

2005B0917

XAFS測定による新規PDP用ケイ酸塩蛍光体の 発光中心周辺構造解析

住友化学(株)筑波研究所 梅田 鉄(実験責任者)、濱松 浩

徳島文理大学工学部 國本 崇

鳥取大学工学部 山根 明

高輝度光科学研究センター 本間 徹生

はじめに

大型フラットパネルディスプレイの本命として市場が拡大しているプラズマディスプレイパネル(PDP)は、Xe放電による真空紫外線(147nm共鳴線、172nmエキシマバンド)を励起源として蛍光体を発光させRGB3原色を得ている。したがって、蛍光体としては、これらの高エネルギーの光を吸収し効率よく発光中心へと伝達する母体と発光中心の組み合わせが必要である。青色蛍光体は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ に2価Euを添加した材料(通称BAM)が用いられているが、この蛍光体は結晶構造に起因して製造時・駆動時での熱・紫外線などの負荷により輝度が低下するという問題がある。この劣化に関してXAFSによる局所構造解析からEuの価数変化がその原因であるということが最近明らかになった。また、緑色蛍光体には、 Zn_2SiO_4 に2価Mnを添加した材料が用いられているが、この蛍光体はXeプラズマ下でのイオン衝撃により母体結晶の表面層が劣化しこれも輝度劣化を生じる。こうした輝度低下は蛍光体母体に依存した本質的な問題であるため、高輝度で信頼性の高い新規蛍光体の開発が強く要望されている。

現在PDP用緑色蛍光体として用いられている $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ は、 Mn^{2+} によるブロードな色純度の良い緑色発光を示すが、Mnのd-d遷移を利用しているため、蛍光寿命が長く、最近開発された短残光化タイプでも1/10残光時間が13 msと依然として長い。このため、PDPの階調表示法では、高階調時に輝度がパルス数に対して徐々に比例なくなり輝度が飽和してしまう。現在の短残光化品は、Mn濃度を増やしたものであり、輝度と残光時間のトレードオフからほぼ限界に近い。また最近では、PDPの発光効率向上を目的として、Xe分圧を高めて、自己吸収のない Xe_2 分子線を積極的に利用することがトレンドになっており、Xe放電を行う際の電圧が高まる傾向にある。 Zn_2SiO_4 は電荷が蓄積されにくく、PDPを駆動させる際のアドレス(データ書き込み)電圧が他の蛍光体に比べて高く、 Xe_2 分子線を用いる際には問題になる。

これらの問題を共に解決するには、パリティ禁制遷移であってもd-d遷移よりは蛍光寿命の短いf-f遷移をもつ希土類発光中心であるTbを用いた Zn_2SiO_4 以外の母体を持つ蛍光体を用いることが一つの手段である。 $\text{MLn}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ (M:アルカリ土類、Ln:希土類)を母体材料として、高輝度蛍光体の探索を行っている。今回は、M=Ca, Ln=La, GdについてXAFSにより得られた局所構造と発光特性との相関について

検討を行った。

本課題における検討項目

Tbを発光中心として用いる蛍光体は、 $f-f$ 遷移による線スペクトルの発光を示し、緑色発光としては、不要なピークが存在する。そのため緑色域にあるメインピーク以外をフィルターでカットする必要があり、実用上高いスペクトル強度が要求される。多量のTbをLnサイトにドーピングする必要があるが、添加するTbの原料酸化物は、3価と4価の混合物であり、添加した全てのTbがLnサイトを置換している確証がない。XANESにより4価のTbが残留しているかどうかを調べた。また、Tbの付活サイトの確認と、LnサイトをLa, Gdおよびその混晶系にした際に見られる励起スペクトル構造と発光強度の変化がEXAFSによって得られる局所構造と関連しているかどうか検討した。

実験

表1の蛍光体粉末について、Tb-L₃端でのXANES測定ならびに、Tb-K端、La-K端およびGd-K端でのEXAFS測定を行った。測定は全ての試料について透過法で行った。L₃端での測定は、モノクロメータにSi(111)、K端での測定には、モノクロメータにSi(311)を用いた。

XANESの参照試料には、3価の標準としてTbF₃、4価については単一の化合物がないため3価4価の混合物であるTb₄O₇(Tb₂O₃+2TbO₂)を用いた。

表1. 測定に用いたCa(La,Gd)₄Si₃O₁₃:Tb蛍光体

試料(仕込式)	測定吸収端
Ca(La _{0.9} Tb _{0.1}) ₄ Si ₃ O ₁₃	Tb-L ₃ , Tb-K, La-K
Ca(Gd _{0.9} Tb _{0.1}) ₄ Si ₃ O ₁₃	Tb-L ₃ , Tb-K, Gd-K
Ca(La _{0.1} Gd _{0.75} Tb _{0.15}) ₄ Si ₃ O ₁₃	Tb-L ₃ , Tb-K
Ca(La _{0.1} Gd _{0.65} Tb _{0.25}) ₄ Si ₃ O ₁₃	Tb-L ₃ , Tb-K

