

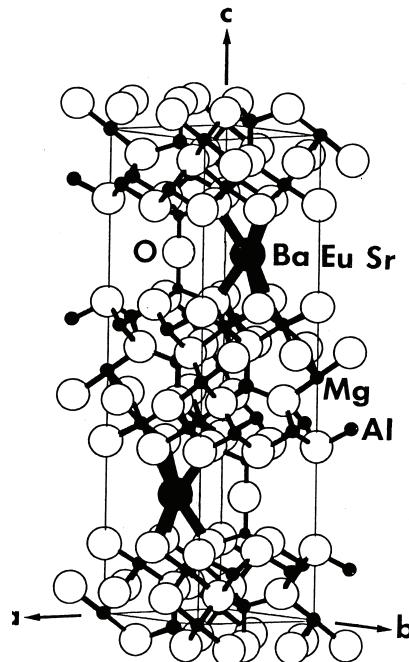
目的

BaMgAl₁₀O₁₇:Eu (PDP用青色蛍光体)

パネル作成時の加熱処理により輝度低下発生

加熱プロセスによる輝度劣化の理解

加熱処理によるEuの価数、局所構造の変化の検討



加熱温度依存性、加熱時間依存性の検討

測定方法

EuのL_{III}吸収端のXAFS測定

XAFS XANES : Euの価数
EXAFS : Euの局所構造

Fig. 3 Crystal structure of Ba_{1-x-y}Sr_xEu_yMgAl₁₀O₁₇.

測定試料

1) 未加熱 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (Eu濃度10%)

2) 加熱温度依存 (8時間加熱)

300°C、400°C、500°C、600°C、700°C、800°C、900°C

3) 加熱時間依存(600°C)

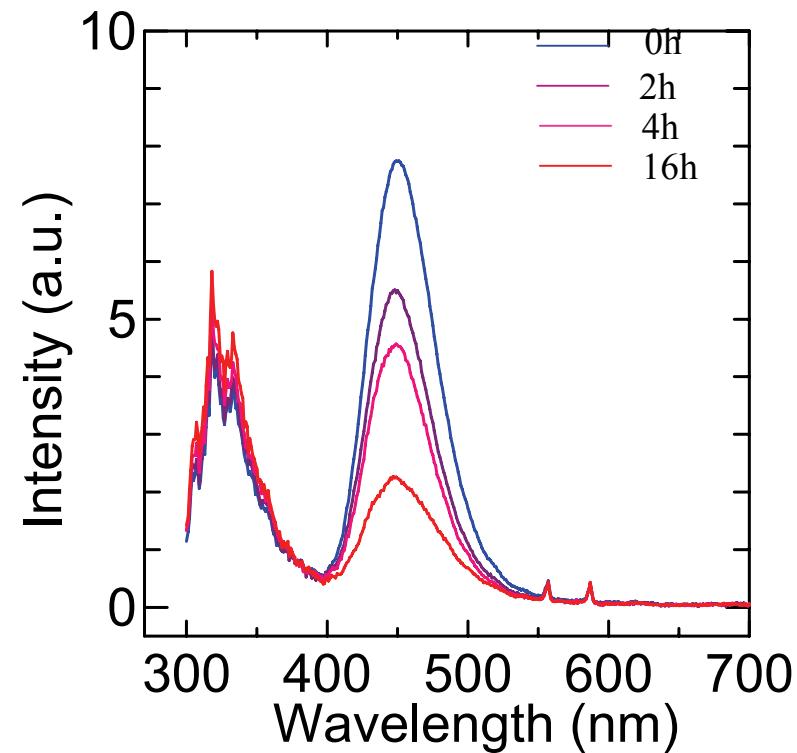
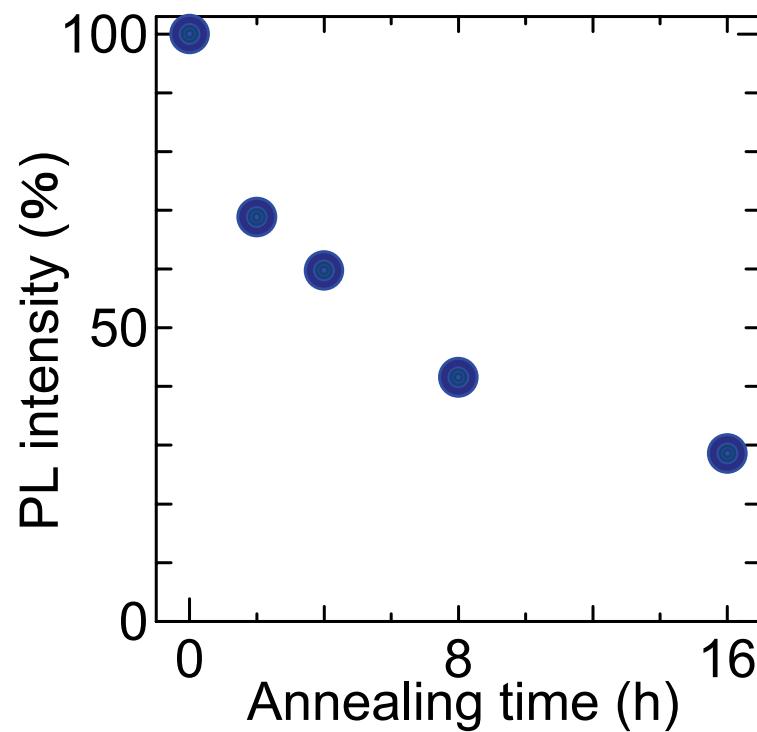
1時間、2時間、4時間、8時間、16時間

4) 參照試料

EuCl_2 (Eu^{2+})、 EuCl_3 、 Eu_2O_3 (Eu^{3+})、 BaO (Ba^{2+})

Comparing to annealing effect

Effect of annealing to XANES spectra

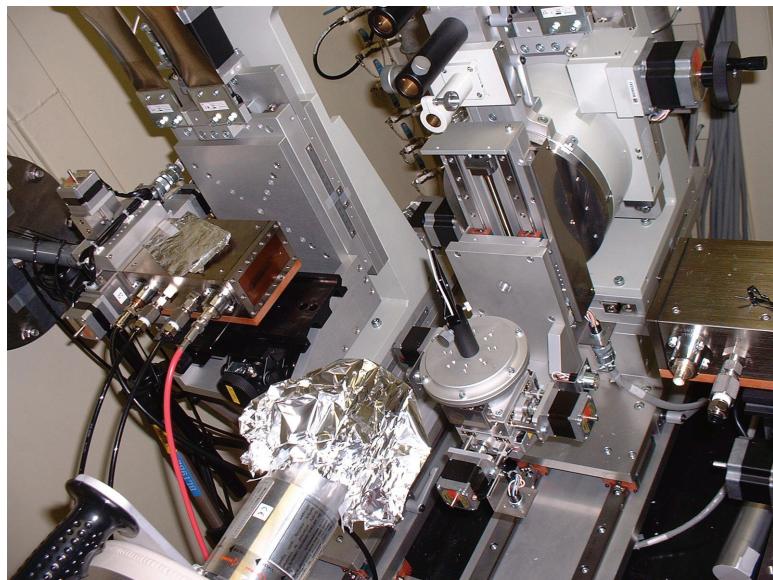
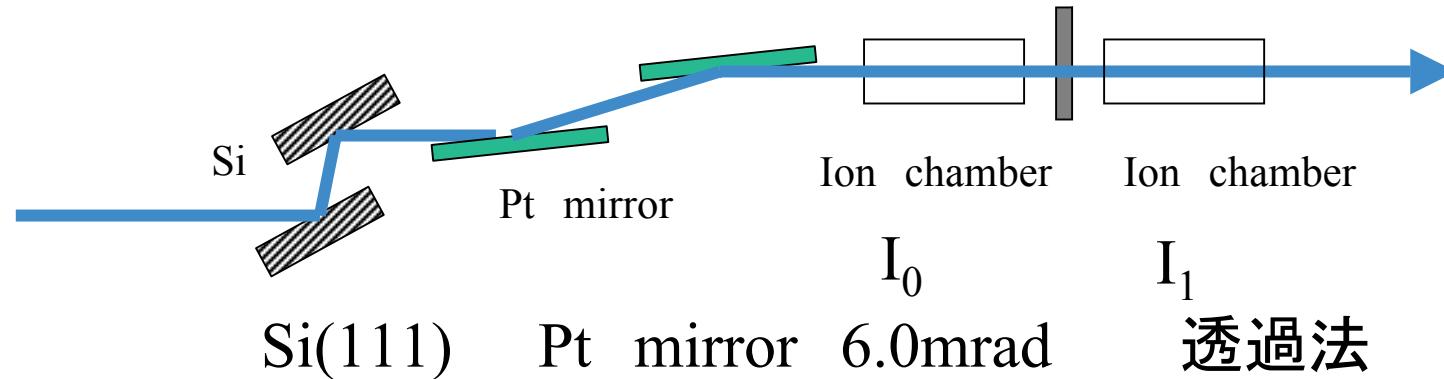


