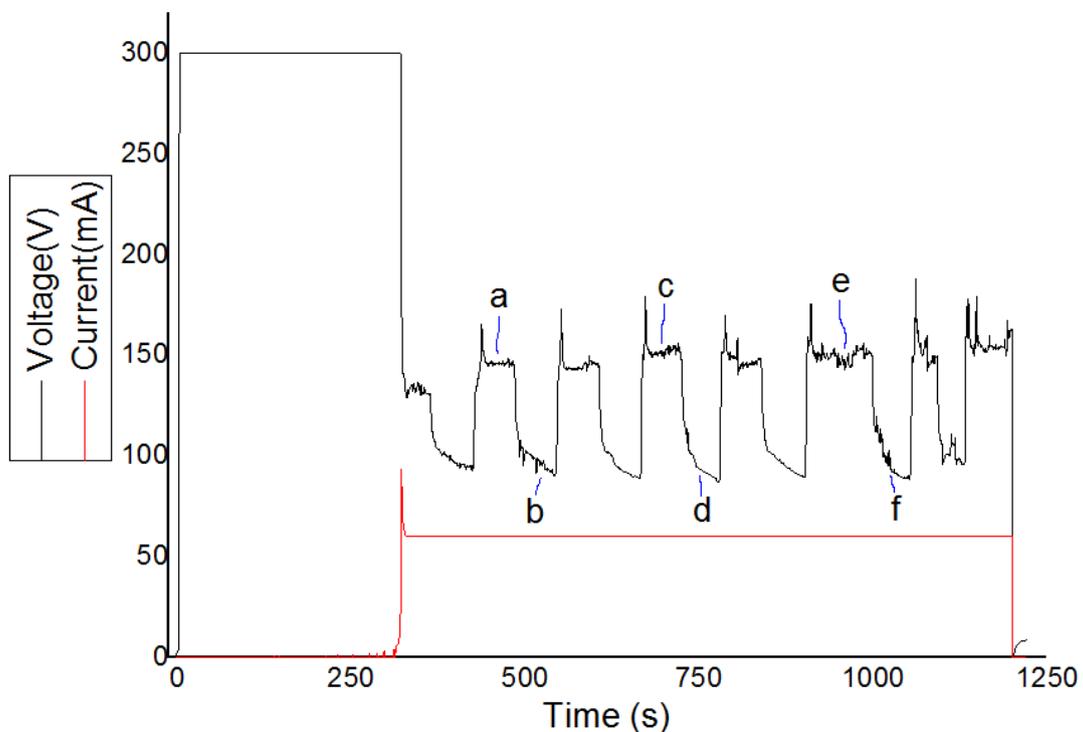


Figura 45: andamento della tensione e della corrente per la serie 4. Le lettere a, b, c, d, e ed f indicano la posizione in cui sono stati registrati i dati di assorbanza mostrati in figura 46

Dal grafico di figura 45 si può individuare la prima parte (fino a circa 270 secondi) per l'innesco dell'evento flash. Come detto in precedenza l'evento flash si nota dal picco di corrente e dal calo di tensione. Si vede che dopo l'evento flash il sistema passa in controllo di corrente mantenendo costante la corrente emessa a 60 mA e andrà a variare la tensione. Si nota come la tensione per certi intervalli di tempo rimane ad un valore di circa 150 V, è in questi intervalli di tempo che veniva applicata l'atmosfera di ossigeno. Con la presenza di ossigeno si notava che la temperatura aumentava fino ad arrivare a 550°C e

il campione diventava scuro, come si vede da figura 46 a, c ed e. Mentre quando si applicava l'atmosfera inerte di argon la tensione calava a circa 100 V, la temperatura diminuiva fino a 500°C e il campione diventava trasparente, come si vede da figura 46 b, d ed f.

In figura 46 sono riportati i grafici di assorbanza relativi alla figura 45:

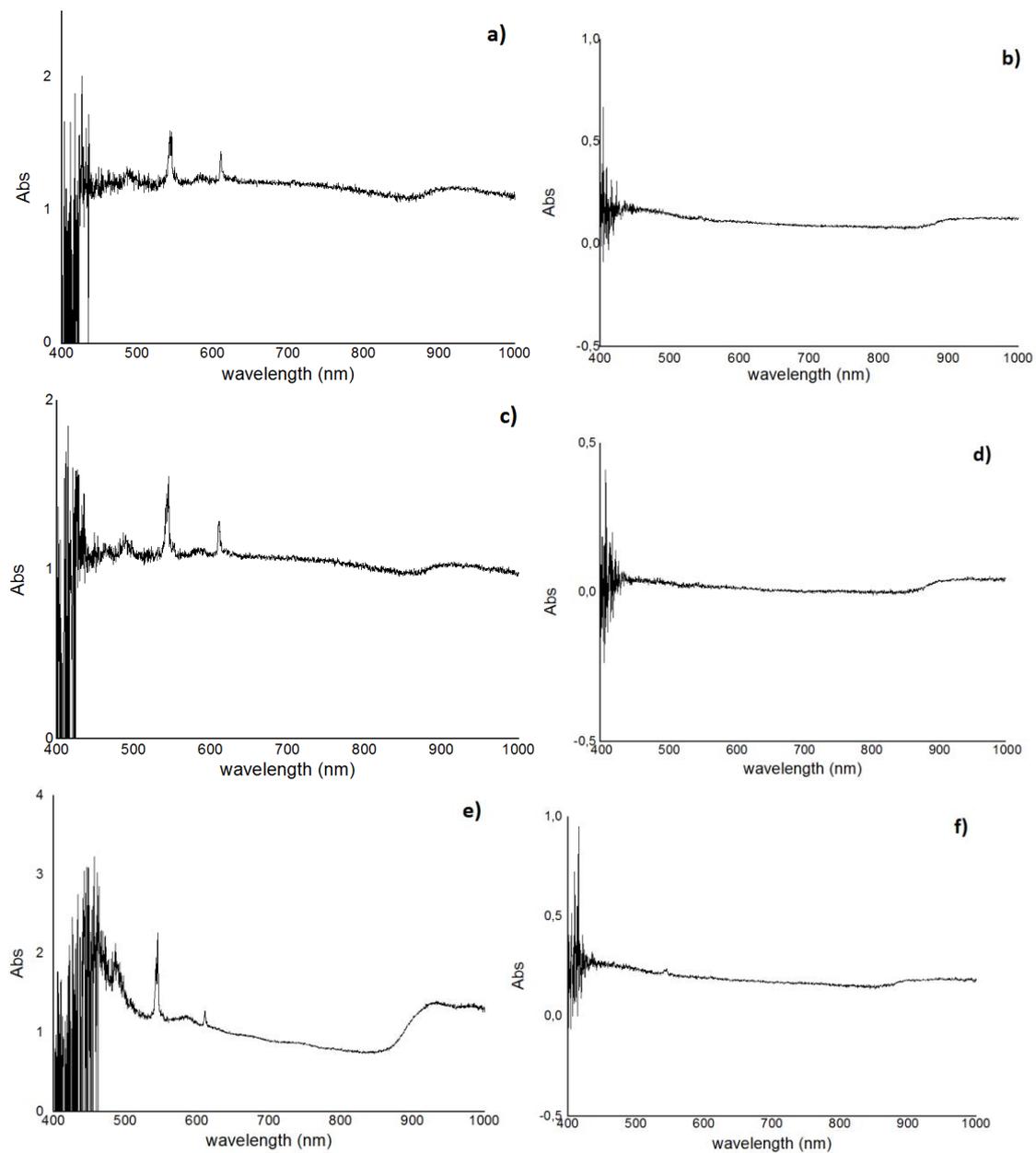
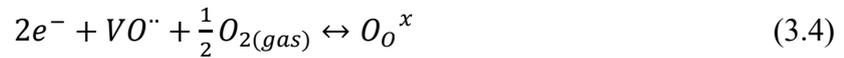


Figura 46: grafici di assorbanza relativi alla serie 4 in riferimento alla figura 45

Come si vede da figura 38 il campione della serie 4 alla fine dell'esperimento risulta tutto criccato, questo è dovuto dal fatto che l'evento flash è stato mantenuto attivo per quasi 15 minuti.

La reazione che ha luogo nel campione durante il flash sintering è la seguente.



La reazione catodica è quella che avviene da sinistra verso destra mentre l'anodica da destra verso sinistra.

Quando si va ad applicare l'atmosfera inerte di argon, l'ossigeno gassoso ($\frac{1}{2}O_{2(gas)}$) diminuisce e con esso anche le vacanze di ossigeno ($VO^{\cdot\cdot}$). Di conseguenza avrò un aumento degli elettroni liberi ($2e^{-}$). Si pensa che questo aumento di elettroni liberi vada ad aumentare la conducibilità elettrica del campione e per questo ho una diminuzione della temperatura del campione. Siccome il potenziale di ionizzazione dell'argon è molto minore di quello dell'ossigeno, si pensa che ci possa essere la formazione di un plasma tra le particelle che faccia aumentare la conducibilità elettrica [50]. Inoltre, con la diminuzione delle vacanze di ossigeno non ho la formazione di zone nere, infatti, come detto in precedenza, il campione diventa trasparente quando viene applicata l'atmosfera di argon.

L'opposto avviene quando si applica l'atmosfera di ossigeno. Ho un aumento dell'ossigeno gassoso, delle vacanze di ossigeno e una diminuzione degli elettroni liberi. Di conseguenza la conducibilità elettrica diminuisce e aumenta la temperatura. Infine, il campione diventa scuro.

Capitolo 4

Sintesi e caratterizzazione di matrici ceramiche contenenti fosfori YAG:Ce³⁺

Il progetto di tesi si è inizialmente focalizzato sulla realizzazione di una matrice ceramica avente una bassa Tg e una buona conducibilità termica, con lo scopo poi di introdurre dei fosfori (precisamente lo YAG:Ce³⁺), ed eccitare con un laser GaN per l'ottenimento di luce bianca in riflessione. Per l'inglobamento dei fosfori sono state prodotte delle pastiglie, inizialmente di materiale vetroso. Successivamente si è provato a mescolare il vetro con dell'ossido di zinco per aumentare la conducibilità termica. La produzione delle pastiglie e i problemi riscontrati sono descritti successivamente nel paragrafo 4.1.

Dopo aver ottenuto delle composizioni con una bassa Tg e una buona conducibilità termica, si sono inseriti i fosfori all'interno delle pastiglie e si è proceduto alla caratterizzazione con il laser descritta nel capitolo 5.

4.1 Sintesi di matrici ceramiche contenenti fosfori YAG:Ce³⁺

Per la produzione delle pastiglie si è utilizzata la tecnica della fusione delle materie prime con successiva sinterizzazione. In precedenza, era già stata studiata dal tesista Alessandro Longato [37] una composizione avente stesso fine di questa tesi. La sua composizione (25%SiO₂, 25%B₂O₃, 25% Na₂O, 15%ZnO) è risultata ottima per lo scopo studiato, presentando una buona temperatura di sinterizzazione (~560°C) e una buona conducibilità termica (1,245 W/mK) ma si è osservato che, dopo qualche mese, la pastiglia si degradava e presentava una patina di liquido sulla sua superficie. Questo è dovuto dall'alta percentuale di Na₂O presente nella composizione vetroso che la rende igroscopica.

Si è voluto quindi procedere al miglioramento della composizione vetrosa, diminuendo la percentuale di ossido di sodio e inoltre si è provato a cambiare l'ossido formatore principale. La scelta dell'ossido formatore è ricaduta sull'ossido di tellurio (Te_2O) in quanto presenta una minore temperatura di fusione ($\sim 700^\circ\text{C}$) rispetto alla silice e di conseguenza anche una minore Tg. Per quanto riguarda la conducibilità termica dei vetri a base di ossido di tellurio non sono stati trovati dei riscontri in letteratura.

Al fine di trovare la composizione del vetro ideale per lo scopo della presente tesi, sono state provate molteplici miscele vetrificabili, molte delle quali però si sono rivelate non soddisfacenti (ad esempio formazione di una fase cristallina). A secondo dell'ossido utilizzato nella miscela vetrificabile, si sono utilizzati diversi precursori, riassunti in tabella 2:

Ossido	Precursore
TeO_2	TeO_2 (ossido di tellurio)
SiO_2	SiO_2 (silice)
B_2O_3	H_3BO_3 (acido borico)
Na_2O	CNa_2O_3 (carbonato di sodio)
ZnO	ZnO (ossido di zinco)
Al_2O_3	Al_2O_3 (allumina)
K_2O	K_2CO_3 (carbonato di potassio)
Bi_2O_3	Bi_2O_3 (ossido di bismuto)

Tabella 2: ossidi ricercati con i relativi precursori utilizzati per produrre le miscele vetrificabili

Di seguito vengono riportate le percentuali molari di ossido presente nelle varie composizioni provate. (Tabella 3)

Composizione	TeO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	SiO ₂
C1	58	8	-	14	20	-	-	-
C1M	48	8	-	14	20		-	10
C2	50	10	15	-	15	5	5	-
C3	60	-	30	-	10	-	-	-
C4	60	10	20	-	10	-	-	-
C5	70	10	-	5	10	-	5	-
C6	60	20	-	-	10	-	10	-
C7	50	-	20	-	30	-	-	-
C8 (a)	76	4,8	-	4,2	3,2	-	5,8	-
CA	55	7	16	-	18	4	-	-
CAM	45	7	16	-	18	4	-	10

Tabella 3: composizioni provate durante il progetto di tesi. (a) le percentuali per la composizione C8 sono in peso e non molari come per le altre composizioni

Per tutte le composizioni di tabella 3 si è seguita la stessa procedura: le materie prime sono state pesate rispettando la loro rispettiva percentuale, sono state poste in un mortaio d'agata e pestate al fine di omogeneizzarle. La miscela è stata posta in un crogiolo ceramico smaltato e messa in un forno, il quale viene scaldato alla temperatura per la fusione della miscela. Solitamente questa temperatura è di circa 750°C. La rampa di riscaldamento del forno è stata sempre di 10°C/min. Dopo aver mantenuto il fuso a questa temperatura per circa 45 minuti, il vetro viene colato in acqua e la frittta viene recuperata e macinata. La macinazione avviene in un mulino a palle di zirconia a 350 rpm per due ore. Prima di mescolare lo YAG:Ce³⁺ con la polvere vetrosa per fare le pastiglie sono stati svolti dei test preliminari sulla polvere vetrosa ottenuta (sono stati svolti degli XRD per vedere se la composizione risultava amorfa e vengono prodotte delle pastiglie senza i fosfori per verificare la temperatura di sinterizzazione del vetro ottenuto). Dopo di ché è stato possibile produrre le pastiglie. La percentuale di YAG:Ce³⁺ aggiunto per fare le pastiglie è sempre stata del 30% (in peso) in quanto nel lavoro di Alessandro Longato era risultata la percentuale che aveva dato i migliori risultati nella caratterizzazione al laser. Quindi vengono mescolati 0,15 grammi di YAG:Ce³⁺ e 0,35 grammi di polvere vetrosa

in un mortaio, la miscela viene pestata e omogeneizzata. In seguito, mediante l'uso di una pressa uniaassiale, la polvere viene pressata per produrre un verde di 14 millimetri di diametro. Il verde viene posto su un vetrino di quarzo e sinterizzato in forno. La temperatura di sinterizzazione variava a seconda della composizione ma oscillava tra i 300°C e 350°C.

Come detto in precedenza sono state provate varie composizioni che verranno di seguito illustrate brevemente:

- **C1: 58%TeO₂, 20%ZnO, 14%K₂O, 8%B₂O₃**

La prima composizione provata è stata ispirata dal lavoro di [36]. La miscela è stata messa nel crogiolo e poi in forno. Si è portata la temperatura a 750°C e la si è mantenuta per 45 minuti. Sono state svolte delle prove di sinterizzazione e la composizione sinterizzava a 300°C e quindi è risultata una composizione valida per lo scopo della tesi.

- **C1M: 48%TeO₂, 20%ZnO, 14%K₂O, 8%B₂O₃, 10%SiO₂**

Per questa composizione si è voluto modificare la composizione C1 aggiungendo della silice per rendere il network vetroso più forte. Si è proceduto alla fusione della miscela ma, anche se è stata aumentata la temperatura di fusione a 900°C, dopo la colata sono rimasti dei residui attaccati al crogiolo, che stavano ad indicare che il fuso non si è sciolto omogeneamente e quindi la composizione non risultava più la stessa di quella di partenza. Per questo la seguente composizione è stata scartata.

- **C2: 50%TeO₂, 15%ZnO, 15%Na₂O, 10%B₂O₃, 5%Bi₂O₃, 5%Al₂O₃**

Con la composizione C2 si è cercato, sempre, di rendere il network vetroso più forte e di aumentare la densità del vetro, per fare ciò si è pensato di inserire nella miscela del Bi₂O₃ e dell'Al₂O₃. La miscela ha fuso a 750°C senza lasciare residui sul crogiolo e sinterizzava bene a 300°C. È risultata una composizione adatta per la tesi.

- **CA: 55%TeO₂, 7%B₂O₃, 18%ZnO, 16%Na₂O, 4%Al₂O₃**

Dal lavoro di Chen[12] è stata provata la composizione CA. Già dalla colata in acqua si vedeva la formazione di gocce trasparenti nella fritta che stava ad indicare la formazione del vetro. Anche questa composizione risulta adatta per la presente tesi in quanto a 300°C sinterizza bene.

- **CAM: 45%TeO₂, 7%B₂O₃, 18%ZnO, 16%Na₂O, 4%Al₂O₃, 10%SiO₂**

Come per la composizione C1 è stato aggiunto della silice e anche in questo caso dopo la colata sono rimasti dei residui attaccati al crogiolo e quindi anche questa composizione è stata scartata.

- **C3: 60%TeO₂, 10%ZnO, 30%Na₂O**

Per questa composizione è stato preso spunto da [38] in quanto nell'articolo si diceva che il vetro studiato avesse una Tg di circa 260°C. Purtroppo per questa composizione durante la colata il fuso è scoppiato a contatto con l'acqua e la fritta si è sbriciolata in particelle piccolissime che ha reso il recupero molto laborioso. La polvere recuperata è stata analizzata all'XRD ed è stata notata la presenza di una fase cristallina. È stata eseguita anche una colata su metallo ma anche in questo caso si è formata una fase cristallina quindi la composizione è stata scartata.

- **C4: 60%TeO₂, 10%ZnO, 20%Na₂O, 10%B₂O₃**

Questa composizione deriva sempre da [36], sono state cambiate leggermente le percentuali ed inoltre è stato sostituito l'ossido di potassio (K₂O) con l'ossido di sodio (Na₂O) per vedere se questo cambiamento di ossido influenzasse in qualche modo. Anche in questo caso, come per la C3, il fuso a contatto con l'acqua è scoppiato. Dopo l'analisi XRD si è visto la presenza di una fase cristallina (Na₂Zn₂(TeO₃)₃) e quindi la composizione C4 è stata scartata.

- **C5: 70%TeO₂, 5%ZnO, 5%K₂O, 10%B₂O₃, 5%Bi₂O₃**

- **C6: 60%TeO₂, 10%Bi₂O₃, 20%B₂O₃, 10%ZnO**

Per la composizione C5 è stato preso spunto da [39] mentre per la C6 da [40]. Entrambe le composizioni dopo la colata sono risultate amorfe ma dopo delle prove di sinterizzazione si è formata una fase cristallina tra il tellurio e il bismuto e quindi sono state entrambe scartate.

- **C7: 50%TeO₂, 30%ZnO, 20%Na₂O**

Da [41] si è provata la composizione C7. Purtroppo, questa miscela ha prodotto una fase cristallina ed è stata esclusa.

- **C8: 76%TeO₂, 3,2%ZnO, 4,2%K₂O, 4,8%B₂O₃, 5,8%Bi₂O₃, 6% YAG:Ce³⁺**

Questa composizione deriva sempre da [39] ma in questo caso viene usata una tecnica di produzione diversa. Si fa uso della *One step melting quenching technique* (OSMT). Da come dice il nome la produzione coinvolge solo uno step, cioè i fosfori vengono miscelati insieme le materie prime, omogeneizzati e si inserisce la miscela di fosfori e materie prime in un crogiolo che viene messo in forno. Dopo di che il fuso viene colato su uno stampo di metallo. È stato seguito lo stesso procedimento dell'articolo e dopo aver portato la miscela a 520°C non è stato possibile colare il fuso in quanto la miscela ha solo sinterizzato. La composizione C8 è stata quindi scartata.

Tra le varie composizioni provate ne sono risultate soddisfacenti 6 (assenza di fase cristallina e bassa Tg). Per comodità ne sono state scelte 2 per la caratterizzazione al laser: C2 e CA. Dopo aver prodotto delle pastiglie di C2 e CA con il 30% di YAG:Ce³⁺ al loro interno (sinterizzate a 325 °C per 30 minuti) sono state sottoposte alle prove con il laser. In seguito alla prima prova di fotoluminescenza è stato visto che la pastiglia di composizione C2 ha subito un degrado (si è parzialmente fusa nello spot d'eccitazione del laser) con un conseguente calo della fotoluminescenza, come si vede da figura 47. Per la pastiglia di composizione CA la potenza di eccitazione non è stata portata ad alti valori per evitare lo stesso degrado subito da C2.

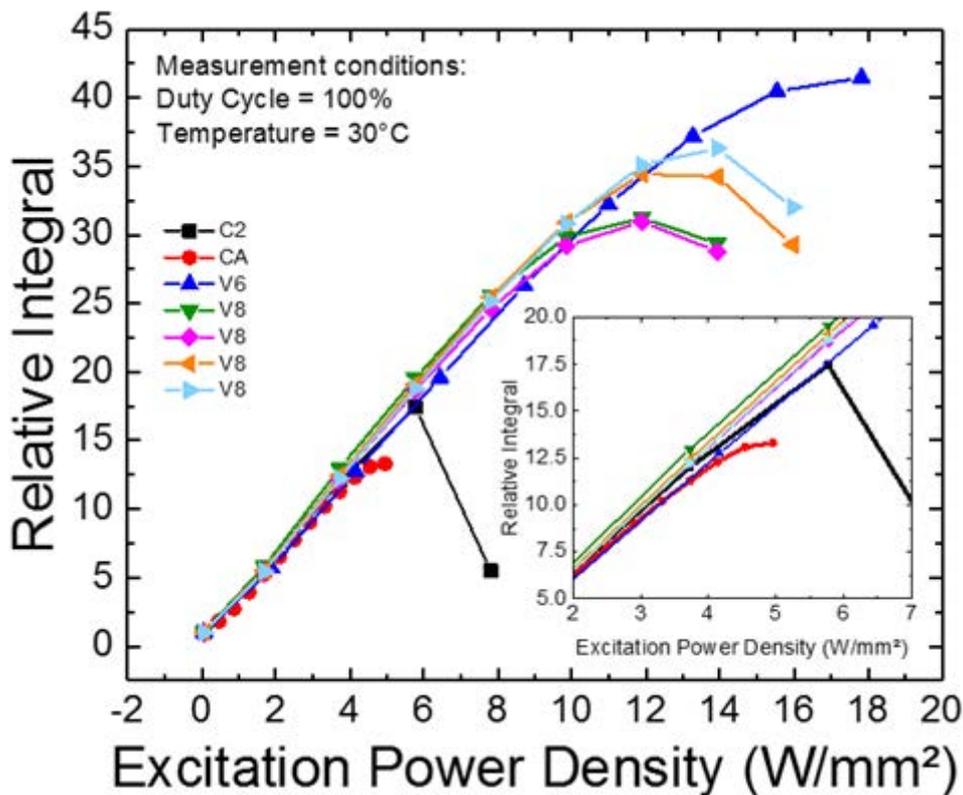


Figura 47: confronto delle prove di fotoluminescenza eseguite sui campioni V8, C2 e CA.

