

PDP 用青色蛍光体 BAM の発光・劣化機構に関する研究

丹野 裕明 梶山 博司

広島大学大学院先端物質科学研究科

BAM:Eu ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$) 蛍光体は PDP (plasma display panel) 用の青色蛍光体として広く用いられている。しかしながら、BAM:Eu 蛍光体の欠点として劣化しやすいという問題がある。この劣化については、パネル作製工程中での熱劣化とパネル駆動時のプラズマ劣化の二種類に分けることができる。現状では熱劣化については Eu^{2+} の不安定性によると考えられている。しかしながら、BAM 中の Eu 濃度により熱劣化の度合は異なることから、単に Eu の不安定性のみが影響しているとは考えにくい。もともと BAM 中の Ba サイトをイオン半径の小さい Eu で置換しているため、Eu のサイトにより Eu の安定性も変化していることも予想される。我々は SAM:Eu ($\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$) 蛍光体が BAM:Eu 蛍光体に比べ熱劣化が大きいことを見出し、BAM:Eu と SAM:Eu 蛍光体の結晶構造（特に Eu サイト）と関連があると考えている。実際に Sr のイオン半径は Eu とほぼ同じであるため、SAM:Eu 蛍光体の方が BAM:Eu に比べ、結晶構造の変化を調べる上で、重要であると思われる。そこで、今回の試験ではまずともに同じであると思われるスピネルブロックを中心に XAFS 測定を行い、スピネルブロックが同じであるか確認することを目的とした。BAM:Eu と SAM:Eu でスピネルブロックが同じであるなら、BAM:Eu と SAM:Eu の発光・劣化特性の異なる原因として伝導層の状態が異なるという一つの裏付けとなる。

PDP用青色蛍光体BAMの発光・劣化機構に関する研究

広島大学大学院先端物質科学研究科
丹野 裕明・梶山 博司

BAMとSAMの結晶構造

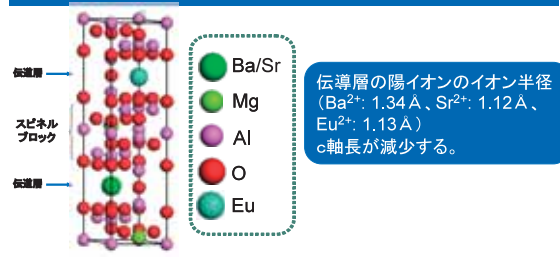


図. $(Ba_{1-x,y}Sr_xEu)_MgAl_{10}O_{17}$ の結晶構造

Sr量、Eu量の変化に伴うc軸長(伝導層の厚さ)の減少と発光特性の関係を明らかにする。

Eu、Sr添加によるBAMのc軸長の変化

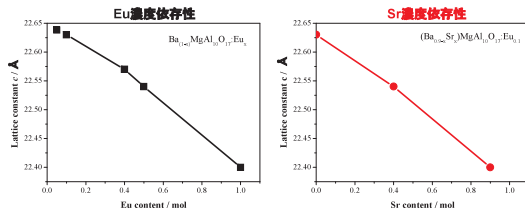


図. BAMのEuおよびSr添加に伴うc軸長の変化

Eu、Sr添加によって生じる構造変化
a軸長は変化せず、c軸長のみが減少する。
Eu、Srのイオン半径はほぼ等しく、c軸長の変化は同じである。

BAM、SAMのAl-K XAFSスペクトル

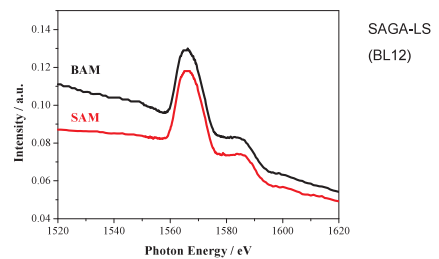


図. BAMおよびSAMのAl-K XAFSスペクトル

BAMとSAMでAl周辺の局所的な電子構造は不変である。
⇒スピネルブロックは変化しない。

BAMの結晶構造へ及ぼすEu、Sr添加の影響

格子定数の変化はc軸のみ。
c軸長の変化はスピネルブロックとは無関係。

結論:
EuおよびSr添加により伝導層の厚さが減少する。



次の課題:
伝導層の厚さが発光の温度依存性に及ぼす影響

PLの温度依存性(BAM:Eu、SAM:Eu)