実験結果と考察

図1に各試料のTb-L₃端XANESスペクトルを示す。TbF₃では、シングルピーク、Tb₄O₇ではダブルピークとなっており、低エネルギー側のピークがTb³⁺、高エネルギー側のピークがTb⁴⁺と考えられる。この両者と比較すると、いずれの試料についても、リファレンスとしたTbF₃のXANESスペクトルとよい一致を示したことから、添加したTbはほぼ全てが3価となっており、添加したTbは3価で希土類サイトに置換し

ていることが期待される。

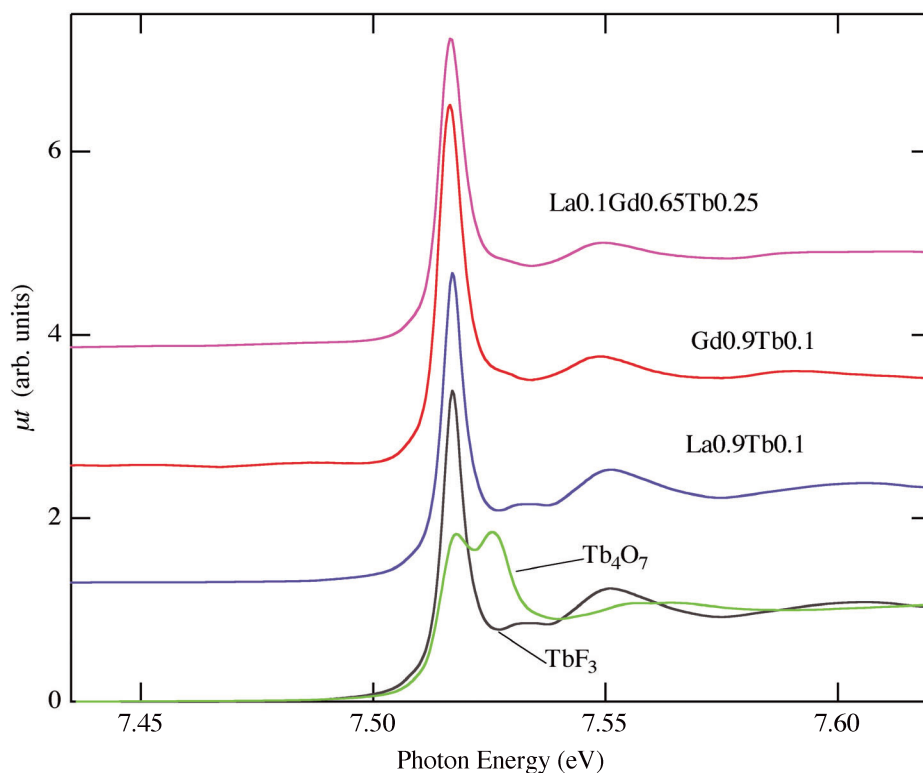


図1. Tb-L₃ XANES スペクトル.

図2に K 端で測定した、各試料の動径構造関数を示す。Ca(La_{0.9}Tb_{0.1})₄Si₃O₁₃ と Ca(Gd_{0.9}Tb_{0.1})₄Si₃O₁₃ では X 線回折測定から 3% 程度格子定数が減少していることを確認しているが、図に示す通り La-K 端、Gd-K 端の EXAFS では Ca(La_{0.9}Tb_{0.1})₄Si₃O₁₃、Ca(Gd_{0.9}Tb_{0.1})₄Si₃O₁₃ ともに 2Å 付近に見られる第1近接の酸素に対応すると思われるピークについてはほぼ一致している。第2、第3近接以降については Ca(Gd_{0.9}Tb_{0.1})₄Si₃O₁₃ のほうが、若干配位距離が近づいているが、構造に大きな差異は見られない。

Tb-K 端の EXAFS でも、2Å 付近に見られる第1近接の酸素に対応すると思われるピークについては La-K 端、Gd-K 端の EXAFS と非常によい一致を見せている。発光中心である Tb³⁺ の配位環境は、希土類サイトの置換ではほとんど変化がないことが明らかになった。これは図3の PL 励起スペクトルで Tb³⁺ 周辺の配位子場によりエネルギーが変わる 5d バンドの位置が Gd 置換の有無に関わらず変化していないことから裏付けられる。この結果から 200nm 以下の真空紫外域での PL 励起強度の増加が Gd の吸収に帰属していることが支持された。

本蛍光体は Tb 付活の蛍光体であるため、更なる発光強度の増加を図るには励起バンドのチューニングを行い真空紫外域の吸収と Tb³⁺ へのエネルギー移動確率を増加させる必要があるが、今回の結果から今後の展開としてアルカリ土類サイトの置換が必要であることが示唆された。

