



## مروری بر انواع رنگدانه‌های معدنی مورد استفاده در لامپ‌های LED سفید رنگ

مرجان شیرینی<sup>۱</sup>، امیرمسعود اعرابی<sup>۲\*</sup>، سعید باغشاهی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی، قزوین، ایران، کدپستی: ۳۴۱۴۸۹۶۸۱۸.

۲- استادیار، رنگ‌های سرامیکی و لعاب، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۳- استاد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی، قزوین، ایران، کدپستی: ۳۴۱۴۸۹۶۸۱۸.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۶/۱۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۱۳۹۶/۱۱/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۱۵ در دسترس به صورت الکترونیک: ۱۳۹۶/۱۲/۰۷

### چکیده

یکی از راهکارهای بهینه‌سازی مصرف انرژی و کاهش آلاینده‌ها در محیط‌زیست، کاهش مصرف انرژی جهت ایجاد روشنایی است. در این زمینه لامپ‌های LED به دلیل مزیت‌های فراوانی که علاوه بر بازدهی بالا نسبت به سایر انواع لامپ‌ها دارند، بسیار مورد توجه می‌باشند. ساختار این نوع لامپ‌ها عموماً متشکل از یک دیود آبی رنگ و ماده نورتاب معدنی است که روی آن اعمال می‌شود؛ ماده‌ی نورتاب باید دارای طیف نور زرد و یا ترکیبی از قرمز و سبز باشد تا در مجموع رنگ سفید حاصل شود. از آنجایی که نزدیک‌شدن نور تولیدشده به نور خورشید بسیار حائز اهمیت است، در انتخاب ماده نورتاب عوامل متعددی مورد بررسی قرار می‌گیرند. در سنتز فسفر نورتاب مطلوب برای LED سفید رنگ، افزودن دوپنت‌ها با هدف افزایش شاخص نمود رنگ انجام می‌پذیرد. هدف از این مقاله بررسی انواع مواد معدنی است که می‌توانند روی دیود اعمال شوند تا نور سفید بدست آید.

### واژه‌های کلیدی

دیود نشرکننده نور، فسفر، نور آبی، گارنت، نورتابی.

### چکیده تصویری



سیر تغییرات ابزار روشنایی



کاربردهای LED سفید رنگ



## A Review of the Inorganic Pigments Used in LED Bulbs

Marjan Shiri<sup>1</sup>, Amir Masoud Aarabi<sup>2\*</sup>, Saeed Baghshahi<sup>3</sup>

1- Materials Engineering Department, Imam Khomains International University, P.O.BOX: 3414896818, Qazvin, Iran.

2- Department of Inorganic pigments and glaze, Institute for Color Science and Technology, P.O.BOX: 16765-654, Tehran, Iran.

3- Materials Engineering Department, Imam Khomains International University, P.O.BOX: 3414896818, Qazvin, Iran.

### Abstract

One of the ways to optimize energy consumption and reduce pollutants in the environment is to reduce energy consumption for brightness. In this field LED bulbs have attracted a great attention due to many advantages they have over other types of lamps, in addition to high efficiency. The construct of these types of lamps, consists of a blue color diode and a phosphor that is applied to it. Phosphor must be in yellow spectra or a combination of red and green in order to obtain a white color. Since being the light produced close to sunlight is important, several parameters are considered in the selection of materials. In phosphor synthesis for white LED, the purpose of doping is increasing Color Rendering Index. The purpose of this paper is to study a variety of materials that can be applied as phosphorus on a diode to create white light.

### Keywords

Light emitting diode, Phosphor, Blue light, Garnet, Luminescence.

### Graphical abstract



*Applications of white LED*



*Changes in the lighting instruments*

## ۱- مقدمه

برانگیختگی قوی‌تری در مقایسه با نور آبی نیاز دارند [۱۰]. اغلب فسفرهای غیرآبی شامل یک ماده‌ی بلوری به نام فاز میزبان هستند که می‌تواند شامل دو نوع دوپنت با نام‌های فعال‌کننده<sup>۵</sup> و فعال‌کننده کمکی<sup>۶</sup> باشد [۱۱]. نمی‌توان بلور ماده میزبان<sup>۷</sup> را برای جذب نور آبی به کار برد؛ زیرا ترکیبی با گاف نوار باریک<sup>۸</sup>، باید شامل یک عنصر سمی سنگین باشد. در مقابل می‌توان یون‌های فعال‌کننده را برای جذب نور آبی به کار برد؛ یون‌هایی که می‌توانند مورد استفاده واقع شوند باید دارای انتقال الکترونی مجاز<sup>۹</sup> در ناحیه آبی بوده و طی یک فرآیند معکوس به‌طور موثری نشر نورتاب داشته باشند.  $Ce^{3+}$  و  $Eu^{2+}$  یون‌های فعال‌کننده‌ای هستند که تاکنون به صورت تجربی شناسایی شده‌اند [۱۰]. رایج‌ترین فسفری که در LEDهای سفید تشکیل شده از دو رنگ (چیپ با نور آبی و فسفر زرد رنگ) مورد استفاده قرار می‌گیرد،  $YAG:Ce^{3+}$  می‌باشد [۸]. دیگر مواد مورد استفاده در این زمینه عبارتند از: فسفرهای نیتریدی و اکسی‌نیتریدی<sup>۱۰</sup> [۱۲]، اورتوسیلیکات‌ها [۱۳]، آلومینات‌ها [۱۴] و سولفیدها [۱۵].

## ۲- دو عامل مهم در رابطه با کنترل خواص فسفرها

## ۲-۱- دمای رنگ همبسته (CCT)

دمای رنگ (بر حسب کلونین) دمای مطلق است که باید یک جسم سیاه تشعشع‌کننده را در معرض آن قرار داد تا رنگی معادل منبع نور مرجع، از خود نشر نماید. نور لامپ‌های التهابی، ناشی از تشعشع حرارتی بوده و چنین لامپی بسیار به یک جسم سیاه تشعشع‌کننده ایده آل نزدیک است؛ بنابراین در لامپ التهابی دمای رنگ همبسته، دمای سیم‌پیچ درون لامپ<sup>۱۱</sup> است. بسیاری از منابع نور دیگر مانند لامپ‌های فلورسنت وجود دارند که نور را به روشی غیر از تابش حرارتی منتشر می‌کنند؛ مقادیر دمای رنگ مرتبط با منابع نوری غیر از لامپ‌های التهابی، با اصطلاح دمای رنگ همبسته بیان می‌شوند.

چندی است که روشنایی حالت جامد، مبتنی بر دیودهای نشرکننده نور، به دلیل دارا بودن خواص فوق‌العاده‌ای چون بازده بالای تبدیل الکتریسیته به نور و نیز طول عمر بالا (حدود ۱۰۰,۰۰۰ ساعت) جایگزین ابزار معمول تولید نور، نظیر لامپ‌های رشته‌ای و فلورسنت شده است [۱]. دیود نشرکننده نور به همراه ماده‌ی نورتاب، تبدیل به منبع نور نسل چهارم گردیده و علاوه بر خواص ذکرشده، از مزایایی همچون کوچک‌تر شدن لامپ به لحاظ ابعادی، سرعت تبدیل بالای الکتریسیته به نور و عاری بودن از جیوه [۲]، بی‌خطر بودن برای محیط‌زیست و کاهش مصرف انرژی [۳] برخوردار است. دیودهای نشرکننده نور دارای کاربردهای بسیاری در زمینه‌های مختلف مانند ساخت صفحات نمایشگرها، علائم هشدار ایمنی [۴]، نور پس‌زمینه<sup>۱</sup>، چراغ‌های خودرو، روشنایی‌های معمول [۵] و تلفن‌های همراه [۶] می‌باشند. در ابتدا LEDهای رنگی به بازار عرضه شدند، اما امروزه، بر بهینه‌سازی دیودهای ساطع‌کننده نور سفید تمرکز شده است [۷]. به طور کلی برای ساخت LED سفید رنگ، سه روش وجود دارد: ۱- استفاده از سه LED تک‌فام با رنگ‌های سبز، آبی و قرمز؛ ۲- ترکیب یک UV-LED با فسفرهای سبز، آبی و قرمز و ۳- استفاده از یک LED با نور آبی و پوشش‌دهی آن با فسفر زرد و یا ترکیبی از فسفرهای سبز و قرمز (شکل ۱) [۸، ۹].

