(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2006-152089
(P2006-152089A)
(43)公開日　平成18年6月15日(2006.6.15)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09K 11/08	(2006.01)	C09K	11/08	J	3K007
C04B 35/46	(2006.01)	C09K	11/08	A	4G031
C09K 11/54	(2006.01)	C04B	35/46	J	4H001
C09K 11/56	(2006.01)	C09K	11/54	CPB	5F083
C09K 11/57	(2006.01)	C09K	11/56	CPQ	

審査請求 未請求　請求項の数 39　ＯＬ　（全 31 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-343000 (P2004-343000)
(22)出願日　平成16年11月26日 (2004.11.26)

(71)出願人　301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関１－３－１
(74)代理人　100080034
弁理士　原　謙三
(72)発明者　徐　超男
佐賀県鳥栖市宿町字野々下８０７番地１
独立行政法人産業技術総合研究所　九州センター内
(72)発明者　王　旭升
佐賀県鳥栖市宿町字野々下８０７番地１
独立行政法人産業技術総合研究所　九州センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、応力発光体、及びこれらの製造方法

(57)【要約】
【課題】　摩擦力、剪断力、衝撃力などの機械的な外力が加えられることによって生じる変形によって発光する新規な発光材料を提供する。
【解決手段】　本発明の発光材料は、ウルツ鉱型構造の酸化亜鉛と、立方晶又はウルツ鉱型構造の硫化亜鉛と、立方晶の酸化マンガンとの結晶構造の中から少なくとも２種類以上の結晶構造を有するものや、一般式（$Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、（$Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び（$Sr_{1-x}A'_x)yBa_{1-y}TiO_3$（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．００５≦ｙ≦０．９９５，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるもの等のような、複数の結晶構造が混在した混相を含んでいる。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
機械的な外力が加えられることにより発光する発光材料であって、
複数の結晶構造が混在してなる混相を含んでいることを特徴とする発光材料。
【請求項２】
上記混相は、ウルツ鉱型構造の酸化亜鉛と、立方晶又はウルツ鉱型構造の硫化亜鉛と、立方晶の酸化マンガンとの結晶構造の中から少なくとも２種類以上の結晶構造を有する複合結晶体であることを特徴とする請求項１に記載の発光材料。
【請求項３】
上記混相を構成する金属イオンの一部が、他の金属イオンに置換されていることを特徴とする請求項２に記載の発光材料。
【請求項４】
上記他の金属イオンがＴｅイオンであることを特徴とする請求項３に記載の発光材料。
【請求項５】
上記Ｔｅイオンは、上記混相を構成する金属イオン１００モルに対し、０．０１モル以上５モル以下の範囲内であることを特徴とする請求項４に記載の発光材料。
【請求項６】
上記混相が、正方晶構造のチタン酸バリウム、斜方晶構造のチタン酸カルシウム、菱面体晶構造のチタン酸マグネシウム、及び立方晶構造のチタン酸ストロンチウムの中から、少なくとも２種類以上を含むものであることを特徴とする請求項１に記載の発光材料。
【請求項７】
上記混相を構成する金属イオンの一部が、他の金属イオンに置換されていることを特徴とする請求項６に記載の発光材料。
【請求項８】
一般式$(Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、$(Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び$(Sr_{1-x}A'_x)yBa_{1-y}TiO_3$（$0.0001 \leqq x \leqq 0.05$，$0.005 \leqq y \leqq 0.995$，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであることを特徴とする請求項１に記載の発光材料。
【請求項９】
強誘電性正方晶の$Ba_{1-x}Ca_xTiO3$：Ｐｒ固溶体（$0<x<0.23$）と、常誘電性の斜方晶の$Ba_yCa_{1-y}TiO_3$：Ｐｒ固溶体（$0.9<y<1$）とからなる混相であることを特徴とする請求項１に記載の発光材料。
【請求項１０】
発光強度が上記機械的な外力の大きさに比例するものであることを特徴とする請求項１に記載の発光材料。
【請求項１１】
上記Ａ’はＥｒ又はＰｒであり、Ｅｒ又はＰｒの配合量とＣａの配合量とが最適化されたものであることを特徴とする請求項８記載の発光材料。
【請求項１２】
上記Ｃａの比率が４０％以上８０％以下の範囲内であることを特徴とする請求項８に記載の発光材料。
【請求項１３】
上記Ｃａの比率が１％以上３５％以下の範囲内であることを特徴とする請求項８に記載の発光材料。
【請求項１４】
上記Ａ’がＰｒであることを特徴とする請求項８に記載の発光材料。
【請求項１５】
サイズの異なる複数の結晶相を有しており、当該複数の結晶相のうち、少なくとも1つの結晶相は大きい粒子サイズで、また、少なくとも1つの結晶相は大きい粒子サイズより

も小さい粒子サイズで構成されており、小さい粒子サイズの結晶相は大きい粒子サイズの結晶相の粒子間に均一に分散していることを特徴とする発光材料。

【請求項１６】

上記チタン酸バリウムの結晶相は大きい粒子サイズで、また、上記チタン酸カルシウムの結晶相は小さい粒子サイズで構成されており、小さい粒子サイズのチタン酸カルシウム結晶相はチタン酸バリウム大きい粒子サイズの結晶相の粒子間に均一に分散していることを特徴とする請求項１５に記載の発光材料。

【請求項１７】

酸化マンガンの結晶相は大きい粒子サイズで、また、硫化亜鉛、酸化亜鉛の結晶相は小さい粒子サイズで構成されており、小さい粒子サイズの硫化亜鉛亜鉛、酸化亜鉛結晶相は酸化マンガン大きい粒子サイズの結晶相の粒子間に均一に分散していることを特徴とする請求項１５に記載の発光材料。

【請求項１８】

複数の結晶構造が混在してなる混相を含んでいることを特徴とする圧電体。

【請求項１９】

上記混相が、正方晶構造のチタン酸バリウム、斜方晶構造のチタン酸カルシウム、菱面体晶構造のチタン酸マグネシウム、及び立方晶構造のチタン酸ストロンチウムの中から、少なくとも２種類以上のもの含むものであることを特徴とする請求項１８に記載の圧電体。

【請求項２０】

上記混相を構成する金属イオンの一部が、他の金属イオンに置換されていることを特徴とする請求項１９に記載の圧電体。

【請求項２１】

一般式$(Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、$(Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び$(Sr_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$（$0.0001 \leqq x \leqq 0.05$，$0.005 \leqq y \leqq 0.995$，A’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであることを特徴とする請求項１８に記載の圧電体。

【請求項２２】

上記の一般式において、1モル中にＣａイオンが０．２１－０．４０の範囲内で含有された組成である混相構造を有することを特徴とする請求項２１に記載の圧電体。

【請求項２３】

複数の結晶構造が混在してなる混相を含んでいることを特徴とする電歪体。

【請求項２４】

$BaTiO_3$セラミックの電歪を１００％とすると、電歪が１７０％以上であることを特徴とする請求項２３に記載の電歪体。

【請求項２５】

電歪特性が０．２６％以上であることを特徴とする請求項２３に記載の電歪体。

【請求項２６】

上記混相が、正方晶構造のチタン酸バリウム、斜方晶構造のチタン酸カルシウム、菱面体晶構造のチタン酸マグネシウム、及び立方晶構造のチタン酸ストロンチウムの中から、少なくとも２種類以上のもの含むものであることを特徴とする請求項２３に記載の電歪体。

【請求項２７】

一般式$(Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、$(Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び$(Sr_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$（$0.0001 \leqq x \leqq 0.05$，$0.005 \leqq y \leqq 0.995$，A’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであることを特徴とする請求項２３に記載の電歪体。

【請求項２８】

上記の一般式において、1モル中にＣａイオンが０．２１－０．４０の範囲内で含有された組成である混相構造を有することを特徴とする請求項２７に記載の電歪体。

【請求項２９】

一般式（$Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、（$Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び（$Sr_{1-x}A'_x)yBa_{1-y}TiO_3$（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．０１≦ｙ≦０．９９，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであり、1モル中にＣａイオンが０．２１－０．４０の範囲内で含有された組成である混相構造を有することを特徴とする強誘電体。

【請求項３０】

複数の結晶構造が混在してなる混相を含んでいることを特徴とする電場発光体。

【請求項３１】

上記混相は、ウルツ鉱型構造の酸化亜鉛と、立方晶又はウルツ鉱型構造の硫化亜鉛と、立方晶の酸化マンガンとの結晶構造の中から少なくとも２種類以上の結晶構造を有する複合結晶体であることを特徴とする請求項３０に記載の電場発光材料。

【請求項３２】

上記混相が、正方晶構造のチタン酸バリウム、斜方晶構造のチタン酸カルシウム、菱面体晶構造のチタン酸マグネシウム、及び立方晶構造のチタン酸ストロンチウムの中から、少なくとも２種類以上のもの含むものであることを特徴とする請求項３０に記載の電場発光体。

【請求項３３】

一般式（$Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、（$Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び（$Sr_{1-x}A'_x)yBa_{1-y}TiO_3$（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．００５≦ｙ≦０．９９５，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであることを特徴とする請求項３０に記載の電場発光体。

【請求項３４】

上記の一般式において、1モル中にＣａイオンが０．５－０．８０の範囲内で含有された組成である混相構造を有することを特徴とする請求項３３に記載の電場発光体。

【請求項３５】

一般式（$Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、（$Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び（$Sr_{1-x}A'_x)yBa_{1-y}TiO_3$（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．００５≦ｙ≦０．９９５，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであり、1モル中にＣａイオンが０．５－０．８０の範囲内で含有された組成である混相構造を有することを特徴とする応力発光体。

【請求項３６】

請求項１～３５の何れかに記載された発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、又は応力発光体の製造方法であって、複数の結晶構造の混在した混相となる比率の原料を混合するステップを含むことを特徴とする発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、又は応力発光体の製造方法。

【請求項３７】

製造時における、上記原料容器の真空度を10^{-1}Ｐａ以上とすることを特徴とする請求項３６に記載の発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、又は応力発光体の製造方法。

【請求項３８】

２つの亜鉛を添加した酸化マンガン結晶の合成中に、硫黄を添加することを特徴とする請求項３６に記載の発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、又は応力発光体の製造方法。

【請求項３９】

さらに、硫黄とテルルを同時に添加することを特徴とする請求項３８に記載の発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、又は応力発光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、機械的な外力が加えられることにより発光する、新規な発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、応力発光体、及びこれらの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

外部から刺激を与えることにより光を発する現象が、従来、蛍光現象としてよく知られている。この蛍光を発する蛍光体は、照明灯、ディスプレイなどを始めとする幅広い範囲で利用されている。蛍光体を発光させる外部刺激としては、紫外線、電子線、Ｘ線、放射線、電界、化学反応などが挙げられる。近年、本発明の発明者らによって、機械的な外力が加えられることにより、発光する応力発光材料やその評価方法が開発されている。

【０００３】

具体的には、スピネル構造、コランダム構造やβアルミナ構造の応力発光材料（特許文献１参照）、ケイ酸塩の応力発光材料（特許文献２参照）、欠陥制御型アルミン酸塩の高輝度応力発光体（特許文献３参照）、多色型応力発光材料（特許文献４参照）、エポキシ樹脂を含む複合材料及び当該複合材料の塗布膜により作製した試験片に、圧縮、引張、摩擦、ねじりなどの機械的な力を印加することによって、応力発光特性を評価する方法（特許文献５参照）、ウルツ鉱型構造とせん亜鉛鉱型構造が共存する構造をもつ、酸化物、硫化物、セレン化物、テルル化物を主成分として構成される高輝度メカノルミネッセンス材料（特許文献６参照）等を開発している。

【０００４】

上記の応力発光体は、肉眼でも確認できる程の輝度で、半永久的に繰り返し発光することが可能なものである。そして、これらの応力発光材料を用いることにより、構造体における応力分布を測定することが可能となる。このような測定方法としては、例えば、応力発光体を用いて応力又は応力分布を測定する方法、及び、測定システム（特許文献７参照）、機械的な外力を直接光信号に変換して伝達する発光ヘッド、及びこれを用いた遠隔スイッチシステム（特許文献８参照）などが挙げられる。

【０００５】

また、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）系の蛍光物質に関しては、Ｐｒ，Ａｌを添加したチタン酸ストロンチウムにプラセオジムイオンを添加したもの（$SrTiO_3$：Pr^{3+}）にアルミニウム（Ａｌ）を加えた赤色発光体（非特許文献１参照）、チタン酸カルシウム（$CaTiO_3$）にプラセオジムイオンを添加したもの（非特許文献２参照）、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）にＣａＯを添加したもの（非特許文献３参照）、及び、（$Ba_{0.90}Ca_{0.10}$）（$Ti_{0.75}Zr_{0.25}$）O_3（非特許文献４参照）等について報告がなされている。

【特許文献１】特開２０００－１１９６４７（２０００年４月２５日公開）
【特許文献２】特開２０００－３１３８７８（２０００年１１月１４日公開）
【特許文献３】特開２００１－４９２５１（２００１年２月２０日公開）
【特許文献４】特開２００２－１９４３４９（２００２年７月１０日公開）
【特許文献５】特開２００３－２９２９４９（２００３年１０月１５日公開）
【特許文献６】特開２００４－４３６５６（２００４年２月１２日公開）
【特許文献７】特開２００１－２１５１５７（２００１年８月１０日公開）
【特許文献８】特開２００４－７７３９６（２００４年３月１１日公開）
【非特許文献１】Shinji Okamotoら著,JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,VOLUME 86,NUMBER10,5594p-5597p,1999年11月15日,American Institute of Physics
【非特許文献２】P.T. Diallo ら著, Journal of Alloys and Compounds 323-324(2001),2