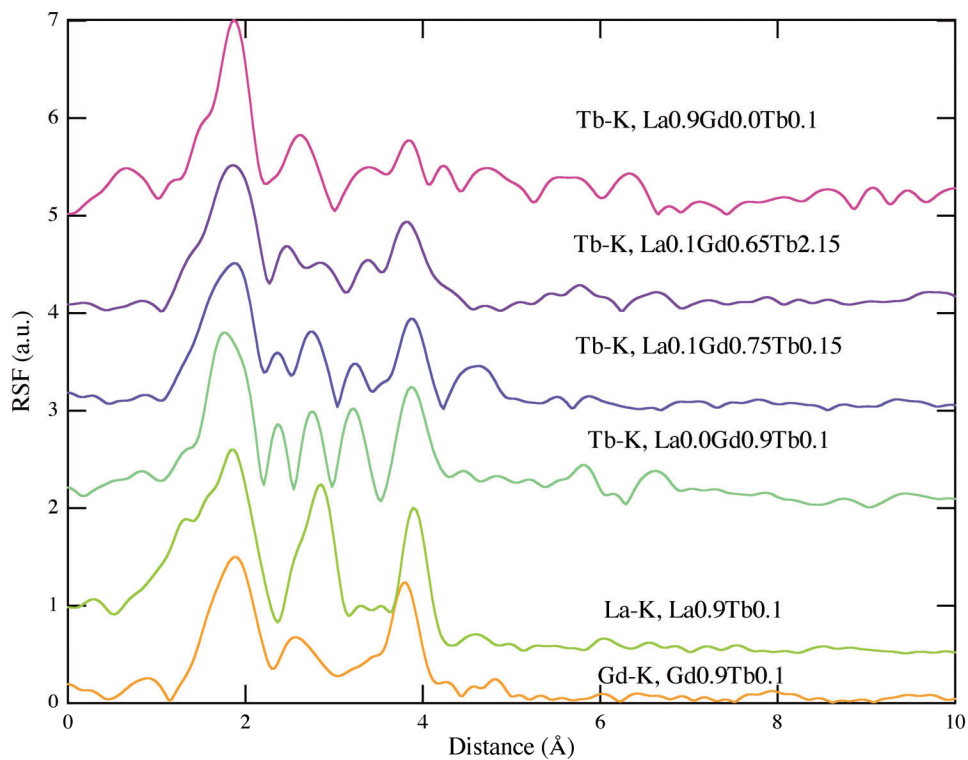


図2. 各試料の動径構造関数

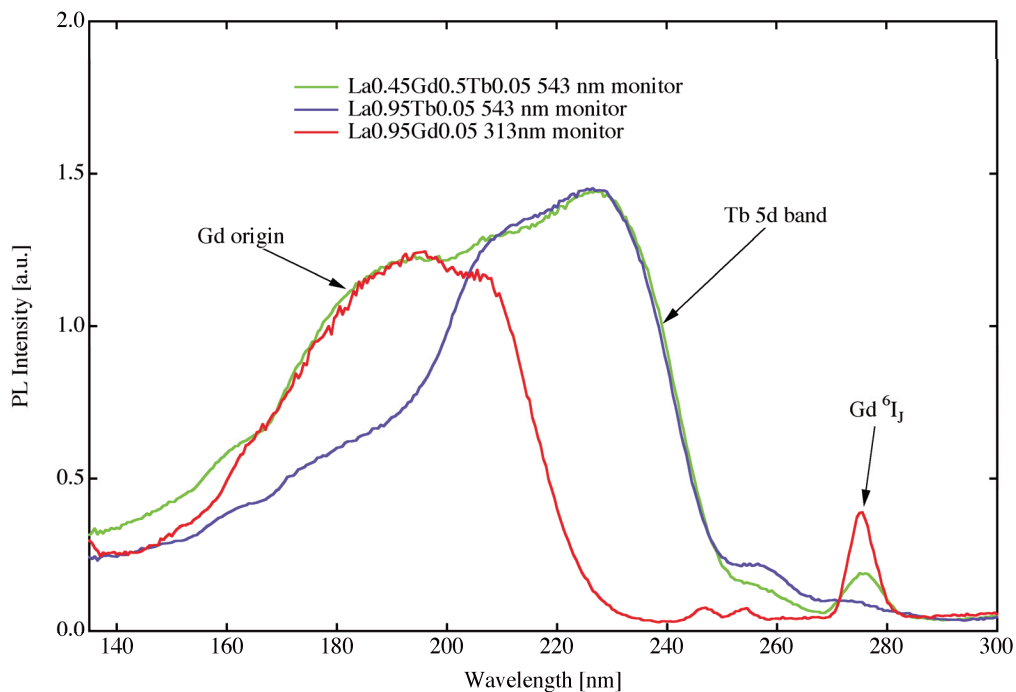


図3. $\text{Ca}(\text{La,Gd})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Tb}$ 蛍光体の PL 励起スペクトル