در نتیجه منبع برانگیختگی برای فسفرها در LED عبارتست از امواج فرابنفش (۴۱۰ تا ۳۶۰ نانومتر) و یا نور آبی (۴۲۰ تا ۴۸۰ نانومتر)، در حالی که برای فسفرهای معدنی معمول در لامپ پرتوی کاتدی و لامپ فلورسنت، منبع برانگیختگی، پرتوهای الکترونی یا گاز جیوه می‌باشد که طول موج آن‌ها برابر با ۲۵۴ نانومتر است. بنابراین فسفر در LED باید قدرت جذب بالایی داشته باشد تا بتواند طول موج پرتوی فرابنفش یا نور آبی را جذب نماید؛ علاوه بر این ویژگی، باید خاصیت‌های زیر را نیز دارا باشد: ۱- بازده تبدیل بالا<sup>۲</sup>، ۲- پایداری شیمیایی بالا در برابر رطوبت، حرارت، اکسیژن و دی‌اکسید کربن، ۳- دمای سردکردن<sup>۳</sup> پایین، ۴- ذرات کوچک و هم‌شکل (بین ۵ تا ۲۰ میکرون) و ۵- نشر رنگ‌های مناسب<sup>۴</sup>. فسفرهای معمول، عموماً قادر به جذب طول موج نور آبی نیستند، زیرا این مواد غالباً به منبع

<sup>5</sup> Activator

<sup>6</sup> Auxiliary activator

<sup>7</sup> Host crystal

<sup>8</sup> Narrow band gap

<sup>9</sup> Allowed electronic transition

<sup>10</sup> Nitride and oxynitride phosphors

<sup>11</sup> Correlated color temperature

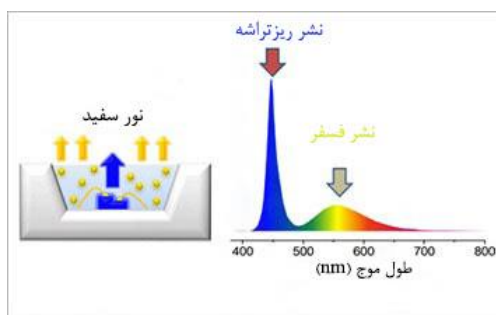
<sup>12</sup> Filament

<sup>1</sup> Backlight

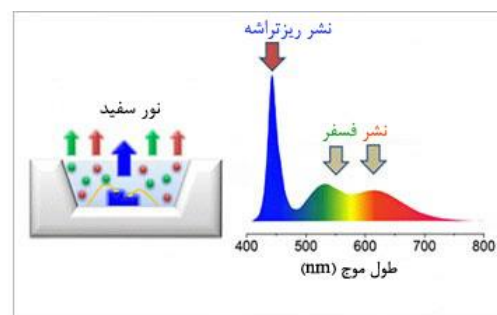
<sup>2</sup> High conversion efficiency

<sup>3</sup> Quench

<sup>4</sup> Appropriate emission colors



رئز ترانه آبی + فسفر زرد



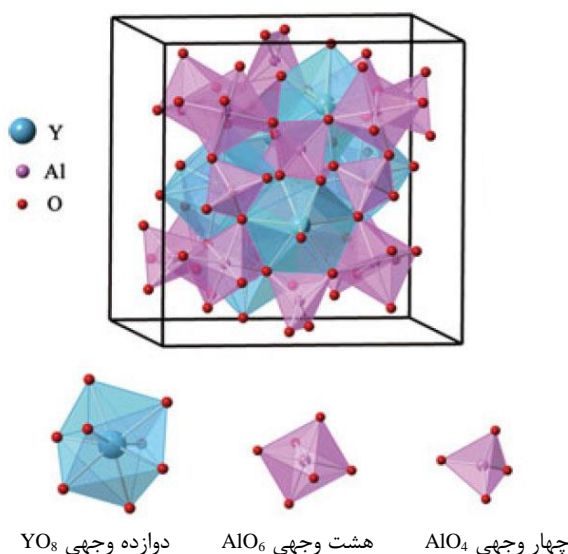
رئز ترانه آبی + ترکیب فسفرهای سبز و قرمز

شکل ۱- دو روش ساخت LED سفید رنگ توسط فسفرها [۹].

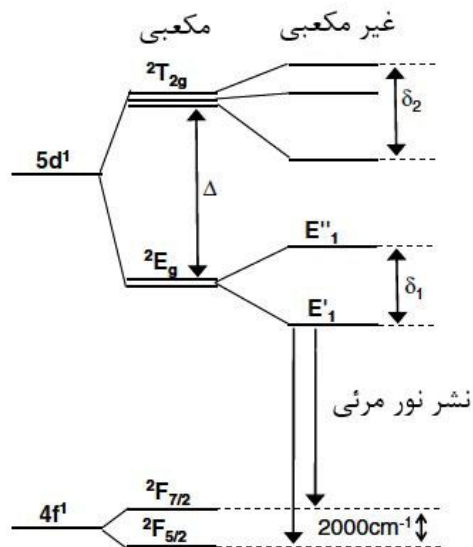
## مقاله



شکل ۲- تفاوت رنگ اجسام در اثر قرار گرفتن تحت نور لامپ‌هایی با CRI متفاوت [۱۷].



شکل ۳- ساختار بلوری YAG [۲۰].



شکل ۴- نمودار تراز انرژی، پایین‌ترین حالت انرژی ترکیبات و اولین تراز برانگیخته  $Ce^{3+}$  را در ساختار گارنت نشان می‌دهد. میدان بلوری مکعبی با  $\Delta$  و غیر مکعبی با  $\delta$  نشان داده شده‌است [۲۱].

بنابراین دمای رنگ همبسته، دمای جسم سیاهی است که بیشترین مشابهت را با منبع نور دارد. در این مقاله نیز منظور از دمای رنگ، دمای رنگ همبسته است.

### ۲-۲- شاخص نمود رنگ (CRI)<sup>۱</sup>

شاخص نمود رنگ یک شاخص بدون واحد است که به صورت اختصار با Ra و یا CRI نشان داده می‌شود. وقتی نوری از منبع مشخص به یک جسم می‌تابد، چشم انسان رنگ‌هایی را می‌بیند که میزان مشابهت این رنگ‌ها در مقایسه با حالتی که منبع نور مرجع به آن اجسام بتابد را توسط معیار CRI گزارش می‌نمایند. لازم به ذکر است که یک جسم می‌تواند تحت نور لامپ‌ها با طیف‌های مختلف به رنگ‌های کاملاً متفاوتی دیده شود. شاخص نمود رنگ می‌تواند بازه‌ای از ۰ تا ۱۰۰ را شامل شود. نوری دارای شاخص ۱۰۰ است که تحت آن، جسم به رنگی دیده شود که تحت نور مرجع دیده می‌شود (شکل ۲) [۱۶].