18p-222p,ELSEVIER
【非特許文献３】Tsai-Faら著、JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,VOLUME 67,NUMBER15, 1042p-1047p, 1990年1月15日,American Institute of Physics
【非特許文献４】X.G. Tangら著, APPLIED PHYSICS LETTERS,VOLUME 85,NUMBER6, 991ｐ-993p, 2004年8月9日,American Institute of Physics
【非特許文献５】Bernard Jaffeら著、「PIEZOELECTRIC CERAMICS」, 91p-95p, 1971年、ACADEMIC PRESS
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、上記非特許文献５に記載されているとおり、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）にＣａを添加しても、キュリー点の改善は小さい上にその誘電率が大きく減少してしまうという問題がある。チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）系の蛍光物質の混相に関する、電歪、圧電、応力発光、電場発光に関する報告は、これまでになされていない。
【０００７】
そして、硫化亜鉛（ＺｎＳ）は高効率の蛍光体母体であり、特に、マンガンイオンを添加した硫化亜鉛やアルミと銀とのペアイオンを添加したものは、強い黄色発光体、緑色発光体として知られている。また、酸化亜鉛（ＺｎＯ）も発光体母体として知られている。しかし、これらの母体は、赤色蛍光体として不向きであった。
【０００８】
また、非特許文献１に記載のように、$SrTiO_3$にＰｒイオンとＡｌイオンとを添加することにより、その発光強度が強くなることが見出されているものの、この発光体は室温では電場発光しないうえに、応力発光性も無く、圧電性も有していないものである。
【０００９】
本発明は、新規な赤色発光体、及び、紫外線励起で発光するだけでなく、応力発光性、電場発光性、及び、圧電性を同時に発現することができる、新規な発光体を提供することを目的としている。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、複数の結晶構造が共存した混相とすることにより、新たな発光体を実現することができること、並びに、圧電性を有する母体を活用するとともに、発光中心を発光しやすい結晶環境を制御することにより、応力発光、紫外励起発光、電場励起における発光強度が強く、また圧電性を有する多機能な発光体を実現可能なことを見出し、本発明を完成するに至った。
【００１１】
すなわち、本発明の発光材料は、上記の課題を解決するために、機械的な外力が加えられることにより発光する発光材料であって、複数の結晶構造が混在してなる混相を含んでいることを特徴としている。上記のように、複数の結晶構造を混在してなる混相とすることにより、単独の結晶構造では実現出来なかった発光が可能な発光材料とすることができる。なお、本発明において、「混相」とは、複数の結晶構造が混在していることが、Ｘ線結晶回折（ＸＲＤ）測定により確認できるもの、すなわちＸＲＤ測定の結果、複数の結晶構造に対応するピークが得られるものをいい、固溶体とは異なるものである。
【００１２】
本発明の発光材料は、上記混相は、ウルツ鉱型構造の酸化亜鉛と、立方晶又はウルツ鉱型構造の硫化亜鉛と、立方晶の酸化マンガンとの結晶構造の中から少なくとも２種類以上の結晶構造を有する複合結晶体であることを特徴としている。この構成により、酸化亜鉛、硫化亜鉛、及び、酸化マンガンのうち、単独あるいはこれらの２つからなるものでは実現出来なかった、赤色発光体とすることが可能になる。すなわち、一般式、$xZnO+yZnS+zMnO$で表される混相とすることにより、新規の赤色発光材料を実現することができる。

【００１３】
本発明の発光材料は、上記混相を構成する金属イオンの一部が、他の金属イオンに置換されたものであってもよい。この場合、上記混相を構成している金属イオンとは別の上記他の金属イオンはＴｅイオンであることが好ましい。これにより、本発明の発光材料の赤色発光の強度を大きく向上させることが可能となる。上記Ｔｅイオンは、上記混相を構成する金属イオン１００モルに対し、０．１モル以上５モル以下の範囲内となるようにすることが好ましい。
【００１４】
また、本発明の発光材料は、上記の課題を解決するために、上記混相が、正方晶構造のチタン酸バリウム、斜方晶構造のチタン酸カルシウム、菱面体晶構造のチタン酸マグネシウム、及び立方晶構造のチタン酸ストロンチウムの中から、少なくとも２種類以上を含むものであることを特徴としている。この場合、上記混相を構成する金属イオンの一部が、他の金属イオンに置換されているものであってもよい。
【００１５】
また、本発明の発光材料は、一般式$(Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、$(Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び$(Sr_{1-x}A'_x)yBa_{1-y}TiO_3$（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．００５≦ｙ≦０．９９５，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであることを特徴としている。
【００１６】
上記の構成により、応力や電場を加えることにより光を発する発光性と圧電性と兼ね備えた発光材料とすることができる。また、Ａ’として示している希土類元素としては、プラセオジム（Ｐｒ）が最も好ましく用いられる。
【００１７】
また、本発明の発光材料は、強誘電性正方晶の$Ba_{1-x}Ca_xTiO3$：Ｐｒ固溶体（０＜ｘ＜０．２３）と、常誘電性の斜方晶の$Ba_yCa_{1-y}TiO_3$：Ｐｒ固溶体（０．９＜ｙ＜１）とからなる混相であってもよい。
【００１８】
また、本発明の発光材料は、発光強度が上記機械的な外力の大きさに比例するものであってもよい。
【００１９】
また、本発明の発光材料は、上記Ａ’はＥｒ又はＰｒであり、Ｅｒ又はＰｒの配合量とＣａの配合量とが最適化されたものであることが好ましい。
【００２０】
上記Ｃａの比率が４０％以上８０％以下の範囲内、あるいは、上記Ｃａの比率が１％以上３５％以下の範囲内であることが好ましい。また、上記Ｃａの比率が５５％以上６５％以下の範囲内、あるいは、上記Ｃａの比率が２５％以上３５％以下の範囲内であることがより好ましい。
【００２１】
本発明の発光材料は、サイズの異なる複数の結晶相を有しており、当該複数の結晶相のうち、少なくとも1つの結晶相は大きい粒子サイズで、また、少なくとも1つの結晶相は大きい粒子サイズよりも小さい粒子サイズで構成されており、小さい粒子サイズの結晶相は大きい粒子サイズの結晶相の粒子間に均一に分散していることを特徴としている。
【００２２】
この場合、上記チタン酸バリウムの結晶相は大きい粒子サイズで、また、上記チタン酸カルシウムの結晶相は小さい粒子サイズで構成されており、小さい粒子サイズのチタン酸カルシウム結晶相はチタン酸バリウム大きい粒子サイズの結晶相の粒子間に均一に分散しているものであってもよい。あるいは、酸化マンガンの結晶相は大きい粒子サイズで、また、硫化亜鉛、酸化亜鉛の結晶相は小さい粒子サイズで構成されており、小さい粒子サイズの硫化亜鉛亜鉛、酸化亜鉛結晶相は酸化マンガン大きい粒子サイズの結晶相の粒子間に

均一に分散しているものであってもよい。

【００２３】

本発明の圧電体は、上記の課題を解決するために、複数の結晶構造が混在してなる混相を含んでいることを特徴としている。

【００２４】

本発明の圧電体は、上記混相が、正方晶構造のチタン酸バリウム、斜方晶構造のチタン酸カルシウム、菱面体晶構造のチタン酸マグネシウム、及び立方晶構造のチタン酸ストロンチウムの中から、少なくとも２種類以上のもの含むものであることが好ましい。この場合、上記混相を構成する金属イオンの一部が、他の金属イオンに置換されているものであってもよい。

【００２５】

本発明の圧電体は、一般式$(Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、$(Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び$(Sr_{1-x}A'_x)yBa_{1-y}TiO_3$（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．００５≦ｙ≦０．９９５，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであってもよい。この場合、上記の一般式において、1モル中にＣａイオンが０．２１－０．４０の範囲内で含有された組成である混相構造を有することが好ましい。

【００２６】

本発明の電歪体は、上記の課題を解決するために、複数の結晶構造が混在してなる混相を含んでいることを特徴としている。

【００２７】

本発明の電歪体は、$BaTiO_3$セラミックの電歪を１００％とすると、電歪が１７０％以上であることが好ましい。また、電歪特性が０．２６％以上であることが好ましい。

【００２８】

本発明の電歪体は、上記混相が、正方晶構造のチタン酸バリウム、斜方晶構造のチタン酸カルシウム、菱面体晶構造のチタン酸マグネシウム、及び立方晶構造のチタン酸ストロンチウムの中から、少なくとも２種類以上のもの含むものであることが好ましい。

【００２９】

本発明の電歪体は、一般式$(Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、$(Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び$(Sr_{1-x}A'_x)yBa_{1-y}TiO_3$（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．００５≦ｙ≦０．９９５，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであってもよい。この場合、上記の一般式において、1モル中にＣａイオンが０．２１－０．４０の範囲内で含有された組成である混相構造を有することが好ましい。

【００３０】

本発明の強誘電体は、上記の課題を解決するために、一般式$(Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、$(Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び$(Sr_{1-x}A'_x)yBa_{1-y}TiO_3$（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．００５≦ｙ≦０．９９５，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであり、1モル中にＣａイオンが０．２１－０．４０の範囲内で含有された組成である混相構造を有することを特徴としている。

【００３１】

本発明の電場発光体は、上記の課題を解決するために、複数の結晶構造が混在してなる混相を含んでいることを特徴としている。

【００３２】

本発明の電場発光体は、ウルツ鉱型構造の酸化亜鉛と、立方晶又はウルツ鉱型構造の硫化亜鉛と、立方晶の酸化マンガンとの結晶構造の中から少なくとも２種類以上の結晶構造を有する複合結晶体であることが好ましい。また、上記混相が、正方晶構造のチタン酸バリウム、斜方晶構造のチタン酸カルシウム、菱面体晶構造のチタン酸マグネシウム、及び立方晶構造のチタン酸ストロンチウムの中から、少なくとも２種類以上のもの含むもので

あることが好ましい。

【００３３】

また、本発明の電場発光体は、一般式（$Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、（$Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び（$Sr_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．００５≦ｙ≦０．９９５，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであってもよい。この場合、上記の一般式において、1モル中にＣａイオンが０．５－０．８０の範囲内で含有された組成である混相構造を有することが好ましい。

【００３４】

本発明の応力発光体は、上記の課題を解決するために、一般式（$Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、（$Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び（$Sr_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．００５≦ｙ≦０．９９５，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなるものであり、1モル中にＣａイオンが０．５－０．８０の範囲内で含有された組成である混相構造を有することを特徴としている。

【００３５】

上記した本発明の発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、又は応力発光体は、複数の結晶構造の混在した混相となる比率の原料を混合するステップを含む方法によって、製造することができる。

【００３６】

本発明の製造方法は、製造時における、上記原料容器の真空度を10^{-1}Ｐａ以上とすることとしてもよい。

【００３７】

また、２つの亜鉛を添加した酸化マンガン結晶の合成中に、硫黄を添加することとしてもよい。この場合、さらに、硫黄とテルルを同時に添加することとしてもよい。

【発明の効果】

【００３８】

本発明の発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、及び応力発光体は、複数の結晶構造が混在してなる混相とを含んでいる。この混相により、赤色発光可能な新規発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、及び応力発光体を実現することができる。

【００３９】

また、本発明の発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、及び応力発光体は、一般式（$Ca_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、（$Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$、及び（$Sr_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．０１≦ｙ≦０．９９，Ａ’はＤｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素）からなる混相を含んでいる。これにより、応力や電場を加えることにより光を発する発光性と圧電性と兼ね備えた発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、及び応力発光体とすることができる。

【００４０】

したがって、今までの発光材料（発光体）、圧電体の応用分野はもちろんのこと、さらに、電気、機械、光の３者の相互変換を簡便に実現することができるから、本発明の発光材料は、新規なセンサ、アクチュエータをはじめ、新規の表示デバイス、及び、アミュズメント機器などの用途へ展開することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００４１】

〔実施の形態１〕

本発明の出願人らは、「応力発光」を提唱し、機械的な作用により発光する材料を用いて、遠隔な応力センシング、応力分布のビジュアル化を目指している。今までは発光色の異なる応力発光体を開発している。例えば、欠陥制御型$SrAl_2O_4$：Ｅｕが弾性変形

領域において、発光強度と応力とが直線的に比例することを見出し、日中でも目視できる強い緑色の応力発光強度を得ている。

【００４２】

しかし、赤色の応力発光体については、視覚感度が低いために、目視できる十分な強度を示す応力発光体はまだ開発されていない。そこで、目視できる高効率な赤色応力発光体の開発を目標として鋭意検討した結果、以下に説明する構成により実現できることを見出した。

【００４３】

本実施の形態の発光材料は、複数の結晶構造が混在した混相を含んでおり、当該混相は、ウルツ鉱型構造の構造の酸化亜鉛と、立方晶又はウルツ鉱型構造の硫化亜鉛と、立方晶の酸化マンガンとの結晶構造が混在する混相を含むものである。

【００４４】

また、上記混相を構成する金属イオンの一部が、上記混相を構成している金属イオンとは別の他の金属イオンに置換されたものであっても良い。当該他の金属イオンとしては、Ｔｅ，Ｓｂ，Ｓｎ，Ｍｎ，Ｃｕ，Ａｇ等が挙げられ、この中では、Te^{4+}イオンが好ましい。

【００４５】

上記Te^{4+}は、上記混相を構成する金属イオン１００モルに対し、０．０１モル以上２０モル以下の範囲内であることが好ましく、０．１モル以上５モル以下の範囲内であることがより好ましく、１モル以上３モル以下の範囲内であることがさらに好ましい。

【００４６】

以下に、実施例を示して本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【実施例１】

【００４７】

本発明の発明者らは、赤色ルミネッセンス相の起源（母体）を求めるために、ＺｎＳ、ＺｎＯ、ＭｎＳ、ＭｎＴｅ、Ｍｎ、及び、Ｔｅの一連の組み合わせについて、石英サンプル管に原料となる粉末をいれ、サンプル管を真空炉に置いて、高真空に排気した後、合成温度以上の温度で結晶成長させた。

合成したサンプルの結晶構造はＸ線回折法で同定するとともに、ルミネッセンス特性調べることにより、ルミネッセンス相を同定した。

【００４８】

このようにして同定された新規な化学種の相は、硫化亜鉛と酸化亜鉛の２つの結晶相が必ず共存して、さらに、酸化マンガン（Ｍｎ＋２Ｏ）が含まれる、複数の結晶構造が共存する混相で形成されたものである。そして、赤色ルミネッセンス相における発光を大幅に向上させるためには、Ｔｅの効果が顕著であることを見出した。以下に、これら材料の調製方法及びルミネッセンス特性について説明する。

【００４９】

〔実験方法〕

不必要な気体種である酸素や水を反応槽から排出して当該反応槽が高真空に排気されて、Ａｒなどの不活性ガスで目的の圧力（１Ｐａから１気圧）まで満された後、密閉して焼成することにより、合成反応を制御できるような密閉雰囲気制御型固体結晶合成反応装置を設計した。密閉雰囲気制御型固体結晶合成反応装置（以下、「合成反応装置」という。）は、硫黄やテルルなどのような非常に昇華しやすい成分を含む化合物結晶の合成に用いられた。発光材料の原料は、各々所定の比率で秤量し・乳鉢で均一に混合した後、内径１０ｍｍ×長さ１０ｃｍの石英管に詰め込まれ、管の両端は、石英ウールにより栓がされる。これら石英管は、上記合成反応装置に挿入されて、数時間の間、反応層の雰囲気温度が６００℃～１２００℃となる温度で、１０分間から１００時間加熱される。多くのトライアンドエラーを繰り返した結果、最適な温度（反応槽内の雰囲気温度）及び加熱時間は、８５０℃で１０時間であった。また、同様な焼成条件で、高真空密封アンプル（０．１Ｐ

