

BaMgAl₁₀O₁₇: Eu(BAM) 蓝粉热劣化机理研究

周 波, 余兴海, 黄京根*

(复旦大学 材料科学系, 上海 200433)

摘要: 提出了 BAM 的热劣化模型, 该模型能较好地说明热处理气氛中含氧量同 BAM 热劣化程度的关系。BAM 的热劣化程度 ΔZ 与气氛中氧分压的 $1/6$ 次方(P_{O_2})成正比, 符合关系式 $\Delta Z = \alpha(P_{O_2})^{1/6} + \beta$ 。 α 是与温度有关的参数, 随温度升高, α 增大; β 在数值上等于氧分压为零时的 ΔZ 值。按照上述关系式, 作者对热劣化实验数据作了拟合, 两者能较好地吻合。

关键词: 荧光粉; 热劣化; 稀土; 铝酸盐

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)04-0345-04

BaMgAl₁₀O₁₇: Eu(BAM) 蓝粉是重要的灯用和等离子体显示屏(PDP)用蓝色发射荧光粉^[1-4]。等离子体平板显示器 PDP(Plasma Display Panel)是一种自发光型的彩色平板显示技术。目前只有少数几种荧光粉适合于 PDP 应用。通常, BAM 与红色荧光粉(Y, Gd)BO₃: Eu 和绿色荧光粉 Zn₂SiO₄: Mn 一起组成 PDP 三基色荧光材料。

BAM 用于 PDP 在涂屏焙烧时会发生严重的热劣化^[4], 光效损失可达 15% 以上, 且同样的初始 BAM 荧光粉, 在不同的涂屏工艺下, 热劣化程度相差很大, 说明 BAM 热劣化同涂屏工艺密切相关。由于屏焙烧是在空气或含氧气氛中进行, 因此阐明含氧气氛对 BAM 热劣化的影响及其机理对于 BAM 的应用有着重要的意义。

本文研究涂屏气氛(即焙烧气氛)和温度对 BAM 热劣化程度的影响, 并提出含氧气氛下 BAM 的热劣化模型, 并对实验结果进行拟合。

1 实 验

1.1 BAM 的制备

BAM 采用固相反应制备。按一定比例将 BaCO₃(A. R.), MgO(A. R.), Al₂O₃(荧光纯)和 Eu₂O₃(99.99%)充分混合, 在 5% H₂ 和 95% N₂ 气氛下, 于 1500℃灼烧 4h, 冷却后经研磨、水洗、烘干和 200 目过筛, 得 BAM 样品。

1.2 在不同氧气氛和温度下 BAM 的热劣化

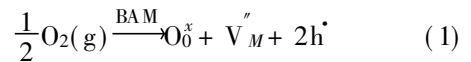
BAM 热劣化按下述条件进行: 热劣化温度分

别为 600℃、615℃、675℃; 气氛为含氧比例不同的氮/氧气氛, 氧比例分别为 0%、5%、10%、15%、20%、30%、60%、80% 和 100%; 热劣化时间均为 1h。

热劣化前后的样品用 SPR-920C 光谱辐射分析系统分别做发光光谱测试。

2 BAM 热劣化模型

BAM 热处理时, 气氛中的氧与 BAM 接触并进入表面, 在表面形成新的表面氧格位, 表为 O₀^x; 同时, 因氧进入 BAM 表面而形成相等数量的 M 空位 V_M, 而且每一个表面氧离子伴生两个正空穴 2h[·]。这个过程可用下式表示^[5]:



式中, M = Ba or Eu, 上标表示有效电荷, “·”表示一个负的有效电荷, “·”一个正的有效电荷, “x”中性。

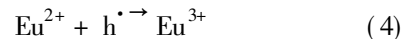
达到平衡时, 有

$$K = \frac{[O_0^x][V_M'']/[h^{\cdot}]^2}{[P_{O_2}]^{1/2}} \quad (2)$$

因为 $[V_M''] = 1/2[h^{\cdot}]$, 而 $[O_0^x] \approx 1$, 我们得到

$$[h^{\cdot}] = (2K)^{1/3}[P_{O_2}]^{1/6} \quad (3)$$

正的空穴与 Eu²⁺ 结合, 使 Eu²⁺ 发生劣化:



根据上述模型, BAM 的热劣化同气氛中氧分压的六次方根成正比。因此, 在保证屏焙烧充分

的情况下,降低气氛中的氧分压,从而降低空穴的浓度,有利于改善 Eu^{2+} 中心的热稳定性,从而有利于改善 BAM 热劣化性能。

3 结果与讨论

BAM 在不同氧含量气氛下的热劣化结果列于表 1、表 2 和表 3 中。表中,对样品均为未作热劣化的初始 BAM, 1-9 号、11-19 号和 21-29 号样品分别为不同氧含量下经热劣化的 BAM 样品。表 1 样品的热劣化温度为 600°C , 表 2 为 615°C , 表 3 为 675°C 。热劣化时间均为 1h。表 1-表 3 中所有样品未作热处理前均为同一批量初始 BAM。 $\text{O}_2\%$ 表示氧氮气氛中 O_2 的百分