Emission decreased by annealing in air

I. Hirosawa et al., J. SID 12, 269 (2004)

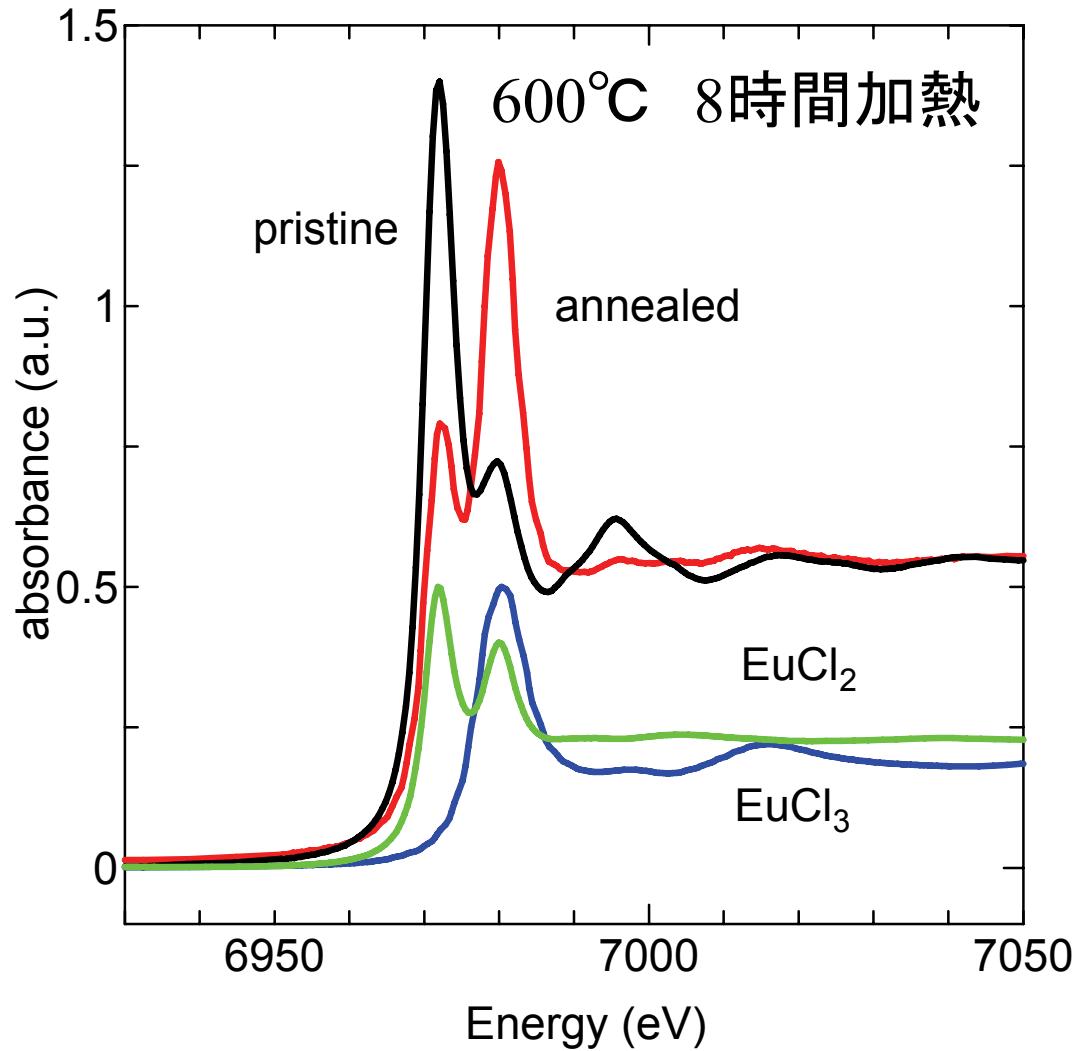
XAFS測定条件

SPring8 BL19B2



$$\mu t = \log(I_0/I_1) + \text{const}$$

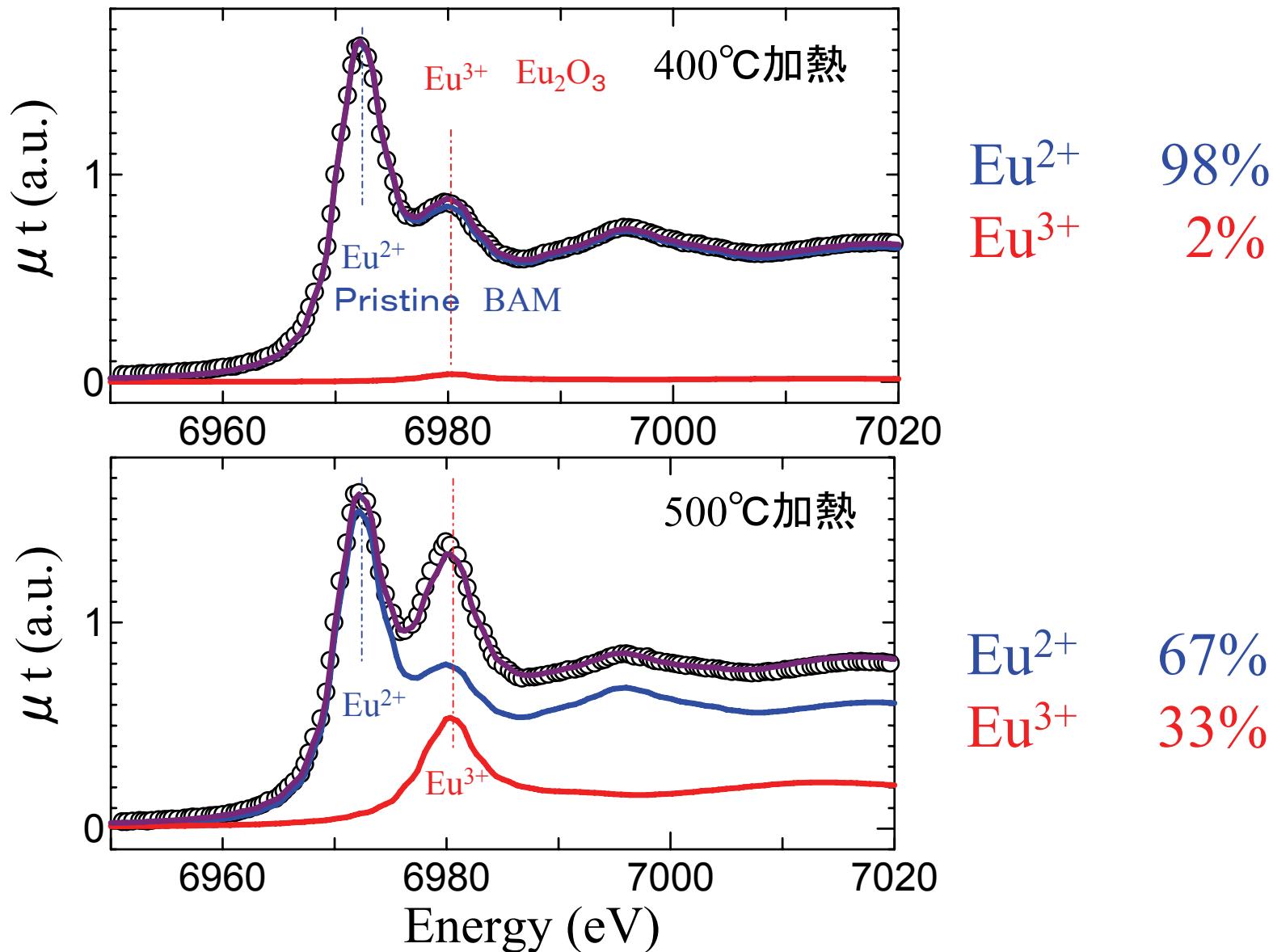
加熱によるXANESスペクトルの変化



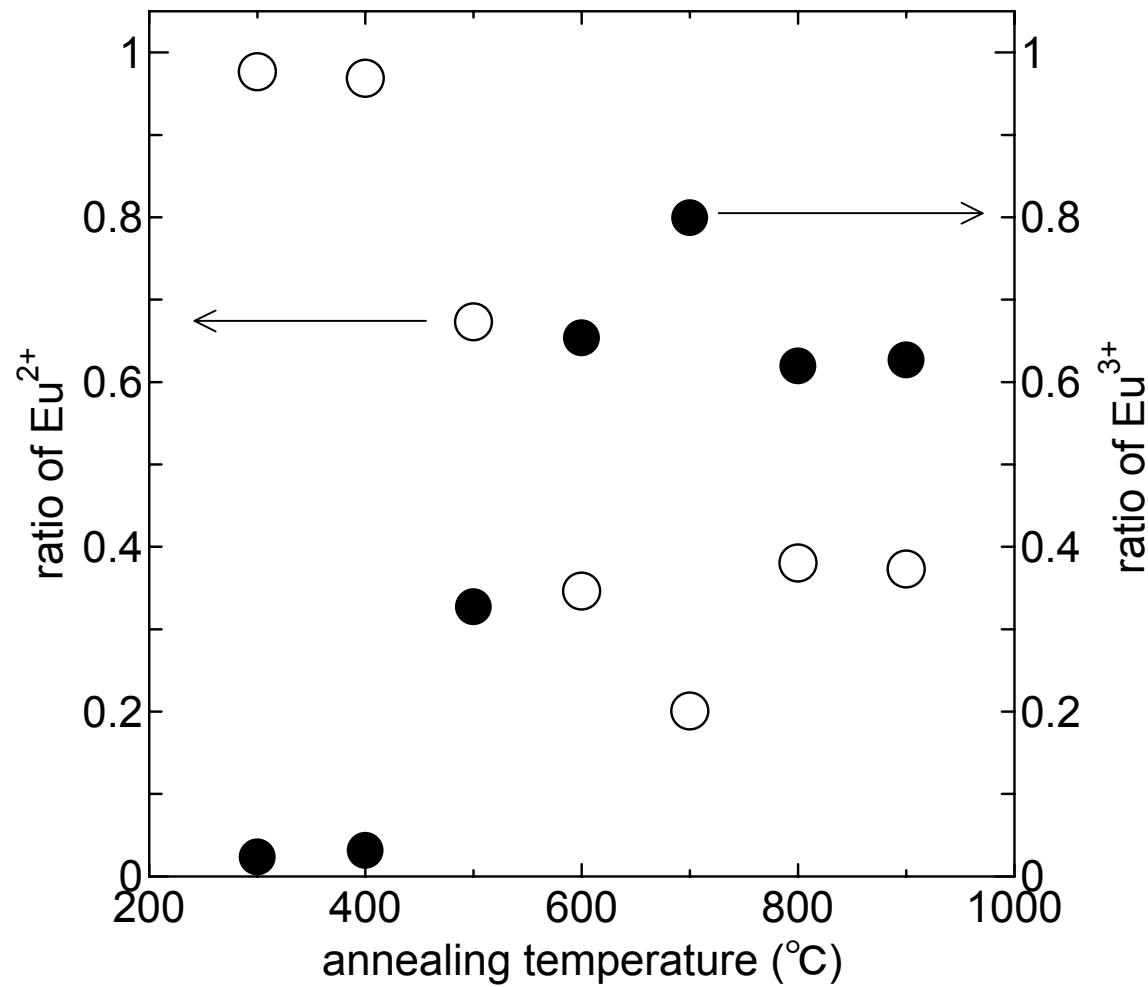
加熱により3価のEuが生成