Dalla figura 47 si vede, che per la composizione C2, dopo 6 W/mm² la fotoluminescenza ha un brusco calo dovuto dalla parziale fusione nello spot d'eccitazione. Si è pensato che sia la conseguenza di una bassa conducibilità termica della pastiglia, perché con l'aumentare della potenza d'eccitazione aumenta la temperatura e se la pastiglia non è in grado di disperdere il calore che si genera si possono raggiungere anche le temperature di fusione del materiale. Questo sospetto è stato confermato dalle misure di conducibilità termica con il metodo TPS. Infatti, la composizione C2 ha mostrato una conducibilità termica di 0,289 W/mK e la CA di 0,332 W/mK, mentre la composizione V8 aveva una conducibilità di 1,245 W/mK.

Dopo questo risultato si è cercato quindi di aumentare la conducibilità termica della matrice. Inizialmente si è pensato di utilizzare come matrice della semplice polvere si ossido di zinco pressata e sinterizzata. Sono state svolte delle prove di sinterizzazione iniziali senza fosfori e si è visto che l'ossido di zinco presentava una buona sinterizzazione a 625°C, però, come detto in precedenza, se i fosfori sono trattati sopra i

550°C perdono la loro efficienza. Si è pensato quindi di mescolare dell'ossido di zinco con la composizione CA per diminuire la temperatura di sinterizzazione e aumentare la conducibilità termica in quanto l'ossido di zinco puro presenta una conducibilità termica di 5,35 W/mK. Si è comunque preparata una pastiglia di ossido di zinco puro con il 30% di fosfori ed è stata caratterizzata al laser. Nonostante sia stata trattata a temperature superiori a quelle in cui i fosfori subiscono degradazione, il processo di sinterizzazione è durato circa 90 minuti, mentre i fosfori subivano degrado dopo un trattamento di 100 ore. Sono state fatte anche delle prove di conducibilità su una miscela di CA e allumina (Al_2O_3), sempre con lo scopo di aumentare la conducibilità della miscela, ma i risultati sono stati deludenti presentando una conducibilità di poco maggiore alla polvere di composizione CA pura (0,525 W/mK). Quindi la miscela CA e Al_2O_3 è stata scartata.

Si sono preparate delle pastiglie di CA e ZnO a varie proporzioni. Sono state preparate 3 miscele: una con il 30% di ZnO e il 70% di CA, una con il 50% di ZnO e il 50% di CA e l'ultima con il 70% di ZnO e il 30% di CA. A tutte le pastiglie si sono inseriti i fosfori con una percentuale sempre del 30%, sono state sinterizzate a 400°C per 45 minuti e sono state poi caratterizzate al laser.

4.2 Tecniche di caratterizzazione

- **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 $\text{CuK}\alpha$ filtrata su Ni a 30 kW e 40 mA.

- **Analisi termica differenziale/analisi termogravimetrica (DTA/TGA)**

Le curve DTA/TGA sono state misurate con uno strumento della Netzsch, usando come riferimento uno standard di allumina. Il riscaldamento delle polveri è avvenuto in aria ad una velocità di $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

- **Microscopio elettronico a scansione (SEM)**

Le foto sono state scattate usando il microscopio al SEM Version 460L del *RMIT University* di Melbourne presso il laboratorio *RMIT Microscopy and Microanalysis Facility (RMMF)*.

- **Spettroscopia Raman**

La spettroscopia Raman è stata eseguita presso il laboratorio *RMIT Microscopy and Microanalysis Facility (RMMF)* del *RMIT University* di Melbourne.

- **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 ($25\mu\text{m}$ di spessore l'uno), in contatto col materiale da investigare. Per un'analisi approfondita della tecnica si fa riferimento al lavoro di Gustaffson [32].

- **Densità**

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

$$\rho_{pastiglia} = \frac{W_{aria} * \rho_{acqua}}{W_{aria} - W_{acqua}} \quad (4.1)$$

4.3 Caratterizzazione di matrici ceramiche contenenti fosfori YAG:Ce³⁺

4.3.1 XRD

Sono state eseguite delle analisi XRD sulle pastiglie di composizione C2 e CA. I diffrattogrammi ottenuti sono riportati in figura 48 e 49, rispettivamente.

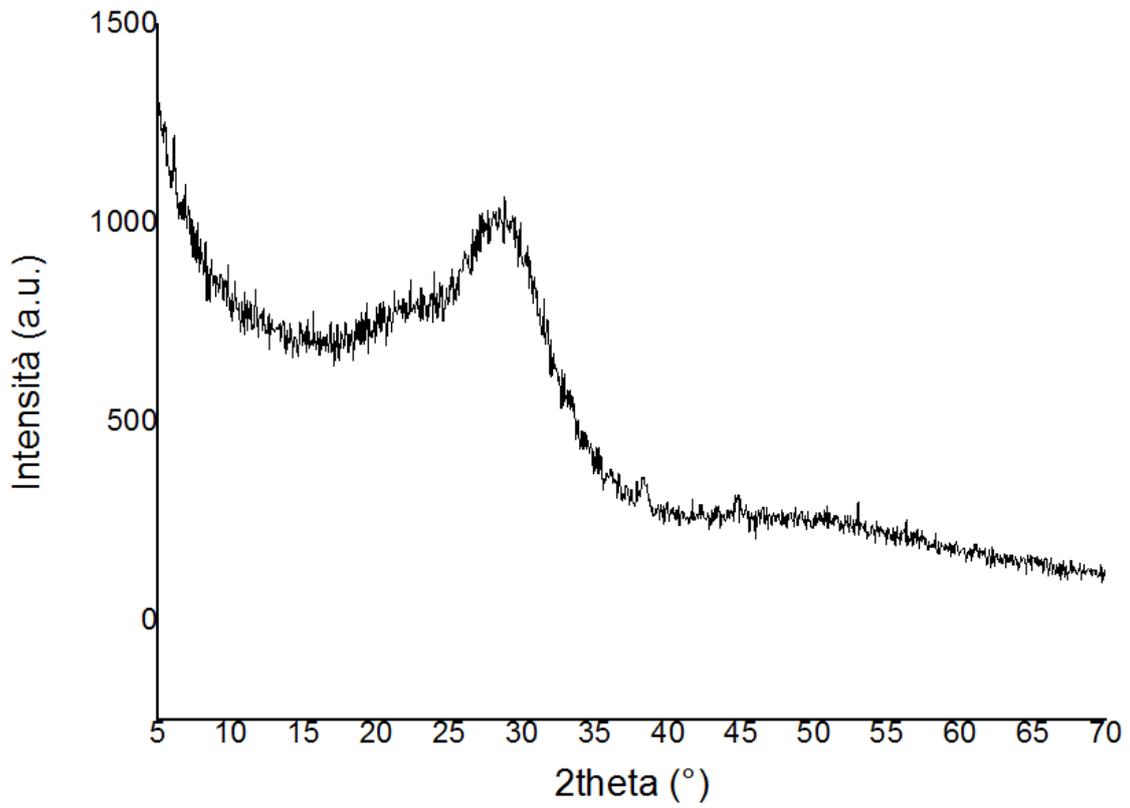


Figura 48: diffrattogramma di una pastiglia di composizione C2, sinterizzata a 300°C per 30 min

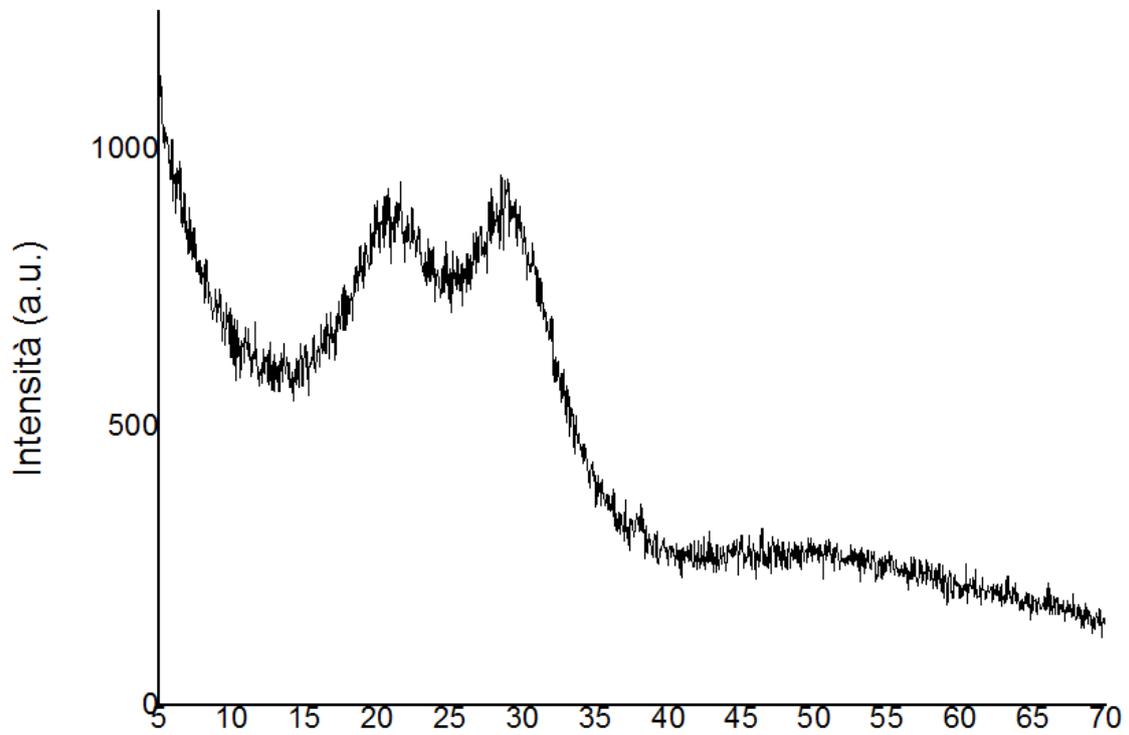


Figura 49: diffrattogramma di una pastiglia di composizione CA, sinterizzata a 300°C per 30 min

Si vede che entrambe le composizioni presentano un carattere amorfo. Per CA si nota la “collina a doppia punta” presente anche in [12].

Ovviamente dopo l’aggiunta dello YAG:Ce^{3+} non si riesce più a distinguere facilmente la fase amorfa, riconoscibile dalla “collina”, anche se è pur sempre presente, in quanto i picchi della fase cristallina del fosforo sono molto evidenti (figura 50).

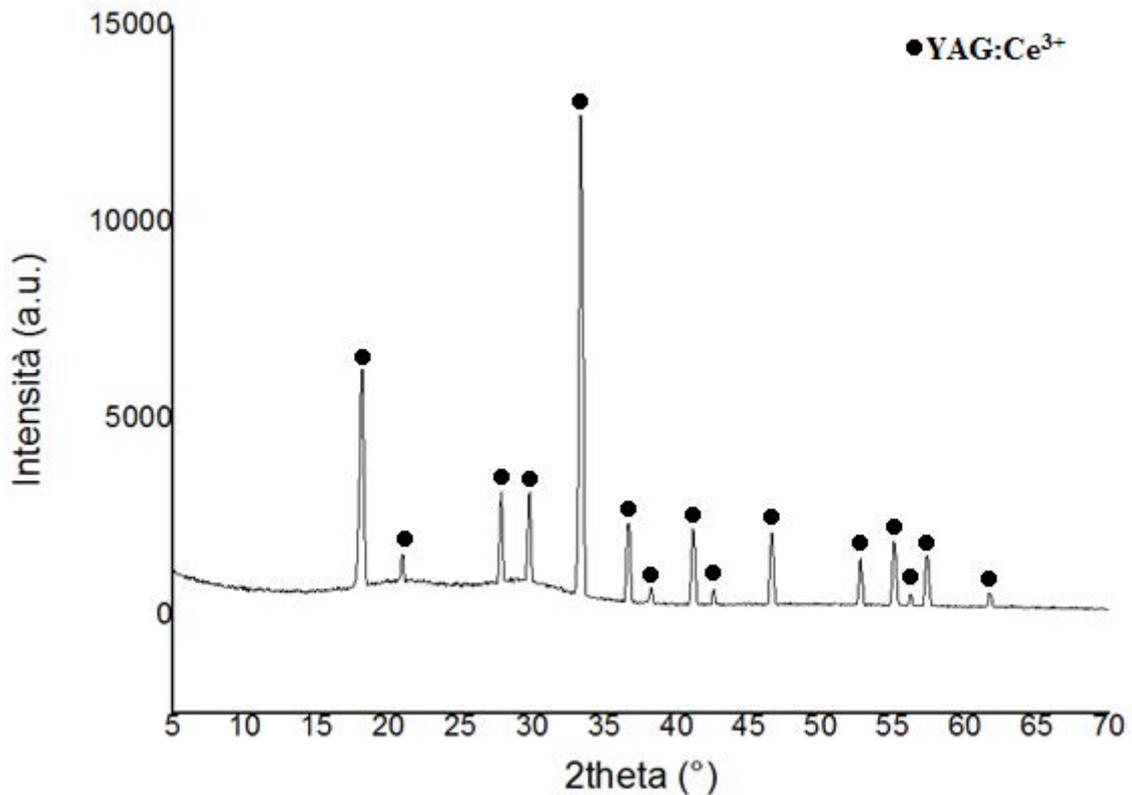


Figura 50: diffrattogramma pastiglia di CA con il 30% di YAG:Ce^{3+} .

I numerosi picchi che si vedono da figura 50 sono dovuti dal fosforo inserito.

4.3.2 DTA/TGA

Per trovare la T_g della polvere di vetro sono state effettuate delle analisi TGA/DTA.

In figura 51 e 52 sono riportare le analisi TGA/DTA della polvere di composizione C2 e CA.

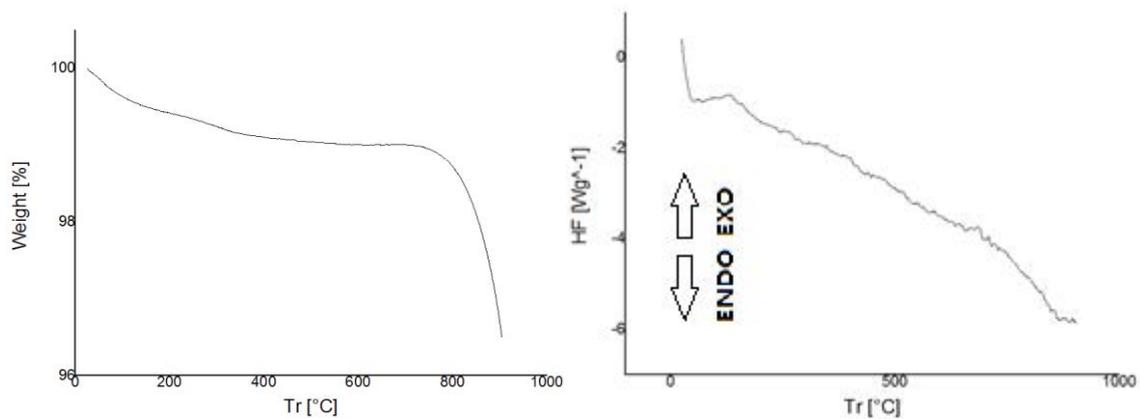


Figura 51: a sinistra diagramma TGA e a destra diagramma DTA della polvere di composizione C2

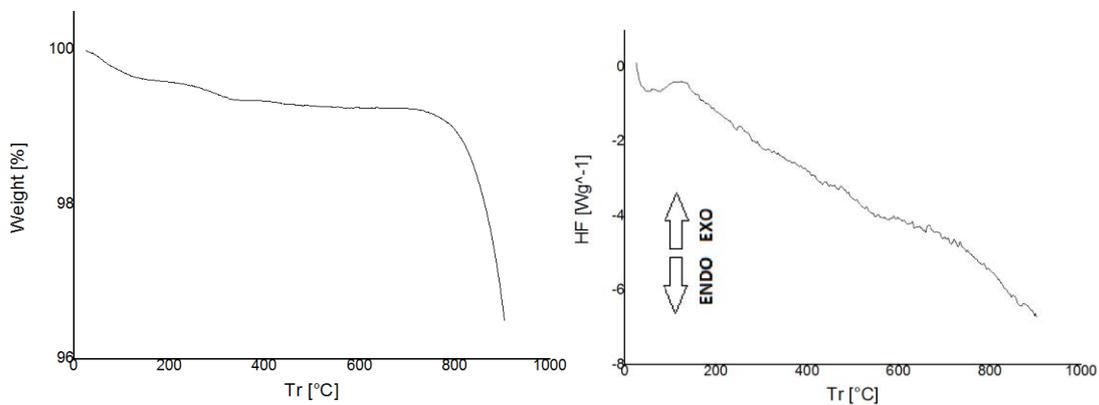


Figura 52: a sinistra diagramma TGA e a destra diagramma DTA della polvere di composizione CA

Sia per C2 che per CA è molto difficile individuare la Tg, che in un grafico DTA è associata ad una reazione endotermica con conseguente calo della curva seguito da un picco esotermico dovuto alla cristallizzazione. Purtroppo, in questi casi non è stato possibile individuare la Tg da queste analisi. Per ovviare a questo problema sono state svolte delle prove di sinterizzazione a varie temperatura e si è calcolata la densità, trovando così la temperatura di sinterizzazione ideale.

Dai grafici di TGA è possibile soltanto notare un brusco calo attorno a 800°C che corrisponde alla fusione della polvere in quanto si ha la decomposizione dei carbonati e/o dell'acido borico.

4.3.3 SEM

Si sono caratterizzate al SEM le pastiglie di composizione CA, di ossido di zinco e della miscela ZnO-CA alle varie proporzioni dette in precedenza. Per tutte le composizioni

sono state scattate le foto delle pastiglie sinterizzate senza lo YAG:Ce³⁺ e con il 30% di YAG:Ce³⁺.