ａ以下の圧力）を用いた実験もいくつか行われた。

【００５０】

構造解析には、Ｒｉｇａｋｕ Ｒｉｎｔ２０００粉体Ｘ線回折計を用いた。光ルミネッセンス及び熱ルミネッセンスの測定には、Ｊａｓｃｏ ＦＰ－６５００分光蛍光光度計を用いた。光吸収の測定には、Ｊａｓｃｏ Ｖ－５７０ ＵＶ－ＶＩＳ－ＩＲ 分光光度計を用いた。

【００５１】

本実施例では、試薬は純度が９９．９％以上のものを用いた。種々の試薬を用いて実験がなされた結果、黄色ルミネッセンスを示すものとして$ZnO_{0.60}MnS_{0.40}$（０．６ＺｎＯ・０．４ＭｎＳ）が得られ、また、少量のＭｎＴｅを加えることにより、黄色から赤色ルミネッセンスへと変換できることが分かった。

【００５２】

〔実験結果及び考察〕

上記説明した方法に従って調整して得られた試料並びにその測定結果について、下記の表１に示す。

【００５３】

【表１】

	原材料組成	温度－時間 (℃)－(時間)	X線回折相	PL(nm)	Pl Int.
本実施例 試料１	$ZnO_{0.6}MnS_{0.4}$	９００－１２	MnO、ZnS、ZnO	５８２	６５０
実施例 試料２	$ZnO_{0.6}MnS_{0.39}MnTe_{0.01}$	８５０－１０	MnO、ZnS、ZnO	６４２	１４８０
実施例 試料３	$ZnO_{0.6}MnS_{0.37}MnTe_{0.03}$	８５０－１０	MnO、ZnS、ZnO	６４５	１３６１
実施例 試料４	$ZnO_{0.6}MnS_{0.34}MnTe_{0.06}$	８５０－１０	MnO、ZnS、ZnO	６５５	５５７
実施例 試料５	$ZnO_{0.6}MnS_{0.30}MnTe_{0.10}$	８５０－１０	MnO、ZnS、ZnO、ZnTe	６５５	３９７
比較例 試料６	$ZnO_{0.6}MnS_{0.35}MnTe_{0.05}$	８５０－１０	ZnO、MnO		０
比較例 試料７	ZnS+4%MnTe	８５０－１０	ZnS	６３５	５０

【００５４】

上記の表１の試料１は、高真空密封アンプル内で作製されたものであり、他の試料２～５は密閉雰囲気制御型固体合成装置により作製されたものである。高真空密封アンプルで合成したものはさらに発光強度は高くなる。なお、上記の表１には記載した試料以外にも、比較考察にのみ用いられた試料も密閉雰囲気制御型固体合成装置を用いて作製した。以

下の説明においては、ＸＲＤ相でなく原材料の組成を用いて各試料を区別する。

【００５５】

図１は、表１に示した試料１～５のＸ線回析（以下、適宜「ＸＲＤ」という）パターンを示す。また、同図において矢印で示されたピークが、当該矢印の左に示された相で帰属される。

【００５６】

図１に示された相のうち、ＺｎＴｅ相、酸化マンガン（Ｍｎ＋２Ｏ）相、及び、ＺｎＯ相はいずれも、単独では、表１に示された黄色、あるいは赤色ルミネッセンスを示さないことが知られている。同図に示された相の中で、単独で黄色ルミネッセンスを示すものはＺｎＳ相のみである。そして、ＺｎＳ相はウルツ鉱型硫化亜鉛であり、２Ｈあるいは１０Ｈ相であり‐多層繰り返し構造（超格子構造）である。

【００５７】

ウルツ鉱型硫化亜鉛相１０Ｈの結晶相において、結晶のＣ軸の長さは２Ｈ相のものよりも５倍に増加し、その構造は多層繰り返し構造内で円柱状になる。試料１で観察される相は２Ｈであるが、他の試料では１０Ｈである。この円柱状Ｃ軸の増加は、発光中心Ｔｅを固定することに関与していると考えられる。

【００５８】

ＺｎＳの役割を調べる為に、$ZnS_{0.96}MnTe_{0.04}$、$ZnS_{0.90}MnTe_{0.10}$、$ZnS_{0.93}ZnTe_{0.03}MnTe_{0.04}$、$ZnS_{0.91}Mn_{0.03}Te_{0.06}$、及び、$ZnS_{0.94}Te_{0.06}$の原料比率での混合物の試料を密閉雰囲気制御型固体合成装置において、

かけた。その結果、ＺｎＳ相の２Ｈ相（図２参照）及び１０Ｈ相（図３参照）が得られた。しかしながら、観察されたルミネッセンスは非常に小さく、後者（１０Ｈ相）が検出されなかったものもあった（図１参照）。したがって、上記の表１に示した試料２～５において、８５０℃から１２００℃で１０時間を焼成した。赤色ルミネッセンスが発生した原因は、ＺｎＳ単独相ではないと考えられる。

【００５９】

さらに、図９に試料１の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示し、試料２～５の発光スペクトルを図１０に、励起スペクトルを図１１に示す。図９，図１０，及び図１１に示した励起スペクトルおよび発光スペクトルは異なっており、試料１の発光中心波長は約５８２ｎｍ（黄色）であるが、試料２から５は約６４０ｎｍ（赤）である。また、これら図９，図１０，及び図１１に示した物質のバンドギャップは、表２および図７に示すように、ＺｎＳのもの（図８参照）とは大きく異なっていた。即ち、硫化亜鉛のバンドギャップは、表１、図１に示すＺｎＯ－ＭｎＳ－ＭｎＴｅの組み合わせで得られた高ルミネッセンス相のバンドギャップとは全く異なっている。

【００６０】

また、ＺｎＳ以外の相がルミネッセンスの原因であることもあり得る。ここで、ＺｎＯが緑色ルミネッセンスを発することは知られているものの、ＴｅあるいはＭｎと共に強い赤色や黄色のルミネッセンスを発することは知られていない。みかけの比率を$ZnO_{0.5}MnS_{0.5}$として調製された試料においては、高い黄色ルミネッセンスが観察され、Ｔｅを添加することで、赤色ルミネッセンスを発する。しかし、この試料のＸＲＤパターンではＺｎＯ相のピークが存在しなかった。

【００６１】

図４に$ZnO_{0.5}MnS_{0.5}$の試料について測定して得られたＸＲＤパターンを示す。同図に示すように、$ZnO_{0.5}MnS_{0.5}$の試料のＸＲＤパターンでは、ＺｎＯ相のピークが認められない。以上のことから、ＺｎＯは図１に示した試料１及び図４に示した$ZnO_{0.5}MnS_{0.5}$の試料における黄色ルミネッセンスの原因ではないものと考えられる。

【００６２】

上記ルミネッセンスの原因として次の可能性のあるものは、Ｍｎ＋２Ｏである。しかし

、このＭｎ＋２Ｏの純粋な相は、ルミネッセンスを示さない。様々な比率で構成した酸化マンガンを含む混相発光体の発光特性と酸化マンガンの結晶性の相関を図５，６にまとめている。ここで、１つの重要な注目すべき点は、他の同種の材料で見られたとおり、Ｍｎ＋２Ｏ相の〔２００〕面のＸＲＤピーク強度に対して、ＰＬ（Photoluminescence）強度は図５に示すような関係がある。酸化マンガン相のピークはなければ、強い発光は得られない。また、一定の閾値を超えると、強い発光が観察される。即ち、酸化マンガン相の共存は強い発光を得るために必要不可欠である。（図５）。強い発光は、酸化マンガンと硫化亜鉛の結晶相が共存する、さらに酸化亜鉛の結晶相が共存することが最も好ましい。

【００６３】

第２の注意すべき重要な点は、酸化マンガン結晶相のＸＲＤの回折角度（例えば、〔２００〕面）が常に、純粋な酸化マンガン単一相の４０．５４７よりも大きいことである。これは格子収縮を示唆している。雰囲気密閉型合成装置内において、Ｍｎ＋２Ｏへと組み入れ可能なすべての要素のイオン半径が、硫黄、テルル、亜鉛はマンガンイオンあるいは酸素イオンとの置換で格子収縮を可能にするものは亜鉛しかない。したがって、相当な数のＺｎとマンガンを置換していたことが、格子収縮の唯一の可能性である。図６は、Ｍｎ＋２Ｏの〔２００〕面の２θ（theta）に対する光ルミネッセンス強度（ＰＬ強度）のばらつきを示すが、これは混相の比率は様々であるためであり、亜鉛の置換量のみで発光特性を決めることではなく、他の結晶相の共存も重要であることを示している。

【００６４】

図６から、目視による観察が可能な程の光ルミネッセンスを発するために、最適な混合比率(degree of incorporation)があることは、明らかである。酸化マンガン（Ｍｎ＋２Ｏ）単一相又はＺｎを固溶した酸化マンガン（Ｍｎ＋２Ｏ）との混成物のどちらかが、ルミネッセンスを生じさせる必要不可欠の要素となっている。そして、この相は２通りの方法で容易に作ることが出来る。

【００６５】

１つ目の方法は、$MnCO_3$を熱分解させることである。$MnCO_3$を単独で熱分解燃焼させる方法によれば、図６に示すような回折角度における高角度へのシフトを生じさせることなく、ルミネッセンスを発しない単一相が得られる。また、MnO_3をＺｎＯと共に混合した後熱分解させると、回折ピークにおける明らかな高角度へのシフトが見られるが、ルミネッセンスのないものが得られる。

【００６６】

２つ目の方法は、ＺｎＯと金属Ｍｎとを混合して熱処理で合成することにより、Ｍｎ＋２Ｏとかなりの量のＺｎとの混成物（混合物）を得ることができる。この場合、回折角度の明らかな転移が認められたが、ルミネッセンスの無いものが得られた。

【００６７】

以上の２つの亜鉛を添加した酸化マンガン結晶の合成中に、硫黄を添加すると、黄色ルミネッセンスが得られた。さらに、硫黄とテルルを同時に添加すると、赤色ルミネッセンスが得られた。

【００６８】

好適な量の十分なＺｎを混合したＭｎ＋２Ｏに、さらに好適な量のＳ／Ｔｅを加えることが、黄色あるいは赤色ルミネッセンスに必須であるものと考えられる。

【００６９】

母体半導体の特性である光吸収を、表１に示した試料１～５について測定したグラフを図７に示す。同図から明らかなように、これら半導体は、５００～７００ｎｍの波長領域において特有のバンドギャップ吸収を有しており、光吸収スペクトルは、長波長領域で特徴的な肩形状（shoulder)の吸収を示した。また、３００ｎｍ～４００ｎｍの波長領域の吸収は、ＺｎＳ相及びＺｎＯ相によるものである。

【００７０】

上記試料１～５について得られたバンドギャップを表２に示した。図７に示すように、Ｔｅ含有量が増えるに従って、吸収の肩形状は鋭くなるが、ルミネッセンスは減少する。

上述したように、これらの試料はＺｎＯ、ＺｎＳ、そしてＭｎ＋２Ｏ相の共存する混相を含んでいる。

【００７１】

【表２】

試料	試料１	試料２	試料３	試料４	試料５
Ｔｅ	０	０．０１	０．０３	０．０６	０．１０
ﾊﾞﾝﾄﾞｷﾞｬｯﾌﾟ（ｅＶ）	１．９７	２．０６	２．１０	２．１３	２．１１

【００７２】

上記のようにして得られたバンドギャップの結果は、主な相であるＺｎＳあるいはＺｎＯを反映していない。図８は、$MnCO_3$及び$ZnO_{0.6}Mn_{0.4}$の原料で得られたＭｎ＋２Ｏ相の吸収特性を示している。ルミネッセンス試料の吸収特性と、ＺｎＯ、ＺｎＳそしてＭｎ＋２Ｏ相の吸収特性との比較により、ルミネッセンスはＭｎ＋２Ｏによるものであることが分かる。

【００７３】

しかしながら、上述した$MnCO_3$及び$ZnO_{0.6}Mn_{0.4}$の相は、どちらも無ルミネッセンスであり、これはＳ及びＴｅが添加（ドープ）されていないことに起因すると考えられる。これらの添加によって、長波長領域の吸収をかなり改善するから、Ｓ及びＴｅを含んでいる新しい混成物がルミネッセンスに寄与しているものと考えられる。

【００７４】

図９に試料１の黄色ルミネッセンス試料の励起スペクトル及び発光スペクトルを示し、図１０に赤色ルミネッセンスの試料２～５の発光スペクトルを示すグラフを示す。

【００７５】

図９及び図１０は、Ｔｅ含有量を増やしていった場合の、典型的な試料の励起と発光のスペクトルである。発光スペクトルの中心波長は、Ｔｅ含有量が増えるに従って、長波長側へとシフトした。また、Ｔｅ含量が低くても、或いはＴｅを含まないものであっても、図９に示すように目視可能な黄色発光が観察された。そして、ＰＬ強度は、Ｔｅ含量が増加するにつれて減少した。

【００７６】

図１１に赤色ルミネッセンスの試料２～５の励起スペクトルを示す。同図に示すように、励起光のスペクトルでは、Ｔｅ含有量の増加に伴って励起光のピークも長波長側へと移動する。Ｔｅ含量の多い試料では、短波長領域で、明らかな減少が起こっている。そしてＰＬ強度もまた、Ｔｅ含有量の増加に伴って減少している。

【００７７】

すでに述べたとおり、試料２～５は、ＺｎＯ、ＺｎＳ、及び、Ｍｎ＋２Ｏ相を含んでいる。そして、緑色のルミネッセンスで知られるＺｎＯは、本実施例において観察されたフォトルミネッセンス（ＰＬ）の原因ではない。一方ＺｎＳは、Ｍｎを添加するとともに黄色ルミネッセンスを示す。また、ＺｎＳは、３％Ｍｎ及び６％Ｔｅがドープされた薄膜で、弱い赤色ルミネッセンスを発することが観察された。

【００７８】

母体としてのＺｎＳに加えてＭｎ及びＴｅを含む試料をいくつか調製した。４％ＭｎＴｅを含んだ試料（$ZnS_{0.96}MnTe_{0.04}$）のＰＬスペクトルを図１２に示す。同図に示すように、この試料のルミネッセンスは弱く、励起スペクトルは４００ｎｍ～５００ｎｍの波長範囲において複数の励起バンドを示した。ほとんどのルミネッセンスは約４９０ｎｍ～５００ｎｍの励起波長から生じる。これらの試料のバンドギャップは約２．