### ۳- انواع رنگدانه‌های معدنی فلورسنت مورد استفاده در LED

#### ۳-۱- فسفرهای گارنت<sup>۲</sup>

$YAG^3$  یکی از معروف‌ترین خانواده ترکیبات فسفرهای زرد رنگ مورد استفاده در LEDهای سفید می‌باشد، که به عنوان یک فسفر تجاری شناخته شده‌است؛ این فسفر دارای ساختار مکعبی با رده تقارن  $Ia - 3d$  می‌باشد. گارنت عموماً دارای فرمول  $[A]_3[B]_2(C)_3O_{12}$  بوده که  $\{ \}$  و  $( )$  به ترتیب دارای عدد هماهنگی<sup>۴</sup>، دوازده، هشت و چهار هستند [۱۸]. در ساختار بلوری YAG، هر یون  $Y^{3+}$  توسط ۸ یون اکسیژن احاطه می‌گردد؛ برخی از یون‌های  $Al^{3+}$  با شش صفحه‌ی اتمی و برخی با ۴ صفحه اتمی احاطه شده و در واقع یون  $Y^{3+}$  در فضایی بین شبکه  $AlO_6$ ها قرار گرفته‌است (شکل ۳) [۱۹]. در این راستا وو<sup>۵</sup> و همکارانش [۲۱] به نتایجی دست یافتند که حاکی از وابستگی خواص فسفرهای گارنت دوپ شده با  $Ce^{3+}$  به ساختار این ماده است. آنها شرحی از تراز انرژی  $4f5d$  یون  $Ce^{3+}$  را تحت میدان بلوری مکعبی (مکان‌های ایتزیم) ارائه نمودند. میدان بلوری قوی ساختار گارنت، پایین‌ترین اوربیتال انرژی  $5d$  در  $Ce^{3+}$  را پایین می‌آورد؛ که این مطلب در تنظیم برانگیختگی و نوارهای نشری YAG:  $Ce^{3+}$  اهمیت ویژه‌ای دارد؛ به نحوی که سبب بهبود شاخص نمود رنگ در آن می‌گردد، که پایین بودن این شاخص ناشی از فقدان طیف قرمز در آن می‌باشد (شکل ۴). طبق یک قانون تجربی، با افزایش شعاع یون در موضع دوازده وجهی و یا کاهش شعاع یون در موضع هشت وجهی، طول موج نشری  $Ce^{3+}$  در گارنت، به سمت موج‌های بلندتر می‌رود [۲۲].

<sup>1</sup> Color Rendering Index

<sup>2</sup> Garnet phosphors

<sup>3</sup> Yttrium aluminium garnet

<sup>4</sup> Coordination number

<sup>5</sup> Wu



و<sup>۱</sup> و همکارانش وابستگی خواص به ساختار را از دیدگاه دیگری بررسی نموده و به این نتیجه دست یافتند که نشر از یون  $Ce^{3+}$  تابعی از اعوجاج حول یون نادر خاکی<sup>۲</sup> می‌باشد [۲۱].

### ۳-۲- گارنت‌های دیگر

فسفرهای گارنت دیگری که وجود دارند، عبارتند از:  $Tb_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$  [۲۳]،  $Lu_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$  [۲۴]،  $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}: Ce^{3+}$  [۲۵] که رفتار درخشش نوری<sup>۳</sup> مشابه  $YAG: Ce^{3+}$  دارند. چن<sup>۴</sup> و همکارانش [۲۶] اثر گدازآورها را بر آماده‌سازی  $Tb_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$  بررسی نموده و دریافتند که ترکیب  $H_3BO_3$  و  $LiF$  بهترین گدازآور جهت پایین آوردن دمای سنتز، بهبود شکل و همچنین افزایش قدرت درخشش نوری در این ماده می‌باشد. گزارش شده‌است که فسفر  $Ce^{3+}$   $Lu_2CaMg_2(Si, Ge)O_{12}$  بازده کوانتومی قابل مقایسه‌ای با انواع رایج  $YAG: Ce^{3+}$  دارد [۲۴]. بازده کوانتومی بالای فسفر  $Ce^{3+}$   $Lu_2CaMg_2(Si, Ge)O_{12}$  افزون بر حداقل اثرات جذب ثانویه<sup>۵</sup> در ناحیه طیف زرد-سبز، منجر به کارایی خوبی در لامپ‌های LED می‌گردد (شکل ۳)؛ که چنین ویژگی‌هایی برای CCT پایین و CRI بالای منبع نوری مطلوب است [۲۵]. در جدول ۱ برای تعدادی از فسفرهای گارنت با دوپنت سریم، طول موج‌های برانگیختگی و نشر ارائه شده است [۱۶].

### ۳-۳- فسفرهای اکسیدی دیگر

به منظور بهبود مشکلاتی نظیر پایین بودن CRI و وابستگی درخشش

نوری به دما در ترکیب  $YAG: Ce^{3+}$  تلاش‌های بسیاری جهت توسعه‌ی فسفرهای زرد رنگ غیرگارنت صورت گرفته است.  $Eu^{2+}$  و  $Ce^{3+}$  در برخی از فسفرهای میزبان غیر گارنت، وقتی که با نور آبی برانگیخته می‌شوند، می‌توانند از خود نور زرد منتشر نمایند. اغلب این فازهای میزبان، سیلیکات‌ها و آلومینات‌ها هستند که اعضای بسیار کوچکی از ترکیبات این دو خانواده‌ی بزرگ مواد می‌باشند. این ترکیبات عبارتند از:  $[27] Sr_3SiO_5: Eu^{2+}$ ،  $[28] Sr_2SiO_4: Eu^{3+}$ ،  $[29] Li_2SrSiO_4: Eu^{2+}$  و  $[30] LaSr_2AlO_5: Ce^{3+}$ .

طبق نظریه‌ی پور<sup>۶</sup> و همکارانش [۳۱] نشر طول موج بلند  $Ce^{3+} / Eu^{2+}$  در ترکیبات اکسیدی غیرگارنت، در درجه‌ی اول از شکاف میدان بلوری بزرگ<sup>۷</sup> ناشی می‌شود. نورتابی  $Eu^{2+}$  در برخی از سیلیکات‌های قلیایی خاکی که در آنها چینش زنجیره‌ای از یون‌های نادر خاکی وجود دارد، خلاصه می‌شود و در نتیجه انتشار طول موج بلند  $Eu^{2+}$  از جهت گیری ترجیحی یکی از اوربیتال‌های d در  $Eu^{2+}$  نتیجه می‌شود. تحقیقات دیگری نیز در این زمینه صورت گرفته است [۳۲]، در بورات‌های عناصر قلیایی خاکی دوپ شده با  $Eu^{2+}$  نظیر  $Ba_2Mg(BO_3)_2$ ،  $Ba_2LiB_5O_{10}$ ،  $Sr_3(BO_3)_2$  و  $Sr_2Mg(BO_3)_2$  نشر کم انرژی  $Eu^{2+}$  مشاهده می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد، ترکیباتی که در آنها یک آنیون اکسیژنی، توسط حداقل سه یون قلیایی خاکی سنگین مانند  $Sr^{2+}$  و  $Ba^{2+}$  احاطه شده باشد، طول موج بلندی از  $Eu^{2+}$  را نشر می‌کنند. دو نوع از  $Sr_2SiO_4$  وجود دارد که می‌تواند طول موج بلندی از  $Eu^{2+}$  را منتشر نماید که عبارتند از  $\beta$ - $Sr_2SiO_4$  و  $Sr_2SiO_4$ . الگوی پراش پرتو ایکس هر دو ترکیب مشابه یکدیگر است [۳۳] که مطالعه خواص نورتابی این دو ترکیب را به طور جداگانه، مشکل می‌نماید