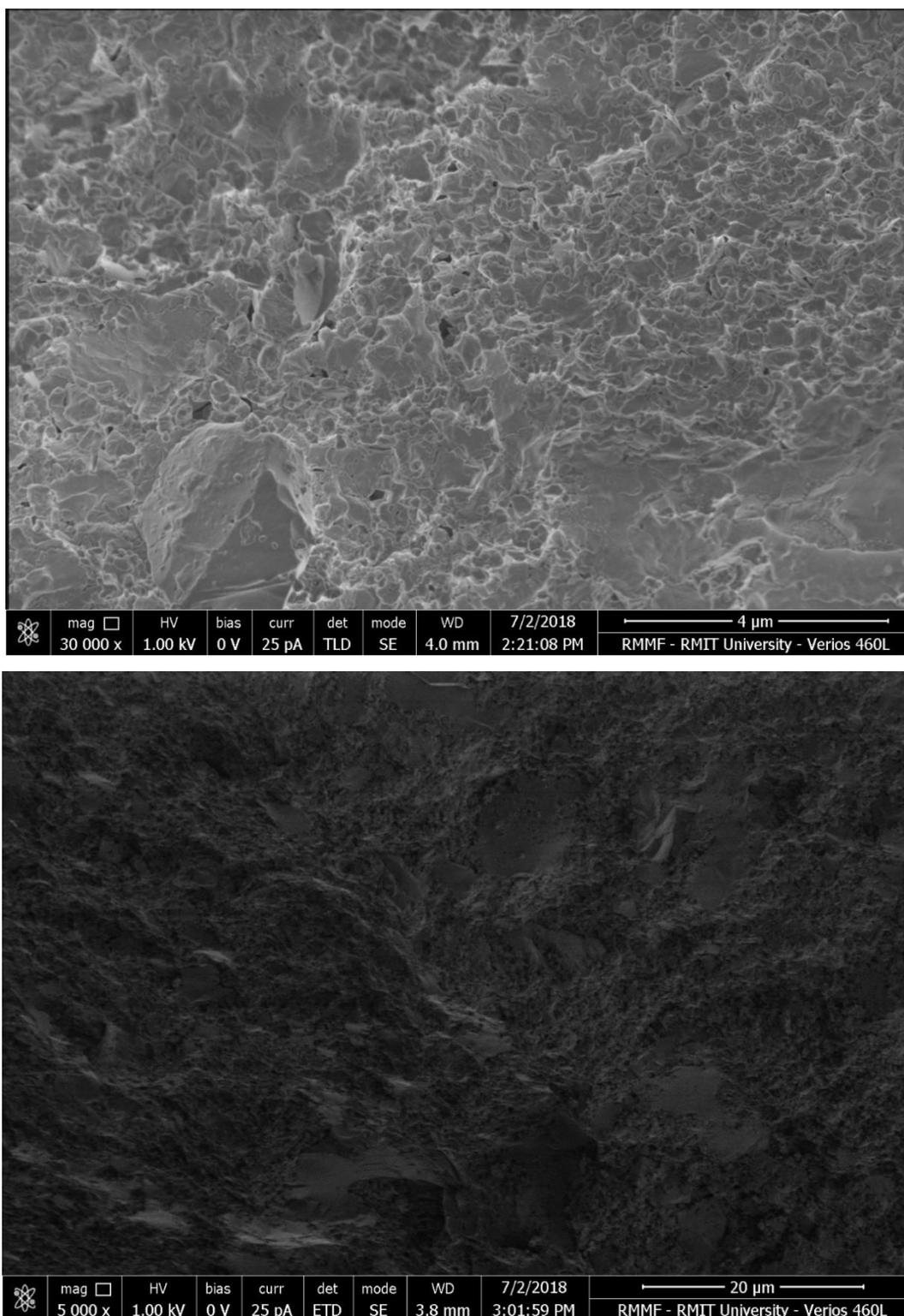


Figura 53: pastiglie di composizione CA senza lo YAG:Ce³⁺

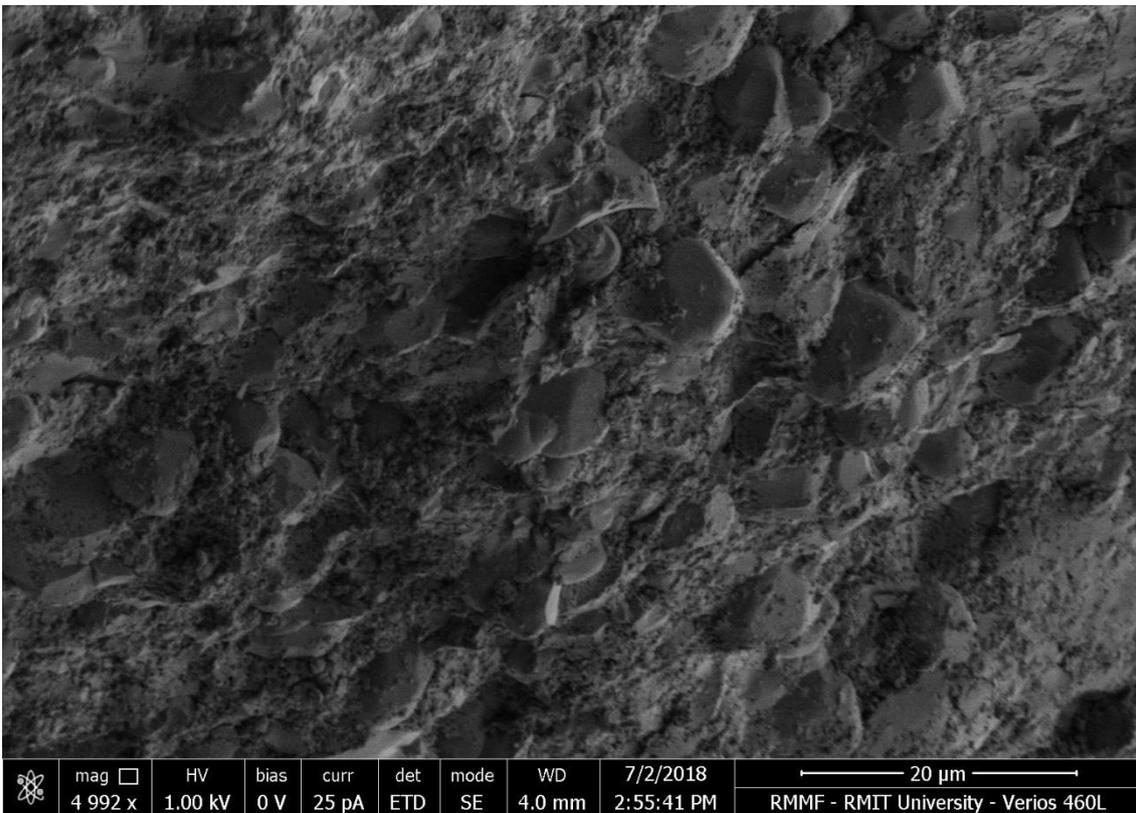
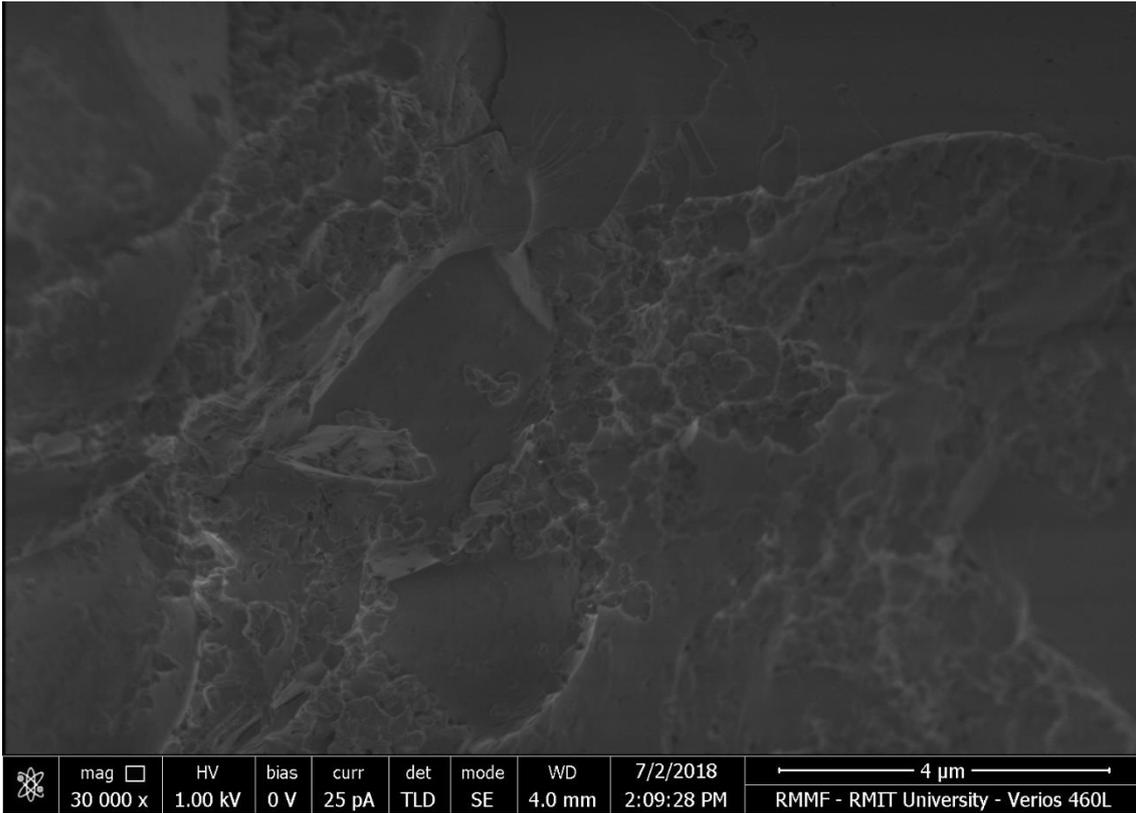


Figura 54: pastiglie di composizione CA con il 30% di YAG:Ce³⁺

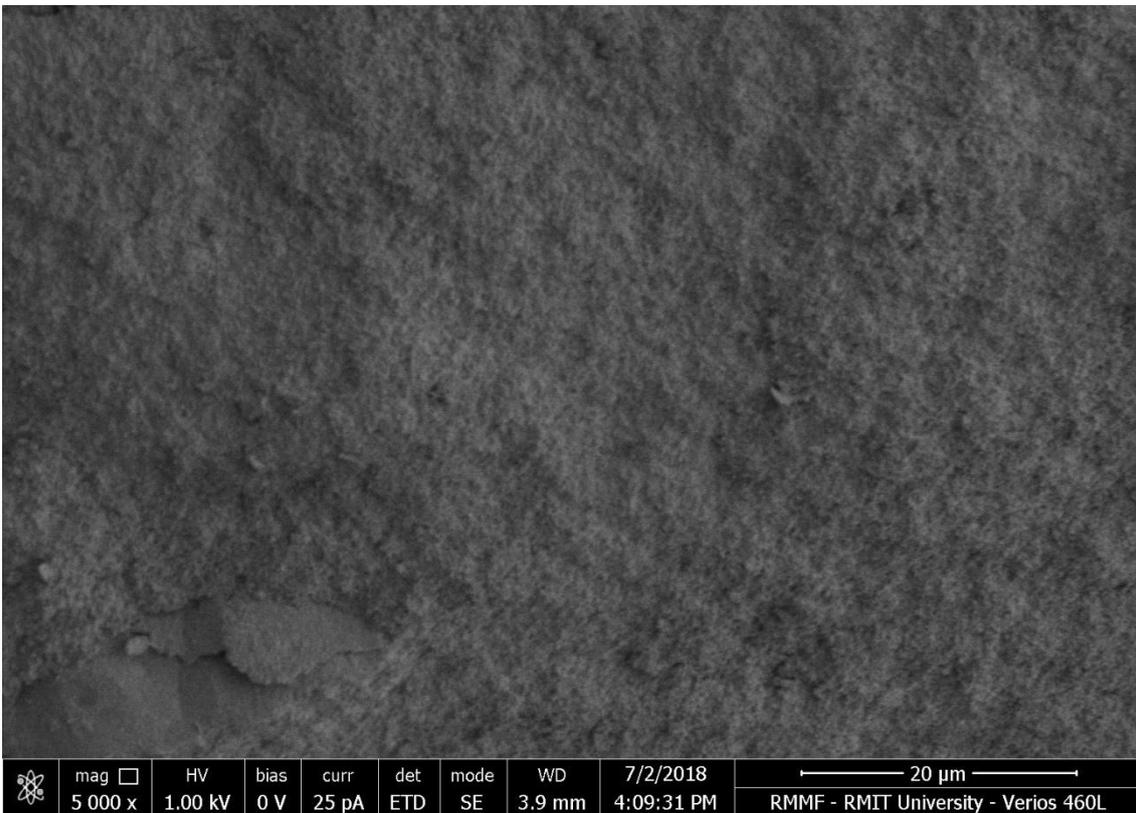
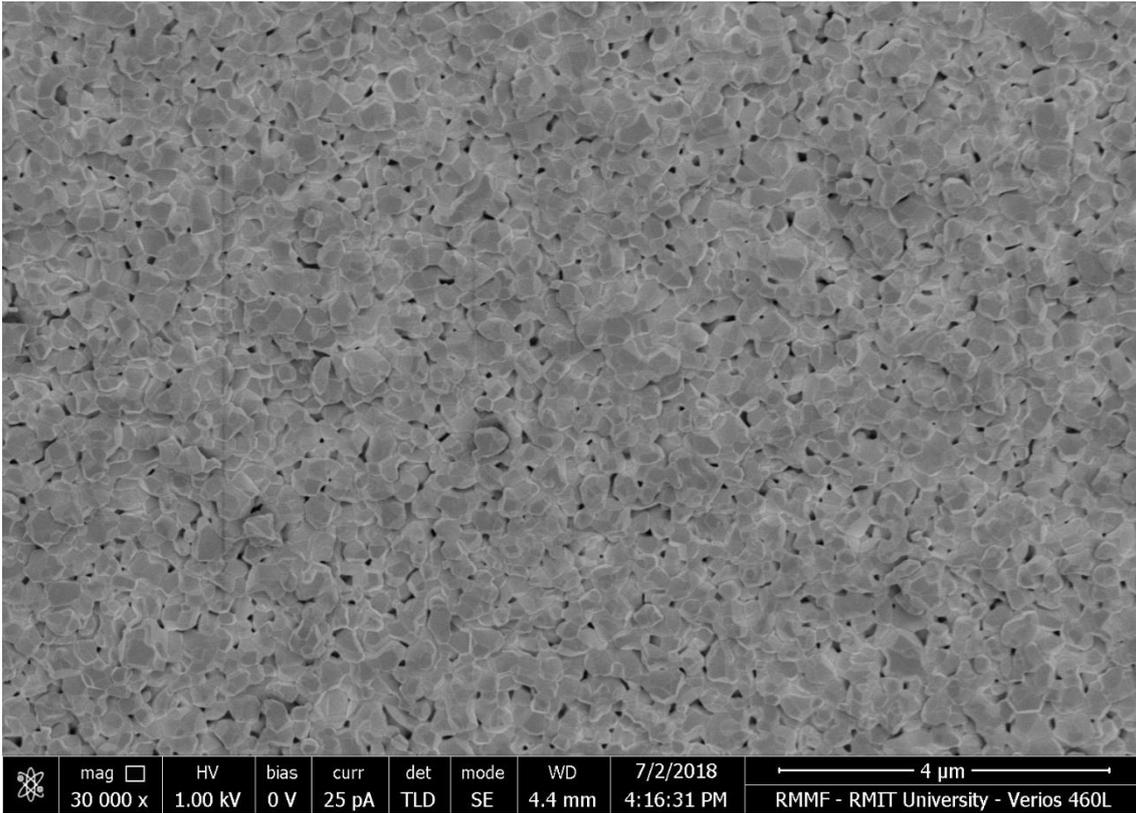


Figura 55: pastiglie di ossido di zinco senza lo YAG:Ce³⁺

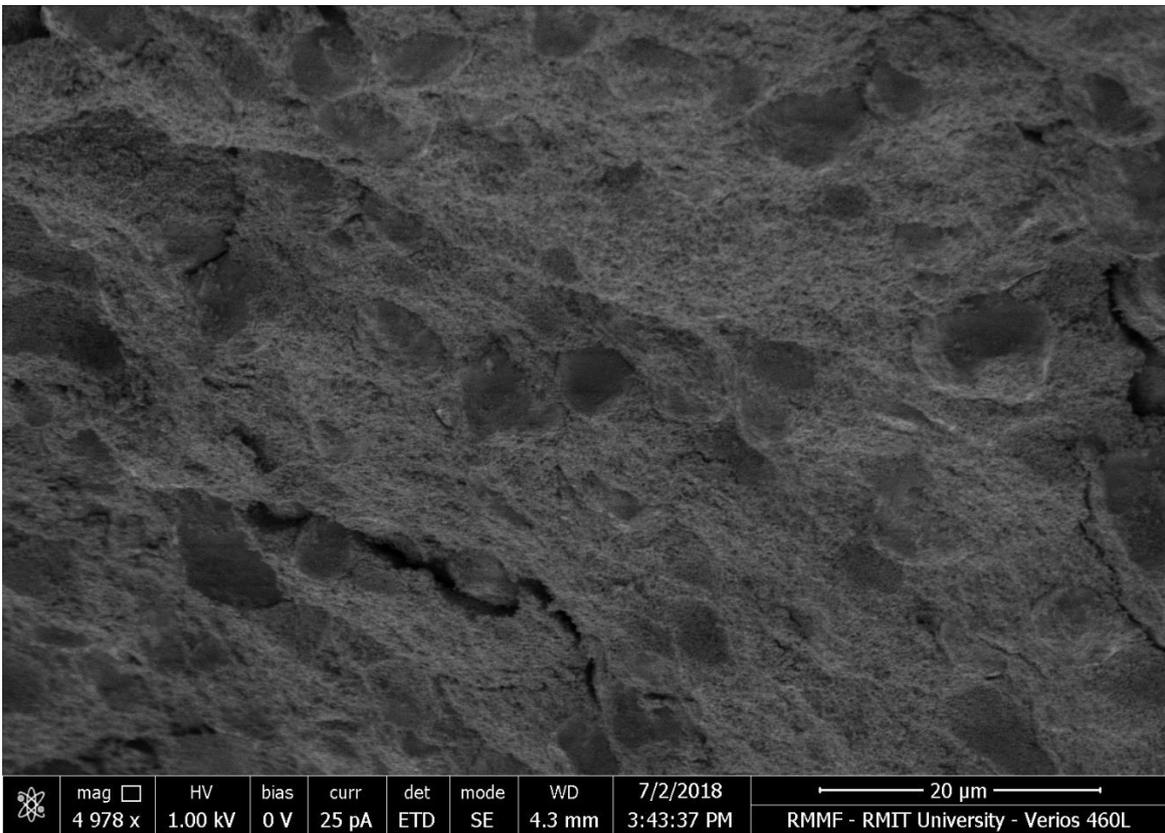
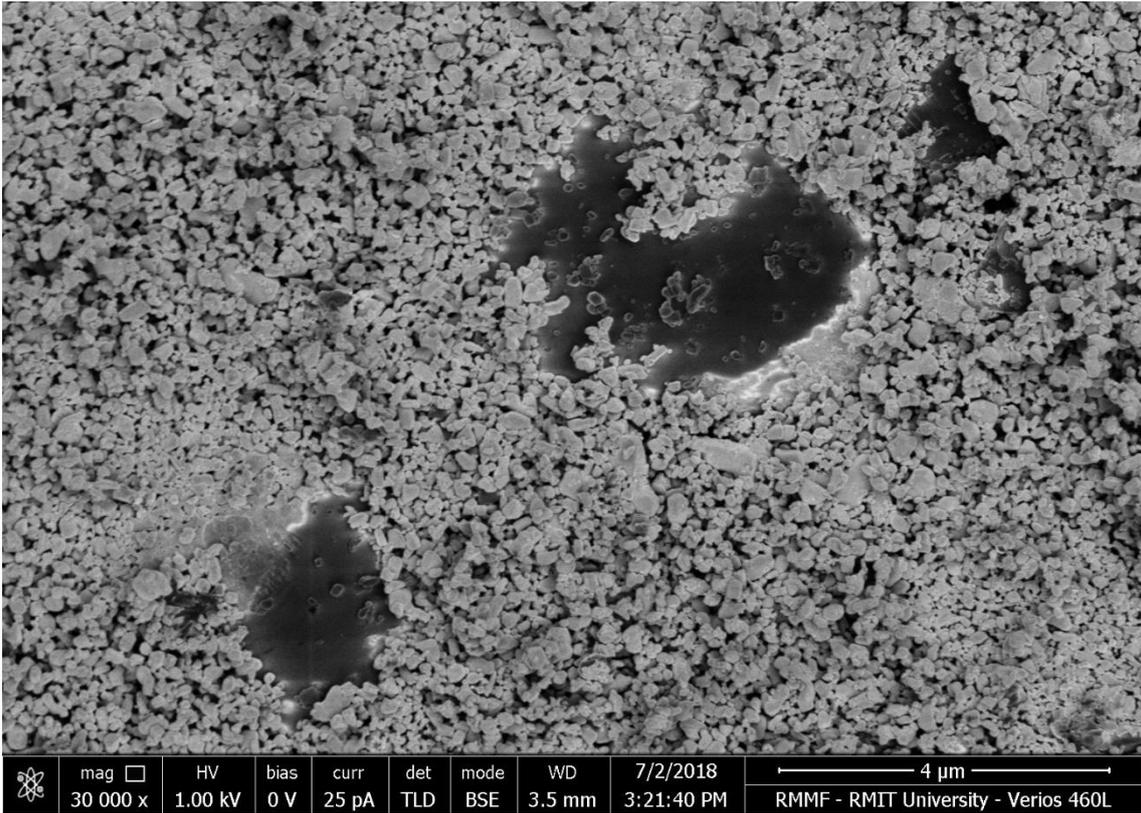


Figura 56: pastiglia di ossido di zinco con il 30% di YAG:Ce³⁺

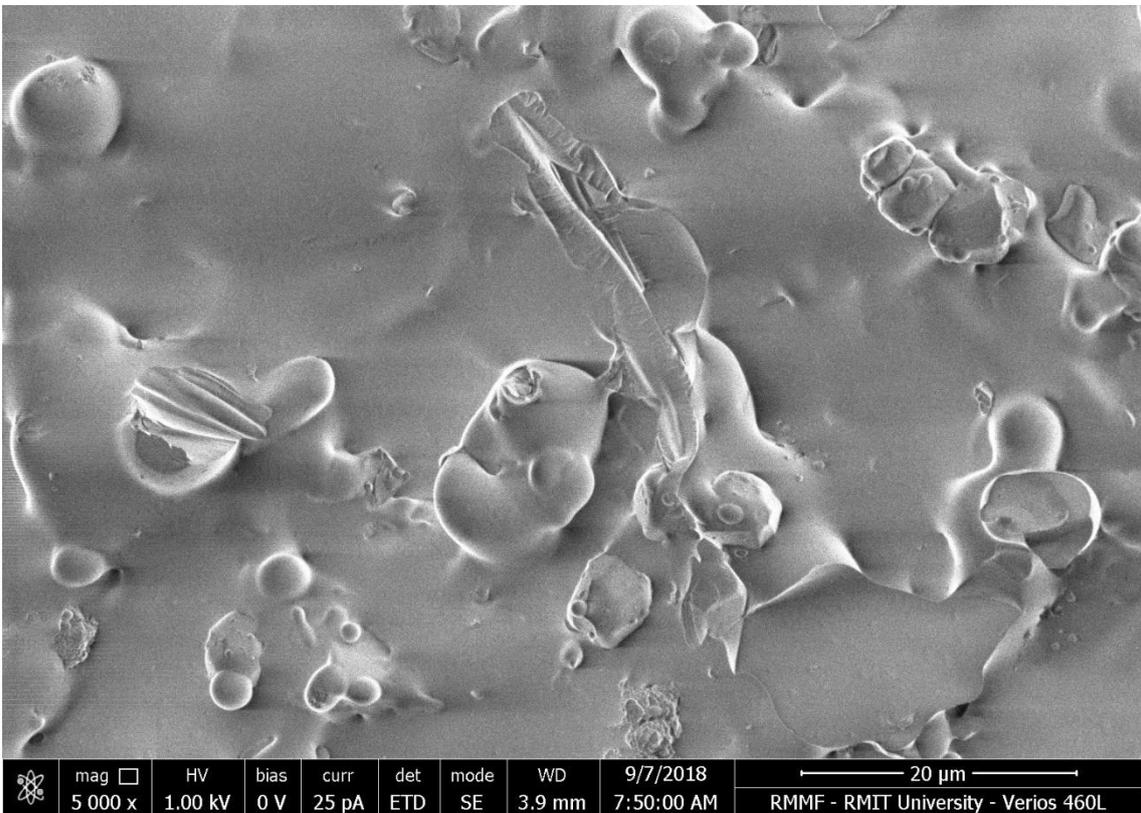
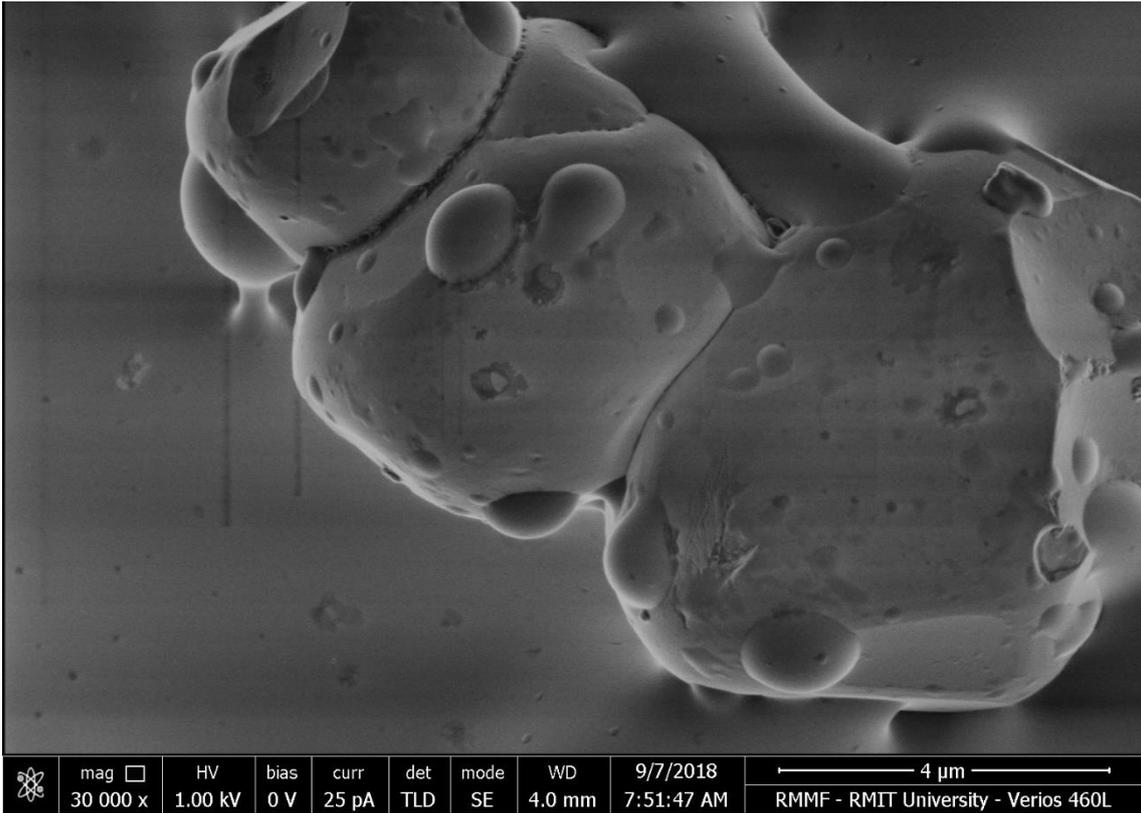


Figura 57: pastiglie di composizione V8 con il 30% di YAG:Ce³⁺

Confrontando le foto di queste prime tre composizioni: CA, ZnO e V8, si vedono enormi differenze tra le varie matrici. Da figura 57 si vede come la matrice vetrosa sia continua e non si vedono particelle singole. Questo perché la pastiglia di V8 è stata sinterizzata a 560°C, temperatura alla quale la viscosità del vetro è diminuita di molto e ha permesso l'ottenimento di una matrice continua grazie alla sinterizzazione per flusso viscoso o vetrificazione. Un confronto con un'altra matrice vetrosa viene fatto attraverso le figure 53 e 54 che mostrano le pastiglie di CA, le quali sono state trattate a 325°C. A queste temperature non è stato possibile la formazione di una matrice continua e infatti dalle foto al SEM si vede che la superficie è cressa. La sinterizzazione per flusso viscoso è avvenuta comunque, perché tra le particelle si vede comunque una parte liquida che ha solidificato, ma in quantità molto minore rispetto la V8.