表 1 600°C 时不同含氧量气氛下 BAM 热劣化后光谱测试结果

编号	$\text{O}_2\%$	P_{O_2} (Pa)	x	y	Z	ΔZ
对照			0.1476	0.0632	1267.4	
1	0	0	0.1467	0.0547	1186.9	6.35%
2	5	5066	0.1465	0.0533	1156.0	8.79%
3	10	10132	0.1467	0.0531	1127.2	11.07%
4	15	15198	0.1466	0.0532	1125.0	11.23%
5	20	20265	0.1465	0.0532	1137.2	10.27%
6	30	30397	0.1467	0.0528	1108.2	12.56%
7	60	60795	0.1465	0.0531	1122.9	11.40%
8	80	81060	0.1465	0.0531	1127.4	11.04%
9	100	101325	0.1466	0.0525	1130.4	10.81%

表 2 615°C 时不同含氧量气氛下 BAM 热劣化后光谱测试结果

编号	$\text{O}_2\%$	P_{O_2} (Pa)	x	y	Z	ΔZ
对照			0.1476	0.0632	1267.4	
11	0	0	0.1469	0.0544	1190.7	6.06%
12	5	5066	0.1467	0.053	1126.4	11.13%
13	10	10132	0.1467	0.0532	1135.4	10.41%
14	15	15198	0.1467	0.0531	1128.7	10.95%
15	20	20265	0.1467	0.0532	1138.4	10.18%
16	30	30397	0.147	0.0528	1115.4	12.00%
17	60	60795	0.1468	0.0524	1094.2	13.67%
18	80	81060	0.1467	0.0531	1095.5	13.56%
19	100	101325	0.1467	0.0532	1105.4	12.79%

含量, P_{O_2} 为相对应的氧分压。 x, y 为色坐标, Z 为刺激值。BAM 作为 PDP 蓝色组分荧光粉使用时,三个刺激值 X, Y, Z 中, Z 值具有最重要的意义,它关系到 PDP 的白场亮度。所谓白场亮度就是指当红、绿、蓝三基色组份的 X, Y 和 Z 大致相等时在荧光屏上呈现的白色场亮度^[6]。蓝粉 BAM 主要贡献 Z 值。因此,表 1-表 3 中 BAM 的热劣化程度用热劣化前后 Z 值的变化 ΔZ 来衡量。

表 3 675°C 时不同含氧量气氛下 BAM 热劣化后光谱测试结果

Table 3 Spectral results of BAM before and after annealing in oxygen containing gas at 675°C .

编号	$\text{O}_2\%$	P_{O_2} (Pa)	x	y	Z	ΔZ
对照			0.1476	0.0632	1267.4	
21	0	0	0.1466	0.055	1200.5	5.28%
22	5	5066	0.1466	0.0526	1099.2	13.28%
23	10	10132	0.1465	0.0531	1104.8	12.83%
24	15	15198	0.1467	0.0527	1095.3	13.58%
25	20	20265	0.1467	0.053	1105.3	12.79%
26	30	30397	0.1467	0.0526	1096.0	13.53%
27	60	60795	0.1466	0.0525	1058.7	16.47%
28	80	81060	0.1467	0.0526	1073.1	15.33%
29	100	101325	0.1467	0.053	1066.0	15.89%

按照作者前述的 BAM 热劣化模型, BAM 热处理时,气氛中的氧进入 BAM,产生正空穴 h^\cdot ,正空穴 h^\cdot 与 Eu^{2+} 结合导致 BAM 劣化。因此 BAM 的热劣化决定于空穴 h^\cdot 的浓度,后者正比于 $[\text{P}_{\text{O}_2}]^{1/6}$ 。于是, BAM 的热劣化程度 ΔZ 可用下面的关系式表示:

$$\Delta Z = \alpha(\text{P}_{\text{O}_2})^{1/6} + \beta \quad (5)$$

式中, α 是同热劣化温度有关的参数, β 是氧分压为零时的 ΔZ 值。

按照式(5)对表 1、表 2 和表 3 中不同的氧分压下 BAM 热劣化数据进行拟合,得到 600°C 、 615°C 和 675°C 时的拟合曲线:

$$600^\circ\text{C}: \Delta Z = 0.85(\text{P}_{\text{O}_2})^{1/6} + 6.35 \quad (6)$$

$$615^\circ\text{C}: \Delta Z = 1.05(\text{P}_{\text{O}_2})^{1/6} + 6.06 \quad (7)$$

$$675^\circ\text{C}: \Delta Z = 1.62(\text{P}_{\text{O}_2})^{1/6} + 5.28 \quad (8)$$