９４ｅｖであり、これはＺｎＳのバンドギャップに近い値である。
これは図１０、図１１に示すような混相による発光と異なっており、全く違う相による発光であると示している。

【００７９】

〔応力発光（Mechanoluminescence）〕

図１３は、黄色ルミネッセンスを発する$ZnO_{0.6}MnS_{0.4}$及び$ZnO_{0.5}MnS_{0.5}$に、１０００Ｎの力を加えたときのＭＬ（mechanoluminescence、応力発光）シグナルを示すものである。また、図１４は、赤色ルミネッセンスを発する$ZnO_{0.6}MnS_{0.35}MnTe_{0.05}$及び$ZnO_{0.6}MnS_{0.37}MnTe_{0.03}$に、１０００Ｎの力を加えたときのＭＬシグナルを示している。図１３及び図１４に示すように、上記の試料は、何れも応力発光を示すものであることが分かる。

【００８０】

〔サーモルミネッセンス（Thermoluminescence）〕

図１５に、$ZnO_{0.6}MnS_{0.35}MnTe_{0.05}$を２つの温度（８５０℃及び９５０℃）で調製したものについて、低温フォトルミネッセンスを行った結果を示す。一般に、ＰＬ強度は低温で増すが、図１４には、９５０℃で調製した試料においては、低温になるほどルミネッセンス強度が減少することが示されている。

【００８１】

図１６及び図１７に、８５０℃及び９５０℃で調製した、上記$ZnO_{0.6}MnS_{0.35}MnTe_{0.05}$の試料について、異なる速度で温度を上昇させたときのグロー曲線を示す。図１６及び図１７から、９５０℃で調製されたものは３つのトラップ（trap）を示すのに対して、８５０℃で調製されたものは２つしかトラップを示さなかった。

【００８２】

〔本実施例のまとめ〕

高い黄色ルミネッセンスの示したものは、８５０℃～９００℃の範囲の条件で、真空密封条件下または密閉雰囲気制御型固体合成装置により作製された$ZnO_{0.6}Mns_{0.4}$の原料とした試料であった。そして、調製段階において、上記試料の原料に数％のＭｎＴｅを加えることによって、ルミネッセンスの色が赤色に変化した。０．１－５％Ｔｅの添加はＺｎ、Ｍｎ、Ｏ、Ｓ元素を含む原料で強い赤色発光体を合成するために、Ｔｅが必要不可欠である。

【００８３】

ＸＲＤで観察された相は、ＺｎＯ、ＺｎＳ及びＭｎ＋２Ｏであった。ＭｎＴｅあるいはＺｎＴｅを高濃度で含む混成物についても同様に調製した。ＺｎＯ相を含まない複数の試料でルミネッセンスが観察されたことから、ＺｎＯ相単独によるルミネッセンスは上記黄色及び赤色のルミネッセンスの原因から除外することができる。

【００８４】

ＸＲＤ強度のピーク及びＭｎ＋２Ｏのピーク位置の何れとも、ＰＬ強度は相関関係があることが認めれられた。おそらく、硫黄（Ｓ）の添加に加えて、亜鉛（Ｚｎ）と混合されることにより生じるものと考えられるＭｎ＋２Ｏ相の格子収縮が、強い赤色ルミネッセンスが発生する必要条件である可能性が高い。本実施例の試料において観察された約２．０ｅＶの光学バンドギャップは、Ｍｎ＋２Ｏ相に起因するものと考えられる。

【００８５】

ＺｎＳ及びＭｎ＋２Ｏが、ＺｎＯとＭｎＳとの相互反応から同時に形成され、ＺｎＳ相の存在は強いルミネッセンスを発生させるもう１つの必要条件である。さらにＺｎＯ相が共存することによりルミネッセンスが強くなる。

【００８６】

そして、望ましい相であるＺｎＳ及びＭｎ＋２Ｏを含んだ多くの試料が、発光及び励起スペクトルの形に関係なく、弱いルミネッセンスを示した。これらの試料のバンドギャップは、ＺｎＳのバンドギャップに近く、高ルミネッセンス試料のバンドギャップとは全く合致しなかった。

【００８７】
最も高い応力発光を示した試料は、高真空密封アンプルを用いて調製したものであるから、真空度を高くすることにより応力発光が改善された。また、真空度は10^{-1}Ｐａ以上、すなわち高真空密封アンプル内の圧力が10^{-1}Ｐａ未満であることが好ましい。
【００８８】
〔実施の形態２〕
本実施の形態においては、Pr^{3+}添加（ドープ）$BaTiO_3$－$CaTiO_3$セラミックにおける電気・機械・光変換について説明する。
【００８９】
いわゆる、インテリジェントな（intelligent）材料、又はスマートな（smart）材料とは、他の同種の材料と同様に、検知する機能及び作動機能を実現可能なものである。このような特質を有する材料は近年注目を集めている。電場、機械的応力あるいは歪み、及び、光との相互変換作用を図１８に示す。同図では、電場（electric field）と歪み（stress or strain)と光（Light）との物理的相互作用としては、圧電効果または電歪効果（Piezoelectric or inverse Electrostriction）、電場発光（Electroluminescence）、電気光学効果（Electro-optic effect）、光歪効果（Photostriction）、及び、応力発光（Mechanoluminescence）を示している。
【００９０】
これまで、このような材料の研究や応用においては、２つのパラメーターを組み合わせることにより考察されることが多かった。例えば、電気・機械相互作用（圧電と電歪効果）、機械・光相互作用（応力発光と光歪）、及び、電気・光学相互作用（電場発光と電気光学効果）等である。機能性材料及び装置がこれまでに著しく発展してきたように、さらに多くの機能を備えた材料及び装置の開発が切望されている。
【００９１】
本実施の形態においては、多機能材料であるPr^{3+}を添加（ドープ）した$BaTiO_3$－$CaTiO_3$セラミックについて、その圧電効果、電歪効果、応力発光、および電場発光を見出すことで、電気エネルギー・機械エネルギー・光学エネルギーの間の相互変換について調べた結果について示す。
【００９２】
電歪（ＥＳ）アクチュエータは、電気エネルギーを直接機械的エネルギーに変換するものであって、アクチュエータの位置を、印加される電圧により調節可能であるから、光学、天文学、流体制御、精密機械加工等の、多様な広範囲の領域で用いられる。
【００９３】
広い意味での応力発光（mechanoluminescence、適宜ＭＬという）は、固体に対して機械的な応力が加わったときの破壊あるいは変形から生じるものであり、このような発光をそれぞれ、破壊発光（fractoluminescence、適宜ＦＬという）、変形発光（deformation luminescence、適宜ＤＬという）と呼ぶ。これらのうちでも、ＤＬは非破壊なので、より実用に適している。
【００９４】
新規のＤＬ材料とその特性を調べる方法が開発され、そしてＤＬ材料の評価方法は改善されてきた。このような材料は、今や応力分布の可視化、高性能のセンサ及び自己診断系への利用を図っている。本実施の形態における応力発光とは、このような非破壊の変形発光のことをいう。電場発光（ＥＬ）は、熱エネルギーを発生せずに、電気エネルギーが光エネルギーに変換される現象であり、フラットパネルディスプレイに広く用いられている。
【００９５】
上述した３つの効果（ＥＳ、ＭＬ、そしてＥＬ）は、後述するとおり、Pr^{3+}が添加された$BaTiO_3$－$CaTiO_3$の混相セラミックによって、同時に実現することが可能である。電圧の印加は機械的な歪み及び光の放出を引き起こし、機械的応力は電気シグナル（圧電及び逆電歪効果）と光の放出とを引き起こす。この種の多機能材料を用いるこ

とにより、電気的、物理的、光学的シグナルに同時に反応することが可能な、複雑な検出・作動システムアプリケーションを実現することができる。

【００９６】

６０年程前に発見されたチタン酸バリウム（$BaTiO_3$）は、研究対象とされた初めてのペロブスカイト型強誘電性・圧電性材料であったが、圧電性／電歪性の分野で、ジルコン酸チタン酸鉛に取って代わられた。しかし、近年、地球環境の保護の動きが高まるにつれて、鉛を含まない材料が注目を集め始めている。そこで、$BaTiO_3$を主とする材料の研究は再び盛んになり、単結晶及びドープされたセラミックにおいて、高電歪のものが得られている。

【００９７】

$BaTiO_3$のBa^{2+}にCa^{2+}が置き換わることにより、ｘが０．２１以下の範囲では、$Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$固溶体になることが知られている。これによってキュリー点（立方晶常誘電性－正方晶強誘電性転移温度）はわずかに変化するだけだが、正方晶－斜方晶転移温度は著しく低くなる。このように正方晶－斜方晶転移温度が低くなるということは、圧電性／電歪性の温度安定性を高め、実用へ応用するにあたって非常に好ましいことである。

【００９８】

溶解限界（ｘ＝０．２１）を超えた状態においては、全体に占める$CaTiO_3$の割合が９０ｍｏｌ％に達するまでの領域が、不溶領域となっている。このような領域における２つの結晶相が共存する材料（混相）は、今までは注目されなかった。しかし、固溶限界の組成で構成する材料は、さらに優れた機能を示す可能性を有するという点で、固溶限界の固溶体に注目されている。実際、$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})TiO_3-PbTiO_3$（ＰＺＮ－ＰＴ）及び$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})TiO_3-PbTiO_3$（ＰＭＮ－ＰＴ）のような、鉛を主成分とする超高歪材料の組成は、相変化が生じる境界（morphotropic phase boundary（ＭＢＰ））の近傍に位置している。高歪は、正方晶と斜方晶という２つの等価なエネルギー状態が共役することにより生じると考えられる。

【００９９】

一方、三価のプラセオジム（Pr^{3+}）が添加（ドープ）されたチタン酸カルシウム（$CaTiO_3$）は、室温で強い赤色ルミネッセンスを示すことが報告されている。しかし、Pr^{3+}をドープした（１－ｘ）$BaTiO_3$ ｘ$CaTiO_3$（ｘ＞０．２１）混成物あるいは複数の結晶相を含む混相材料は、非常に優れた電気機械的、応力発光性、そして電場発光性を示すものは本発明により初めて見出した。

【０１００】

なお、$BaTiO_3$及び$CaTiO_3$は何れも、単独では上記の特性において劣っているか、あるいは上記の特性が全くない。

【０１０１】

本実施の形態の発光材料は、$(Ca_{1-x}Pr_x)_yBa_{1-y}TiO_3$，$(Mg_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$，$(Sr_{1-x}Pr_x)yBa_{1-y}TiO_3$，（０．０００１≦ｘ≦０．０５，０．０１≦ｙ≦０．９９）からなるものであるが、Ｐｒは、Ｄｙ，Ｌａ，Ｇｄ，Ｃｅ，Ｓｍ，Ｙ，Ｎｄ，Ｔｂ，Ｐｒ，Ｅｒからなる群より選ばれる希土類元素であってもよい。

【０１０２】

以下に、本発明の本実施形態について、実施例を示して詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【実施例２】

【０１０３】

本実施例では、複数の結晶相が共存する混相で、溶解限度を超えた近傍にあるPr^{3+}ドープ（１－ｘ）$BaTiO^{3-}$ ｘ$CaTiO_3$セラミック（ｘ＝０．２５～０．３０）において、$BaTiO_3$セラミックの電歪より１７６％も高い、０．２６４％の大きな電歪（electrostrictive (ES) strain）と、強い赤色応力発光（mechanoluminescence ML）

と、電場発光（electroluminescense（EL））と、が観察された。このＰｒ$^{3+}$添加（１－ｘ）ＢａＴｉＯ$^{3-}$ｘＣａＴｉＯ$_3$セラミックは、強誘電性正方晶のＢａ$_{0.77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ３：Ｐｒ固溶体と、標準的な誘電性の斜方晶のＢａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ固溶体とからなる混相のセラミックである。

【０１０４】

上記セラミックにおいて認められた、増長されたＥＳ並びに新たに見出されたＭＬ及びＥＬは、Ｐｒ$^{3+}$が添加（ドープ）されたＢａＴｉＯ$_3$を主とする固溶体、及びＣａＴｉＯ$_3$を主とする固溶体においては認められないものである。これらは、混相セラミック内で、Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ内の大きなイオン分極と、Ｂａ$_{0.77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ内の強誘電性領域（強誘電性領域ドメイン、ferroelectric domains）とが強く相互作用することによって生じるものである。

【０１０５】

〔実験方法〕

本実施例では、Ｂａ$_{1-x-y}$Ｃａ$_x$Ｐｒ$_y$ＴｉＯ$_3$（ｘ＝０、０．２０，０．２３，０．２５，０．３０，０．４０，０．５０，０．６０，０．７０，０．８０，０．９０，０．９５，１．０、ｙ＝０．００２）の化学量論的組成に基づき、固相反応方法を用いて、Ｐｒ$^{3+}$ドープＢａＴｉＯ$_3$－ＣａＴｉＯ$_3$セラミックを調製した。より具体的には、所定の組成比に秤量したものを、エタノールを加えてボールミルを用いて均一に混合し、酸素雰囲気中において、１４００℃で４時間加熱することにより調製した。以下、試料の組成は、［（１－ｘ）ＢａＴｉＯ３－ｘＣａＴｉＯ$_3$］：Ｐｒのように簡略化して示す。また、適宜、ｘの小数点以下２桁の数字●●を用いて、ＢＣＴ－●●と表すこととする。例えば、Ｂａ$_{0.68}$Ｃａ$_{0.30}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ$_{0.02}$をＢＣＴ－３０とする。

【０１０６】

図１９に［（１－ｘ）ＢａＴｉＯ３－ｘＣａＴｉＯ$_3$］：Ｐｒのｘの値を、１．０～０．２の範囲で変化させた試料のＸＲＤパターンを示す。同図に示すように、Ｘ＝１．０及び０．９５の試料のＸＲＤでは、図中にＯで示した斜方晶のピークのみが認められ、Ｘ＝０．２０及び０．２３の試料のＸＲＤでは、図中にＴで示した正方晶のピークのみが認められるのに対し、Ｘ＝０．２５～０．９０の試料のＸＲＤでは斜方晶及び正方晶のピークが認められる。構造解析の結果、ｘ＜０．２５の試料は単相の正方晶Ｂａ$_{1-x}$ＣａｘＴｉＯ$_3$：Ｐｒ固溶体であり、０．９０＜ｘの試料は単相の正方晶Ｂａ$_{1-x}$ＣａｘＴｉＯ$_3$：Ｐｒ固溶体であり、０．２５≦ｘ≦０．９０の試料は正方晶Ｂａ$_{0.77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ固溶体と斜方晶Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ固溶体との２相共存状態の混相となっていることが明らかとなった。Ｐｒ固溶させる事により、Ｃａの固溶限界は０．２１から０．２３に向上した。