Completamente diversa invece è la struttura delle pastiglie di ZnO di figura 55 e 56. Esse sono state trattate a 625°C e queste chiaramente non mostrano in alcun modo la sinterizzazione per flusso viscoso. L'ossido di zinco come materiale ceramico, comincia a fondere a temperature al di sopra dei 1000°C. Dalla prima foto di figura 55 si vedono bene le singole particelle che si uniscono l'una con l'altra attraverso una o più facce.

Un'altra differenza sostanziale tra le varie matrici è quando si osservano le foto al SEM con i fosfori. Se si guardano le figure 54 e 56 si vede che la matrice vetrosa e ceramica rispettivamente non inglobi perfettamente le particelle di fosforo. Mentre se si guarda figura 57 si vede molto bene che la matrice vetrosa sia ben aderente e inglobi molto bene le particelle di fosforo. Ovviamente questo è dovuto dal fatto che nelle pastiglie V8 durante la sinterizzazione si è formata una fase liquida che solidificandosi ha formato una matrice continua con i fosfori. Questo ne va a giovare sotto l'aspetto delle proprietà meccaniche ma è stato visto che le pastiglie di CA e ZnO non presentavano grossi problemi di frattura o cricche durante il maneggio, quindi sotto l'aspetto delle proprietà meccaniche non ci sono grandi differenze.

Di seguito vengo riportare le foto al SEM delle pastiglie delle varie composizioni di ZnO-CA.

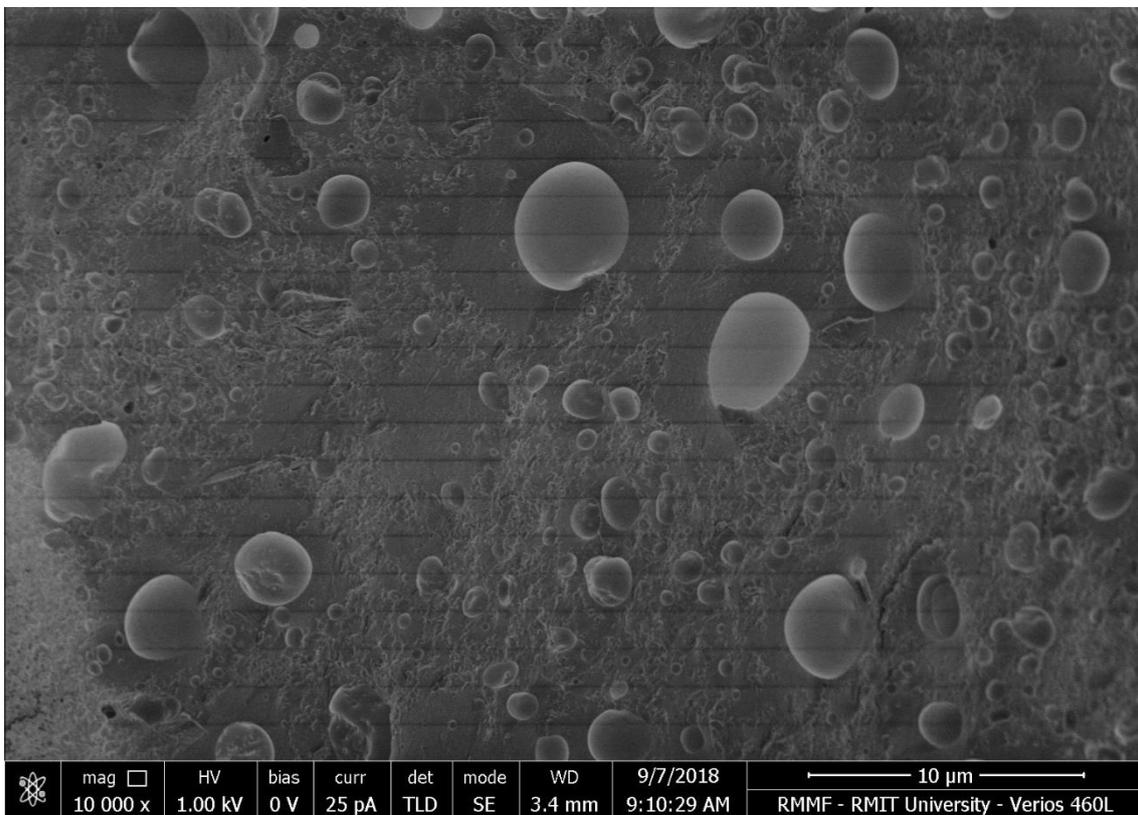
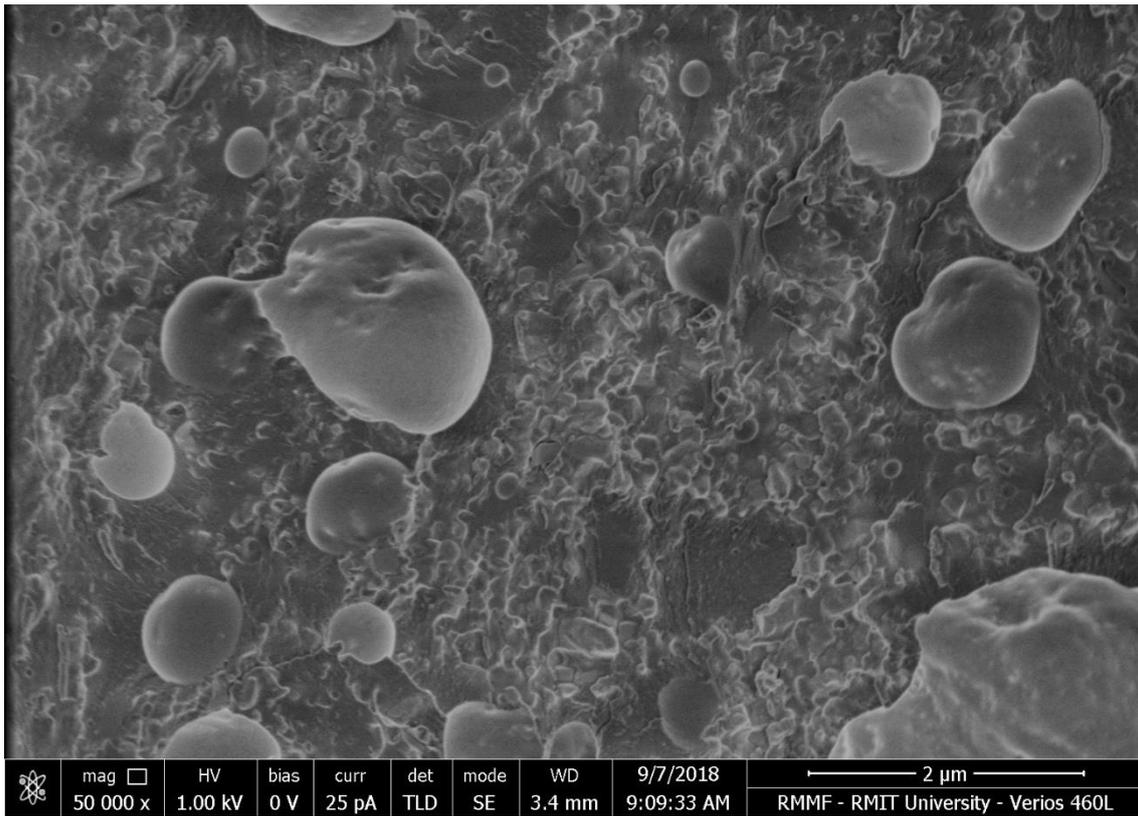


Figura 58: pastiglie di composizione ZnO-CA_30-70 senza lo YAG:Ce³⁺

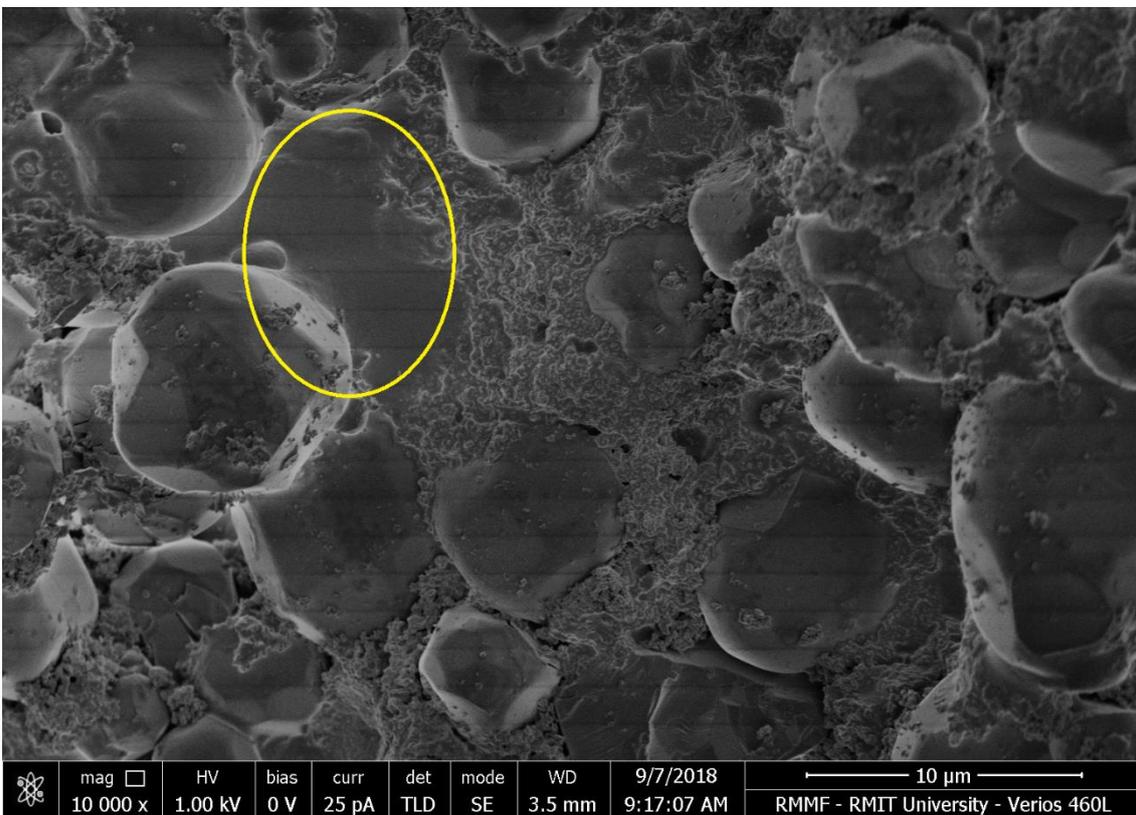
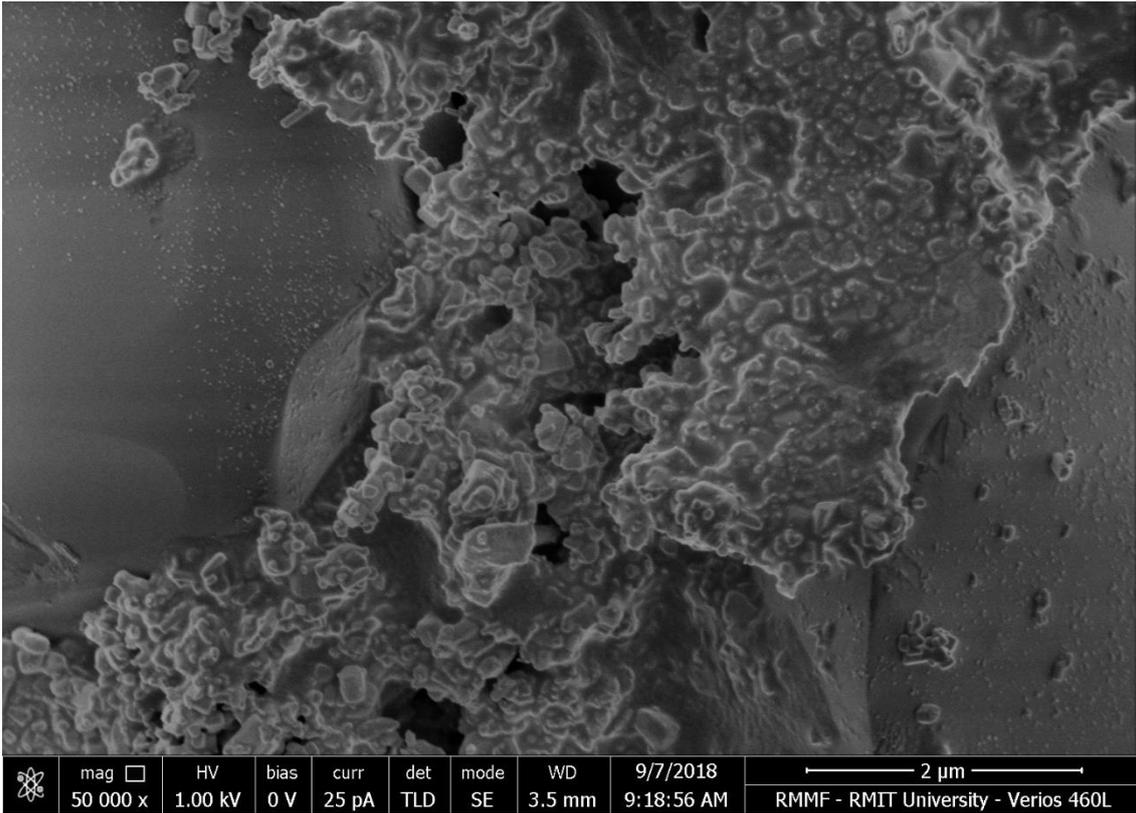


Figura 59: pastiglie di composizione ZnO-CA₃₀₋₇₀ con il 30% di YAG:Ce³⁺, il cerchio giallo evidenzia una zona di solo CA

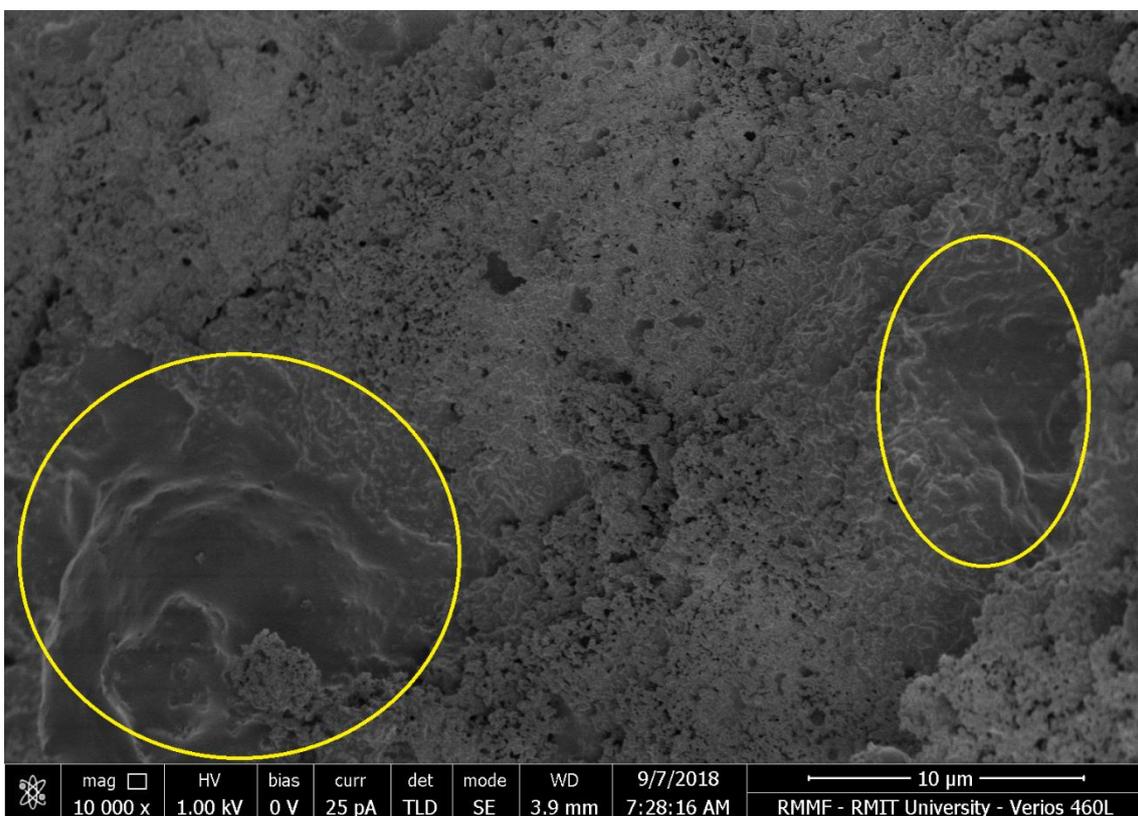
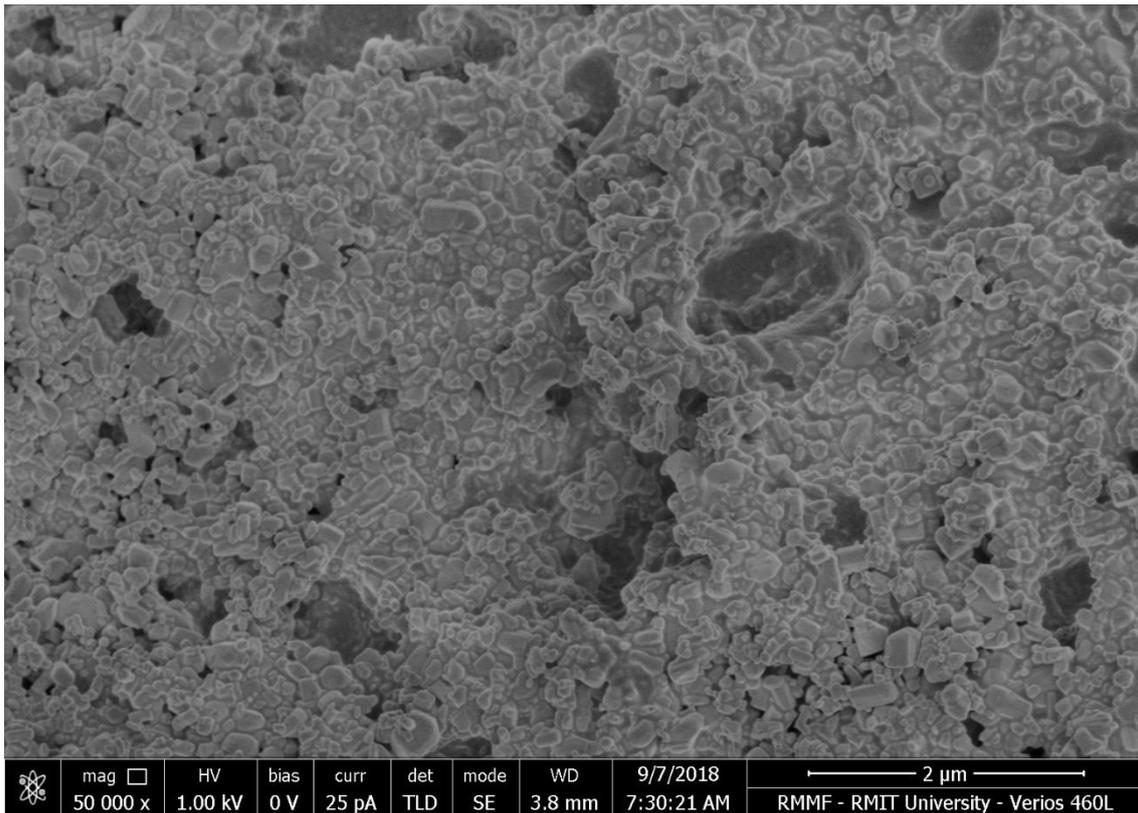


Figura 60: pastiglie di composizione ZnO-CA_50-50 senza lo YAG:Ce³⁺, i cerchi gialli indicano delle zone a maggiore percentuale di CA