图 1、图 2 和图 3 分别示出了 600°C 、 615°C 和 675°C 温度下 BAM 热劣化的实验数据和相应的拟合曲线。可看出:

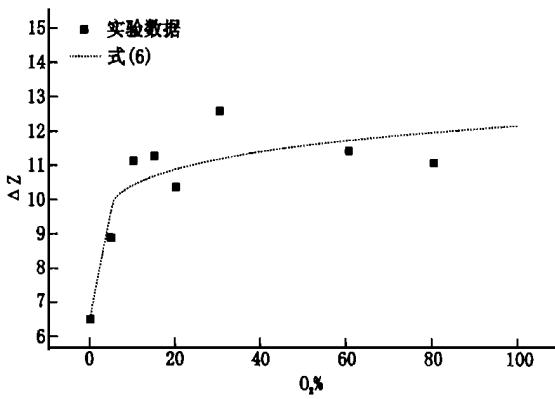


图1 600℃时不同含氧量气氛下 BAM 热劣化情况

Fig. 1 Thermal degradation(ΔZ) of BAM as a function of oxygen contents in annealing gas at 600°C.

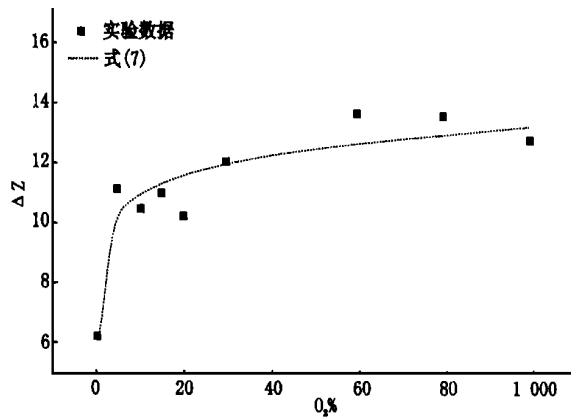


图2 615℃时不同含氧量气氛下 BAM 热劣化情况

Fig. 2 Thermal degradation(ΔZ) of BAM as a function of oxygen contents in annealing gas at 615°C.

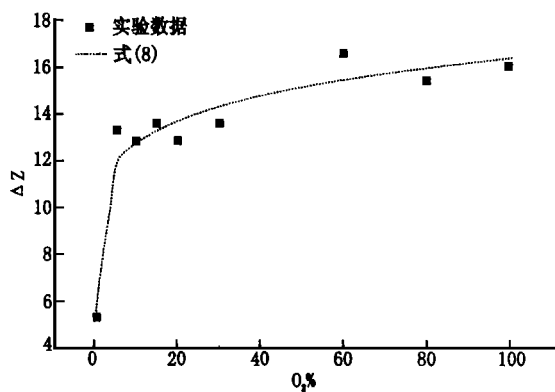


图3 675℃时不同含氧量气氛下 BAM 热劣化情况

Fig. 3 Thermal degradation(ΔZ) of BAM as a function of oxygen contents in annealing gas at 675°C.

(1) 实验数据与拟合曲线较好地吻合,说明 BAM 热劣化模型可较好地定量地阐明氧分压与 BAM 热劣化程度的关系。

(2) 当 $O_2\% < 10\%$ 时, P_{O_2} 对 ΔZ 的影响很大;

当 $O_2\% > 10\%$ 时, P_{O_2} 对 ΔZ 的影响变得十分平缓。600℃时随 O_2 含量增加,热劣化 ΔZ 值趋近 12%; 615℃时, ΔZ 趋近 13.5%; 675℃时, ΔZ 趋近 17% (见图 4)。

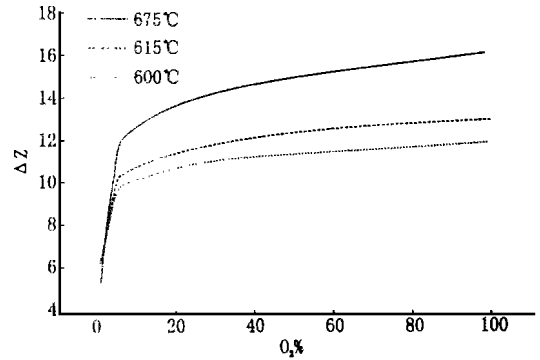


图4 不同温度和含氧量气氛下 BAM 的热劣化情况

Fig. 4 Thermal degradation(ΔZ) of BAM as a function of oxygen contents in annealing gas at different temperatures.