【０１０７】

ｘ＝０．３０の試料（ＢＣＴ－３０）について構造解析を行って得られた、ＸＲＤスペクトルと顕微鏡写真図とを図２０示す。同図のＸＲＤスペクトルに示すように、正方晶Ｂａ$_{0.77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ固溶体の（１１０）面のピークＴと、斜方晶Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ固溶体の（１２１）面のピークと、が存在しており、２相が共存していることが明確に確認できる。さらに、写真に黒い小さい粒子は斜方晶Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ固溶体（チタン酸カルシウム）、白い大きい粒子は正方晶Ｂａ$_{0.77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ（チタン酸バリウム）であり、小さい粒子は大きい粒子の粒界に均一に分散されている。

【０１０８】

Ｐｒ$^{3+}$は、２相共存状態の混相において、Ｂａ$^{2+}$及びＣａ$^{2+}$の両方と置き換わることができる。Ｐｒ$^{3+}$は、強誘電性正方晶相内のＢａ$^{2+}$と置き換わることで強誘電性の特性を増長し、斜方晶相内のＣａ$^{2+}$と置き換わることで赤色発光中心を供給する。

【０１０９】

図２１に、ＢＣＴ－２０、２３、２５、３０、４０、５０の電歪（ＥＳ）特性を示す。同図に示すように、本実施例の混相状態にある試料は優れた電歪特性を示した。特に、２

相共存状態となる、２相領域内の溶解限界近傍にあるＢＣＴ－２５，３０は、何れもきれいなバタフライカーブを描いた。これは、図２２に示す電場に対する分極のグラフが描くヒステリシスループに合致している。また、図２２に示されたヒステレス特性から、ＢＣＴ－２０、２３、２５、３０、４０、５０の強誘電特性が優れていることが分かる。

【０１１０】

±５５ｋＶ／ｃｍ、Ｈｚの駆動電場において、ＢＣＴ－２５（ｘ＝０．２５）が０．２６４％程度の強い電歪を達成した。この電歪の値は、$BaTiO_3$セラミックの電歪より１７６％高い、すなわち、$BaTiO_3$セラミックの電歪を１００％とすると、ＢＣＴ－２５の電歪は１７６％となる。

【０１１１】

［（１－ｘ）ＢａＴｉＯ３－ｘＣａＴｉＯ３］：Ｐｒ試料の２相領域（０．２５≦ｘ≦０．９０）において、ｘ＝０．６０のＢＣＴ－６０は、強いＭＬ及びＥＬ放出を実現した。図２３にＢＣＴ－６０のＭＬ（Mechanoluminescence）を示す。図２３（ａ）、（ｂ）は圧力を加えている間、肉眼で観察可能な赤色ＭＬ放出をしているＢＣＴ－６０ペレットを示しており、図２３（ｃ）は、ＭＬ強度が加えられる圧力に比例することを示している。なお、図２３（ｃ）では、上側の曲線がＭＬ強度を示しており、下側の曲線はＢＣＴ－６０ペレットに加えられた圧力の大きさを示している。なお、ここでは、ＢＣＴ－６０の結果について具体的に説明したが、後述するように２相領域（０．２５≦ｘ≦０．９０）の試料は、何れも同様の性質を示すことを確認している。なお、これらの性質は、Pr^{3+}がドープされた$BaTiO_3$または$CaTiO_3$には、全く存在しないものである。また、上記した［（１－ｘ）ＢａＴｉＯ３－ｘＣａＴｉＯ３］：Ｐｒ試料の２相領域（０．２５≦ｘ≦０．９０）について確認された現象は、以前Eu^{2+}をドープした単一相$SrAl_2O_4$について出願人が既に確認している応力発光現象と同様なものであるが、結晶相は全く異なっており、発光スペクトルも異なる。

【０１１２】

ＢＣＴ－６０の電場発光特性（ＥＬ）を図２４に示す。同図に示すように、交流電源（６０Ｈｚ）を‘ｏｎ’にしたとき、ＥＬ強度は大きく減衰した後、電場によって若干変化しながらも安定していく。このように、ＢＣＴ－６０は、電場発光特性が優れていることが示されている。なお、同図中の拡大図は、Ｔｉｍｅ＝３１００～３１２５の範囲を拡大したものである。図２５にＥＬ強度と電場の大きさとの関係を示す。同図に示すように、電場が大きくなることに伴ってＥＬ強度も大きくなることが分かる。

【０１１３】

また、図２６にＢＣＴ－３０の電場発光特性（ＥＬ）を示す。同図に示されているように、ＢＣＴ－３０もＢＣＴ－６０同様に、優れた電場発光特性を示していることが分かる。このように、混相は電場発光特性において優れている。

【０１１４】

次にＭＬ及びＥＬの放出における特徴を明らかにするために、ＭＬ及びＥＬのスペクトルと光ルミネッセンス（ＰＬ）のスペクトルとを比較した。ＢＣＴ－３０について、ＭＬ、ＥＬ、及び、ＰＬのスペクトルを重ねて記載したグラフを図２７に示す。また、ＢＣＴ－６０について同様のスペクトルを重ねて記載したグラフを図２８に示す。

【０１１５】

図２７に示すように、ＢＣＴ－３０のＭＬ及びＥＬのスペクトルのピークは、何れも６１８ｎｍに位置しており一致しているが、ＰＬのピーク（６１２ｎｍ）から少しシフトしている。この事実は、Pr^{3+}ドープ$BaTiO_3$－$CaTiO_3$セラミックのＭＬ、ＥＬ、及び、ＰＬが、Pr^{3+}ドープ$CaTiO_3$と同じ発光中心から光を放出することを示している。すなわち、Pr^{3+}ドープ$BaTiO_3$－$CaTiO_3$セラミックのＭＬ、ＥＬ、及び、ＰＬが、$CaTiO_3$－を主とするホストにおけるPr^{3+}の$^1D_2$－$^3H_4$転移によって光を放出することを示している。

【０１１６】

以上に述べた現象は、$Ba_{0.1}Ca_{0.9}TiO3$：Ｐｒのイオン分極と、$Ba_{0.}$

$_{77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ内の強誘電性領域（ferroelectric domain）との間の強い相互作用のモデルを用いて説明することができる。第一に、我々はＥＳ、ＭＬ及びＥＬを制御する要素について調べた。電歪（ＥＳ）は、外部の電場によって駆動される非１８０°ドメイン回転（non-180°domain rotation）から生じると考えられている。また、ＭＬ及びＥＬはどちらも、固体内の圧電及び転位と強く結びついており、これらは、もしそれが特定の効率をもつ発光中心を有していれば、強いＭＬ及びＥＬを示すであろう。

【０１１７】

本実施例においては、［（１－ｘ）ＢａＴｉＯ$_3$－ｘＣａＴｉＯ$_3$］：Ｐｒ（０．２５≦ｘ０．９０）セラミックは、正方晶Ｂａ$_{0.77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ固溶体、及び斜方晶Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ固溶体を含む混相である。広い温度範囲（少なくとも－１８０℃～１２０℃の範囲）において、前者は強誘電性であり、後者は常誘電性を有するものである。

【０１１８】

ＣａＴｉＯ$_3$は初期の強誘電性（incipient ferroelectric）つまり強誘電性様の性質を示す。Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒは、ＣａＴｉＯ$_3$：Ｐｒよりも大きなイオン分極を有するので、ＣａＴｉＯ$_3$：Ｐｒが有する誘電定数（約１４５）よりも大きな誘電定数（約２００）を示す。

【０１１９】

本実施例の混相のセラミック（０．２５≦ｘ０．９０）では、Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ粒子がセラミック中に分散している。すなわち、図２０の（ｂ）の写真を示す図において、濃い色の粒子であるＢａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ粒子が、同図中において薄い色の粒子である強誘電性のＢａ$_{0.77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ粒子中に分散している。そして、Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ粒子のイオン分極は、囲んでいるＢａ$_{0.77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ粒子中の非１８０°ドメインと結びつく。このような分極は、外部の電場が存在する間における、セラミックの分極率及びドメイン回転能力を増強する。

【０１２０】

したがって、溶解限界近傍のｘ＝０．２５である混相のセラミックでは大きな電歪が得られる。また、非強誘電性部分がかなり多いにも関わらず、ｘ＝０．３０の試料の電歪は、０．１１％という大きな値を保持していた。

【０１２１】

Ｐｒ$^{3+}$添加ＢａＴｉＯ$_3$及びＢａ$_{1-x}$ＣａｘＴｉＯ$_3$固溶体（ｘ＜０．２５）ではルミネッセンスが弱いことから、［（１－ｘ）ＢａＴｉＯ$_3$－ｘＣａＴｉＯ$_3$］：Ｐｒ（０．２５≦ｘ≦０．９０）の混相の強い赤色発光は、Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ相に強く関連するものと考えられる。

【０１２２】

混相のセラミック（図２０参照）では、Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：ＰｒとＢａ$_{0.77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒの粒子は、３次元方向に強く結合しており、またナノ及びマイクロメートルのスケールで３次元方向に相互作用している。このような状態は、市販の製品には見られないものである。市販の製品では、強誘電性と発光性とを備えた薄膜は、当該膜を構成する粒子の物理的な接触及び相互作用は、何れも１次元方向に沿ったものである。

【０１２３】

機械的的圧力あるいは電場がセラミックに加えられたとき、強誘電性（圧電性でもある）のＢａ$_{0.77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ３：Ｐｒ粒子は、Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒに対して表面電荷を供給し、Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ粒子を転位（dislocation）させる。そして、Ｂａ$_{0.1}$Ｃａ$_{0.9}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ粒子とＢａ$_{0.77}$Ｃａ$_{0.23}$ＴｉＯ$_3$：Ｐｒ粒子との強い相互作用によって、発光中心のキャリアが高エネルギー準位に励起される。以上のようにして、適切な遷移（transition）が起きたときにＭＬまたはＥＬ放出が見られる。

【０１２４】
ＢＣＴ－６０、７０、８０、９０、９５、１００の測定結果のうち、励起（excitation）のスペクトルを図２９に示し、発光（emission）のスペクトルを図３０に示す。ＢＣＴ－９５は最も高い蛍光を示すことがわかった。なお、図２９のＥｍ：～６１２ｎｍは、発光波長が６１２ｎｍ時の励起スペクトルであること（Ｅｍ＝Ｅｍｉｓｓｉｏｎ＝発光）、Ｅｘ：～３３６ｎｍは、励起波長が３３６ｎｍ時の発光スペクトルであることを示している。

【０１２５】
また、ＢＣＴ－２０、２５、３０、４０、５０の測定結果のうち、抗電場（Ｅｃ）及び残留分極（Ｐｒ）について、図３１（ａ）（ｂ）に示す。同図に示すように、本実施例の試料は何れも、抗電場Ｅｃが低く、残留分極Ｐｒが高いことが分かる。また、ＢＣＴ－２０、２３、２５、３０、４０、５０及び［$BaTiO_3$］：Ｐｒ（ＢＴ－ｐｕｒｅ）について、電気誘起ひずみを測定した結果を図３２に示す。同図に示すように、本実施例の混相である試料は、［$BaTiO_3$］：Ｐｒよりはるかに高い電気誘起ひずみを示し、混相は優れる特性を示すことが分かる。

【０１２６】
ＢＣＴ－３０、５０、６０、７０について、印加される電圧（Electric field）と電場発光強度（EL Intensity）との関係を表したグラフを図３３に示す。同図によれば、ＢＣＴ－３０、５０、６０、７０は何れも、低電圧で発光するものであることが分かる。

【０１２７】
Ｃａの比率ｘを変化させた試料について、１Ｈｚ，５０ｋＶ／ｃｍ条件下で、電歪特性を測定した結果を図３４に示す。同図に示すように、Ｃａの比率が２５％～９０％（モル％）である混相の試料では、Ｐｒ及びＣａの配合量を最適化することにより、単一相よりも大きく向上させることができた。特に、相固溶限界を超えた混相に位置する、図中にＡで示したピーク上にあるＣａ３０％の試料では、非常に高い０．２６４％もの電歪特性が認められた

Ｃａの比率ｘを変化させた試料について、蛍光特性（紫外線励起発光）を測定した結果を図３５に示す。同図に示すように、Ｐｒ及びＣａの配合量を最適化することにより、蛍光特性を大きく向上させることができた。

【０１２８】
Ｃａの比率ｘを変化させた試料について、電場発光を測定した結果を図３６に示す。同図に示すように、Ｐｒ及びＣａの配合量を最適化することにより、単一相ではない混相常態の試料によって電場発光機能を発現することができた。特に、図中にＢで示したピークの存在するＣａの比率ｘが約４０－８０％近傍にある混相の試料には、高い電場発光機能が認められた。また、Ｃａの比率ｘが約６０％である混相の試料に、最大の電場発光機能が認められた。

【０１２９】
Ｃａの比率ｘを変化させた試料について、応力発光を測定した結果を図３７に示す。同図に示すように、図３４の電歪のピークＡに対応する、Ｃａの比率ｘが約３０％の位置、及び、図３６の電場発光のピークＢに対応する、Ｃａの比率ｘが約６０％の位置において、応力発光のピークが存在している。このことから、本実施例の試料の応力発光は、電歪・圧電と電場発光との相乗効果によって奏されるものであることがわかった。

【０１３０】
〔本実施例のまとめ〕
以上をまとめると、溶解限界を超えた混相領域近傍（０．２５≦ｘ≦０．３０）にある［（１－ｘ）$BaTiO_3$－ｘ$CaTiO_3$］：Ｐｒセラミックにおいて、高い電歪、応力発光及び電場発光の全てを実現することができた。そして、２相性領域（０．２５≦ｘ≦０．９０）では、$Ba_{0.1}Ca_{0.9}TiO_3$：Ｐｒの大きなイオン分極と、$Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$：Ｐｒのドメインとの間の相互作用は、ＥＳ特性を改善し、高いＭＬ特性及び高いＥＬ特性を生み出す上で、重要な因子として機能していると考えら

れる。このような特性は、Pr^{3+}ドープ$BaTiO_3$及びPr^{3+}添加$CaTiO_3$の固溶体には認められないものである。

【０１３１】

電歪特性（ＥＳ）、応力発光（ＭＬ）強度、及び、電場発光（ＥＬ）強度の組成依存性を調べることにより、以下の知見が得られた。Ｃａの比率を増やして４０％よりも大きくすることにより電歪が減少し、ｘが０．５０の試料では約０．０４３％となった。このことから、Ｃａの比率の高いものは、電歪の用途には不都合であるといえる。