<sup>1</sup> Wu

<sup>2</sup> Deviation around the rare-earth ion

<sup>3</sup> Photoluminescence

<sup>4</sup> Chen

<sup>5</sup> Minimal reabsorption effects

<sup>6</sup> Poor

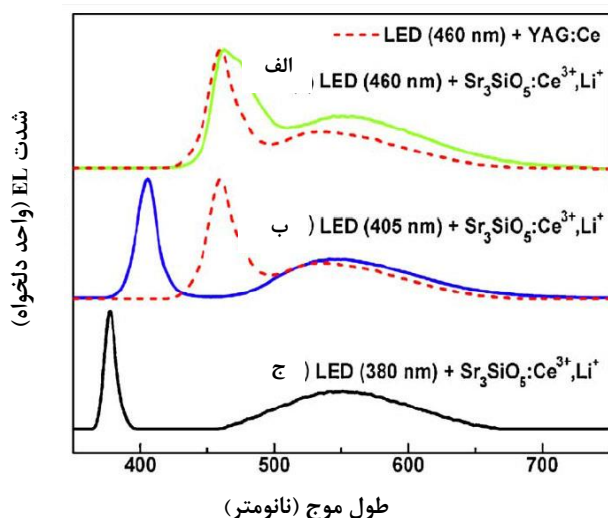
<sup>7</sup> Large crystal field splitting

جدول ۱- انواع مختلف فاز میزبان با ساختار گارنت دوپ شده با سریم [۱۶].

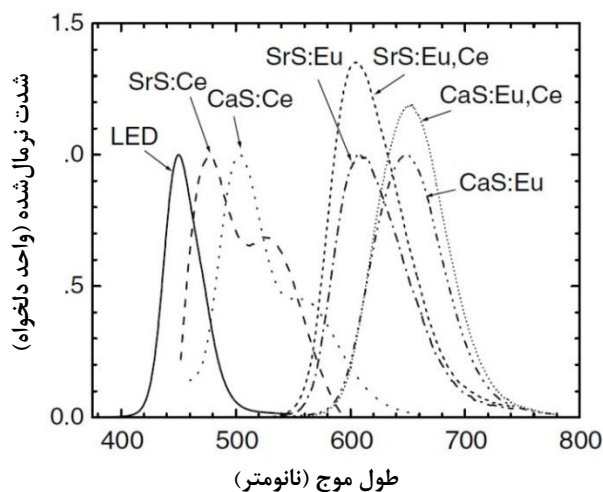
فاز میزبان	طول موج نشر (nm)	طول موج برانگیختگی (nm)
$Y_3Al_5O_{12}$	۴۵۰	۵۶۰
$Lu_3Al_5O_{12}$	۴۶۰	۵۳۰
$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$	۴۵۵	۵۰۵
$Y_3Al_4GaO_{12}$	۴۵۰	۵۱۹
$Y_3Mg_2AlSi_2O_{12}$	۴۴۰	۶۰۰
$Lu_2CaMg_2(Si, Ge)_2O_{12}$	۴۷۰	۶۰۵
$CaLu_2Al_4SiO_{12}$	۴۵۰	۵۲۰-۵۴۲
$Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$	۴۶۶	۵۵۵
$Lu_3MgAl_3SiO_{12}$	۴۵۰	۵۶۰
$Mg_2Y_2Al_3Si_2O_{12}$	۴۶۰	۵۹۹
$Ca_2GdZr_2(AlO_4)_3$	۴۱۷	۵۰۰
$Ca_2YZr_2(AlO_4)_3$	۴۱۲	۴۸۱-۴۹۵
$CaGd_2ZrSc(AlO_4)_3$	۴۴۸	۵۴۵
$Ca_3Hf_2SiAl_2O_{12}$	۴۰۰	۵۰۸
$Ca_2LaZr_2Ga_3O_{12}$	۴۳۰	۵۱۵

## مقاله

دهد.  $Sr^{2+}$  همچنین باند تحریکی  $Eu^{2+}$  را تغییر داده تا آن را با طول موج‌های تحریک متفاوت ریزتراشه LED آبی رنگ تطبیق دهد. برخی از سیلیکات‌های دوپ شده با  $Eu^{2+}$  و  $Ce^{3+}$ ، مانند  $Ba_2SiS_4$  و  $BaSi_2S_5$  می‌توانند طیف آبی تیره تا قرمز را نشر کنند؛ این خاصیت، این گروه از فسفرها را قادر می‌سازد که در LEDهای سفید رنگ مورد استفاده قرار گیرند [۴۲]. به عنوان مثال فسفر با ترکیب  $Ca_2SiS_4: Eu^{2+}$  به همراه یک ریزتراشه LED آبی (۴۵۰ نانومتر)، رنگ سفیدی با مشخصات CCT~3000K و CRI~۶۷ را ایجاد می‌نماید. فسفرهای سولفیدی عموماً به لحاظ حرارتی ناپایدار بوده و به رطوبت حساس می‌باشند، که این عوامل می‌تواند از شدت نورتایی LED بکاهد.



شکل ۵- طیف نورتایی الکتریکی با استفاده از (الف) ریز تراشه‌ای با طول موج نور ۴۶۰ نانومتری، (ب) یک LED زرد رنگ با ریز تراشه‌ای به طول موج نور ۳۸۰ نانومتر، طول موج نور اندازه گیری شده تحت بایاس مستقیم ۲۰ میلی آمپر [۲۸].



شکل ۶- طیف نشری فسفرهای سولفیدی قلیایی خاکی برانگیخته شده توسط تور LED آبی رنگ با طول موج ۴۵۰ نانومتر [۳۹].

وجود  $Mg^{2+}$  در ترکیب  $\alpha'-Sr_{1.98}SiO_4: 0.02 Eu^{2+}$  طول موج نشری  $Eu^{2+}$  را، از ۵۳۵ نانومتر به ۵۶۴ نانومتر انتقال می‌دهد [۳۴]. هر دو یون  $Eu^{2+}$  و  $Ce^{3+}$  در ترکیب  $Sr_3SiO_5$  به ترتیب دارای نشری با طول موج ۵۷۰ و ۵۳۰ نانومتر می‌باشند. به طور معمول، انرژی انتقال  $d \rightarrow f$  در  $Ce^{3+}$  در مقایسه با  $Eu^{2+}$ ، به دلیل تفاوت‌های ذاتی در آرایش‌های الکترونی این دو یون، کمتر است [۳۵]. با افزودن  $Ba^{2+}$  در ترکیب  $SrSi_3O_5$  و جایگزین شدن آن با یون  $Sr^{2+}$  طول موج نشری  $Eu^{2+}$  به سمت ناحیه‌ی قرمز انتقال پیدا می‌کند. وقتی که  $Sr_3SiO_5: Ce^{3+}, Li$  با ریزتراشه‌های مختلف LED ساخته می‌شود [۲۸]، می‌توان LEDهای سفید رنگ مختلفی را بدست آورد که دارای طول موج نوری ۴۰۵ و ۴۶۰ نانومتر باشند (شکل ۵). این در LED سفید رنگ به ترتیب دارای بازدهی ۳۱/۷ و ۲۵ لومن بر وات را از خود نشان می‌دهند. در LEDهای سفید رنگی که از فسفر تجاری YAG:  $Ce^{3+}$  استفاده می‌شود، بازدهی در حدود ۲۲/۵ لومن بر وات است. مشخصات رنگ در دستگاه CIE و  $R_a$  برای این دو LED سفید رنگ، به ترتیب عبارتست از:  $(x=0/3176, y=0/3086)$  و  $(x=0/3130, y=0/3173)$ ،  $R_a$  پایین در LED دارای نشر ۴۰۵ نانومتری ناشی از فقدان طیف در محدوده‌ی طول موج‌های ۴۳۰ تا ۴۶۵ می‌باشد. ایم<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۶] وجود فسفر جدید زرد رنگ  $LaSr_2AlO_5$  را گزارش کردند که دارای بازده کوانتومی (۴۳٪) پایین‌تر از YAG:  $Ce^{3+}$  (۷۵٪) بود.