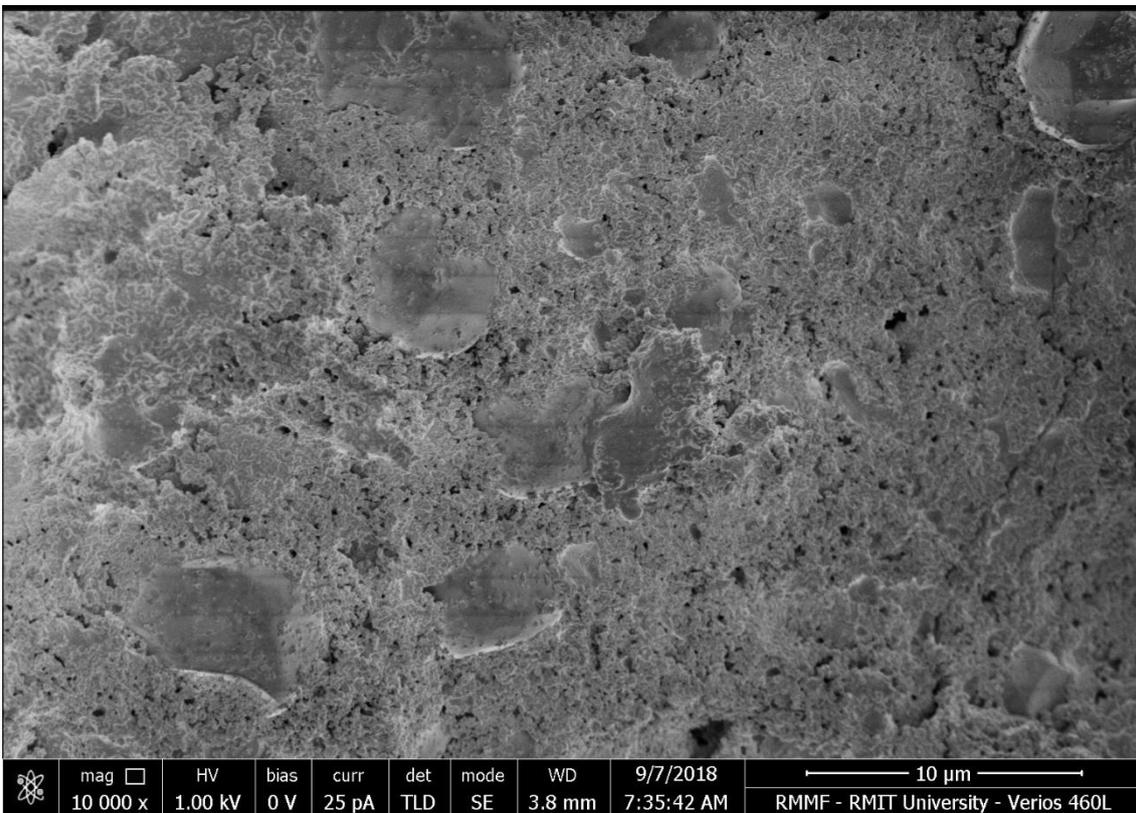
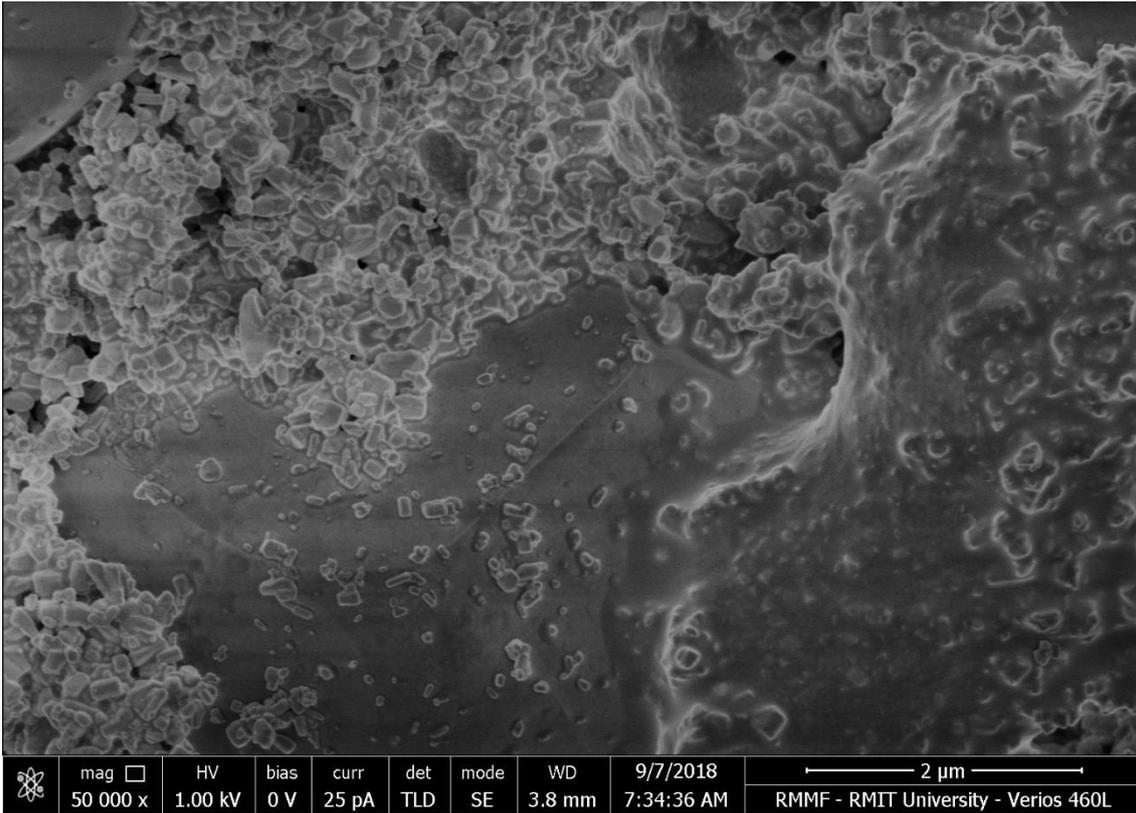


Figura 61: pastiglie di composizione ZnO-CA₅₀₋₅₀ con il 30% di YAG:Ce³⁺

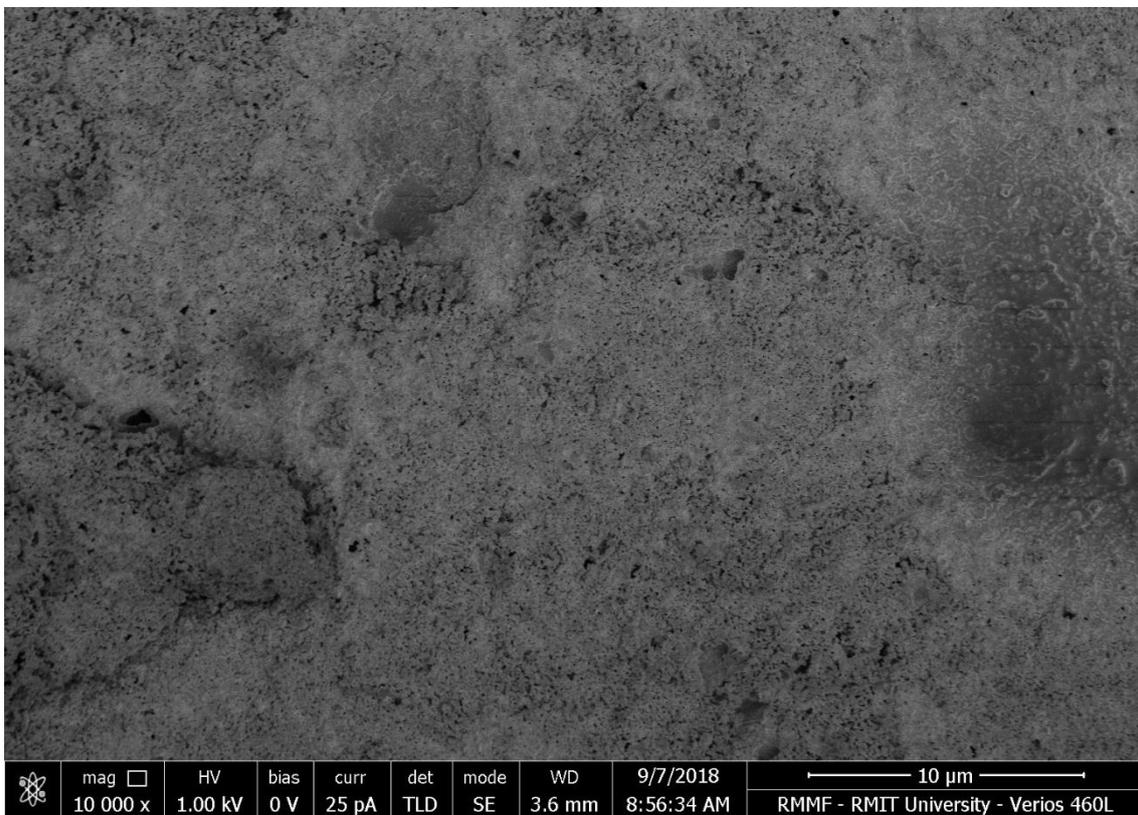
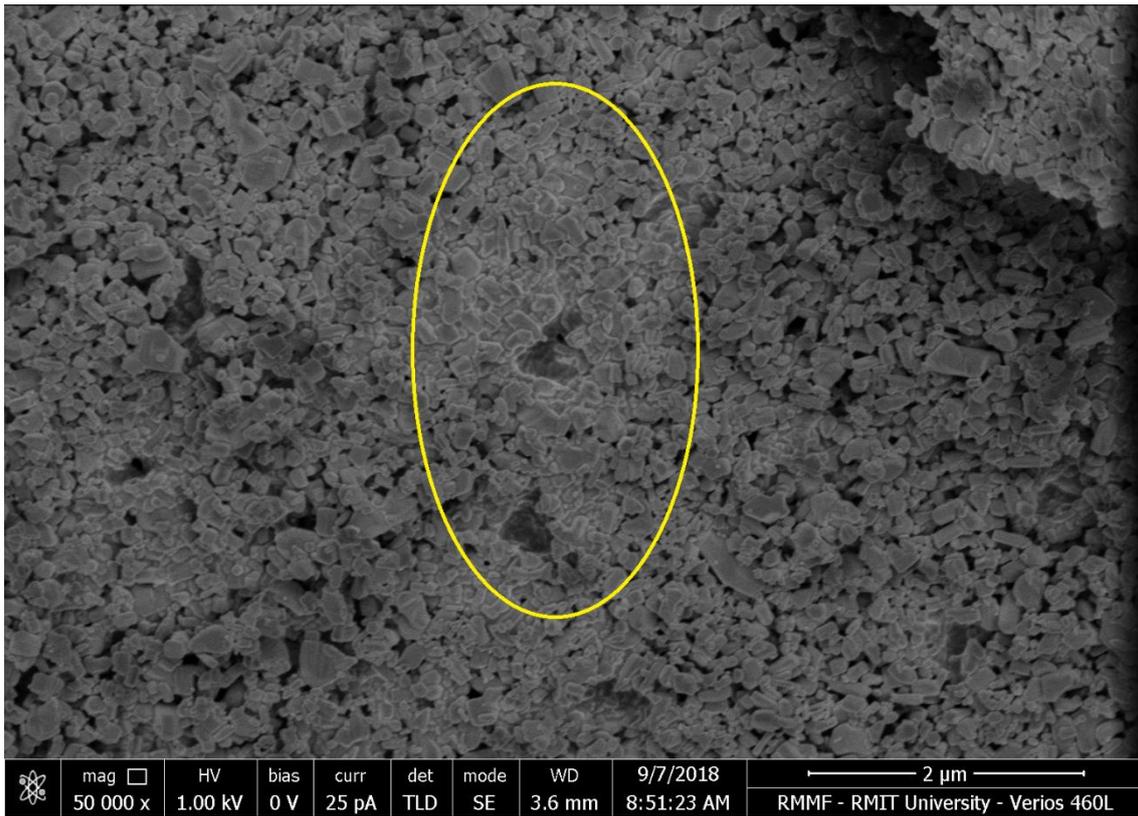


Figura 62: pastiglie di composizione ZnO-CA_70-30 senza lo YAG:Ce³⁺, il cerchio giallo indica una zona a maggiore percentuale di CA

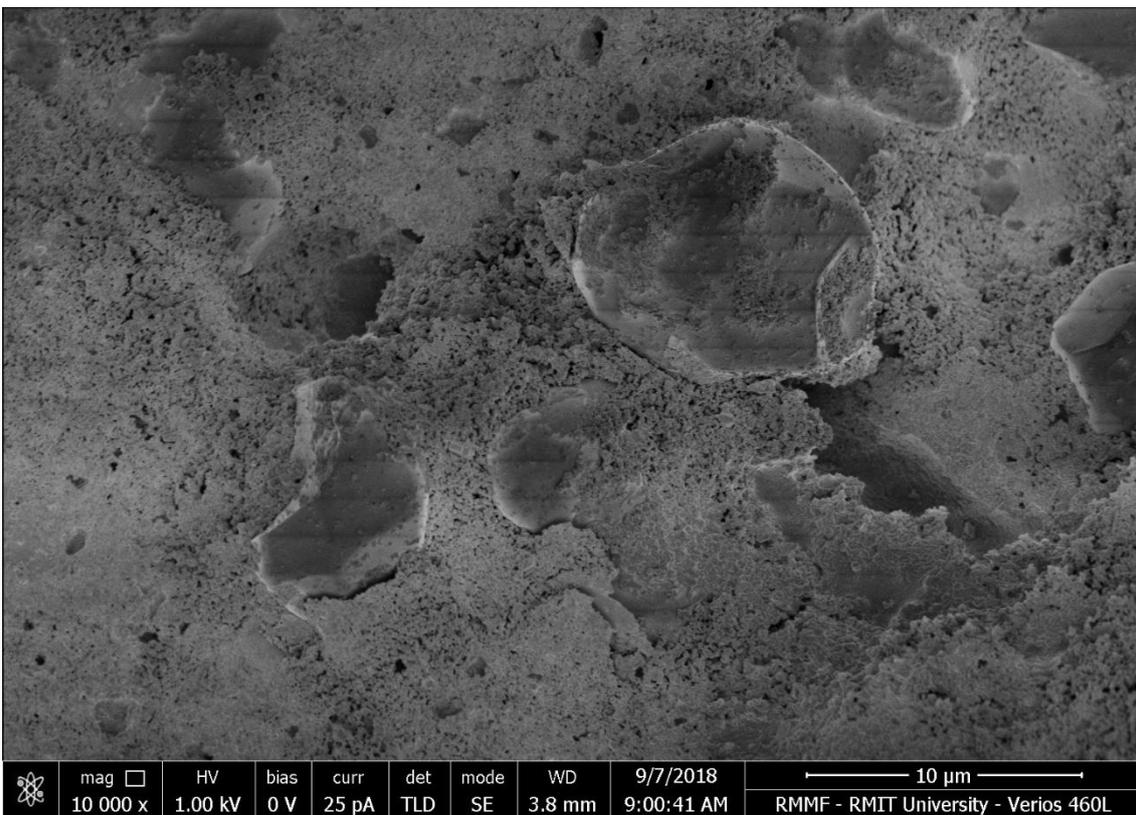
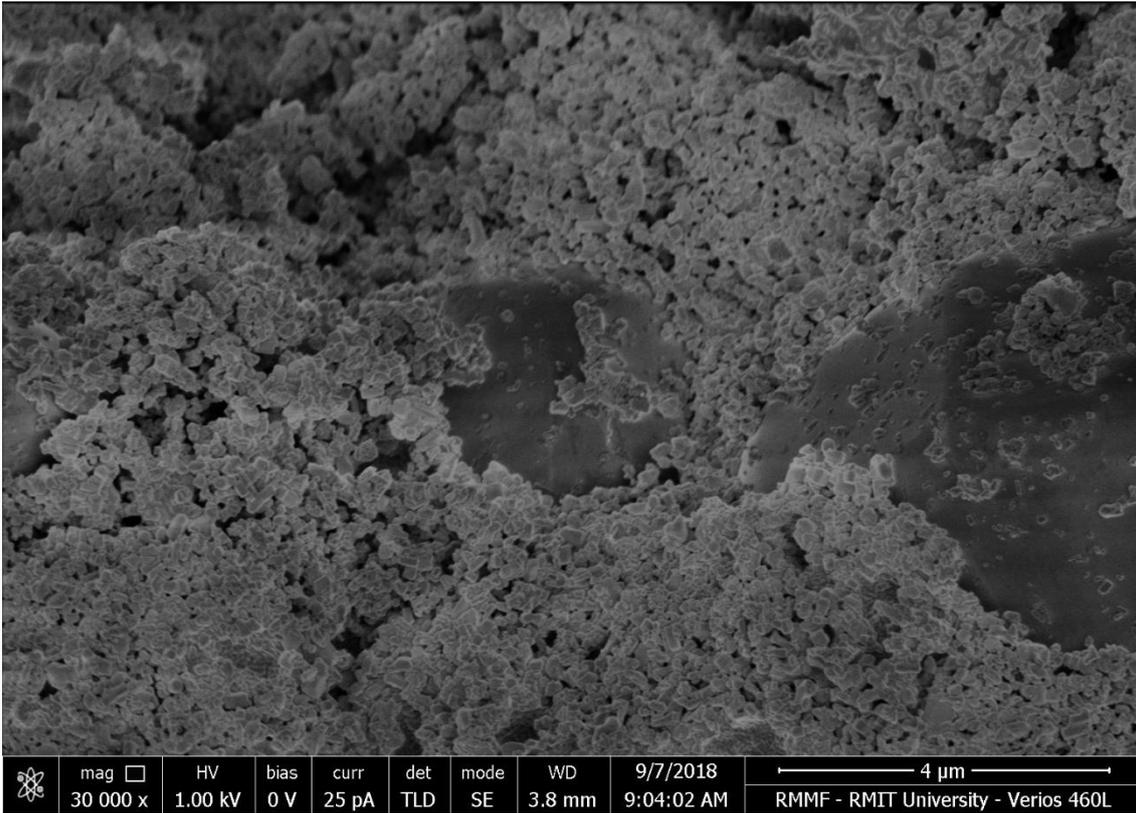


Figura 63: pastiglie di composizione ZnO-CA₇₀₋₃₀ con il 30% di YAG:Ce³⁺

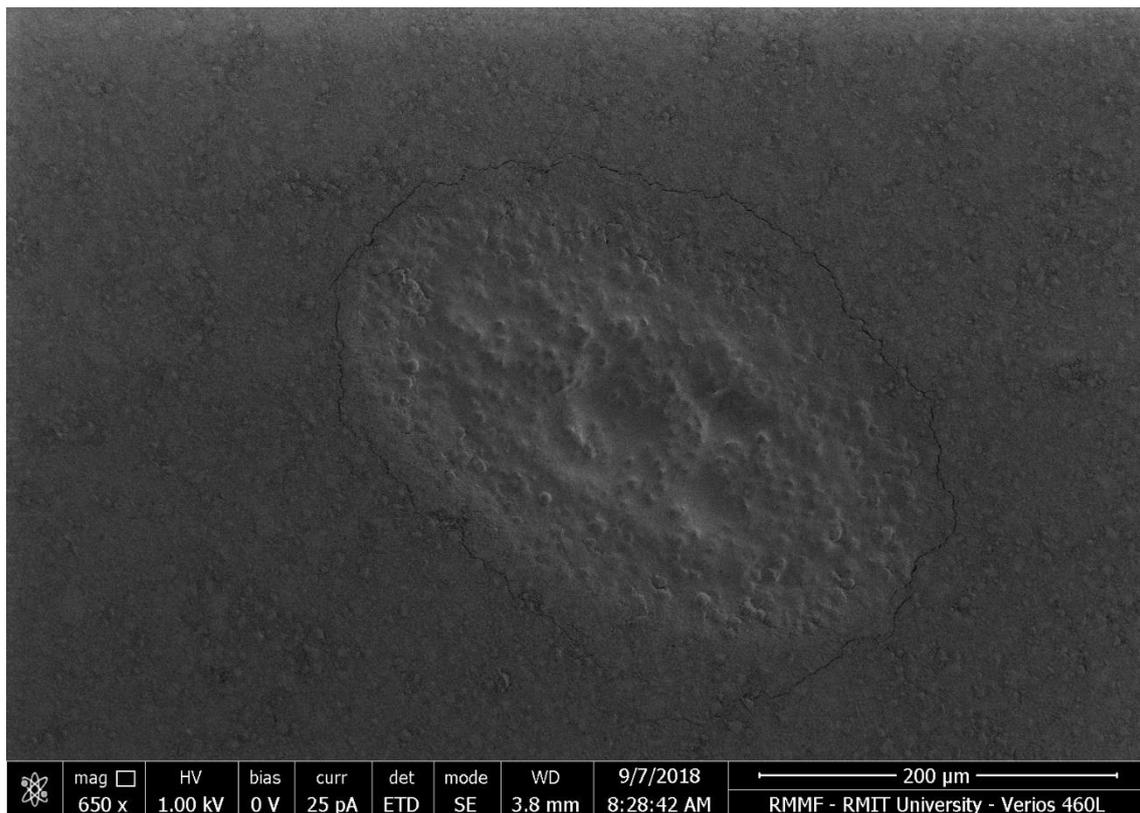
Dalle foto si vede che la struttura delle tre composizioni è molto diversa. Si vede che con l'aumentare della percentuale di ZnO, e la conseguente diminuzione di CA (la fase vetrosa), sia meno presente tale fase vetrosa tra le particelle che, durante la sinterizzazione è diventata liquida ed è andata a creare una matrice più continua con meno increspature. Si deve far notare che questa serie di pastiglie (ZnO-CA) sono state trattate a 400°C quindi, essendo state trattate a temperatura maggiore delle pastiglie di CA al 100%, è avvenuta maggiormente la sinterizzazione per flusso viscoso, però in modi diversi in base alla percentuale di CA presente. Ad esempio, nella composizione ZnO-CA 30-70, come si vede da figura 58, si sono formate delle particelle sferiche. Questo è dovuto dal fatto che la temperatura di sinterizzazione era troppo bassa da eseguire una totale vetrificazione ma abbastanza alta da favorirla in alcuni punti. Infatti, si suppone che le particelle sferiche che si sono formate siano l'agglomerazione di alcune particelle di CA che grazie alla loro bassa Tg sono riuscite a sinterizzare, inglobando magari anche qualche particella di ZnO. La fase fluida formata però non era a sufficienza per agglomerare tutte le particelle presenti e formare una matrice continua, per questo si sono formate queste sfere isolate. Nella prima foto di figura 59 si vede molto bene come la fase vetrosa, liquida e successivamente solidificata, sia presente in grande quantità tra le particelle. Nella seconda foto di figura 59 è stata evidenziata in giallo una zona che sembra essere costituita da solo CA in quanto si vede che è liscia.

Per le pastiglie di composizione ZnO-CA 50-50, figure 61 e 60, si nota ancora la presenza di una grande quantità di fase vetrosa tra le particelle. Anche in questo caso ci sono delle zone con una maggiore percentuale di CA e quindi durante la sinterizzazione hanno generato una maggiore quantità di fase liquida inglobando del tutto o quasi le particelle presentando così una superficie liscia. Questo fenomeno si nota nella seconda foto di figura 60, le zone con maggiore percentuale di CA sono state evidenziate in giallo. Nella prima foto di figura 61 si vede ancora meglio come la parte destra della matrice abbia una quantità molto maggiore di fase vetrosa rispetto alla parte sinistra, sopra la particella di fosforo.