【０１３２】

また、ｘが増加して０．４０以上となると、ＭＬ強度及びＥＬ強度が大きくなり始め、０．６０付近に最大を示す。このことは、２相性領域（０．２５≦ｘ≦０．９０）において、ＭＬ強度及びＥＬ強度の高い材料の用途には、Ｃａの比率の高いものが有用であることを示している。ただし、ｘが３０％付近では、高い電歪と応力発光示すと同時に、比較的に高い電場発光を示している。

【０１３３】

強誘電性材料と非強誘電性材料との２つの結晶相は共存する混成物（２相の混相）であって、複数の機能を有する本実施例の試料は、広い範囲の多様な材料から、新しい多機能性材料や、高い単一機能（ＥＳ特性、ＭＬ強度又はＥＬ強度、の高いものなど）を備えた材料の開発に大いに役立つものといえる。

【比較例】

【０１３４】

上記本発明の実施例２に示した、０．２５≦ｘ≦０．９０の範囲内で混相を形成する［（１－ｘ）ＢａＴｉＯ3－ｘ$CaTiO_3$］：Ｐｒと比較するために、$BaSrTiO_3$＋Ｐｒ＋Ａｌ系の試料を作製して、蛍光、応力発光、及び、電場発光について調べた。なお、試料は、所定の組成比に秤量したものをエタノールと混ぜて、ボールミルを用いて混合し、酸素雰囲気中、１４００℃で４時間の焼成により調製した。

【０１３５】

上記のようにして調製された$BaSrTiO_3$＋Ｐｒ＋Ａｌ系の試料は、Ｓｒの比率を変化させたもの全てが、混相ではなく、単一の結晶構造であることを、走査電子顕微鏡による観察並びにＸＲＤ測定により確認した。このため、本比較例の試料を発光させるためには、Ｐｒ又はＡｌを添加することが必要があった。そこで、Ａｌの添加量を１％、３％として調製したものについてＸＲＤ測定を行いった。この結果、Ａｌを添加した試料では、添加していないものと比較してピークシフトが認められ、Ａｌが比較例の試料の結晶構造に固溶していることが分かった。

【０１３６】

また、Ａｌが添加された試料は蛍光を発することが認められ、Ｓｒ比率が４０％の試料の蛍光強度が最大となることを確認した。しかしながら、本比較例の試料は、応力発光及び電場発光を発現するものではなかった。

【産業上の利用可能性】

【０１３７】

本発明の発光材料は、応力により発光する新規な発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、及び応力発光体としての用途に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【０１３８】

【図１】本発明の実施例の粉体Ｘ線回折パターンを示しており、各パターンの矢印で示されたピークが当該矢印の左に示された相の典型的なＸ線回折パターン（ＰＤＦ結晶構造データーベースと合致するピーク）を表している。

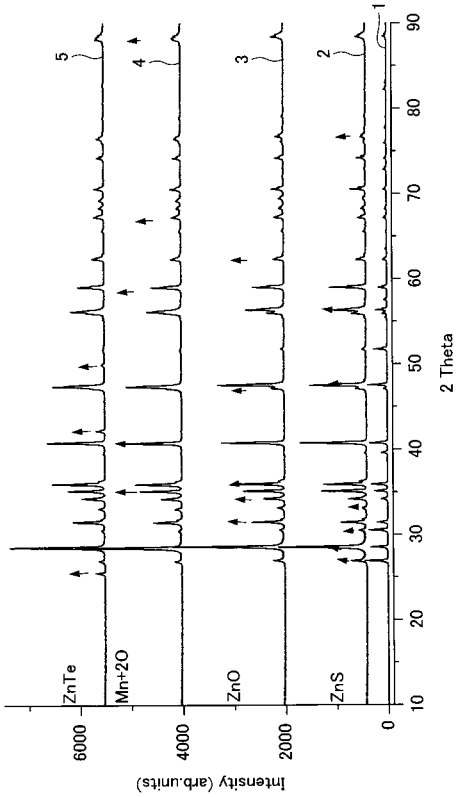
【図２】ＺｎＳ．９０ＭｎＴｅ．１０の試料について得られたＺｎＳの２Ｈ相のＸＲＤパターンである。

【図３】ＺｎＳ．９３ＺｎＴｅ．０３ＭｎＴｅ．０４の試料について得られたＺｎＳの２Ｈ及び１０Ｈ相のＸＲＤパターンである。

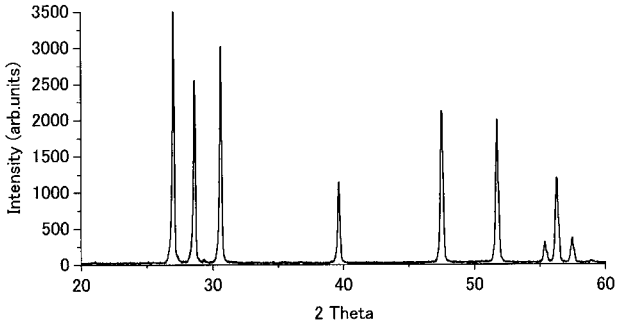
【図４】ＺｎＯ．５ＭｎＳ．５の試料について得られたＸＲＤパターンを示すグラフである。
【図５】ＸＲＤパターンのピーク（Ｍｎ＋２Ｏの〔２００〕面）の強度に対するＰＬ強度の分布を示すグラフである。
【図６】Ｍｎ＋２Ｏの〔２００〕面ＸＲＤパターンのピーク位置２シータの値に対するＰＬ強度の分布を示すグラフである。
【図７】表１に示した試料１～５について光吸収スペクトルを記録したグラフである。
【図８】ＭｎＣＯ３及び$Zn_{0.6}Mn_{0.4}$原料から得られたそれぞれのＭｎ＋２Ｏ相の吸収スペクトルを、ＺｎＳ及びＺｎＯの吸収スペクトルと共に示したグラフである。
【図９】黄色ルミネッセンスの試料１の励起（excitation）及び発光（emission）のスペクトルを示すグラフである。
【図１０】赤色ルミネッセンスの試料２～５の発光（emission）のスペクトルを示すグラフである。
【図１１】赤色ルミネッセンスの試料２～５の励起スペクトルを示すグラフである。
【図１２】４％ＭｎＴｅを含んだ試料（$ZnS_{0.96}MnTe_{0.04}$）の励起（excitation）及び発光（emission）を示すグラフである。
【図１３】黄色ルミネッセンスを発する$ZnO_{0.6}MnS_{0.4}$及び$ZnO_{0.5}MnS_{0.5}$に、１０００Ｎの力を加えたときのＭＬ（応力発光）シグナルを示すグラフである。
【図１４】赤色ルミネッセンスを発する$ZnO_{0.6}MnS_{0.35}MnTe_{0.05}$及び$ZnO_{0.6}MnS_{0.37}MnTe_{0.03}$に、１０００Ｎの力を加えたときのＭＬシグナルを示すグラフである。
【図１５】２つの温度（８５０℃及び９５０℃）で調製した$ZnO_{0.6}MnS_{0.35}MnTe_{0.05}$について、低温フォトルミネッセンスを行った結果を示すグラフである。
【図１６】８５０℃で調製した、$ZnO_{0.6}MnS_{0.35}MnTe_{0.05}$の試料について、異なる速度で温度を上昇させたときのグロー曲線を示すグラフである。
【図１７】９５０℃で調製した、$ZnO_{0.6}MnS_{0.35}MnTe_{0.05}$の試料について、異なる速度で温度を上昇させたときのグロー曲線を示すグラフである。
【図１８】電場、機械的応力あるいは歪み、及び、光の相互関係を示す図である。
【図１９】［（１－ｘ）ＢａＴｉＯ３－ｘ$CaTiO_3$］のｘの値を１．０～０．２の範囲で変化させた試料のＸＲＤパターンを示すグラフである。
【図２０】ＢＣＴ－３０の構造解析を行って得られた、ＸＲＤスペクトルと顕微鏡写真図とを示す。
【図２１】ＢＣＴ－２０、２３、２５、３０、４０、５０の電歪（ＥＳ）特性を示すグラフである。
【図２２】ＢＣＴ－２０、２３、２５、３０、４０、５０のヒステレス特性（Ferroelectric hysteresis loop）を示すグラフである。
【図２３】ＢＣＴ－６０のＭＬ（Mechanoluminescence)を示しており、（ａ）（ｂ）は圧力が加えている間、肉眼で観察可能な赤色ＭＬ放出をしているＢＣＴ－６０ペレットの図であり、（ｃ）は、ＭＬ強度が加えられる圧力に比例することを示すグラフである。
【図２４】ＢＣＴ－６０の電場発光特性（ＥＬ）を示すグラフである。
【図２５】ＢＣＴ－６０のＥＬ強度と電場の大きさとの関係を示すグラフである。
【図２６】ＢＣＴ－６０の電場発光特性（ＥＬ）を示すグラフである。
【図２７】ＢＣＴ－３０の、ＭＬ、ＥＬ、及び、ＰＬのスペクトルを重ねて記載したグラフである。
【図２８】ＢＣＴ－６０の、ＭＬ、ＥＬ、及び、ＰＬのスペクトルを重ねて記載したグラフである。
【図２９】ＢＣＴ－６０、７０、８０、９０、９５、１００の励起スペクトルを示すグラフである。

【図３０】ＢＣＴ－６０、７０、８０、９０、９５、１００の発光スペクトルを示すグラフである。
【図３１】ＢＣＴ－２０、２５、３０、４０、５０の測定結果を示すものであり、（ａ）は抗電場（Ｅｃ）を示すグラフであり、（ｂ）は残留分極（Ｐｒ）を示すグラフである。
【図３２】ＢＣＴ－２０、２３、２５、３０、４０、５０及び［$BaTiO_3$］：Ｐｒ（ＢＴ－ｐｕｒｅ）について、電気誘起ひずみを測定した結果を示すグラフである。
【図３３】ＢＣＴ－３０、５０、６０、７０について、印加される電圧と電場発光強度との関係を表すグラフである。
【図３４】Ｃａの比率ｘを変化させた試料について、１Ｈｚ，５０ｋＶ／ｃｍ条件下で、電歪特性を測定した結果を示すグラフである。
【図３５】Ｃａの比率ｘを変化させた試料について、蛍光特性（紫外線励起発光）を測定した結果を示すグラフである。
【図３６】Ｃａの比率ｘを変化させた試料について、電場発光を測定した結果を示すグラフである。
【図３７】Ｃａの比率ｘを変化させた試料について、応力発光を測定した結果を示すグラフである。