加熱温度の影響

より高温で酸化促進

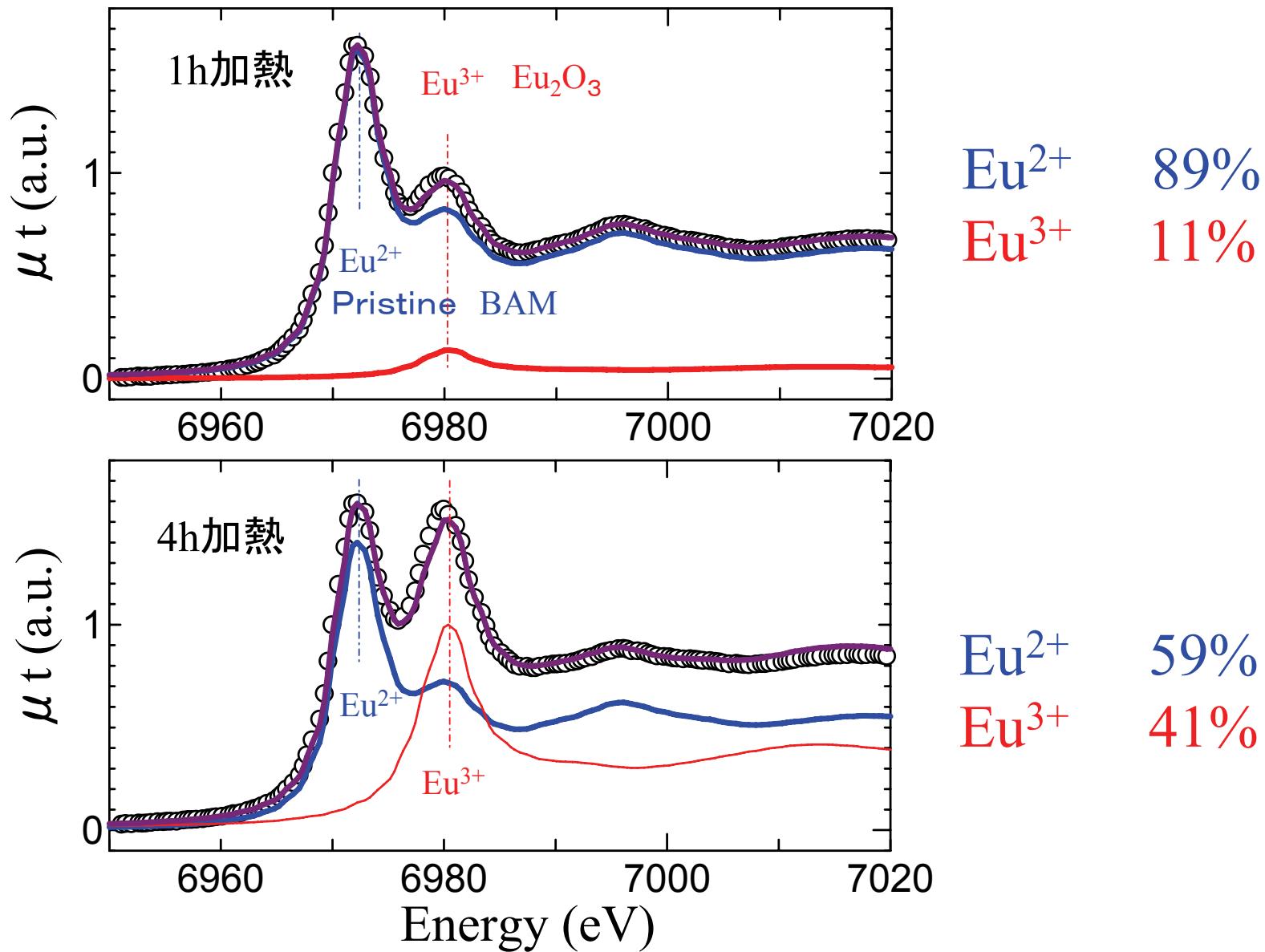


酸化の加熱温度依存性

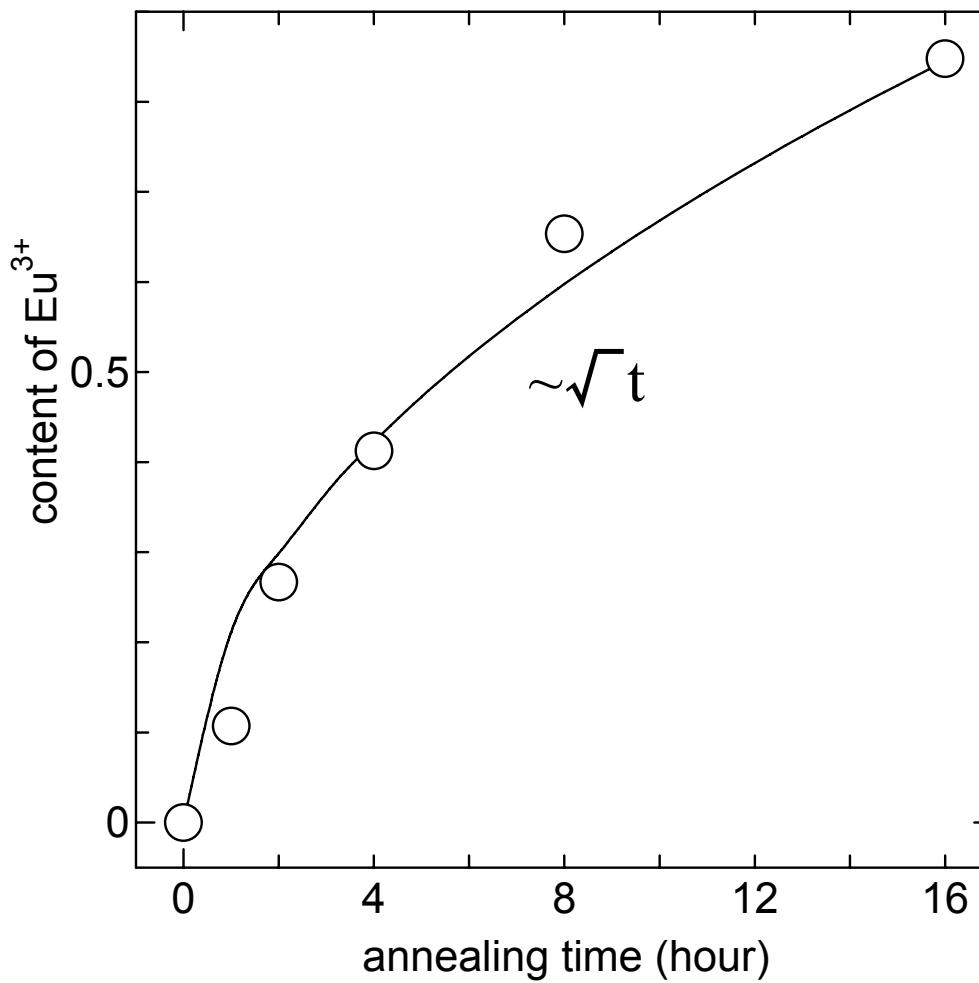


500°C以上で酸化が顕在化

加熱時間の影響



酸化の時間温度依存性 (600°C加熱)



酸化時間の平方根に比例 拡散律則

XANESから得られた知見

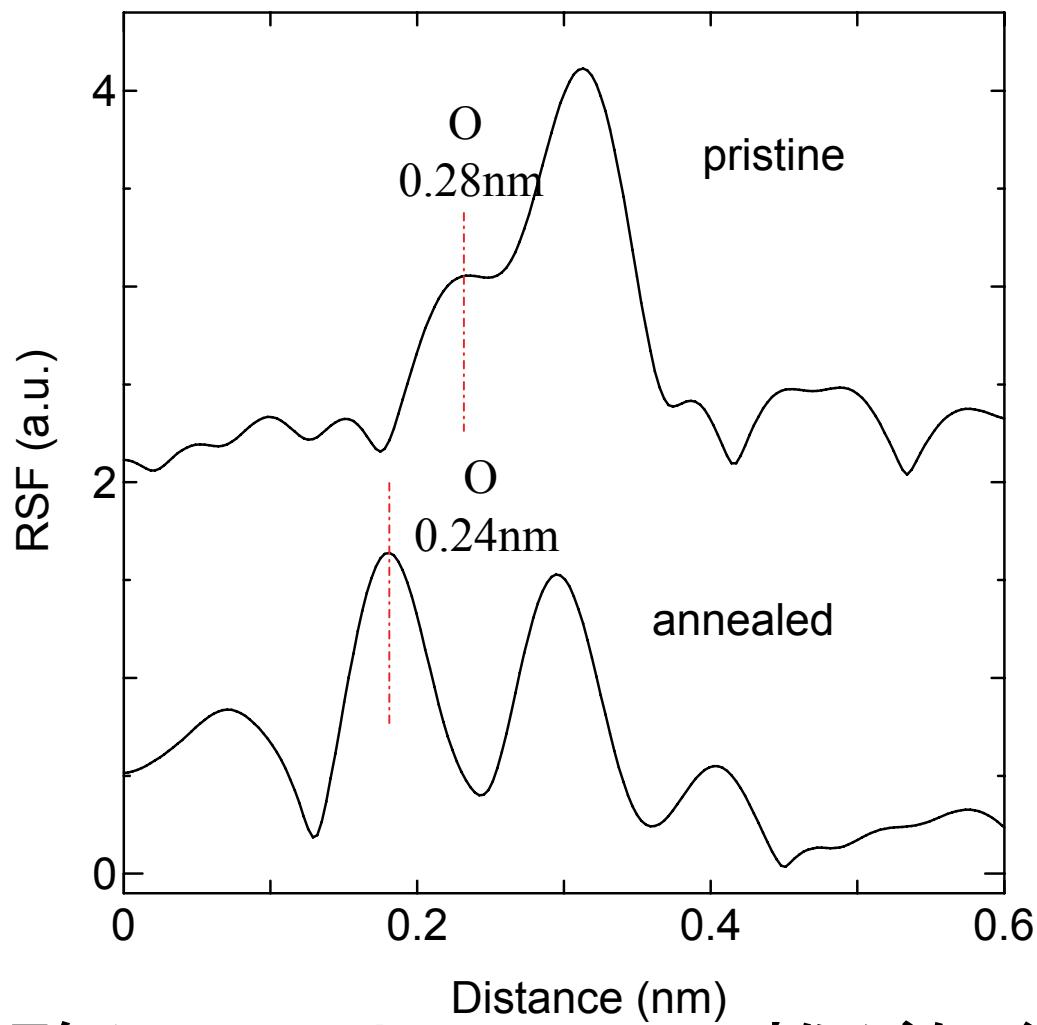
500°C以上の加熱によりEuが酸化($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$)

加熱温度が高い程、酸化促進

加熱時間の平方根に比例して酸化が進行
(酸素の拡散律則を示唆)

EXAFSより得られたEuの局所構造変化

600°C 16時間加熱



酸化によりEu-Oの距離が短縮

加熱したBAMの局所構造に関する検討

Eu-Al-O化合物との比較

- 1) Tetraeuropium Dialuminium Oxide ($\text{Eu}_2\text{Al}_4\text{O}_9$)
- 2) Europium Aluminate ($\text{Eu}_{.54}\text{Al}_{10.5}\text{O}_{16.4}$)