Per le pastiglie di composizione ZnO-CA 70-30, figure 62 e 63, si vede come la fase vetrosa tra le particelle sia in quantità molto minore rispetto alle altre composizioni e non si vedono zone in cui c'è un accumulo di CA. Solo nella prima foto di figura 62 si vede

che le particelle dentro il cerchio giallo presentano tra di esse una maggiore connessione dovuta dalla fase vetrosa.

Sono state anche scattate delle foto della pastiglia C2 che si è degradata durante la caratterizzazione al laser (Figura 64) e anche delle foto di una pastiglia V8 stressata fino a raggiungere volutamente la degradazione (Figura 65)



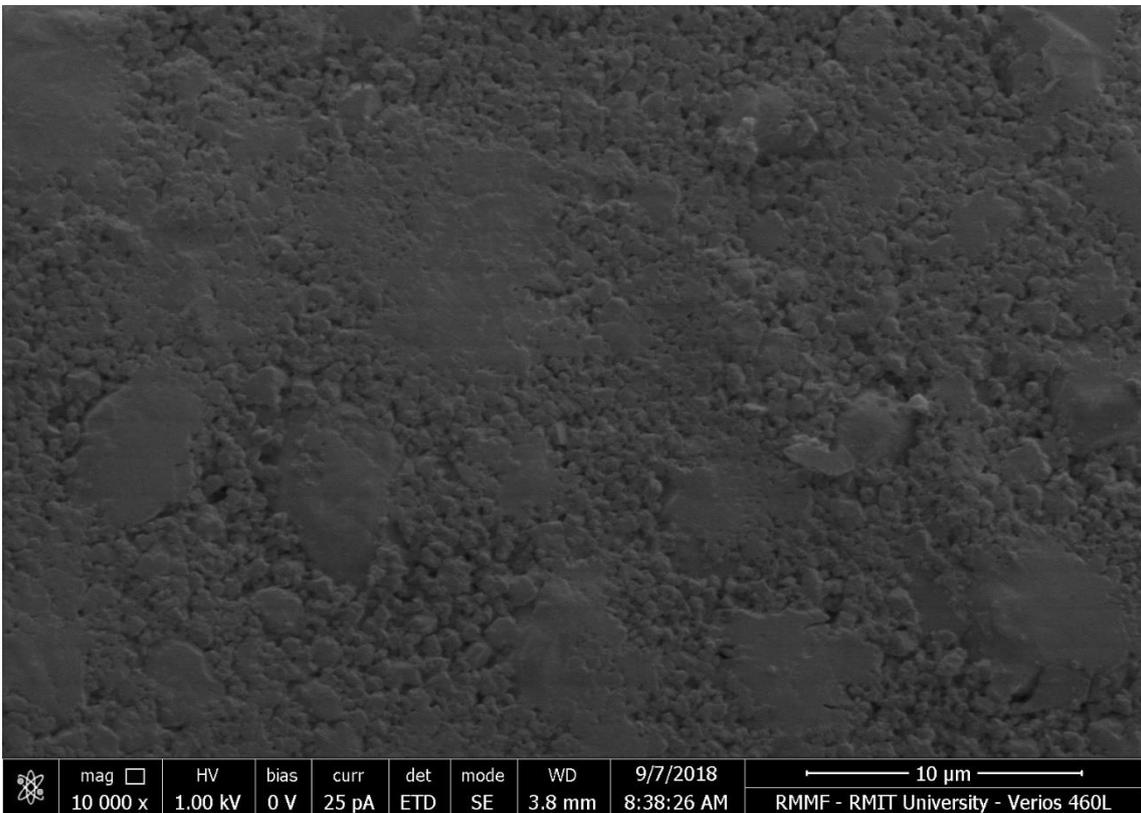
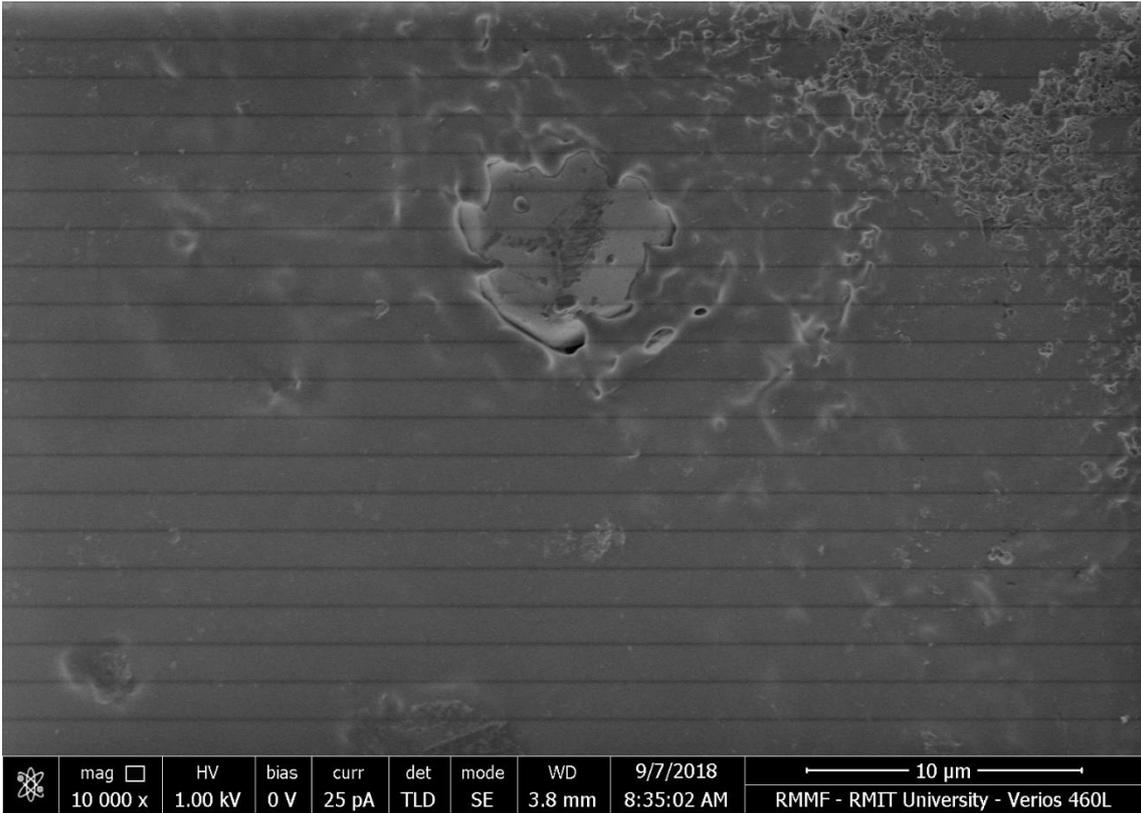
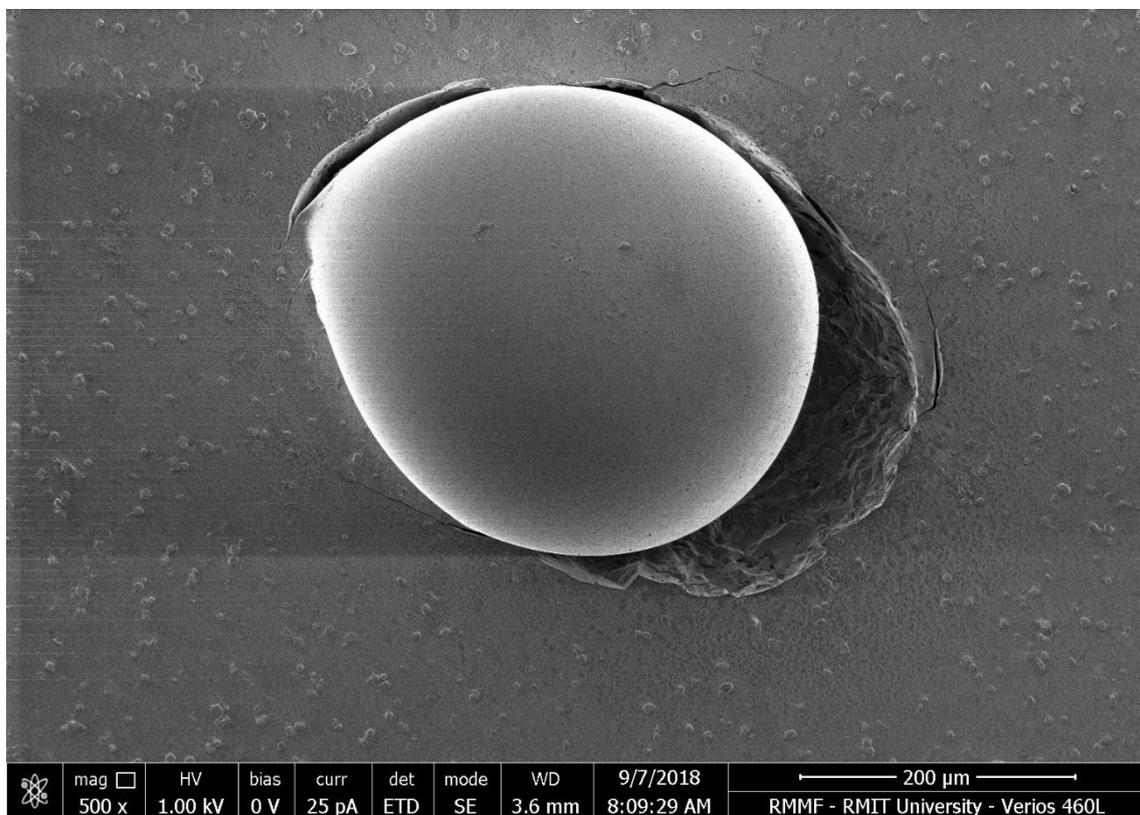


Figura 64: diverse zone della pastiglia C2 colpita dal laser e degradata

La prima foto di figura 64 mostra tutta la zona degradata dal laser. Questa foto può essere utile per calcolare l'effettiva area dello spot d'eccitazione e confrontare poi il risultato con quello teorico. Se si guarda la seconda foto della figura 64 si vede la divisione tra la zona degradata e una zona non colpita dal laser (in alto a destra). Si vede che la zona degradata ha raggiunto fusione in quanto la superficie è diventata tutta liscia. Inoltre, nella zona degradata si nota la presenza di un grano di fosforo che è stato quasi completamente coperto dopo la fusione. Nella terza foto di figura 64 si vuole mostrare come fosse la superficie della pastiglia C2 prima di essere colpita dal laser.

Di seguito vengono riportate le foto al SEM della pastiglia V8 della zona colpita dal laser.



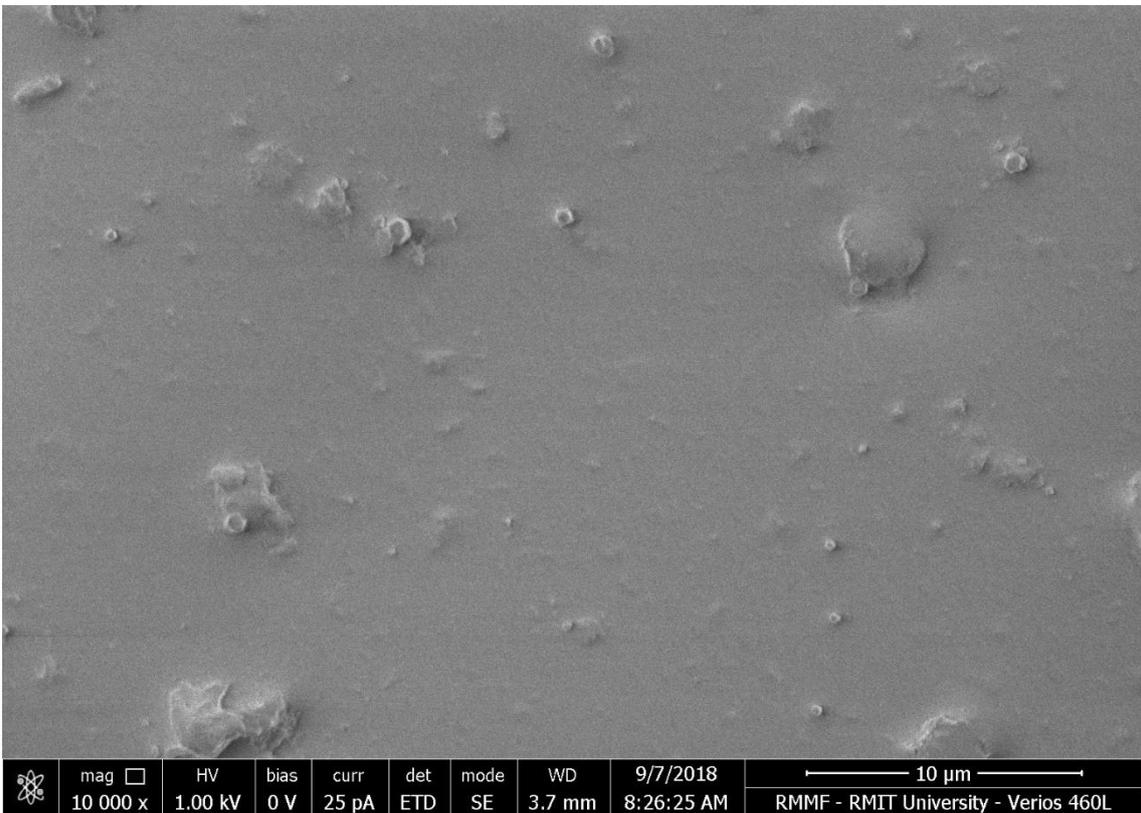
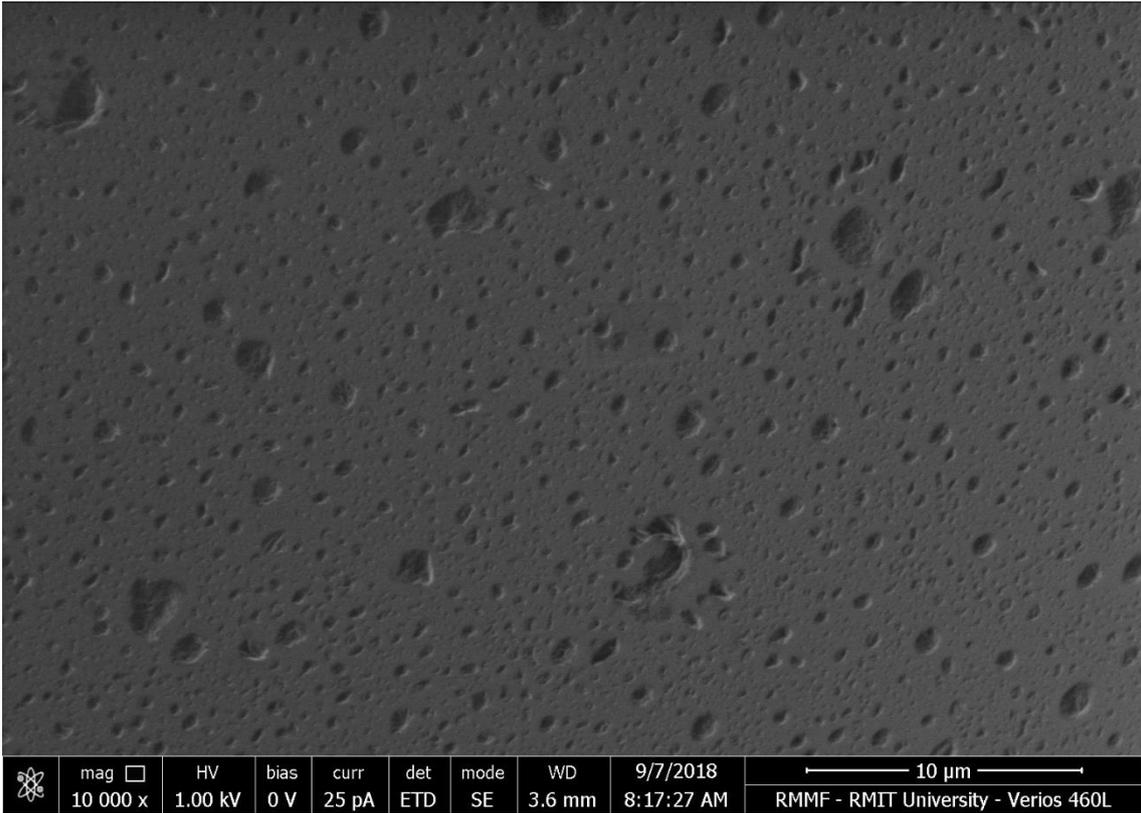


Figura 65: diverse zone della pastiglia V8 colpita dal laser e degradata

Nella prima foto di figura 65 si vede completamente la zona stressata e colpita dal laser. In questo caso si è formata una sfera e, come per la pastiglia C2, si riesce a calcolare l'area dello spot d'eccitazione. Questo fenomeno è dovuto dal fatto che durante lo stress termico il materiale che si è fuso ha assunto la disposizione a minore energia, appunto una sfera, e poi alla fine del test durante il raffreddamento è rimasto in questa disposizione. Nella seconda e terza foto di figura 65 si confronta la zona danneggiata da quella non danneggiata rispettivamente. Si nota che nella zona danneggiata si sono formate delle bolle, questo è dovuto dalle alte temperature raggiunte e dalla conseguente liberazione di gas presente nei pori interni della matrice.

4.3.4 Raman

Grazie alla spettroscopia Raman è possibile rivelare la presenza delle unità strutturali presenti. Sono state svolte le spettroscopie Raman su delle pastiglie di ossido di zinco e di CA, i grafici corrispondenti sono riportati in figura 66 e 67, rispettivamente.

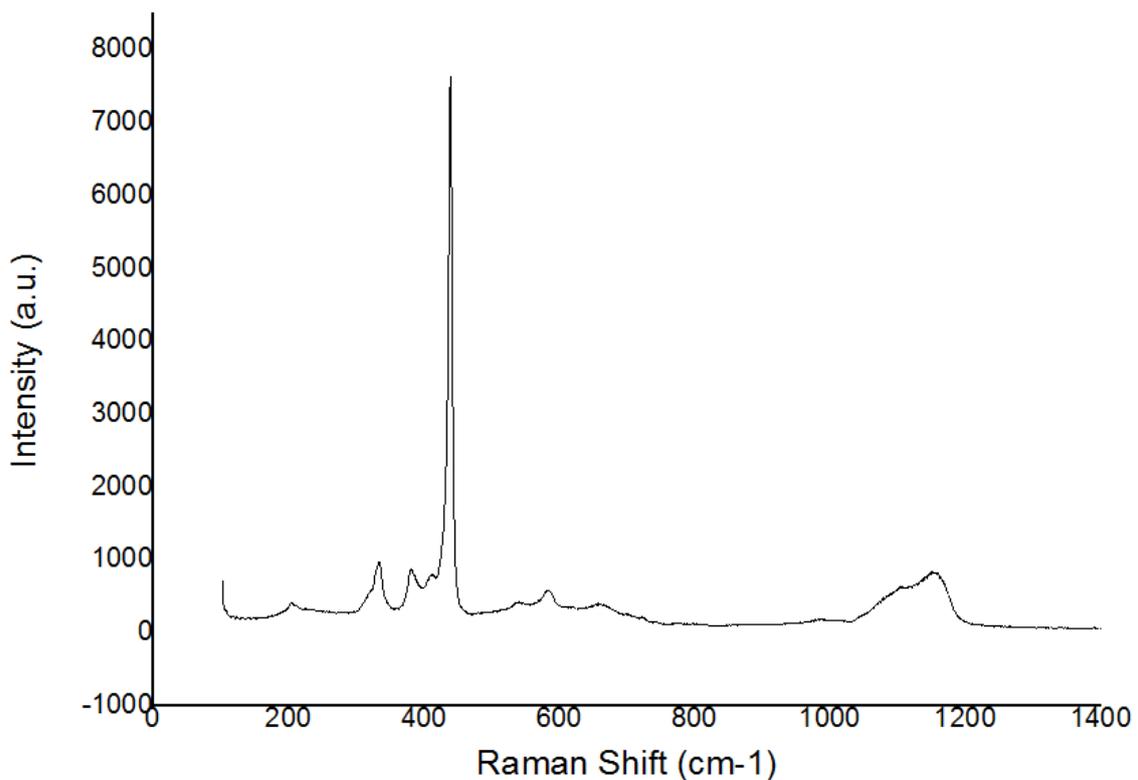


Figura 66: spettroscopia Raman del campione di ZnO

Di seguito, in tabella 4, vengono riportati i picchi individuati per il campione di ossido di zinco [44, 45, 46].

Raman shift del picco (cm ⁻¹)	Causa del picco
332	Modo vibrazionale E ₂ ^{high} -E ₂ ^{low}
378	Modo vibrazionale A ₁
410	Modo vibrazionale E ₂
590	Modo vibrazionale E ₁
1158	Contribuito da modo vibrazionale A ₁ e E ₁

Tabella 4: picchi identificabili per il campione di ossido di zinco nella spettroscopia Raman e loro causa

Qui sotto viene riportato il grafico Raman per il campione di CA.