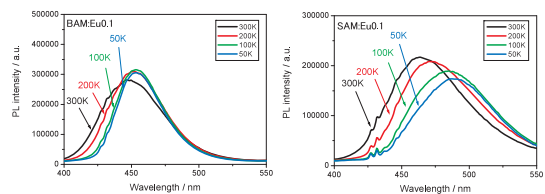


図. BAM:EuおよびSAM:Euの発光の温度依存性(λex=146nm)

BAM: 温度変化によるピークシフトは3nm
SAM: 温度変化によるピークシフトは25nm
⇒BAMとSAMではEuの占有サイトが異なる可能性

ピークシフトとc軸長(伝導層の厚さ)の関連性

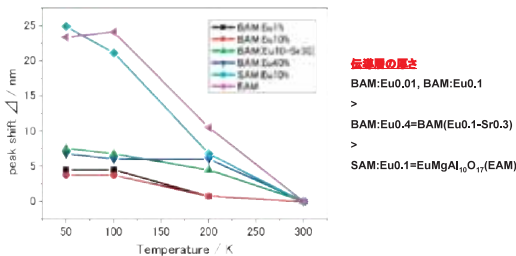


図. Euをドープしたβ-アルミナ蛍光体の温度変化によるピークシフト

伝導層の厚さが小さくなるほど、ピークシフトは大きい。
伝導層の厚さが同じであれば、ピークシフト量は同じ。

7

伝導層内でのBa, Sr, Euの占有サイト

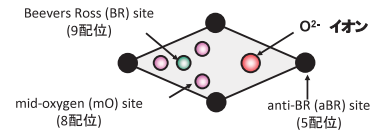


図. 伝導層内での陽イオンの占有サイト

過去の研究から (Y. Wang et al. Solid State Ionics 111 (1998))

Ba: BRサイト

Sr: BRサイトおよびmOサイト

(* 陽イオンの占有サイトはイオン半径で決まる)

Euのイオン半径はSrとほぼ等しく、Euの占有サイトはSrと同じ傾向を示す。

8

BAM:EuとSAM:Euの熱劣化

* Eu濃度: 1mol%, 500°C-30 min in air

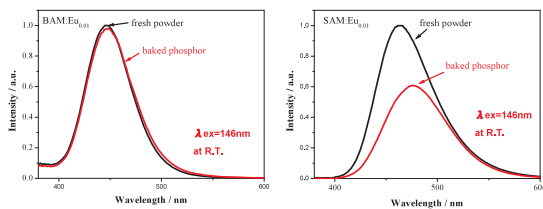


図. BAM:EuおよびSAM:Euの熱処理前後での発光スペクトルの変化

熱劣化はBAM:EuとSAM:Euで大きく異なる
⇒Eu濃度は熱劣化と無関係
⇒SAM:Euの熱劣化は短波長側の発光の低下が顕著

9

Euサイトと熱劣化(SAM:Eu)

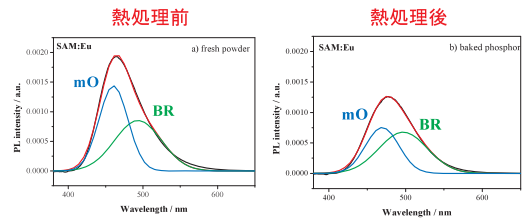


図. 熱処理によるSAM:Euの発光スペクトルの変化

SAM:Euの熱劣化過程:
mOサイトのEuがBRサイトのEuに比べるとはるかに不安定

10

c軸長と熱劣化の関係

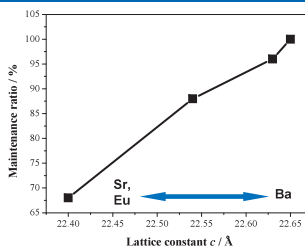


図. 熱劣化維持率とc軸長の関係

熱劣化はc軸長(伝導層の厚さ)の減少に関係する。
⇒Sr, Eu濃度の増加に伴い、不安定なmOサイトの割合が増加

11

まとめと今後の課題

温度変化による発光のピークシフトが大きくなる。
⇒SrやEuがBRサイト、mOサイトを占める傾向を持つ。
⇒この傾向はSr, Eu濃度の増加に伴い強くなる。

BAM:Eu蛍光体の熱劣化は、c軸長の減少に伴い大きくなる。
BAM中のEuやSr濃度の増加に伴い、不安定なmOサイトをEuが占めることに起因する。

今後の課題
伝導層内の陽イオンの占有サイトに関する直接的なデータ取得が必要不可欠である。

12