XAFS測定からの構造の推定

- 3) BR siteにあるEu周囲の原子が変移

加熱により
Euが酸化 ($\text{Eu}^{2+} \Rightarrow \text{Eu}^{3+}$)
Eu-Oの距離が短くなる

Euを中心にO,Alが近づく可能性あり

目的

PDP点灯による輝度劣化の理解

UV照射を模擬した放射光X線照射によるEuの局所構造の変化

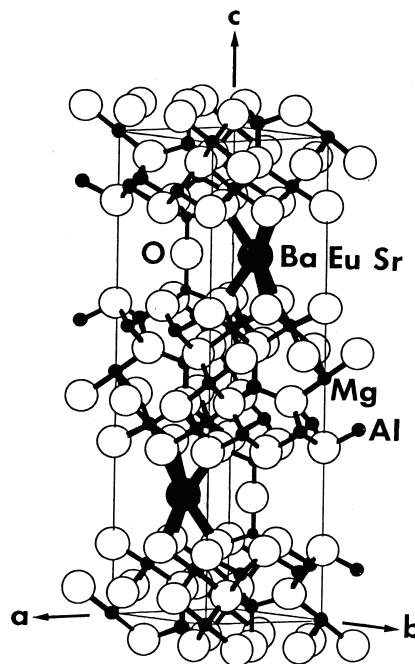


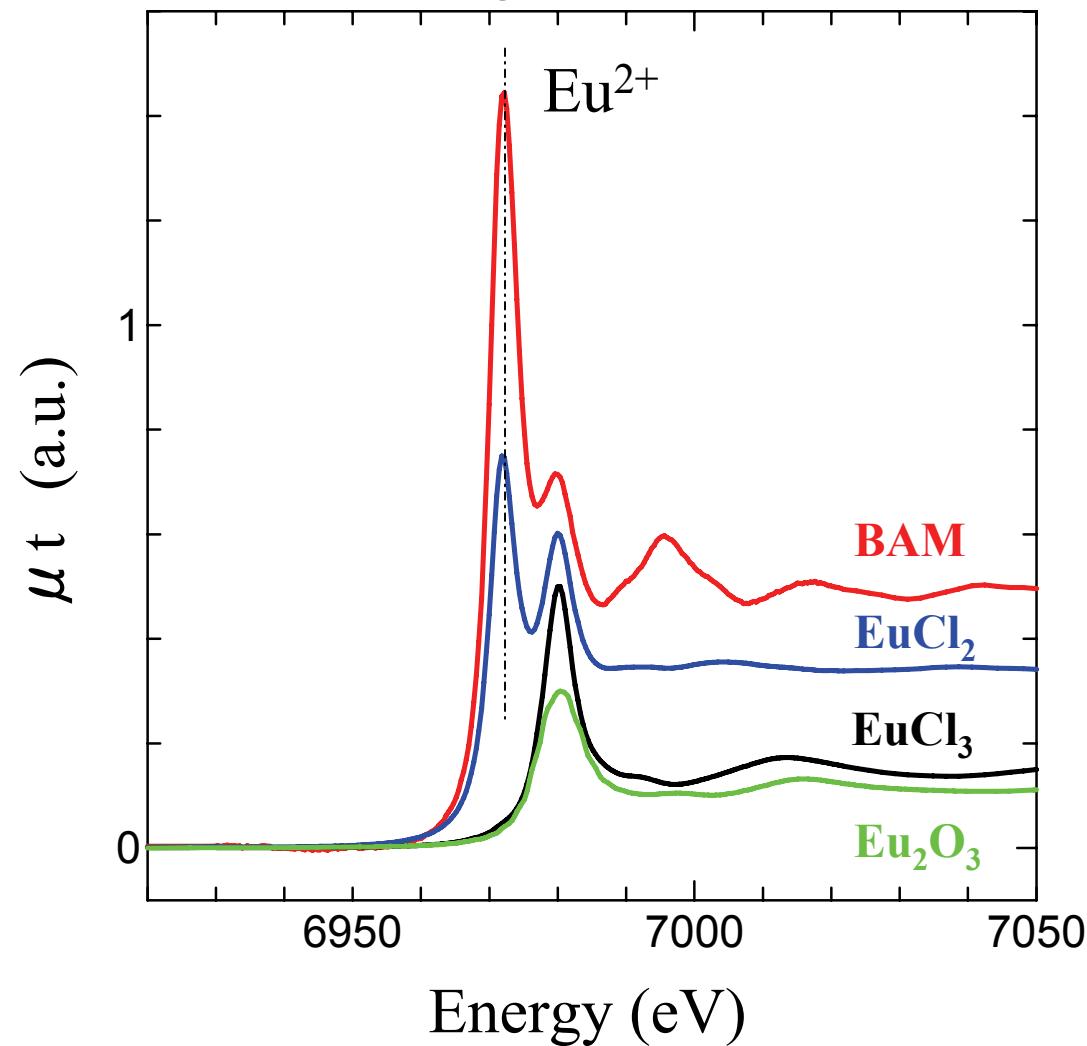
Fig. 3 Crystal structure of $\text{Ba}_{1-x,y}\text{Sr}_x\text{Eu}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$.

測定方法

Eu及びBaのL_{III}吸収端のXAFS測定

X線照射がEuとBaに与える影響を比較
(EuはBaを置換しているため)

未照射BAMのEu_{L₃} XAFSスペクトル



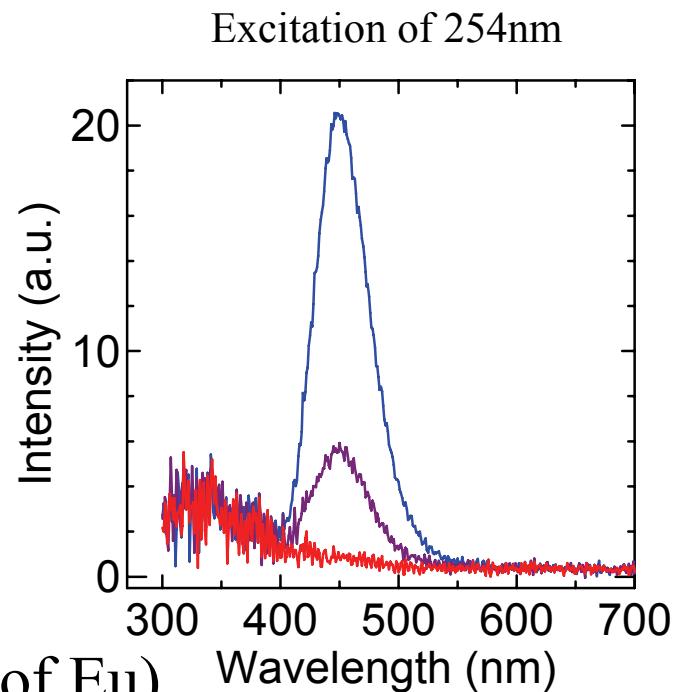
X線未照射のBAM中のEuは2価

Samples

- 1) non-irradiated $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (Eu:Ba=1:9)
- 2) 12hour-irradiated $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (Eu:Ba=1:9)
- 3) 24hour-irradiated $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (Eu:Ba=1:9)

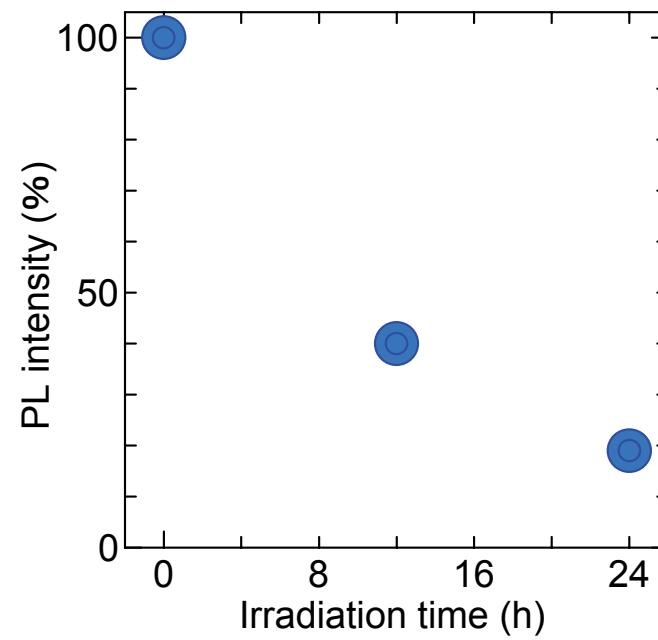
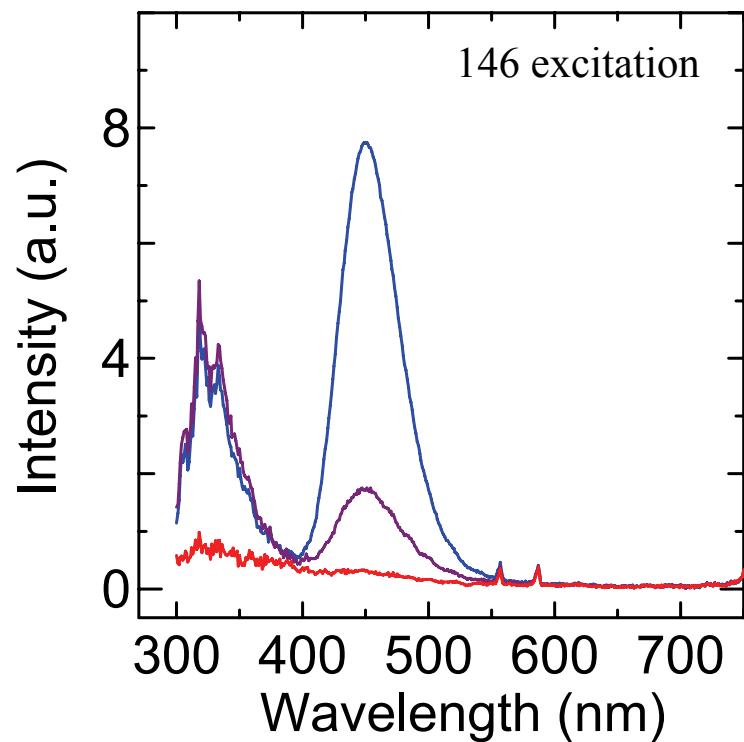