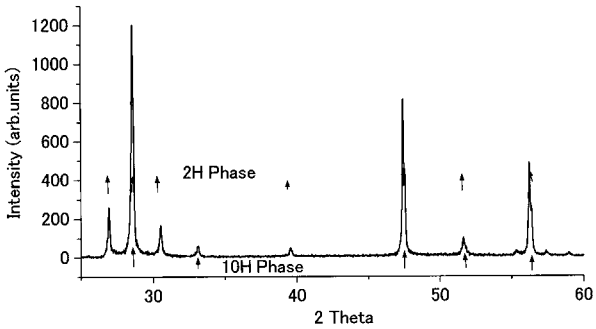
【図１】



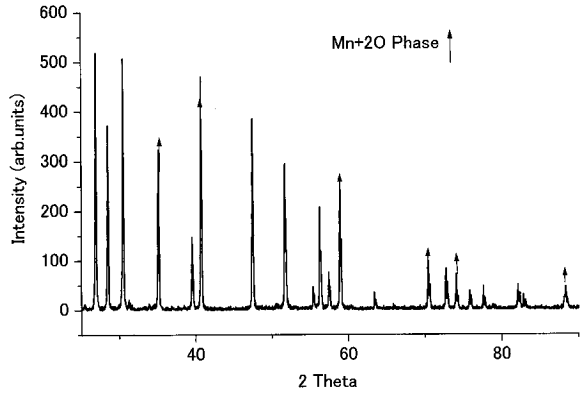
【図２】



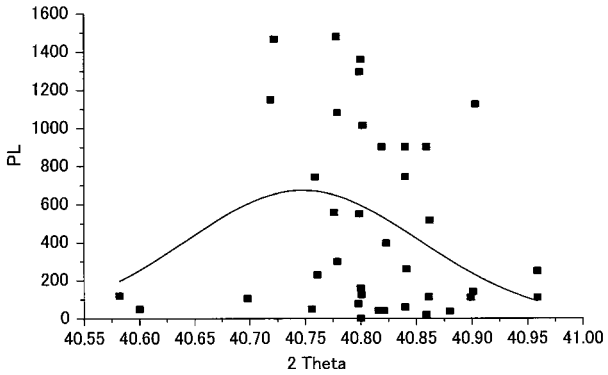
【図３】



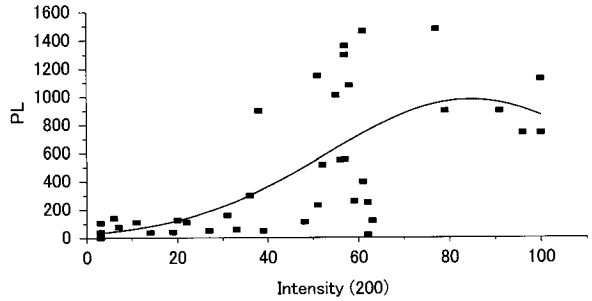
【図４】



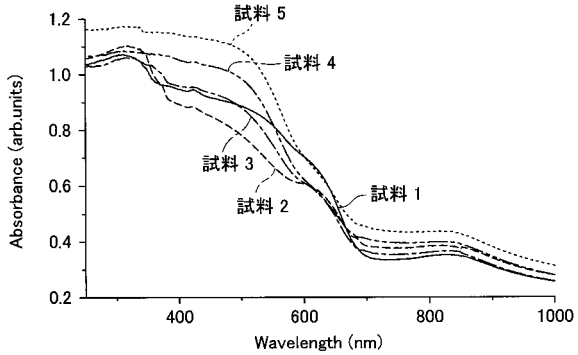
【図６】



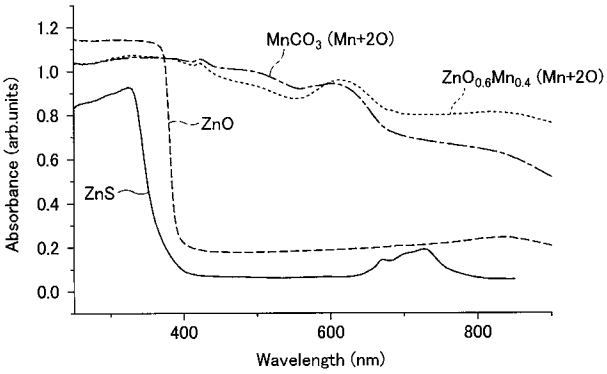
【図５】



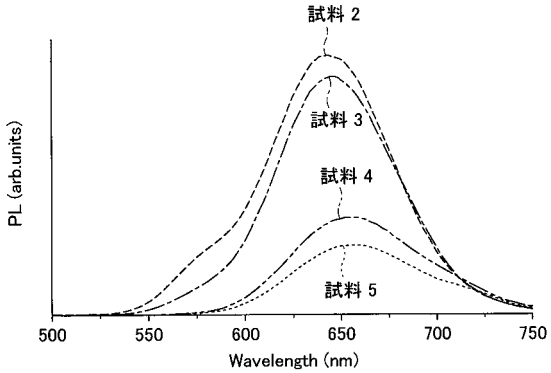
【図７】



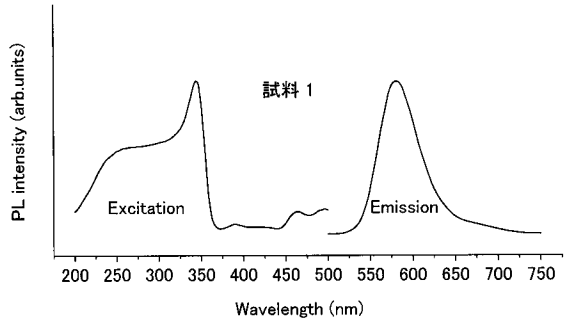
【図８】



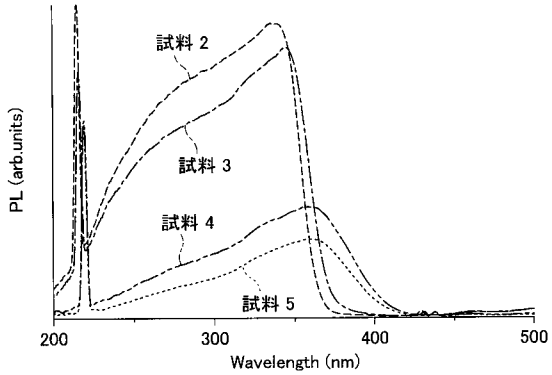
【図１０】



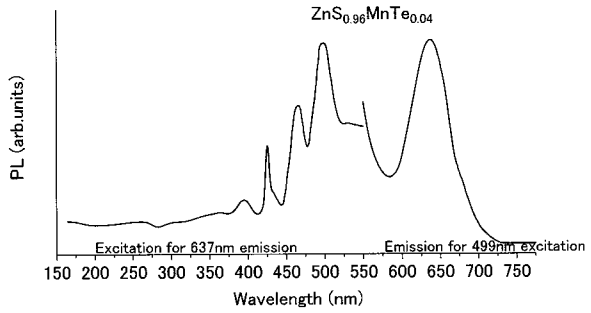
【図９】



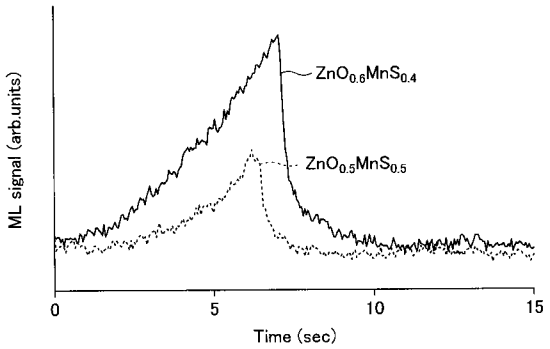
【図１１】



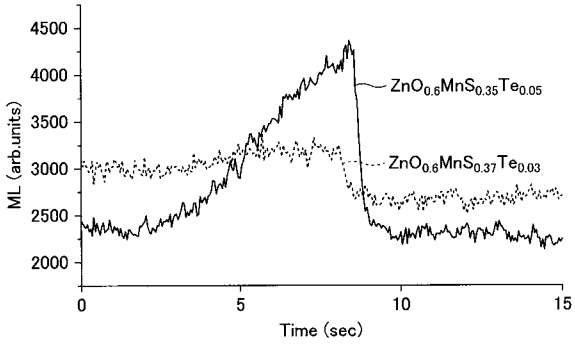
【図１２】



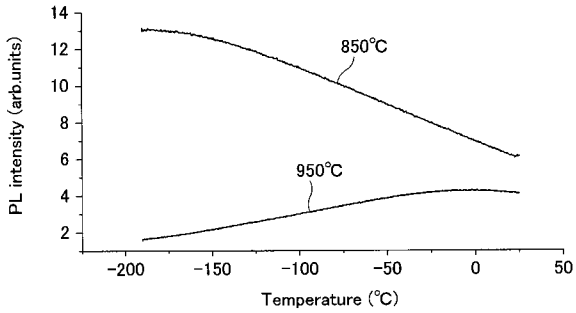
【図１３】



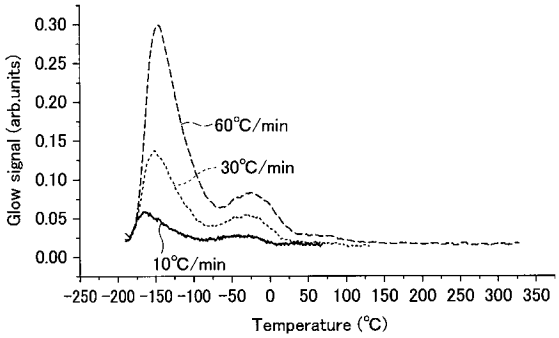
【図１４】



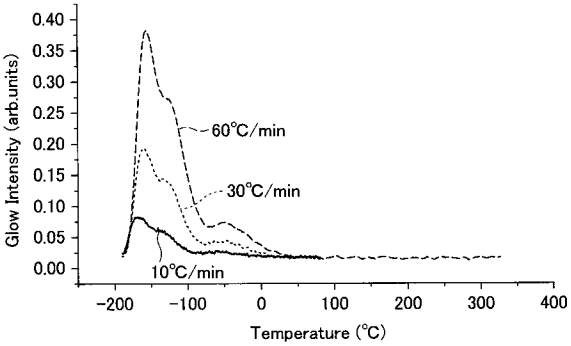
【図１５】



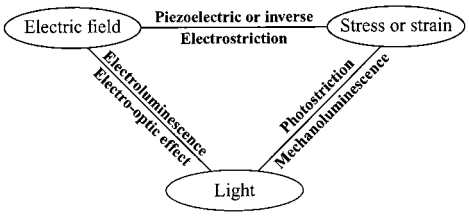
【図１６】



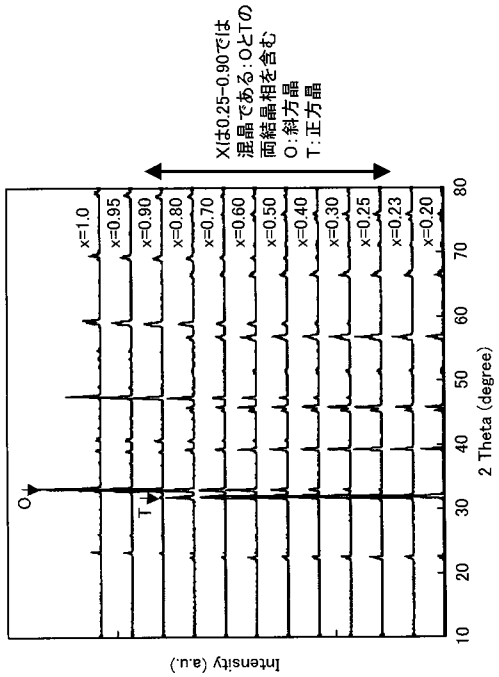
【図１７】



【図１８】

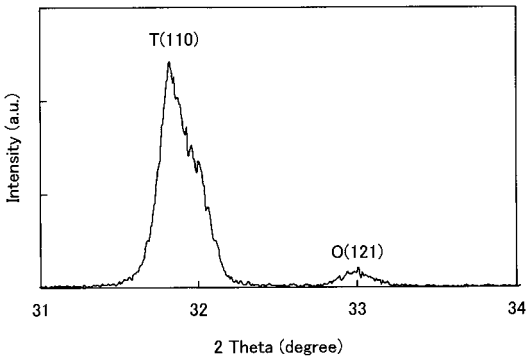


【図１９】

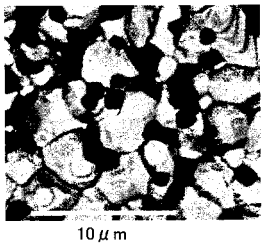


【図２０】

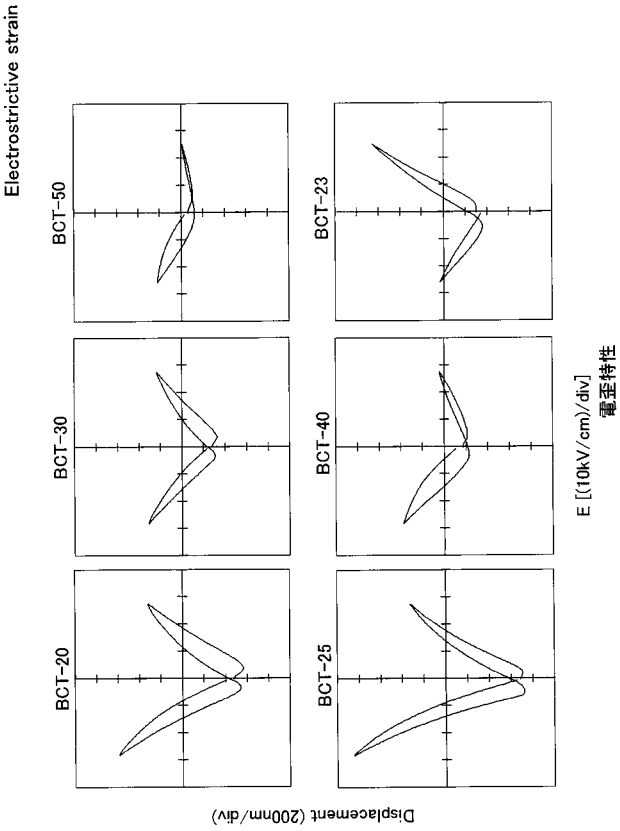
（a）



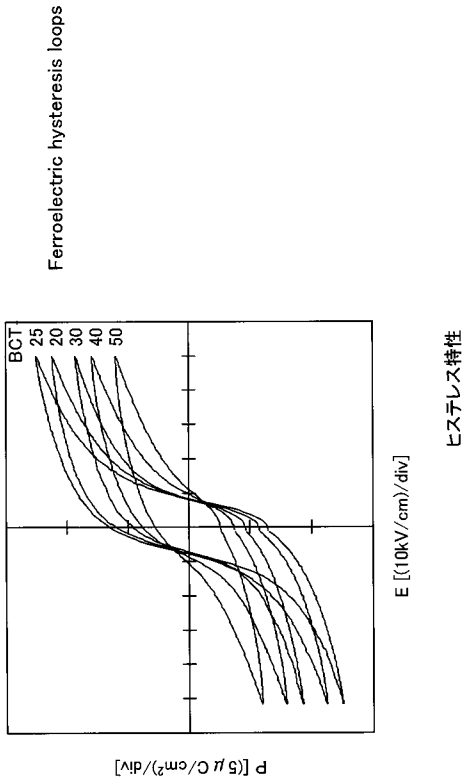
（b）



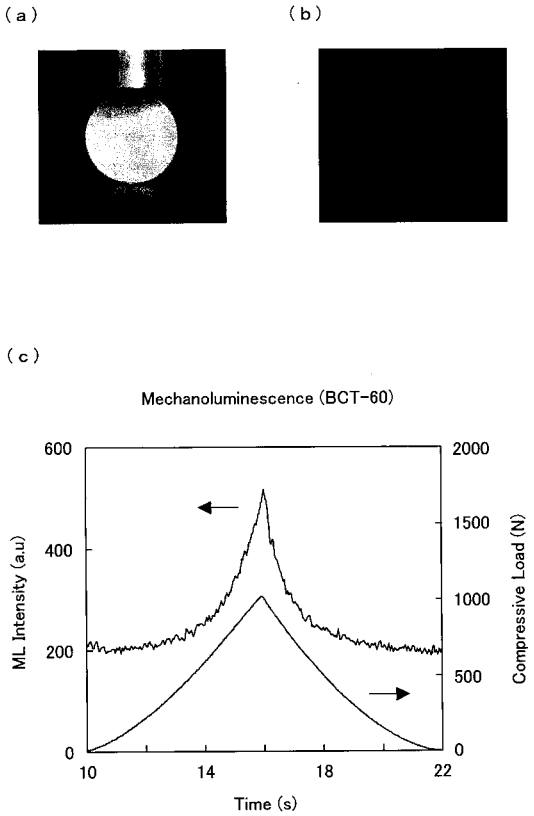
【図２１】



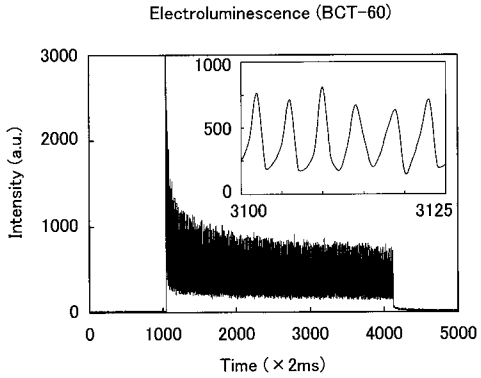
【図２２】



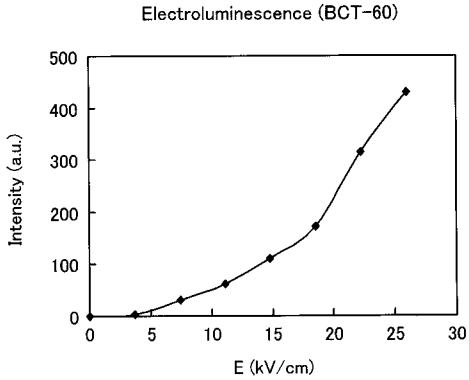
【図２３】



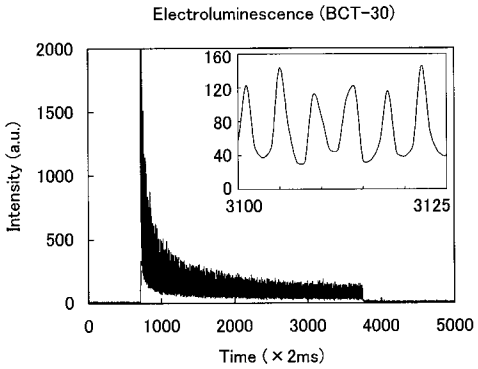
【図２４】



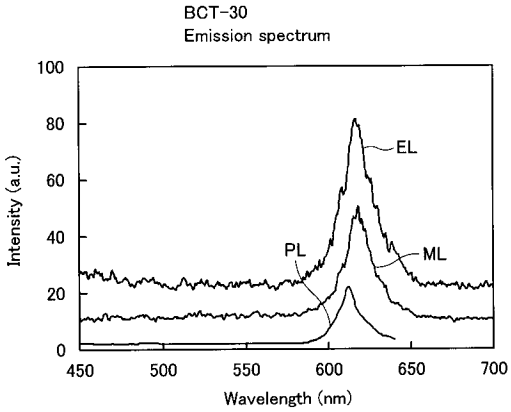
【図２５】



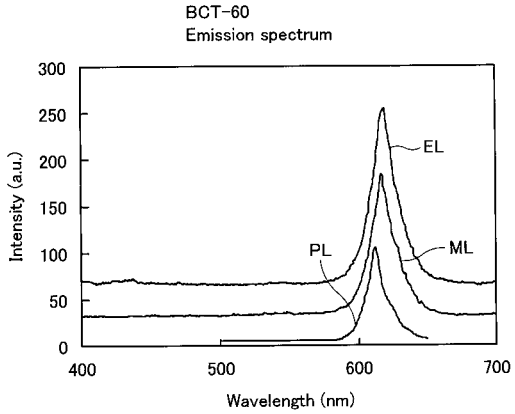
【図２６】



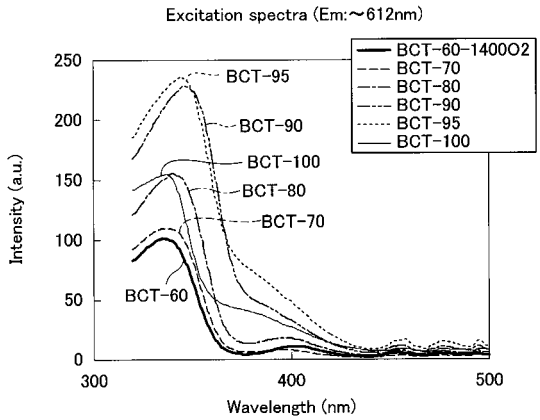
【図２７】



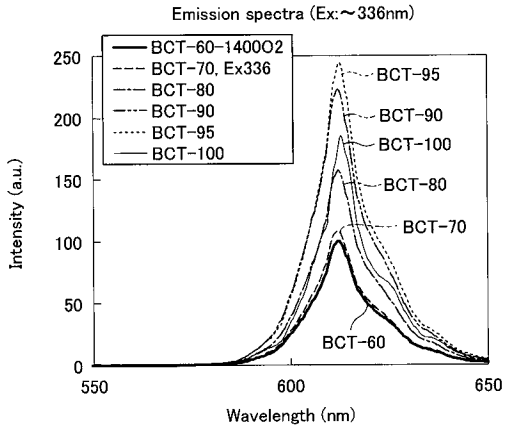
【図２８】



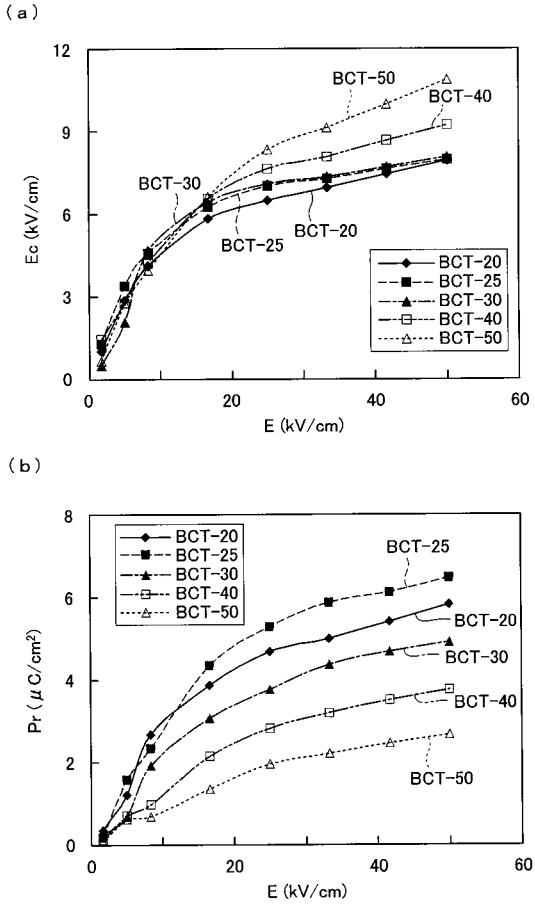
【図２９】



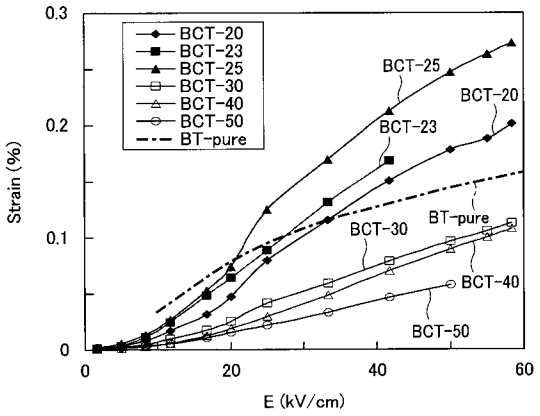
【図３０】



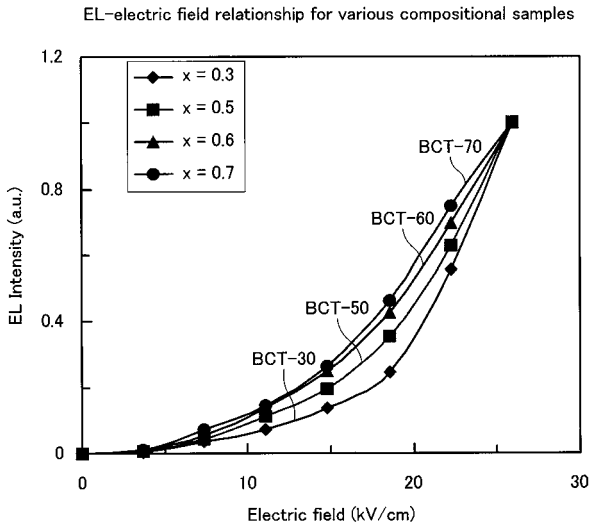
【図３１】



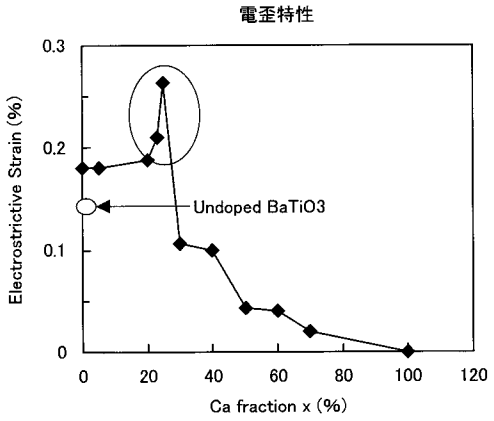
【図３２】



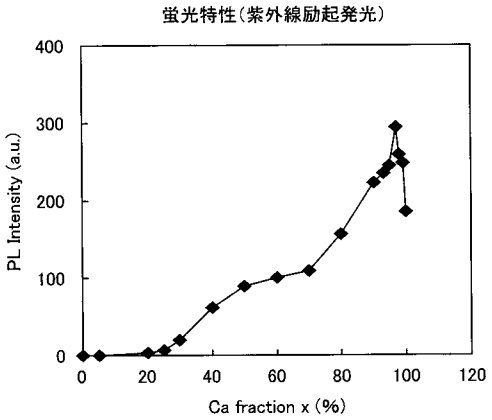
【図３３】



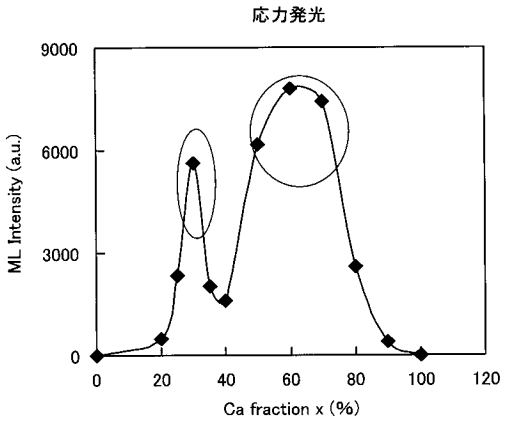
【図３４】



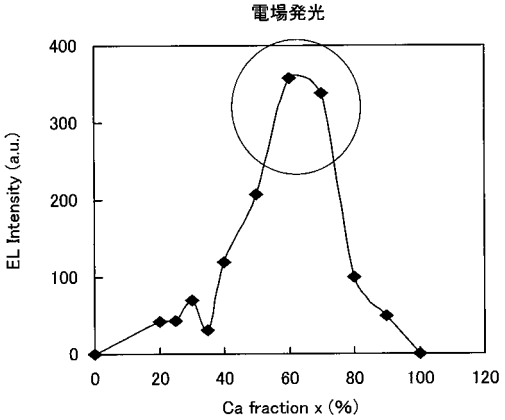
【図３５】



【図３７】



【図３６】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			ＦＩ			テーマコード（参考）
Ｃ０９Ｋ	***11/67***	***(2006.01)***	Ｃ０９Ｋ	11/57	ＣＰＣ	
Ｈ０５Ｂ	***33/14***	***(2006.01)***	Ｃ０９Ｋ	11/67		
Ｈ０１Ｌ	***27/105***	***(2006.01)***	Ｈ０５Ｂ	33/14	Ｚ	