(3) BAM 的热劣化程度随温度变化而变化。随温度升高,温度变化系数 α 随之增大, BAM 的热劣化程度也随之增大(见图 4)。由于 α 与式(2)和(3)的平衡常数 K 有关,且呈正向关系(见式 3),因而 α 值随温度升高而增大,则说明 K 随温度升高而增大,这同热力学 Arrhenius 关系式是一致的。

(4) 拟合曲线中 β 的意义为 $O_2\% = 0$ 时 BAM 的热劣化程度。拟合结果表明随着温度的提高, β 减小。 β 可能代表了荧光粉表面和内部的缺陷在一定温度下引起的 BAM 发光效率的下降。由于随着温度的提高,与制备工艺有关的缺陷能得到一定程度的修复,因而表现为 β 随温度升高而减小。

4 结 论

我们的研究提出了 BAM 热劣化模型,该模型较好地说明了热处理气氛中含氧量同 BAM 热劣化程度的关系。BAM 的热劣化程度 ΔZ 与 $[P_{O_2}]^{1/6}$ 成正比。符合关系式:

$$\Delta Z = \alpha(P_{O_2})^{1/6} + \beta$$

α 是同热劣化温度有关的参数,随温度升高, α 增大; β 在数值上等于氧分压为零时的 ΔZ 值。按照上述关系式,对热劣化实验数据做了拟合,两者能较好地吻合。研究结果为合适地选择或设计焙烧工艺条件提供了理论依据。

参 考 文 献:

- [1] Oshio S, Matsuoka T, Tanaka S, Kobayashi H. Mechanism of Luminance Decrease in BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ phosphor by oxidation [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**: 3903-3907.
- [2] Oshino S, Kitamura K, Shigeta T, Horii S, *et al.* Firing technique for preparing a BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ phosphor with controlled particle shape and size [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**: 392-399.
- [3] Koile J. Present and Future and Prospects of Phosphors for Plasma Display [C]. IDW' 97, 1997. p617-620.
- [4] Ushirozawa M. Luminance Degradation of Blue Phosphor BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ for PDP [C]. SID' 00 Digest. p224-227.
- [5] HUANG Jinggen, YU Xinghai, ZHANG Tianwei, *et al.* A study on heat degradation of BAM phosphor [J]. *J. Chin. Rare Earth Society*, 1999, **17**: 590-592.
- [6] McColl J R, Palilla F C. Use of Rare Earth in Television and Cathode Ray Phosphors. In industrial application of Rare Earth [M]. 1981, p. 177-193.

Mechanism of Thermal Degradation of Blue Emitting BaMgAl₁₀O₁₇: Eu (BAM) Phosphor

ZHOU Bo, YU Xinghai, HUANG Jinggen

(Institute of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: For BAM, a serious thermal degradation takes place after annealing in air. The same BAM phosphors may exhibit a large difference in different annealing processes. It is known that thermal degradation of BAM is relevant to annealing process. Since in PDP and fluorescent lamp manufacturing processes the phosphor is heated in air or oxygen-containing gas at 600 °C to make phosphor layer, it is important to show effect of oxygen concentration in gas and mechanism of thermal degradation of BAM. In this paper a model of thermal degradation of the blue emitting BaMgAl₁₀O₁₇: Eu (BAM) phosphor is presented to disclose effect of oxygen concentration on luminance decrease, ΔZ , in BAM after annealing in oxygen-containing gas. According to the model, ΔZ is proportional to one sixth power of oxygen partial pressure, $(P_{O_2})^{1/6}$, and satisfies the following equation:

$$\Delta Z = \alpha (P_{O_2})^{1/6} + \beta$$

There, α is a temperature dependent parameter and increases with temperature, and β has the value of ΔZ at $P_{O_2} = 0$. The experimental results of thermal degradation of BAM in gas with different oxygen concentrations at different temperatures were simulated by using the above equation. We got the formulae of ΔZ at 600 °C, 615 °C, 675 °C as follow:

$$600\text{ }^\circ\text{C}: \Delta Z = 0.85(P_{O_2})^{1/6} + 6.35$$

$$615\text{ }^\circ\text{C}: \Delta Z = 1.05(P_{O_2})^{1/6} + 6.06$$

$$675\text{ }^\circ\text{C}: \Delta Z = 1.62(P_{O_2})^{1/6} + 5.28$$

This stimulation results indicate that 1) when $O_2\% < 10\%$, P_{O_2} has much effect on ΔZ ; and however, when $O_2\% > 10\%$, P_{O_2} has little effect on ΔZ , finally, ΔZ approaches to 12% at 600 °C, 13.5% at 615 °C and 17% at 675 °C; 2) with increasing temperature, the temperature dependent parameter α increases and the thermal degradation of BAM increases.

Key words: phosphor; thermal degradation; rare earths; aluminate