Samples were irradiated by white X-ray
from bending magnet light source of SPring8
in air



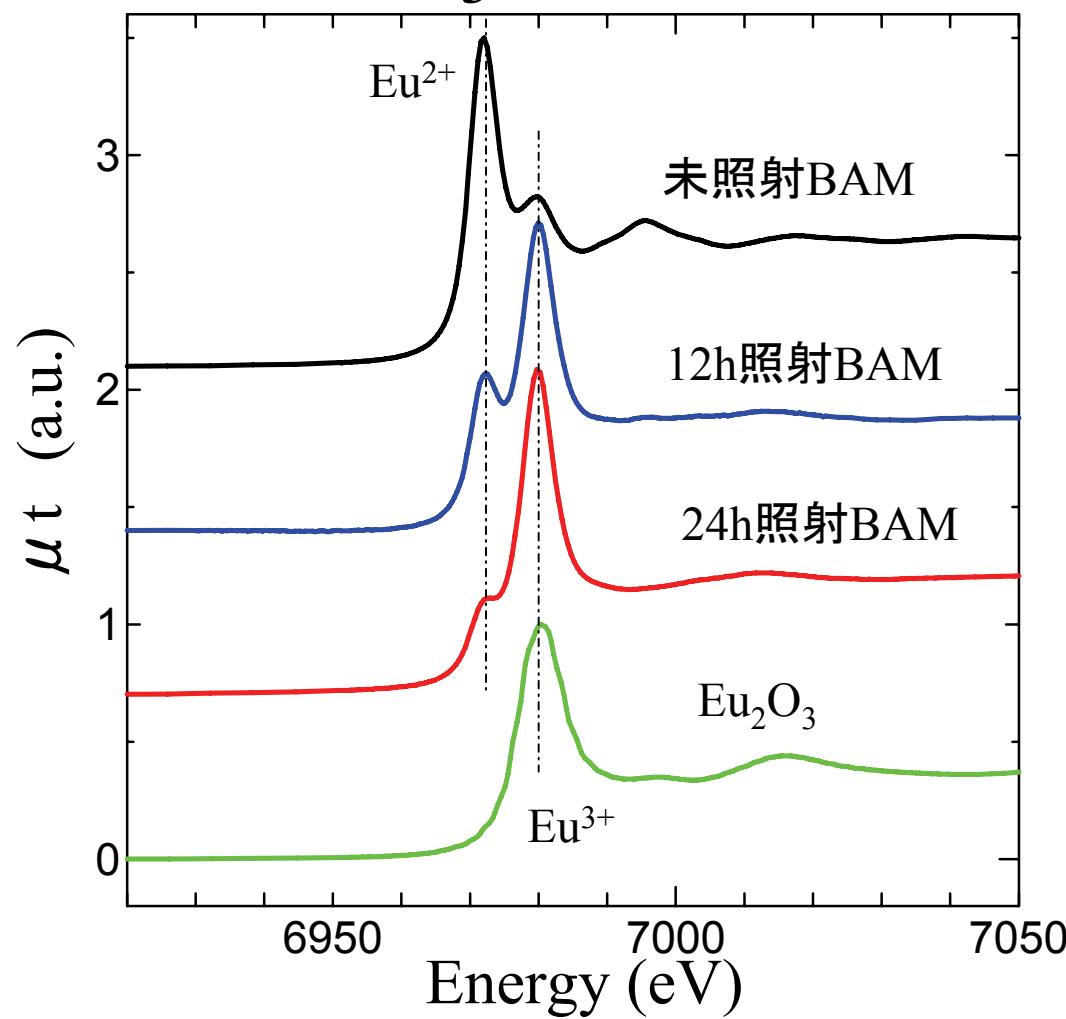
- 4) references (to identify valence of Eu)
 EuCl_2 (Eu^{2+})、 EuCl_3 、 Eu_2O_3 (Eu^{3+})