### ۳-۴- فسفرهای سولفیدی

الکترونگاتیویته گوگرد کمتر از اکسیژن است و گوگرد باید بتواند به آسانی قطبیده<sup>۲</sup> شود؛ در نتیجه اثر گسترش ابر الکترونی به طور عمومی در سولفیدها بیشتر از ترکیبات بر پایه اکسیژن است که تغییر مرکزیت  $Eu^{2+}$  یا  $Ce^{3+}$  را در ساختار سبب می‌شود [۳۷]  $Eu^{2+}$  و  $Ce^{3+}$  در سولفیدهای قلیایی خاکی، می‌توانند نور آبی را جذب نموده و نوری بین سبز تا قرمز را نشر نمایند [۳۸]. شکل ۶ طیف فسفرهای سولفیدی قلیایی خاکی که توسط ریزتراشه LED آبی رنگ با طول موج ۴۵۰ نانومتر برانگیخته شده را نشان می‌دهد.

دوپ کردن  $Ce^{3+}$  در  $SrS: Eu^{2+}$  و  $CaS: Eu^{2+}$  منجر به افزایش نشر  $Eu^{2+}$  ناشی از انتقال انرژی از  $Eu^{2+}$  به  $Ce^{3+}$  می‌باشد [۳۹]. پدیده‌ی مشابهی در  $Ba_2ZnS_2$  رخ می‌دهد [۴۰]. نازارو<sup>۳</sup> و همکارانش [۴۱] خواص نورتایی محلول جامد  $CaS - SrS$  دوپ شده با  $Eu^{2+}$  را بررسی نموده و دریافتند که نشر  $Eu^{2+}$  به صورت خطی با تغییر فاصله‌ی بین گوگرد - عنصر قلیایی خاکی یا به عبارت دیگر قدرت میدان بلوری<sup>۴</sup>، تغییر می‌کند. گو<sup>۵</sup> و همکارانش [۳۸] اثرات گداز‌آورها و کاتیون‌های مختلف افزوده شده به فسفر  $CaS: Eu^{2+}$  بر روی خواص نورتایی این ماده را بررسی نمودند. محققان دریافتند که هر دو اقدام کاربرد  $NH_4F$  و افزودن  $Er^{3+}$ ،  $Sr^{2+}$  یا  $Mg^{2+}$  می‌تواند میزان نشر  $Eu^{2+}$  را افزایش

<sup>1</sup> Im

<sup>2</sup> polarized

<sup>3</sup> Nazarov

<sup>4</sup> Crystal field strength

<sup>5</sup> Guo

طبق نظریه میدان بلوری<sup>۱</sup>، الکترونگاتیویته کمتر سبب قوی‌تر شدن ابر الکترونی شده و شکاف میدان بلوری بزرگ‌تری برای اوربیتال d در یون‌های  $\text{Eu}^{2+}$  یا  $\text{Ce}^{3+}$  را سبب می‌گردد. شواهد نشان می‌دهند که نشر  $\text{Eu}^{2+}$  در اکسی نیتريدی‌هایی که حاوی  $\text{O}^{2-}$  می‌باشند، تقریباً در ناحیه‌ی آبی تا زرد مشاهده می‌شود؛ که ترکیبات  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [۴۵]،  $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_7: \text{Eu}^{2+}$  [۴۶] و  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}$  [۴۷] مثال‌هایی برای این نوع فسفر می‌باشند؛ ناحیه نشری  $\text{Eu}^{2+}$  در نیتريدی‌ها عموماً بین زرد تا قرمز تیره می‌باشد، که فسفرهای  $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3: \text{Eu}^{2+}$  [۴۸]،  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [۴۹]،  $\text{LiSi}_2\text{N}_3: \text{Eu}^{3+}$  [۵۰]،  $\text{MSiN}_2: \text{Eu}^{2+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [۵۱]،  $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7: \text{Eu}^{2+}$  [۵۲] و  $\text{BaAlSi}_5\text{N}_9: \text{Eu}^{2+}$  [۵۳] مثال‌هایی برای این گروه هستند. مثال‌های دیگری از این گروه عبارتند از مشارکت Si-N در  $\text{YAG}: \text{Ce}^{3+}$  و  $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$  که در آنها نشر  $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  به ناحیه طول موج‌های بلندتر انتقال می‌یابد. به منظور طراحی موثر LED سفید مبتنی بر فسفرهای (اکسی) نیتريدی، موارد زیر باید در نظر گرفته شوند:

(۱) تغییر ترکیب و در نتیجه‌ی آن میدان بلوری، جهت انتقال بهتر انرژی مسئله‌ی مهمی است که مطابق دیاگرام فازی نیتريدی‌ها و اکسی نیتريدی‌ها و با جانشینی عناصر در ساختار این مواد، ضمن شکل‌گیری یک محلول جامد انجام می‌گردد.

(۲) فاز میزبان نیتريدی یا اکسی نیتريدی باید به نحوی انتخاب شود که دارای فرکانس بالا باشد، زیرا انتظار می‌رود که انتقال استوکرز<sup>۲</sup> در فسفرهایی که دارای ارتعاش فرکانسی بالا هستند، بسیار بالا باشد تا حدی که فقط اولین تراز ارتعاشی<sup>۳</sup> امکان اشغال شدن را داشته باشد.

(۳) از آنجایی که پودر فسفر شامل ذرات بسیار کروی می‌باشد، با اعمال شدن روی LED سطحی چگال و یکنواخت را بوجود می‌آورد. ریخت و اندازه ذره مناسب، به ویژه ذرات کروی یکپارچه<sup>۴</sup> و اندازه ذره‌ای کمتر از ۵ میکرون، مطلوب است [۵۴].

#### ۴- LEDهای سفید رنگ ساخته‌شده توسط رنگدانه‌های آلی

LEDهای سفید رنگی که توسط رنگدانه‌های آلی ساخته می‌شوند OLED<sup>۵</sup> نامیده می‌شوند؛ که به علت کاربردهای گسترده در ساخت صفحه نمایش‌های تخت<sup>۶</sup> و روشنایی حالت جامد، توجه بسیاری را به سمت خود جذب نموده‌اند [۵۵]. موادی که در ساخت OLED به کار می‌روند عبارتند از مولکول‌های کوچک، پلیمرهای مزدوج و پلیمرهای شاخه‌ای دندریمر<sup>۷</sup> که در میان آنها، پلیمرهای مزدوج به علت قابلیت

فقدان طیف سبز رنگ، هنگام برانگیخته‌شدن توسط ریزتراشه LED آبی از دیگر مشکلات فسفرهای سولفیدی می‌باشد که منجر به بازدهی نورتایی کم و CRI پایین در LEDهای سفید رنگ می‌گردد. سولفیدهایی با مکان‌های کاتیونی متعدد ممکن است راه حلی برای حل معضل پراکندگی طیف گسترده در ناحیه‌ی سبز و قرمز باشد [۴۲].