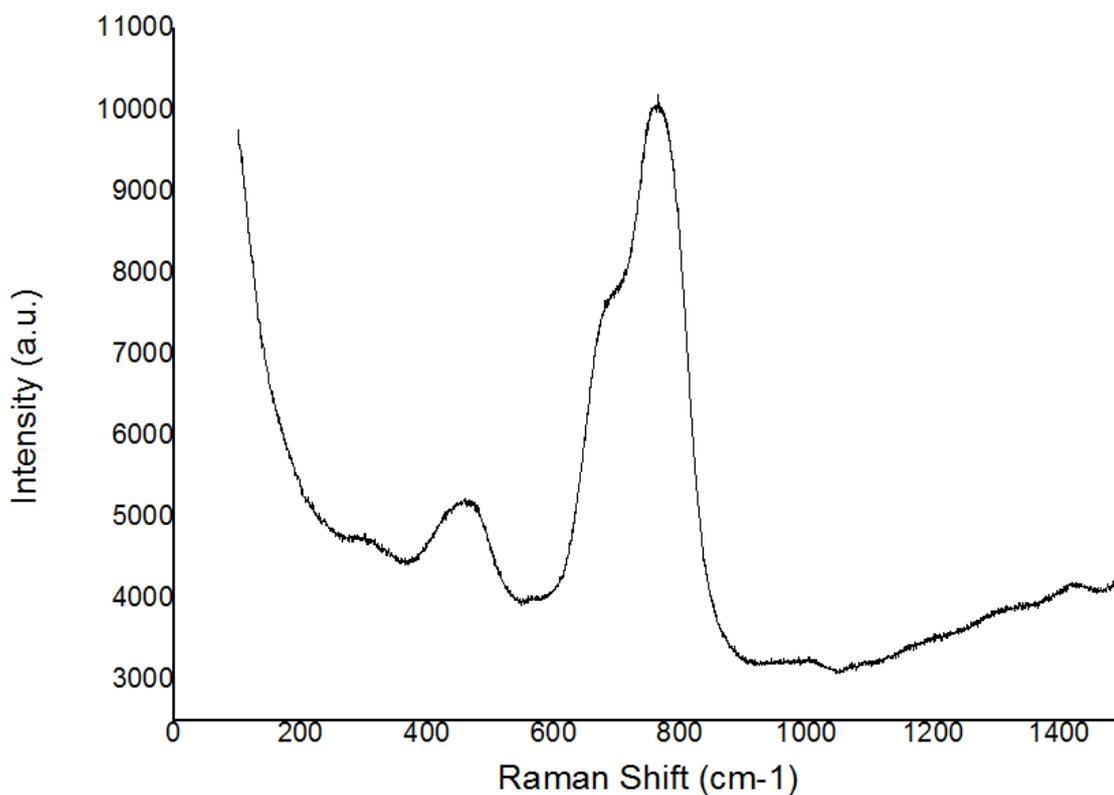


Figura 67: spettroscopia Raman del campione CA

Di seguito, in tabella 5, vengono riportati i picchi individuati per il campione di composizione CA. [40, 43]

Raman shift del picco (cm⁻¹)	Causa del picco
250-275	Streching del legame Te-O-B
460-480	Legami dei vetri a base di tellurio (Te-O-Te, O-Te-O)
660-685	Streching delle unità strutturali [TeO ₄]
720-775	Streching delle unità strutturali [TeO ₃]
720-760	Presenza dei legami B-O-B in configurazione ad anello
1350-1375	Vibrazione del legame B-O ⁻ legato al network del boro

Tabella 5: picchi identificabili per il campione CA nella spettroscopia Raman e loro causa

4.3.5 Transient Plane Source

Per le misure di conducibilità termica, sono state preparate due pastiglie per ogni composizione da analizzare. Le pastiglie avevano un diametro di 1,5 *cm* e uno spessore 0,5 *cm*. Le misure sono state effettuate dal Dr. Lorenzo Moro presso i laboratori del DII dell'Università di Padova.

La pastiglia di composizione V8 al 30% di YAG:Ce³⁺ presentava una conducibilità termica di 1,245 *W/(m K)*. I risultati ottenuti sulle composizioni studiate in questa tesi sono riportati in tabella 6.

Campione	Conducibilità termica (W/m K)	Densità misurata (g/ml)	Densità teorica (g/ml)
C2	0,289	4,37	4,98
CA	0,332	4,21	4,49
CA+40%Al₂O₃	0,525	3,50	4,27
ZnO	5,35	5,57	5,61
ZnO-CA_30-70	0,78	4,00	4,83
ZnO-CA_50-50	1,19	3,81	5,05
ZnO-CA_70-30	1,58	4,39	5,27

Tabella 6: valori di conducibilità termica trovati con il metodo TPS e valori di densità misurata e teorica.

Le prime due composizioni analizzate (C2 e CA) hanno mostrato una bassa conducibilità termica. È per questo motivo che durante la caratterizzazione al laser la pastiglia C2 ha mostrato un degrado irreversibile come spiegato in precedenza. Si è voluto quindi aumentare la conducibilità per evitare questi problemi. Inizialmente si è pensato di aumentare la conducibilità mescolando la polvere di CA con dell'allumina (Al₂O₃), come riportato in [42], dove per un vetro borosilicato si aggiungeva il 20% in peso di Al₂O₃ e la conducibilità termica aumentava fino a 17 W/mK. Purtroppo, in questo caso la pastiglia di composizione CA+40% Al₂O₃ ha mostrato un aumento insignificante e quindi la composizione con l'allumina è stata scartata. Quindi si è cercato un altro materiale per aumentare la conducibilità e si è pensato all'ossido di zinco. Innanzitutto, si è misurata la conducibilità dell'ossido di zinco puro ed è risultata molto soddisfacente per lo scopo della presente tesi. Si è deciso di mescolare la polvere di CA con l'ossido di zinco a varie percentuali. Si è visto che, con l'aumentare della percentuale di ZnO, la conducibilità termica aumentava fino ad arrivare un valore di 1,58 W/mK. Questo valore è maggiore di quello ottenuto per la pastiglia V8, la quale non aveva mostrato degrado termico durante la caratterizzazione. Quindi la composizione ZnO-CA_70-30 risulta una buona candidata per lo scopo finale.

4.3.6 Densità

Le densità delle pastiglie sinterizzate sono state trovate sfruttando il principio di Archimede, utilizzando l'equazione 4.1. Sono state fatte varie misure di densità a pastiglie sinterizzate a varie temperature, questo per individuare la temperatura di sinterizzazione ideale. I risultati delle misure effettuate sono riportati in tabella 7.

Campione T sinterizzazione	Densità (g/ml)	Campione T sinterizzazione	Densità (g/ml)
CA 300°C	4,04	ZnO-CA_50-50 530°C	3,40*
CA 325°C	4,21	ZnO-CA_70-30 500°C	3,84
CA 350°C	4,23	ZnO-CA_50-50 500°C	3,42*
ZnO 625°C	5,57	ZnO-CA_30-70 500°C	2,18*
ZnO 650°C	5,53	ZnO-CA_70-30 450°C	3,89
ZnO 675°C	5,38	ZnO-CA_50-50 450°C	3,69
ZnO 725°C	5,34	ZnO-CA_30-70 450°C	3,11*
ZnO 800°C	5,44	ZnO-CA_70-30 400°C	4,39
ZnO-CA_70-30 550°C	3,72	ZnO-CA_50-50 400°C	3,81
ZnO-CA_70-30 530°C	3,78	ZnO-CA_30-70 400°C	4,00

Tabella 7: risultati delle misure di densità tramite il principio di Archimede delle pastiglie a varie composizioni sinterizzate a varie temperature, i valori indicati con l'asterisco stanno ad indicare che la pastiglia a quella temperatura ha formato delle bolle

Per la composizione CA la temperatura di sinterizzazione scelta è stata di 325°C in quanto si è visto che a 350°C la densità non aumentava di molto quindi non valeva la pena andare

a temperatura più alte. Per le pastiglie di ZnO puro la temperatura alla quale la pastiglia ha mostrato la densità maggiore e più vicina alla densità teorica dell'ossido di zinco ($d=5,61 \text{ g/ml}$) è stata quella sinterizzata a 625°C . Quindi le pastiglie di ZnO al 100% sono state sinterizzate a 625°C per 90 minuti.

Per tutte le varie composizioni delle pastiglie di ZnO-CA, si è visto che la temperatura alla quale la densità risultava maggiore è 400°C . In tabella 7 i valori di densità affiancati da un asterisco stanno ad indicare che la pastiglia corrispondente presentava delle bolle e quindi la misura della densità probabilmente è stata falsata e i risultati non sono veritieri. Queste pastiglie hanno presentato la formazione di bolle dopo la sinterizzazione in quanto sono state trattate a temperature troppo alte e i pori presenti all'interno delle pastiglie sono aumentati di volume. Questo è stato permesso dal fatto che il vetro presente è diventato più fluido e quindi ha favorito lo spostamento e l'ingrossamento dei pori interni fino alla formazione di bolle.

Inoltre, si deve far notare che la misura delle densità con il principio di Archimede non è un metodo molto affidabile, in quanto esso sfrutta lo spostamento di volume d'acqua creato dalla pastiglia per il calcolo della densità. Si intuisce che i pori all'interno della pastiglia, in quanto chiusi e pieni d'aria vanno ad influenzare il risultato.

Capitolo 5

Caratterizzazione laser

La caratterizzazione con il laser delle pastiglie delle varie composizioni è stata eseguita da Matteo Buffolo presso il Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione (DEI) dell'Università di Padova.

Sono state eseguite due prove: una caratterizzazione con laser impulsato e una con laser continuo che verranno spiegate successivamente.

5.1 Setup sperimentale

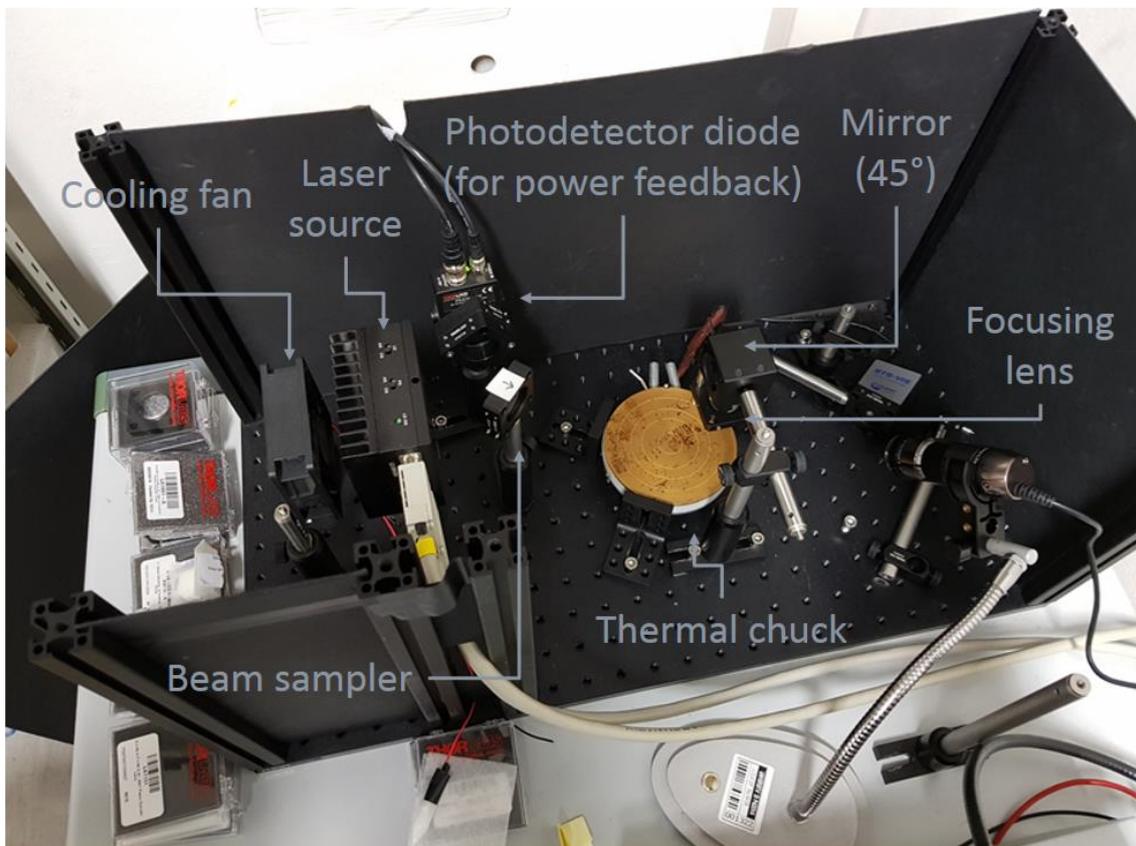


Figura 68: setup ottico sperimentale usato per la caratterizzazione delle pastiglie

Il setup ottico sperimentale, raffigurato in figura 68, è composto da:

- 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: serve a raffreddare il dissipatore collegato alla cella di Peltier che tiene il laser a temperatura costante (30°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 le 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

In figura 69 è mostrato un particolare del setup ottico in cui si vede la pastiglia colpita dal laser che produce la luce bianca.

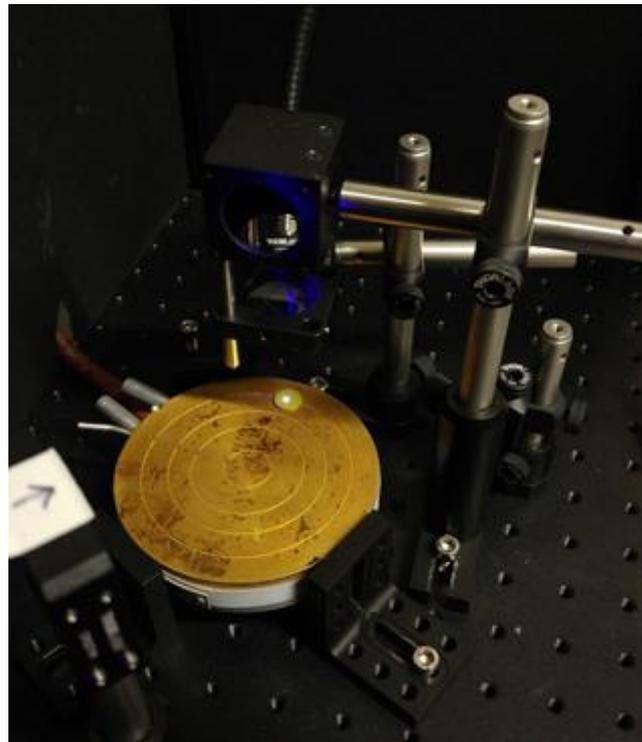


Figura 69: particolare del setup ottico, si vede la pastiglia colpita dal laser che produce la luce bianca. La pastiglia ha un diametro di 1,5 cm e uno spessore di 3 mm.

5.2 Caratterizzazione con laser impulsato

La prima caratterizzazione eseguita è stata quella con laser impulsato. In questa caratterizzazione si andava a misurare l'intensità della fotoluminescenza in funzione dell'intensità di eccitazione quando il segnale luminoso proveniente dal laser veniva applicato con un ciclo di lavoro (*duty cycle*) del 1% e una frequenza di 100 Hz. Durante la prova il campione veniva mantenuto ad una temperatura di 30°C.

I risultati delle prove della caratterizzazione con laser impulsato per le pastiglie di ZnO e le pastiglie di ZnO-CA sono riportati in figura 70 e 71 rispettivamente.

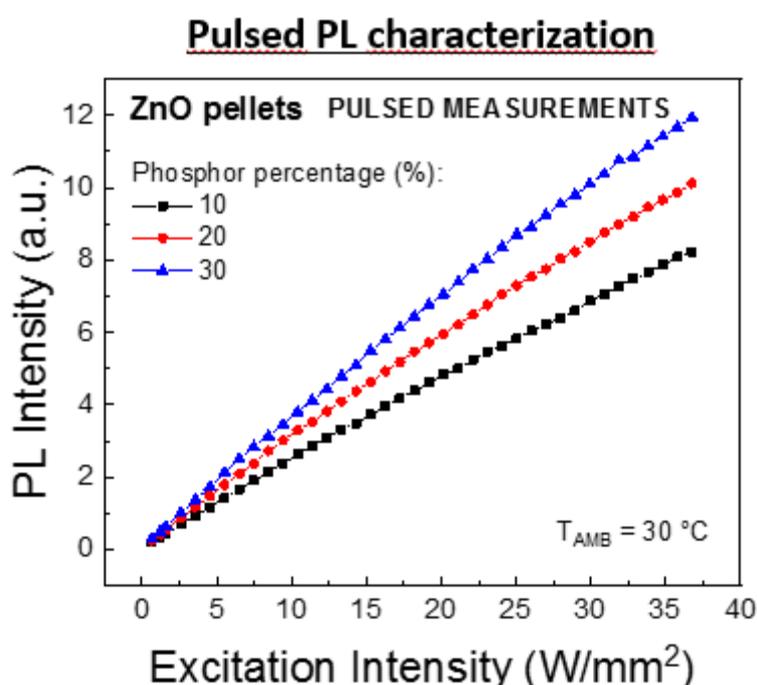


Figura 70: grafico dell'intensità di fotoluminescenza della caratterizzazione con laser impulsato delle pastiglie di ZnO

Per le pastiglie di ZnO alle varie percentuali di fosfori (10%, 20%, 30%) non si ha saturazione del segnale fino ai 37 W/mm², che è la massima potenza raggiungibile dal laser. Tutte le pastiglie presentano un andamento lineare. L'unica differenza che si nota tra le varie pastiglie è che all'aumentare della percentuale di fosfori presenti nella pastiglia aumenta anche l'intensità di fotoluminescenza a parità di intensità d'eccitazione. Probabilmente questo è dovuto al fatto che le pastiglie con una maggiore quantità di fosfori emettono una quantità maggiore di luce e quindi si ha una maggiore fotoluminescenza.

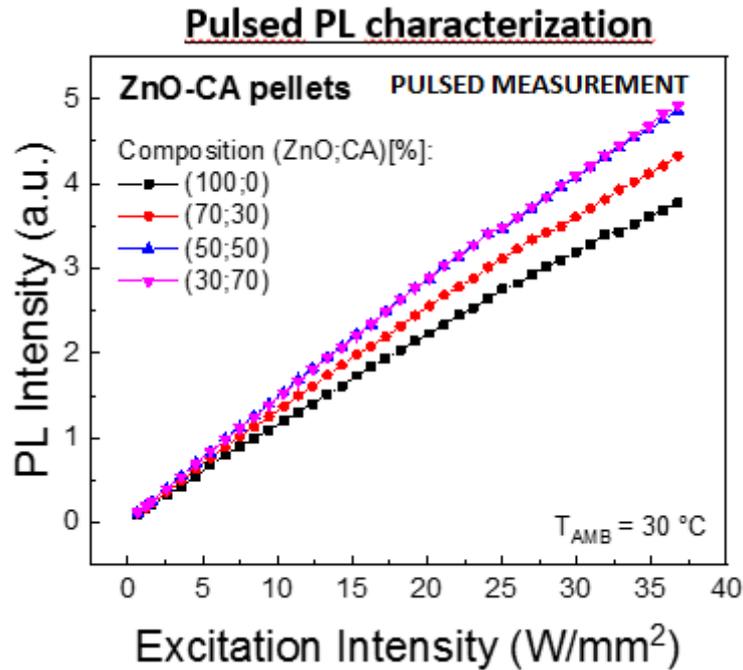


Figura 71: grafico dell'intensità di fotoluminescenza della caratterizzazione con laser impulsato delle pastiglie di ZnO-CA

Anche le pastiglie di ZnO-CA non mostrano saturazione fino ai 37 W/mm². Dalla figura 71 si nota che la pastiglia di ZnO al 100% presenta un'intensità di fotoluminescenza minore rispetto le pastiglie delle varie composizioni di ZnO-CA. Questo perché la pastiglia di ZnO è stata sinterizzata a 625°C, mentre le pastiglie di ZnO-CA sono state sinterizzate a 400°C. La temperatura di 625°C potrebbe aver portato ad una lieve degradazione dei fosfori e quindi ad una perdita di efficienza.

5.3 Caratterizzazione con laser continuo

Anche nella caratterizzazione in continua si è andato a misurare l'intensità di fotoluminescenza in funzione dell'intensità d'eccitazione. Ma in questo caso il segnale luminoso veniva applicato in modo continuo, cioè con un duty cycle del 100%, e veniva mantenuto per 12 secondi. Dopo questi 12 secondi si andava a misurare l'intensità di fotoluminescenza. Anche in questo caso il campione veniva mantenuto ad una temperatura di 30°C. L'area dello spot d'eccitazione è di circa 0,0302 mm².

In figura 72 sono riportati i risultati della caratterizzazione in continua per le pastiglie di ZnO.

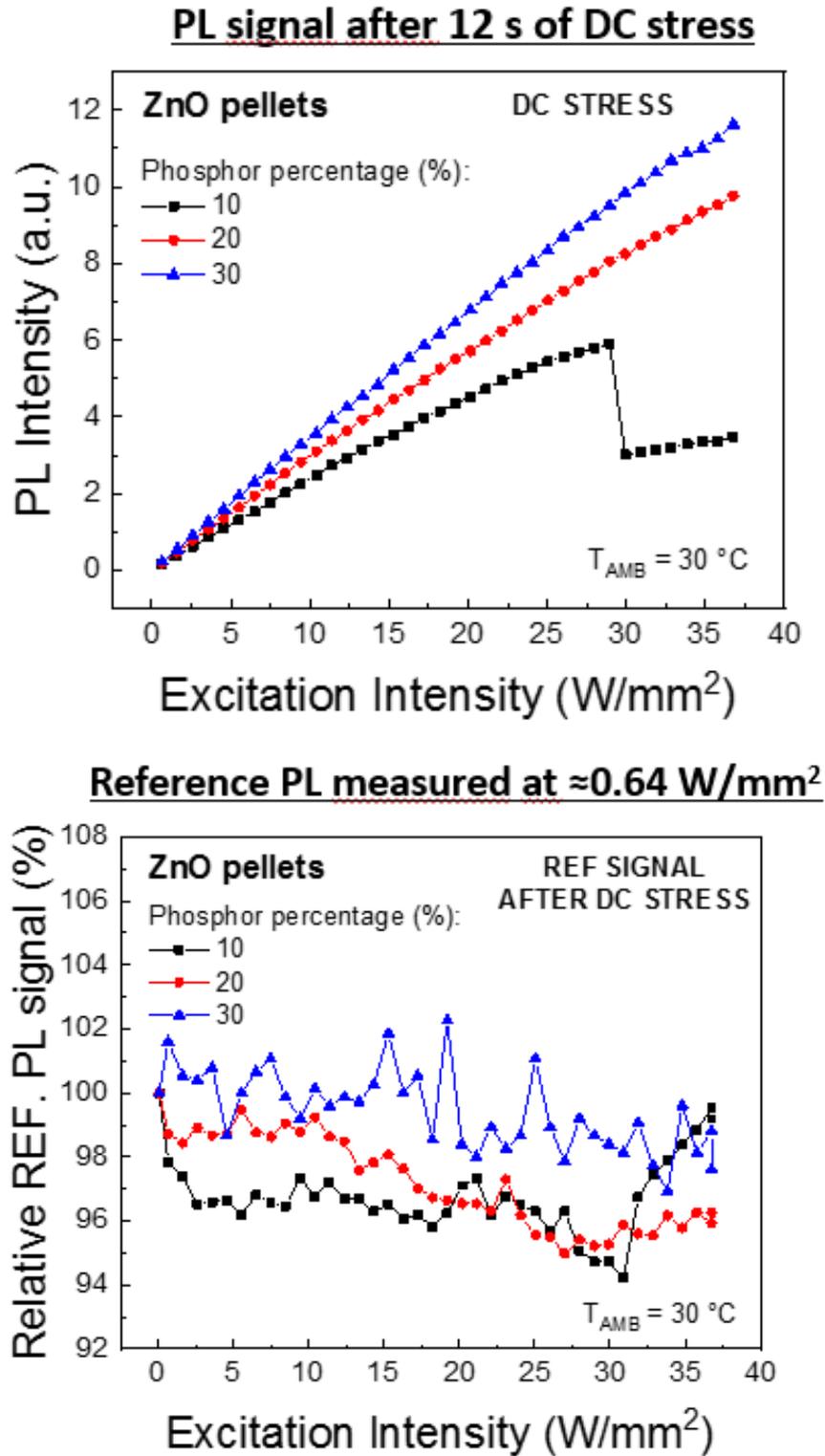


Figura 72: grafici dell'intensità di fotoluminescenza e della fotoluminescenza relativa della caratterizzazione in continua delle pastiglie di ZnO

Come nel caso della caratterizzazione con laser impulsato le pastiglie contenente la maggior percentuale di fosfori presentano un'intensità di fotoluminescenza maggiore. In questo caso però la pastiglia avente il 10% di fosfori presenta un forte calo della fotoluminescenza ad alte intensità d'eccitazione (circa a 30 W/mm^2). Questo calo sembra sia dovuto da un eccessivo riscaldamento della zona dello spot d'eccitazione, è un comportamento strano perché le pastiglie al 20% e 30% di fosfori non hanno mostrato questo calo. Probabilmente il calo della fotoluminescenza per la pastiglia contenente il 10% di fosfori si è verificato in quanto è stata colpita una zona mal sinterizzata o con qualche impurità e che quindi ha generato un riscaldamento eccessivo della zona dello spot d'eccitazione. Sono necessarie ulteriori prove in diversi punti della pastiglia per vedere se si verifica di nuovo questo comportamento.