Effect of X-ray irradiation to PL spectra



Emission from BAM decreased by X-ray irradiation

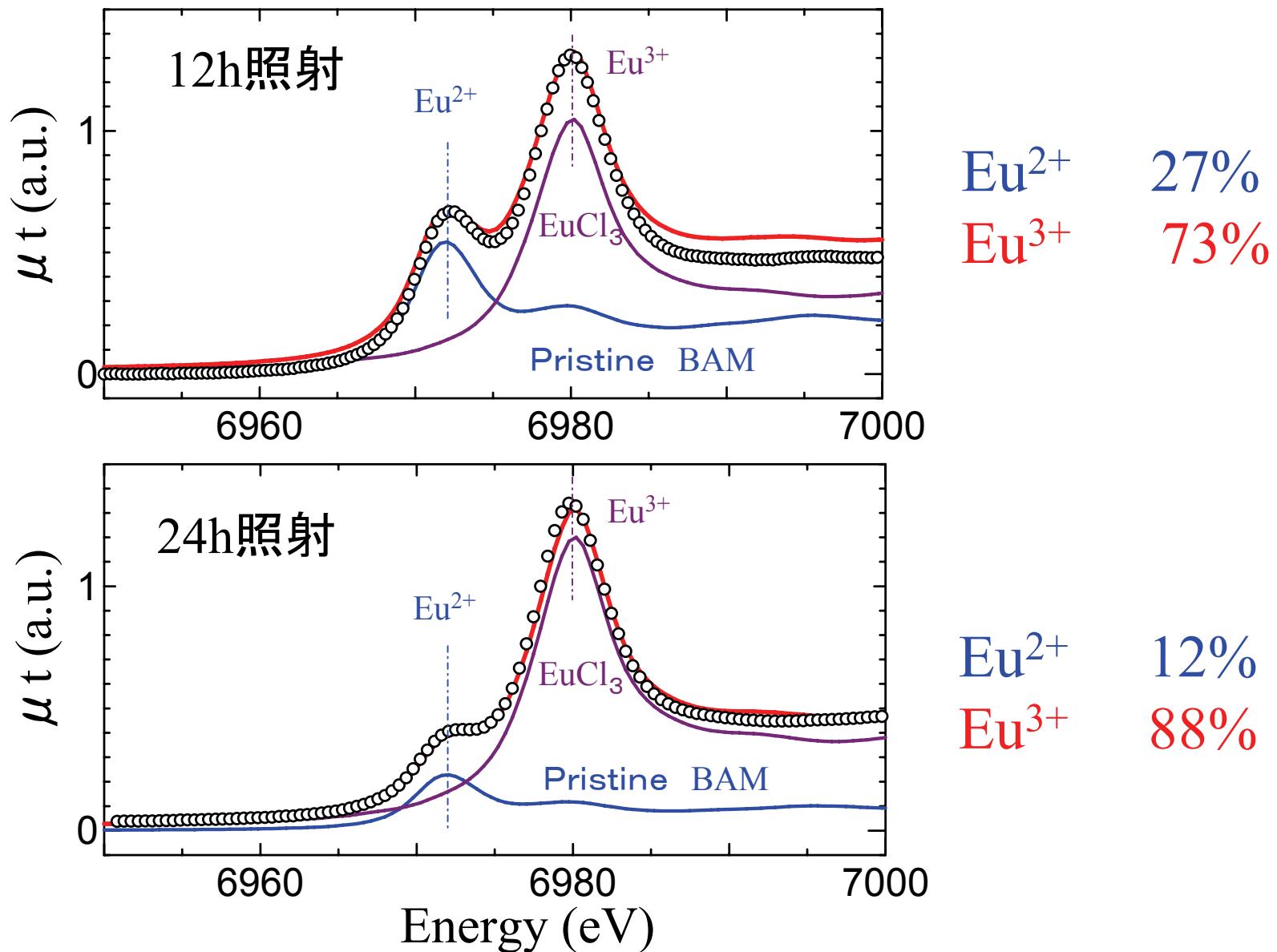
X線照射による Eu_L_3 XAFSスペクトルの変化



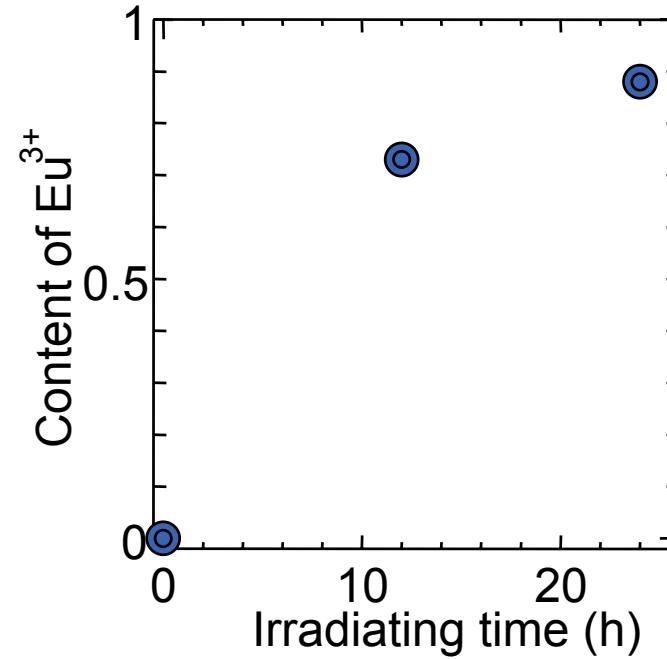
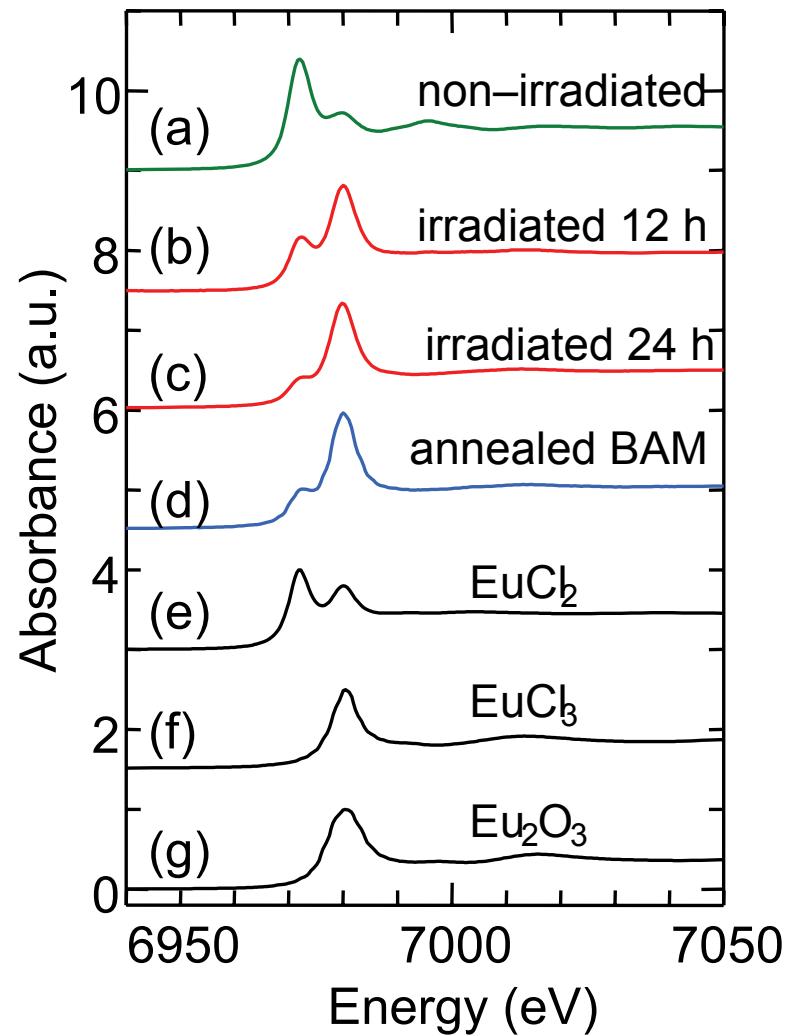
Eu²⁺のwhite lineが減少、Eu³⁺が増加

X線照射によりEuが酸化

XANESからのEu²⁺とEu³⁺の割合の推定

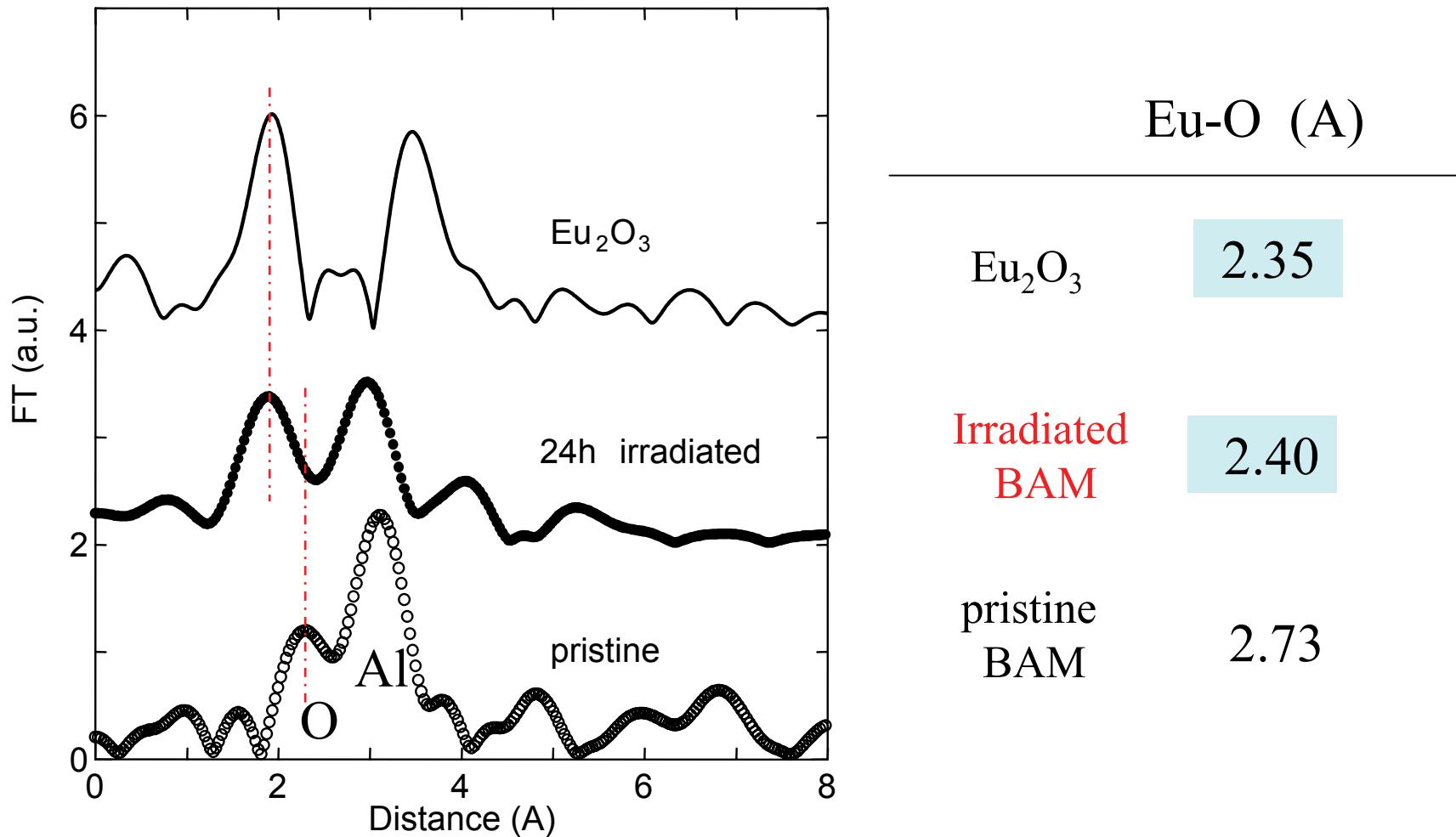


Effect of X-ray irradiation to XANES spectra



Oxidation of Eu is proceeded by X-ray irradiation

EXAFSより得たEuの動径構造関数 (照射の影響)