#### ۳-۵- فسفرهای نیتريدی و اکسی نیتريدی

فسفرهای نیتريدی و اکسی نیتريدی جزء جدیدترین فسفرهای در حال توسعه به شمار می‌آیند. تا به امروز بیشتر فسفرهای نیتريدی و اکسی نیتريدی جهت تهییج ریزتراشه‌ی LED که دارای ترکیبات بر پایه‌ی سیلیکون دوپ‌شده با  $\text{Eu}^{2+}$  یا  $\text{Ce}^{3+}$  می‌باشد، مناسب هستند؛ زیرا شبکه بلوری با پیوندهای کوالانسی قوی و نیز میدان بلوری قوی ناشی از شبکه‌ی اتم‌های میزبان را دارا می‌باشند [۴۲] (شکل ۷).

گرچه ترکیب یک LED با نور آبی و فسفر زرد رنگی چون  $\text{YAG}: \text{Ce}^{3+}$  آسانی نور سفید را تولید می‌نماید، اما دمای رنگ آن بسیار بالا بوده و همان‌طور که در قسمت ۲ این مقاله نیز ذکر شد، این ضعف ناشی از فقدان طیف قرمز است؛ برای رفع این مشکل و بدست آوردن لامپی که دارای دمای رنگ در حدود ۳۰۰۰K بوده و شاخص نمود رنگ بالایی نیز داشته باشد به فسفر دومی که در محدوده‌ی طیف قرمز باشد مورد نیاز است. در اینجا اکسیدها و سولفیدها انتخاب مناسبی نیستند زیرا ماده‌ای مرجح است که میدان بلوری بزرگی داشته باشد و یا تغییر مرکزیت اتم در آن زیاد باشد. فسفر قرمز ترجیحاً باید دارای گاف نوار نسبتاً باریکی بوده و طول موج بیشینه آن نباید از ۶۲۵ nm بیشتر باشد؛ در غیراین‌صورت چشم انسان به اندازه کافی به نور نشر شده حساس نبوده و کارایی LED زیر سوال می‌رود [۴۳]. فسفرهای دوپ‌شده با  $\text{Eu}^{2+}$  کلیدی برای بدست آوردن دمای رنگ پایین، شاخص نمود رنگ بالا و افزایش کارایی در فسفرهای مورد استفاده در LED سفید رنگ هستند [۴۵]. فسفرهای دوپ‌شده با  $\text{Eu}^{2+}$  یا  $\text{Ce}^{3+}$  معمولاً طول موج برانگیختگی و پهنای نشری بلندتری نسبت به فسفرهای اکسیدی دارند و علت این مسئله کمتر بودن الکترونگاتیوی  $\text{N}^{3-}$  نسبت به  $\text{O}^{2-}$  می‌باشد.



شکل ۷- فسفرهای نیتريدی و اکسی نیتريدی در نور سیاه [۴۴].

<sup>1</sup> Crystal field theory

<sup>2</sup> Stokes shift

<sup>3</sup> Ground vibrational state

<sup>4</sup> Monodisperse

<sup>5</sup> Organic light emitting diode

<sup>6</sup> Flat-panel displays

<sup>۷</sup> دندریمرها دسته جدیدی از مواد پلیمری با انشعاب‌هایی هستند که همگی از یک هسته منشأ گرفته‌اند و به عنوان ماکرومولکول‌هایی با ساختار شاخه‌ای سه‌بعدی توصیف می‌شوند.

## مقاله

نمایش و زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر<sup>۲</sup> محدود بوده و عملاً غیرممکن است. از سوی دیگر، اعمال ولتاژهای بالای صد ولت نیز بر OLEDها، به دلیل امکان ذوب مواد آلی امکان‌پذیر نمی‌باشد [۵۸].

### ۵- چشم انداز

محققان دانشگاه پرینستون<sup>۳</sup> بر روی ماده‌ی بلورینی بر پایه‌ی پروسکایت تحقیقات جدیدی را آغاز نموده‌اند که دارای کارایی بیشتر و هزینه‌ی کمتری نسبت به روش‌های ذکر شده می‌باشد. محصولی که مبتنی بر این روش تولید خواهد شد، قابلیت استفاده جهت ابزار روشنایی، لیزر، تلویزیون و صفحات نمایش کامپیوتر را خواهد داشت. به کارگیری پروسکایت‌ها پیش از این، در مورد سلول‌های خورشیدی انجام شده و نتایج موفقیت آمیزی به همراه داشته است [۵۹].

### ۶- نتیجه گیری

براساس مطالب ذکر شده، هدف از تحقیق در زمینه‌ی LED سفید رنگ به عنوان منبع نوری، بالا بردن شاخص تبدیل رنگ و کاهش دمای معادل و نزدیک‌تر کردن هرچه بیشتر آن به نور طبیعی خورشید می‌باشد. چالش‌های پیش رو در این زمینه عبارتند از: افزودن ناخالصی مناسبی به ترکیب مواد نورتاب، که منجر به بالا رفتن CRI و کاهش CCT گردد؛ کاهش هزینه تمام شده‌ی مواد اولیه تا حد ممکن ضمن حفظ کارایی و بازدهی و در نهایت انتخاب روش سنتز با شرایط بهینه به منظور دستیابی به خواص مطلوب. برخی از این مواد علی‌رغم بهینه‌سازی CRI و CCT، شرایط سنتز دشواری داشته و دستیابی به رنگدانه مطلوب با هدف تجاری‌شدن را میسر نمی‌سازند. از این رو با ارزیابی کلیه‌ی شرایط نظیر امکانات تولید، هزینه و نیز خواص محصول، ترکیبات آلومیناتی با ساختار گارنت نظیر  $YAG:Ce^{3+}$ ، جزء بهترین ترکیبات جهت تجاری‌شدن در این زمینه به شمار می‌آیند.

استفاده در فرآیند انحلالی، به عنوان بهترین گزینه در نظر گرفته می‌شوند. بعد از پلیمرها، دندریمرها، یکی دیگر از دسته‌های مهم، بزرگ مولکول‌ها هستند که با موفقیت در تهیه دیودهای نورتاب آلی مورد استفاده واقع می‌شوند [۵۶].

### ۴-۱- مقایسه LED و OLED

مشابهت این دو نوع منبع نور از لحاظ الکتریکی و استاتیکی، بسیار زیاد است؛ به این دلیل که عملکرد هر دو به صورت یک دیود می‌باشد. اما به لحاظ دینامیکی OLEDها پویاتر به شمار می‌آیند. بنابراین مدل‌سازی دینامیکی آنها دشوارتر بوده، زیرا به ولتاژ بایاس و رفتار خازنی وابسته است. مدل‌سازی حرارتی نیز در دو نوع منبع متفاوت بوده و برای آن ویژگی‌های خاصی وجود دارد. تراکم بالای انرژی در LEDها سبب بالارفتن دمای ریزتراشه می‌گردد که می‌تواند در عملکرد آن اختلال ایجاد نماید؛ بنابراین باید در مدل‌سازی حرارتی LED از خنک‌کننده<sup>۱</sup> استفاده گردد. عموماً مدل‌سازی حرارتی LEDها با تقریب دقیق و در یک بعد انجام می‌گیرد. در مورد OLEDها تأثیر حرارت کمتر از LED بوده زیرا سطح این ابزار بزرگ بوده و همرفت حرارتی در آن بهتر صورت می‌پذیرد؛ اما سختی مدل‌سازی در رابطه با OLED در این است که باید در دو یا سه بعد انجام شود. به طور کلی LED منبع نور نقطه‌ای به شمار می‌رود و OLED منبع نور سطحی، در نتیجه با توجه به کاربرد مد نظر، هر یک برای کاربرد خاصی انتخاب می‌گردند. ساخت OLED در سطح گسترده جهت ابزار روشنایی، به دلیل محدودیت در طول عمر و شار نوری جزء موانع بزرگ به شمار می‌آیند و به دلیل دارا بودن خواصی همچون سبک‌بودن، قابلیت نازک‌شدن، انعطاف‌پذیری، قابلیت خم‌شوندگی و تولید در سطوح بزرگ، برای ساخت صفحات نمایش مناسب‌تر هستند [۵۷].