Dal grafico della fotoluminescenza relativa (secondo grafico di figura 72) non si vedono variazioni significative per i campioni al 20% e 30%. Per il campione al 10% si osserva un aumento della fotoluminescenza relativa allo stesso valore in cui si era presentato il calo di fotoluminescenza (circa a 30 W/mm^2). Questo aumento può essere dovuto dall'influenza del materiale circostante che non è stato degradato, comunque sono necessarie ulteriori indagini.

In figura 73 sono riportati i risultati della caratterizzazione in continua per le pastiglie di ZnO-CA.

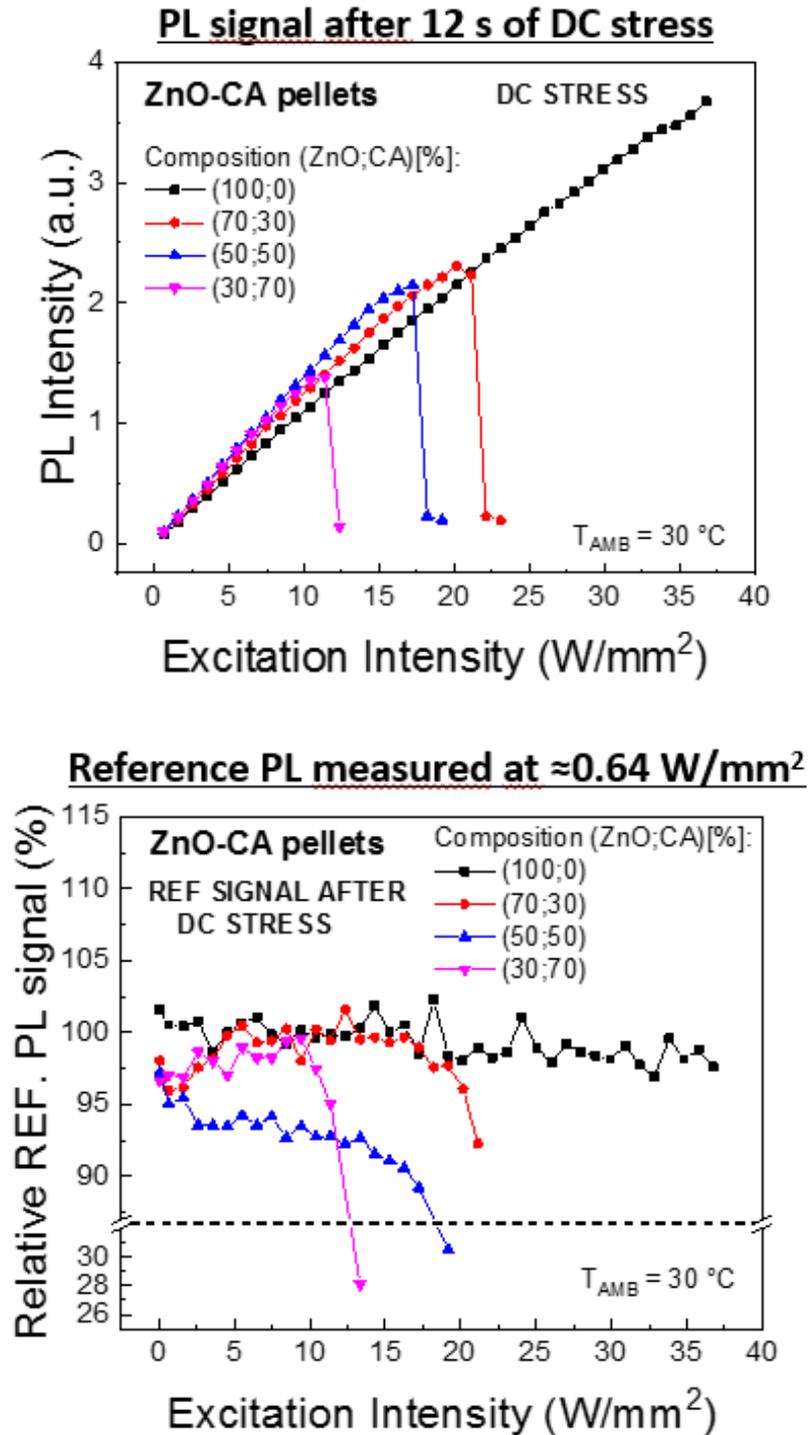


Figura 73: grafici dell'intensità di fotoluminescenza e della fotoluminescenza relativa della caratterizzazione in continua delle pastiglie di ZnO-CA

Per tutte le composizioni delle pastiglie di ZnO-CA si verifica un brusco calo della fotoluminescenza a diverse intensità d'eccitazione per le varie composizioni. Questo calo è dovuto principalmente da un riscaldamento eccessivo nella zona dello spot d'eccitazione, infatti si vede che con l'aumentare della percentuale di ZnO l'intensità d'eccitazione a cui avviene il calo aumenta. Perché con l'aumento della percentuale di ZnO aumenta anche la conducibilità termica della pastiglia quindi il calore che si genera nello spot d'eccitazione viene dissipato maggiormente e si riescono a raggiungere intensità d'eccitazione più elevate.

Questo comportamento si vede anche dal grafico della fotoluminescenza relativa (secondo grafico di figura 73). Si vede che il calo della fotoluminescenza si ha prima per le pastiglie che presentano una quantità maggiore di fase vetrosa (CA) e quindi una minore conducibilità termica.

In figura 74 è riportato il grafico del segnale di fotoluminescenza alle varie intensità d'eccitazione per la pastiglia avente il 30% di ZnO e il 70% di CA.

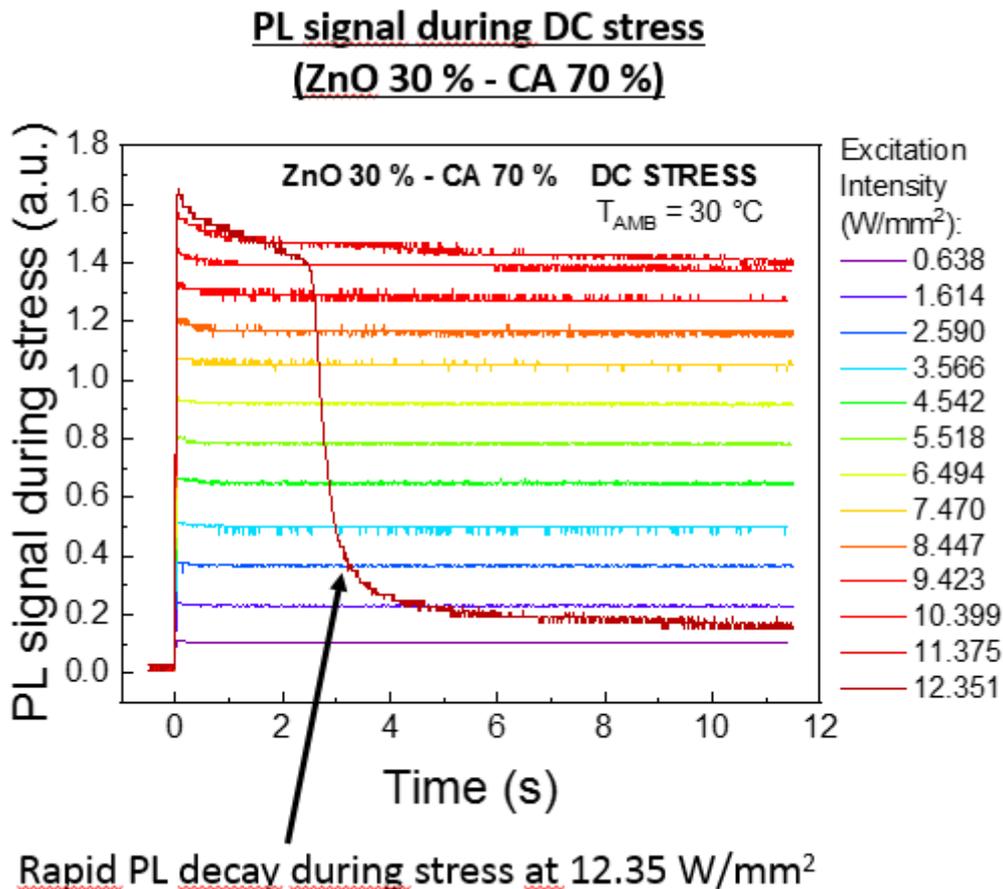


Figura 74: andamento della fotoluminescenza alle varie intensità d'eccitazione per la pastiglia avente il 30% di ZnO e il 70% di CA

Si vede che fino ad un'intensità di eccitazione di circa $11 \text{ W}/\text{mm}^2$ non ho un calo della fotoluminescenza durante i 12 secondi dell'applicazione del segnale luminoso. A circa $12 \text{ W}/\text{mm}^2$ invece ho che il segnale di fotoluminescenza cala bruscamente dopo appena 3 secondi di applicazione del segnale luminoso. Questo sta ad indicare che appena si supera una certa intensità d'eccitazione bastano pochi secondi per riscaldare troppo la pastiglia e degradarla.

Conclusioni

Il lavoro di questa tesi ha interessato la realizzazione di matrici per l'inglobamento di fosfori (YAG:Ce³⁺) per la produzione di luce bianca a partire da luce laser di *GaN*. Sono state prodotte varie pastiglie di diverse composizioni. Dapprima, sono state sintetizzate delle pastiglie di matrice vetrosa di composizione 55% di TeO₂, 7% di B₂O₃, 18% di ZnO, 16% di Na₂O, 4% di Al₂O₃ (composizione CA), che hanno mostrato una bassa T_g (circa 325 °C) ma anche una bassa conducibilità termica e quindi inadatte per essere utilizzate con diodi laser. Si sono prodotte quindi delle pastiglie di diverse composizioni costituite da vetro CA e ossido di zinco e sono state prodotte anche delle pastiglie di solo ossido di zinco, in quanto esso aveva mostrato una buona conducibilità termica (~5,35W/mK).

Attraverso la caratterizzazione con il laser si è visto che le pastiglie di ossido di zinco non hanno mostrato saturazione del segnale fino alla potenza massima del laser (37 W/mm²), d'altro canto però, le pastiglie sono state sinterizzate ad una temperatura tale da provocare una lieve degradazione dei fosfori e quindi una perdita di efficienza. Le pastiglie di ossido di zinco e CA hanno invece mostrato un calo del segnale di fotoluminescenza dovuto alla minore conducibilità termica delle pastiglie. Si è visto che questo calo di fotoluminescenza avveniva ad intensità d'eccitazione maggiori con l'aumento della percentuale di ossido di zinco, in quanto aumentava anche la conducibilità termica. A differenza delle pastiglie di ossido di zinco, quest'ultime sono state sinterizzate ad una temperatura alla quale non si ha nessuna degradazione dei fosfori ed inoltre si sono mostrate più resistenti dal punto di vista meccanico all'aumentare della percentuale di CA, in quanto la fase vetrosa durante la sinterizzazione formava una fase liquida che fungeva da legante tra le particelle di ossido di zinco.

Esiste quindi un compromesso tra le proprietà meccaniche e le proprietà ottiche che dipende dalle percentuali di ossido zinco e fase vetrosa CA. Si sceglierà quindi la percentuale dei due componenti in base alle caratteristiche volute e all'applicazione, per esempio una pastiglia usata in un sistema d'illuminazione di un'automobile dovrà essere più robusta rispetto ad una usata in un proiettore.

Questo lavoro di tesi ha fornito buoni risultati per la produzione di luce bianca per un sistema LARP. Però ci sono degli aspetti da migliorare. Ad esempio, si potrebbe migliorare la conducibilità termica della composizione CA, in quanto si è visto che la presenza della fase vetrosa è necessaria per migliorare la robustezza della pastiglia. Oppure si potrebbe migliorare la sinterizzazione dell'ossido di zinco, recentemente è stata sviluppata una tecnica di sinterizzazione a freddo (*Cold sintering process CSP*) che permette di sinterizzare dell'ossido di zinco a temperature poco inferiori ai 300°C ottenendo una densità relativa del 99% ed avendo così una conducibilità termica molto alta [47, 48, 49]. Questa è una tecnica innovativa che deve essere studiata per verificare se può essere utilizzata in questo caso perché per la sinterizzazione si mescola l'ossido di zinco con dell'acido acetico. Bisogna verificare se dopo sinterizzazione non rimangono delle contaminazioni all'interno della matrice che possano influenzare l'efficienza ottica dei fosfori.

Bibliografia

- [1] C. Ronda, *Luminescence*. 2008.
- [2] H. Morkoç e Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. 2009.
- [3] B. Labs, «Chennupati Jagadish, Stephen J. Pearton-Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures_ Processing, Properties, and Applications-Elsevier Science (2006)», 1947.
- [4] E. M. J. Weber, a V Dotsenko, L. B. Glebov, e V. a Tsekhomsky, *HANDBOOK OF OPTICAL Laser and Optical Science and Technology Series Physics and Chemistry of Photochromic Glasses*, vol. 23, n. 1. 2003.
- [5] Mark fox, «Optical_properties_of_solids.pdf». pagg. 100–240, 2001.
- [6] T. Walther e E. S. Fry, *Optics in remote sensing*. 2016.
- [7] E. F. Schubert, J. K. Kim, H. Luo, e J. Q. Xi, «Solid-state lighting - A benevolent technology», *Reports Prog. Phys.*, vol. 69, n. 12, 2006.
- [8] R. W. G. Hunt, *Measuring colour*. 1991.
- [9] A. Lenef *et al.*, «Laser-activated remote phosphor conversion with ceramic phosphors», vol. 9190, pagg. 1–11, 2014.
- [10] A. Jha *et al.*, «Review on structural, thermal, optical and spectroscopic properties of tellurium oxide based glasses for fibre optic and waveguide applications», *Int. Mater. Rev.*, vol. 57, n. 6, pagg. 357–382, 2012.
- [11] G. Lakshminarayana *et al.*, «Physical , structural , thermal , and optical spectroscopy studies of TeO₂ e B₂O₃ e MoO₃ e ZnO e R₂O (R ¼ Li , Na , and K)/ MO (M ¼ Mg , Ca , and Pb) glasses», vol. 690, 2017.

- [12] Y. Wang, «Chromaticity-tunable phosphor-in-glass for long-lifetime high-power warm w-LEDs», pagg. 8080–8089, 2015.
- [13] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, e Q. Y. Zhang, «Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials , techniques and properties», vol. 71, pagg. 1–34, 2010.
- [14] N. Trivellin *et al.*, «Laser-based lighting: Experimental analysis and perspectives», *Materials (Basel)*., vol. 10, n. 10, 2017.
- [15] E. Fred Schubert and Jong Kyu Kim. Solid-State Light Sources Getting Smart. *Science*, 308(5726):1274{1278, 2005.
- [16] Jeffrey Y. Tsao, Mary H. Crawford, Michael E. Coltrin, Arthur J. Fischer, Daniel D. Koleske, Ganapathi S. Subramania, G. T. Wang, Jonathan J. Wierer, and Robert F. Karlicek. Toward smart and ultra-e_icient solid-state lighting. *Advanced Optical Materials*, 2(9):809{836, 2014.
- [17] C. Basu, M. Meinhardt-Wollweber, and B. Roth. Lighting with laser diodes. *Advanced Optical Technologies*, 2:313{321, August 2013.
- [18] Panasonic. PT-RZ470 product description - Long-Lasting Reliability and High Picture Quality.
<http://panasonic.net/avc/projector/products/rz470/features1.html>. Visitato il 19/08/2018.
- [19] Barco. DP4K-60L - Ultra-bright 6P laser cinema projector for premium large screens. <https://www.barco.com/en/Products/Projectors/Digital-cinema-projectors/Ultra-bright-6P-laser-cinema-projector-for-premium-large-screens.aspx#!> Visitato il 21/08/2018
- [20] Christie. Laser phosphor projection.
<https://www.christiedigital.com/emea/display-technology/laser-projection/laser-phosphor-projection>. Visitato il 20/07/2018.
- [21] Sony. Why Sony's 3LCD Laser Light Source Projector?
<http://pro.sony.com/bbsc/ssr/show-projectors/resource:solutions:bbsccms-assets-show-projectors-laserprojectorslandingpage:shtml>. Visitato il 20/07/2018.
- [22] Jason Torchinsky. How BMW's New Laser Headlights Will Work And Not

- Kill You. <http://jalopnik.com/how-bmws-new-laser-headlights-will-work-and-not-kill-y-1521586271>. Visitato il 29/07/2018.
- [23] G. Blasse and A. Bril, “Investigation of Some Ce³⁺-Activated Phosphors,” *J. Chem. Phys.*, vol. 47, no. 12, pp. 5139–5145, 1967.
- [24] 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 Ce³⁺-doped YAG,” *J. Lumin.*, vol. 128, no. 8, pp. 1248–1254, 2008.
- [25] M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3556–3559. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04089.x.
- [26] M. Cologna, A.L.G. Prette, R. Raj, Flash-sintering of cubic yttria-stabilized zirconia at 750°C for possible use in SOFC manufacturing, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 316–319.
- [27] J.A. Downs, V.M. Sglavo, Electric field assisted sintering of cubic zirconia at 390°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1342–1344.
- [28] J. Downs, Mechanisms of Flash Sintering in Cubic Zirconia, University of Trento, 2013. <http://eprints-phd.biblio.unitn.it/976/>.
- [29] Cutting-Edge Flash-Sintering Technology, (n.d.). <http://www.fastceramics.com/innovative-research.html> Visitato 21/08/2018
- [30] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, R.I. Todd, Ultra-fast and energy-efficient sintering of ceramics by electric current concentration, *Sci. Rep.* 5 (2015) 8513.
- [31] N. Shomrat, S. Baltianski, C.A. Randall, Y. Tsur, Flash sintering of potassium-niobate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2209–2213.
- [32] S. Grasso, Y. Sakka, N. Rendtorff, C. Hu, G. Maizza, H. Borodianska, O.Vasylykiv, Modeling of the temperature distribution of flash sintered zirconia, *J. Ceram. Soc. Japan.* 119 (2011) 144–146.

- [33] M. Guglielmi, *Scienza e tecnologia dei materiali ceramici*, 2013
- [34] Blasse G. & Bril A. A new phosphor for flying-spot cathod-raytubes for color television: yellow-emitting $Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$. *Appl. Phys. Lett.* 11(2), 53–55 (1967).
- [35] Z. Wu, X. Zhang, W. He, Y. Du, N. Jia, and G. Xu, “Preparation of YAG: Ce Spheroidal Phase-pure Particles by Solvo-thermal Method and Their Photoluminescence,” *J. Alloy. Compd.*, 468, 571–4 (2009).
- [36] X. Di, X. He, J. Jiang, P. Li, e W. Xiang, «Facile fabrication of Eu^{3+} activated YAG : Ce^{3+} glass ceramics exhibiting high thermal stability and tunable luminescence for warm white LEDs», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n. 12, pagg. 8611–8620, 2017.
- [37] A. Longato, *Sviluppo di vetri a bassa Tg contenenti fosfori per convertitori di colore*, Tesi di laurea magistrale, 2018
- [38] H. Segawa *et al.*, «Fabrication of glasses of dispersed yellow oxynitride phosphor for white light-emitting diodes», *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 33, n. 2, pagg. 170–175, 2010.
- [39] Y. O. Al, «Facile synthesis of a thermally stable Ce^{3+} », *CrystEngComm*, vol. 17, pagg. 7079–7085, 2015.
- [40] R. S. Kundu, S. Dhankhar, R. Punia, K. Nanda, e N. Kishore, «Bismuth modified physical , structural and optical properties of mid-IR transparent zinc boro-tellurite glasses», *J. Alloys Compd.*, vol. 587, pagg. 66–73, 2014.
- [41] H. Segawa *et al.*, «Fabrication of glasses of dispersed yellow oxynitride phosphor for white light-emitting diodes», *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 33, n. 2, pagg. 170–175, 2010.
- [42] Q. Yan e G. Yangshu, «A microstructure study of Ni / Al_2O_3 composite ceramics», vol. 8, n. January, pagg. 1–4, 2008.

- [43] Swapna, G. Upender, e M. Prasad, «Raman, FTIR, thermal and optical properties of TeO₂-Nb₂O₅-B₂O₃-V₂O₅ quaternary glass system», *J. Taibah Univ. Sci.*, vol. 11, n. 4, pagg. 583–592, 2017.
- [44] C. Bundesmann *et al.*, «Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n. 10, pagg. 1974–1976, 2003.
- [45] A. Kaschner *et al.*, «Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n. 11, pagg. 1909–1911, 2002.
- [46] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A. M. Saitta, J. C. Chervin, e A. Polian, «High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO», *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 65, n. 9, pagg. 921011–921014, 2002.
- [47] S. Funahashi *et al.*, «Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, n. 2, pagg. 546–553, 2017.
- [48] J. Guo *et al.*, «Cold Sintered Ceramic Nanocomposites of 2D MXene and Zinc Oxide», *Adv. Mater.*, vol. 30, n. 32, pagg. 1–6, 2018.
- [49] Y. Jing *et al.*, «Remarkably improved electrical conductivity of ZnO ceramics by cold sintering and post-heat-treatment», *Ceram. Int.*, n. June, pagg. 0–1, 2018.
- [50] M. Biesuz, *Flash sintering of Alumina-based Ceramics*, Tesi di Dottorato, 2017

Ringraziamenti

Innanzitutto, volevo ringraziare tutta la mia famiglia compresi tutti gli zii e cugini.

Un ringraziamento particolare va al professor Martucci che mi ha seguito e mi ha permesso di svolgere questo lavoro di tesi. Un grazie va anche a tutti i colleghi di laboratorio del DII (e DEI).

Volevo poi ringraziare tutti i miei amici e i miei compagni di università.

Ed infine volevo ringraziare Laura per essermi accanto.