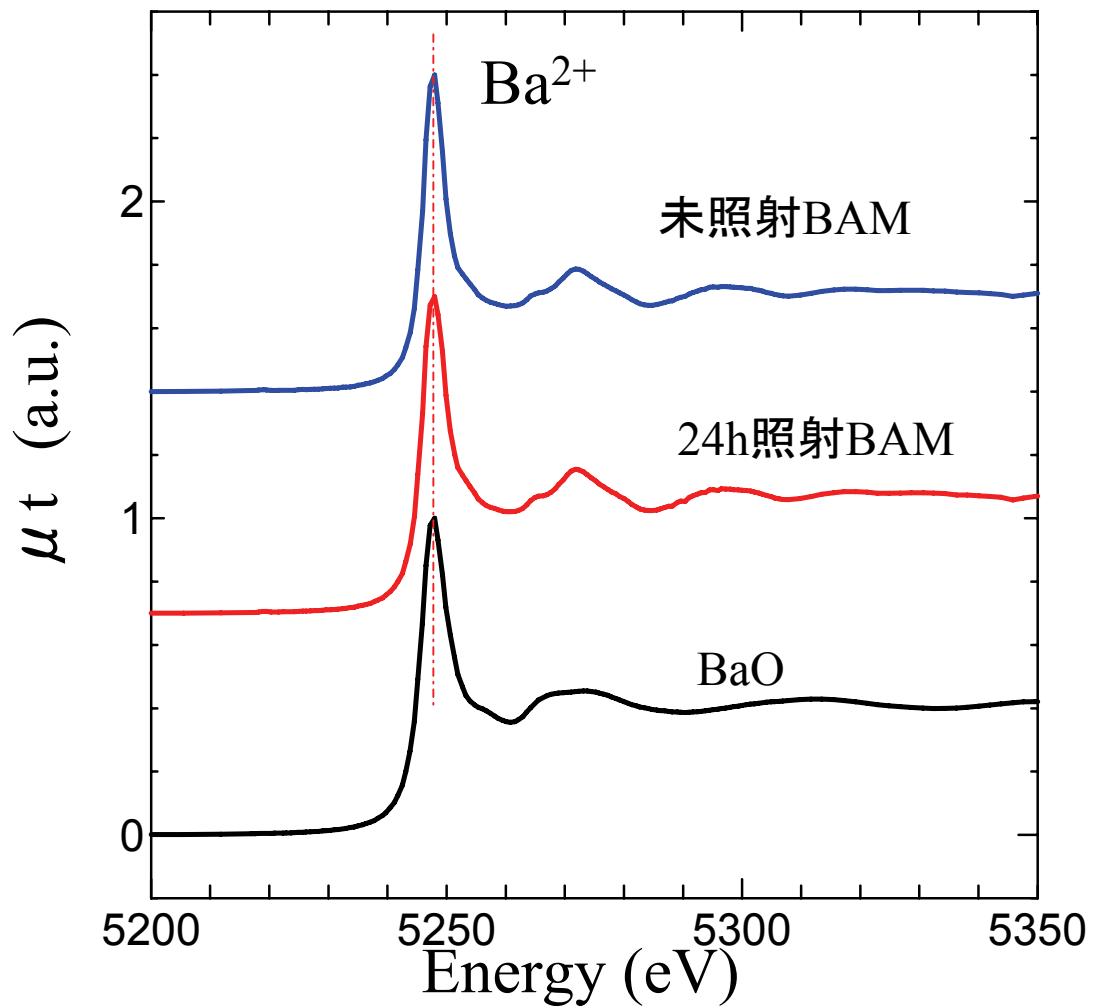


X線照射によりEuの配位構造が変化

X線照射により

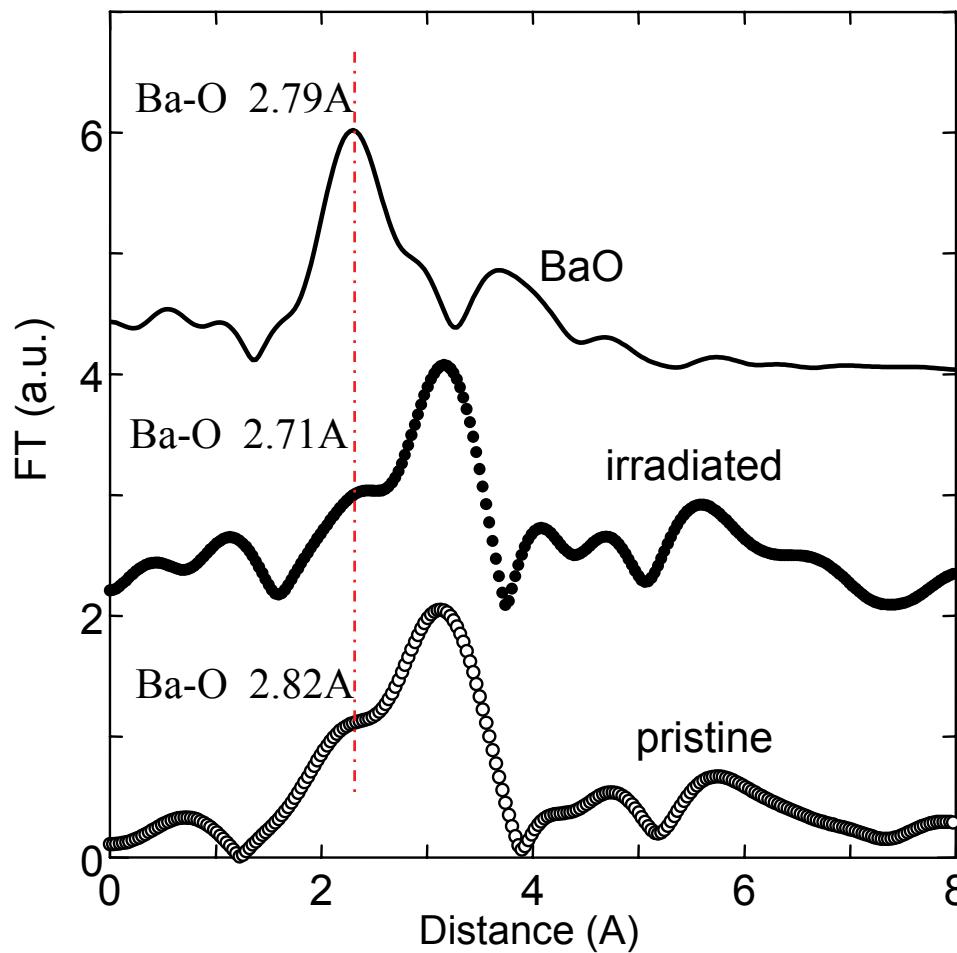
Euが酸化 ($\text{Eu}^{2+} \Rightarrow \text{Eu}^{3+}$)
Eu-Oの距離が短くなる

X線照射によるBa_{L₃}XAFSスペクトルの変化



X線照射によるBaの変化なし

EXAFSより得たBaの動径構造関数



X線照射してもBaの配位構造は不变

まとめ

X線照射により

Euが酸化 ($\text{Eu}^{2+} \Rightarrow \text{Eu}^{3+}$)

Eu-Oの距離が短くなる

(Euに選択的に発生)

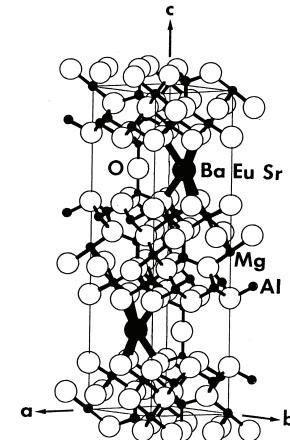


Fig. 3 Crystal structure of $\text{Ba}_{1-x,y}\text{Sr}_x\text{Eu}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$.