ابزار روشنایی تجاری LED نیز که امروزه به فروش می‌رسند، عمدتاً از بلورهای معدنی مانند GaA و GaN ساخته می‌شوند. اگرچه این ابزار برای کاربردهایی نظیر روشنایی دارای کارایی قابل ملاحظه می‌باشند؛ اما به دلیل ترد بودن، استفاده آن‌ها در سطح گسترده جهت ساخت صفحات

<sup>2</sup> Flexible substrates

<sup>3</sup> Princeton University

<sup>1</sup> Heat sink

### ۷- مراجع

1. S. Jun, H. Seong, S. Unithratil, Y. Hwa, W. Bin, "Structural and luminescent properties of red-emitting  $SrGe_4O_9: Mn^{4+}$  phosphors for white light-emitting diodes with high color rendering index", *J. Lumin.* 172, 99-104, 2016.
2. X. Niu, J. Xu, Y. Zhang, "The spectroscopic properties of  $Dy^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  co-doped  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) phosphors for white LED", *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25, 209-214, 2015.
3. J. Liu, X. Wang, T. Xuan, C. Wang, H. Li, Z. Sun, " $Lu_3(Al, Si)_5(O, N)_{12}: Ce^{3+}$  phosphors with broad emission band and high thermal stability for white LEDs", *J. Lumin.* 158, 322-327, 2015.
4. W. Guo, Y. Tian, P. Huang, L. Wang, Q. Shi, "Color tunable luminescence in novel  $Li_3Ba_2Y_3(WO_4)_8:Tb^{3+}, Eu^{3+}$  phosphor for white LEDs", *Ceram. Int.* 42, 5427-5432, 2016.
5. K. Park, H. Kim, D. A. Hakeem, "Photoluminescence properties of  $Eu^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  doped  $YAIO_3$  phosphors for white LED applications", *Ceram. Int.* 42, 10526-10530, 2016.
6. R. Cao, M. Peng, E. Song, J. Qiu, "High Efficiency  $Mn^{4+}$  Doped  $Sr_2MgAl_{22}O_{36}$  Red Emitting Phosphor for white LED", *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 1, 123-126, 2012.



۷. ه. سامعی، ر. سلیمی، ع. ا. صباغ الوانی، ع. ا. سراپی، ح. عیوض محمدلو، "رنگ سنجی و مشخصه یابی نانو بلور فسفر ساخته شده به روش سل-ژل، جهت استفاده در دیودهای ساطع کننده نور"، نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۶، ۱۰۱-۹۵، ۱۳۹۰.
8. U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Ko, "Single Chip White LEDs", Phys. Stat. Sol. 192, 246-253, 2002.
9. "LED Phosphor", Dejuo Electronic Materials, <http://www.daejoo.co.kr/sub2/sub03.asp?ch=3>.
10. W. P. Limited, "Nitride semiconductor light-emitting diodes (LEDs)", Woodhead Publishing, UK, 2014.
11. M. Ghahari, A. M. Arabi, "Preparation of Persisted Luminescence Pigment and Investigation in Glaze Compatibility", Prog. Color Colorants Coat. 5, 55-63, 2012.
12. T. Nakano, Y. Kawakami, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, "Novel Ba - Sc - Si oxide and oxynitride phosphors for white LED", J. Lumin. 129, 1654-1657, 2009.
13. J. K. Park, C. H. Kim, S. H. Park, H. D. Park, S. Y. Choi, J. K. Park, H. Kim, S. H. Park, H. D. Park, "Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 84, 6-9, 2004.
14. D. Jia, D. N. Hunter, "Long persistent light emitting diode", J. Appl. Phys. 100, 0-6, 2006.
15. Y. R. Do, K. Y. Ko, S. H. Na, Y. D. Huh, "Luminescence Properties of Potential  $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:Eu^{2+}$  Green- and Greenish-Yellow-Emitting Phosphors for White LED", J. Electrochem. Soc. 153, 142-146, 2006.
16. S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, "Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties", Mater. Sci. Eng. R Reports. 7, 1-34, 2010.
17. "What do we mean by Colour Rendering?", Lumicrest lighting solutions, <http://lumicrest.com/criquality-of-light-explained/>.
18. A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, T. Yamanaka, "Cation distribution and crystal chemistry of  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) garnet solid solutions", Acta. Cryst. 12, 266-272, 1999.
19. G. Blasse, A. Brill, "Investigation of Some  $Ce^{3+}$  Activated Phosphors", J. Chem. Phys. 47, 5139-5145, 1967.
20. J. Wang, Z. Li, B. Liu, J. Wang, L. Sun, Y. Zhou, "Mechanism of intrinsic point defects oxygen diffusion in yttrium aluminum garnet: First-principles investigation", J. Am. Ceram. Soc. 95, 3628-3633, 2012.
21. J. L. Wu, G. Gundiah, A. K. Cheetham, "Structure - property correlations in Ce-doped garnet phosphors for use in solid state lighting", Chem. Phys. Lett. 441, 250-254, 2007.
22. A. Barreira, H. G. C. Pereira, P. S. C. Schulze, "Light emitting diodes (LEDs) applied to microalgal production", Trends Biotechnol. 32, 422-430, 2014.
23. C. C. Chiang, M. S. Tsai, M. H. Hon, "Synthesis and photoluminescent properties of  $Ce^{3+}$  doped terbium aluminum garnet phosphors", J. Alloys Compd. 431, 298-302, 2007.
24. A. a. Setlur, W. J. Heward, Y. Gao, A. M. Srivastava, R. G. Chandran, M. V. Shankar, "Crystal Chemistry and Luminescence of  $Ce^{3+}$  Doped  $Lu_2CaMg_2(Si,Ge)_3O_{12}$  and Its Use in LED Based Lighting", Chem. Mater. 18, 3314-3322, 2006.
25. Y. Shimomura, T. Honma, M. Shigeiwa, T. Akai, K. Okamoto, N. Kijima, "Photoluminescence and Crystal Structure of Green-Emitting  $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$  Phosphor for White Light Emitting Diodes", J. Electrochem. 154, 35-38, 2007.
26. Y. Chen, M. Gong, G. Wang, Q. Su, "High efficient and low color-temperature white light-emitting diodes with  $Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  phosphor", Appl. Phys. Lett. 91, 1-4, 2007.
27. J. K. Park, K. J. Choi, J. H. Yeon, S. J. Lee, C. H. Kim, "Embodiment of the warm white-light-emitting diodes by using a  $Ba^{2+}$  codoped  $Sr_3SiO_5:Eu$  phosphor", Appl. Phys. Lett. 88, 1-3, 2006.
28. H. S. Jang, D. Y. Jeon, "Yellow-emitting  $Sr_3SiO_5:Ce^{3+},Li^+$  phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 90, 90-92, 2007.
29. M. P. Saradhi, U. V. Varadaraju, "Photoluminescence Studies on  $Eu^{2+}$  Activated  $Li_2SrSiO_4$  a Potential Orange-Yellow Phosphor for Solid-State Lighting", Chem. Mater. 18, 5267-5272, 2006.
30. W. Bin Im, N. N. Fellows, S. P. DenBaars, R. Seshadri, " $La_{1-x-0.025}Ce_{0.025}Sr_{2+x}Al_{1-x}Si_xO_5$  solid solutions as tunable yellow phosphors for solid state white lighting", J. Mater. Chem. 19, 1325-1330, 2009.
31. S. H. M. Poort, H. M. Reijnhoudt, H. O. T. van der Kuip, G. Blasse, "Luminescence of  $Eu^{2+}$  in silicate host lattices with alkaline earth ions in a row", J. Alloys Compd. 241, 75-81, 1996.
32. A. Diaz, D. A. Keszler, "Red, green, and blue  $Eu^{2+}$  luminescence in solid-state borates: A structure-property relationship", Mater. Res. Bull. 31, 147-151, 1996.
33. X. Sun, J. Zhang, X. Zhang, Y. Luo, X. Wang, "A green-yellow emitting  $\beta-Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$  phosphor for near ultraviolet chip white-light-emitting diode", J. Rare Earths. 26, 421-424, 2008.
34. H. He, R. Fu, X. Song, D. Wang, J. Chen, "White light-emitting  $Mg_{0.1}Sr_{1.9}SiO_4:Eu^{2+}$  phosphors", J. Lumin. 128, 489-493, 2008.
35. P. Dorenbos, "F D-Transition Energies in Inorganic Compounds", J. Phys. Condens. Matter. 15, 4797-4807, 2003.
36. W. Bin Im, Y. Il Kim, N. N. Fellows, H. Masui, G. A. Hirata, S. P. Denbaars, R. Seshadri, "A yellow-emitting  $Ce^{3+}$  phosphor,  $La_{1-x}Ce_xSr_2AlO_5$ , for white light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 9, 91-94, 2008.
37. P. Dorenbos, "Energy of the first  $4f^7 \rightarrow 4f^65d$  transition of  $Eu^{2+}$  in inorganic compounds", J. Lumin. 104, 239-260, 2003.
38. C. Guo, D. Huang, Q. Su, "Methods to improve the fluorescence intensity of  $CaS:Eu^{2+}$  red-emitting phosphor for white LED", Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 130, 189-193, 2006.
39. D. Jia, X. jun Wang, "Alkali earth sulfide phosphors doped with  $Eu^{2+}$  and  $Ce^{3+}$  for LEDs", Opt. Mater. Amst. 30, 375-379, 2007.
40. W. J. Yang, T. M. Chen, " $Ce^{3+}Eu^{2+}$  codoped  $Ba_2ZnS_3$ : A blue radiation-converting phosphor for white light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 9, 1-4, 2007.
41. M. Nazarov, C. Yoon, "Controlled peak wavelength shift of  $Ca_{1-x}Sr_x(S_ySe_{1-y}):Eu^{2+}$  phosphor for LED application", J. Solid State Chem. 179, 2529-2533, 2006.
42. R. J. Xie, N. Hirosaki, "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-A review", Sci. Technol. Adv. Mater. 8, 588-600, 2007.
43. P. F. Smet, A. B. Parmentier, D. Poelman, "Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes", J. Electrochem. Soc. 158, 37, 2011.
44. K. Sakuma, N. Hirosaki, N. Kimura, M. Ohashi, R. J. Xie, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Asano, D. Tanaka, "White light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphor materials", IEICE Trans. Electron. 88, 2057-2063, 2005.
45. Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. De With, H. T. Hintzen, "Luminescence properties of  $Eu^{2+}$  activated alkaline earth silicon-oxynitride  $MSi_2O_{2-\delta}N_{2+2/3\delta}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ): A promising class of novel LED conversion phosphors", Chem. Mater. 17, 3242-3248, 2005.
46. Z. Jin, Y. Wu, Z. Wu, D. Deng, S. Xu, S. Tong, Q. Zhao, B. Zhou, Z. Shao, Y. Ren, H. Yu, S. Xu, " $Eu^{2+}$  &  $Mn^{2+}$  co-activated  $Sr_3Si_6O_3N_8$  green emitting phosphors with enhanced fluorescence emission", Opt. Commun. 322, 224-226, 2014.
47. R. J. Xie, N. Hirosaki, Y. Li, T. Takeda, "Photoluminescence of  $(Ba_{1-x}Eu_x)Si_6N_8O$  ( $0.005 \leq x \leq 0.2$ ) phosphors", J. Lumin. 130, 266-269, 2010.

## مقاله

- 48 K. Uheda, N. Hirosaki, H. Yamamoto, "Host lattice materials in the system  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  - $\text{AlN-Si}_3\text{N}_4$  for white light emitting diode", *Phys. Status Solid.* 203, 2712–2717, **2006**.
49. L. I. U. Chang, Z. Bi, H. A. O. Luyuan, X. U. Xin, "Synthesis and photoluminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ :  $\text{Eu}^{2+}$  red phosphors for white light-emitting diodes", *J. Rare Earths.* 32, 691–695, **2014**.
50. R. Le Toquin and A. K. Cheetham, "Red-emitting cerium-based phosphor materials for solid-state lighting applications", *Chem. Phys. Lett.* 423, 352–356, **2006**.
51. Y. Q. Li, N. Hirosaki, R. J. Xie, T. Takeka, and M. Mitomo, "Crystal, electronic structures and photoluminescence properties of rare-earth doped  $\text{LiSi}_2\text{N}_3$ ", *J. Solid State Chem.* 182, 301–311, **2009**.
52. C. Hecht, F. Stadler, P. J. Schmidt, V. Baumann, W. Schnick, " $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$  A Nitridoalumosilicate, Phosphor for Warm White Light (pc) LEDs with Edge-Sharing Tetrahedra", *Chem. Mater.* 21. 1595-1601, **2009**.
53. J. A. Kechele, O. Oeckler, F. Stadler, W. Schnick, "Structure elucidation of  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  – A host lattice for rare-earth doped luminescent materials in phosphor-converted (pc) -LEDs", *Solid State Sci.* 11, 537–543, **2009**.
54. X. He, N. Lian, J. Sun, M. Guan, "Dependence of luminescence properties on composition of rare-earth activated (oxy) nitrides phosphors for white-LEDs applications", *J. Mater. Sci.* 44, 4763–4775, **2009**.
55. C. Wu, S. Tao, M. Chen, F. Wong, Q. Yang, H. Mo, "Dyes and Pigments Highly efficient blue and white phosphorescent OLEDs based on an iridium complex", *Dyes. Pigm.* 96, 237–241, **2013**.
۵۶. آ. سلیمانی گرگانی، م. پیشوایی، س. گرجی کندی، ف. نجفی، ی. فلاح، "تهیه دیودهای نورتاب آلی به روش انحلالی، بخش اول: لایه‌های فعال"، نشریه علمی -ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۵، ۸۶-۷۵، **۱۳۹۴**.
57. V. C. Bender, T. B. Marchesan, J. M. Alonso, "Solid-State Lighting: A Concise Review of the State of the Art on LED and OLED Modeling", *IEEE Ind. Electron. Mag.* 9, 6–16, **2015**.
58. S. Kappaun, C. Slugovc, E. J. W. List, "Phosphorescent organic light-emitting devices: Working principle and iridium based emitter materials", *Int. J. Mol. Sci.* 9, 1527–1547, **2008**.
59. Ch. Emery, "Self-assembling particles brighten future of LED lighting", 19 january, Princeton University, <https://www.princeton.edu/news/2017/01/19/self-assembling-particles-brightenfuture-led-lighting>, viewed 23 November **2017**.