Ｈ０１Ｌ	***21/8246***	***(2006.01)***	Ｈ０１Ｌ	27/10	４４４Ｃ	
Ｈ０１Ｌ	***41/187***	***(2006.01)***	Ｈ０１Ｌ	41/18	１０１Ｂ	
Ｈ０１Ｌ	***41/24***	***(2006.01)***	Ｈ０１Ｌ	41/22	Ａ	

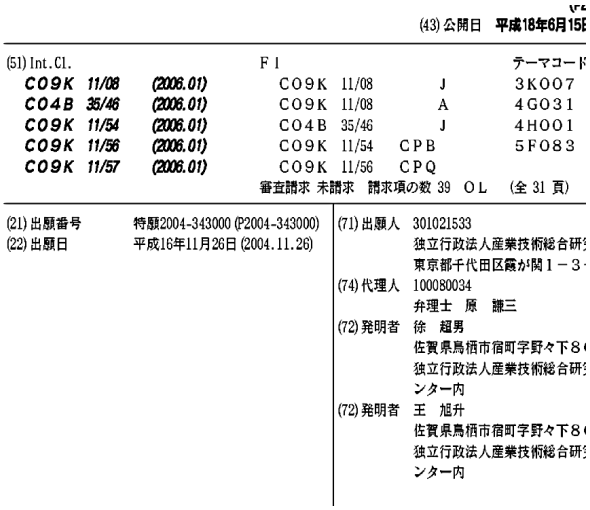
(72)発明者　山田　浩志
佐賀県鳥栖市宿町字野々下８０７番地１　独立行政法人産業技術総合研究所　九州センター内
(72)発明者　西久保　桂子
佐賀県鳥栖市宿町字野々下８０７番地１　独立行政法人産業技術総合研究所　九州センター内

Ｆターム(参考) 3K007 AB04 DB00
4G031 AA03 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08 AA09 AA11 BA09 BA10
4H001 CA02 CA05 CF01 XA08 XA12 XA16 XA20 XA22 XA25 XA30
XA38 XA56 YA39 YA52 YA57 YA58 YA59 YA60 YA62 YA64
YA65 YA66 YA68
5F083 FR00 JA14

专利名称(译)	发光材料，压电材料，电致伸缩体，铁电材料，电致发光材料，应力发光材料及其制造方法		
公开(公告)号	JP2006152089A	公开(公告)日	2006-06-15
申请号	JP2004343000	申请日	2004-11-26
申请(专利权)人(译)	先进工业科学和技术研究院		
[标]发明人	徐超男 王旭升 山田浩志 西久保桂子		
发明人	徐 超男 王 旭升 山田 浩志 西久保 桂子		
IPC分类号	C09K11/08 C04B35/46 C09K11/54 C09K11/56 C09K11/57 C09K11/67 H05B33/14 H01L27/105 H01L21/8246 H01L41/187 H01L41/24 C04B35/462 H01L41/39		
FI分类号	C09K11/08.J C09K11/08.A C04B35/46.J C09K11/54.CPB C09K11/56.CPQ C09K11/57.CPC C09K11/67 H05B33/14.Z H01L27/10.444.C H01L41/18.101.B H01L41/22.A C04B35/38 C04B35/453 C04B35/462 C04B35/468 C04B35/547 H01L27/115 H01L27/11507 H01L41/39		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/DB00 4G031/AA03 4G031/AA04 4G031/AA05 4G031/AA06 4G031/AA07 4G031/AA08 4G031/AA09 4G031/AA11 4G031/BA09 4G031/BA10 4H001/CA02 4H001/CA05 4H001/CF01 4H001/XA08 4H001/XA12 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/XA22 4H001/XA25 4H001/XA30 4H001/XA38 4H001/XA56 4H001/YA39 4H001/YA52 4H001/YA57 4H001/YA58 4H001/YA59 4H001/YA60 4H001/YA62 4H001/YA64 4H001/YA65 4H001/YA66 4H001/YA68 5F083/FR00 5F083/JA14 3K107/AA05 3K107/AA08 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/DD53 3K107/DD54 3K107/DD56 3K107/FF14 3K107/FF16 3K107/GG28		
其他公开文献	JP4457214B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种新型的发光材料，该材料通过施加机械外力（例如摩擦力，剪切力和冲击力）引起的变形而发光。 溶液：本发明的发光材料具有具有纤锌矿结构的氧化锌，具有立方或纤锌矿结构的硫化锌和具有立方结构的氧化锰的至少两种或更多种晶体结构。 结构和通式（Ca1倍A' X）ÿBa 1年TiO 3，（Mg 1倍A' X）ÿBa 1年TiO 3，和（Sr 1倍A' X）yBa 1年 TiO3（0.0001≤x≤0.05，0.005≤y≤0.995，A'是Dy，La，Gd，Ce，Sm，Y， 它包含混合有多个晶体结构的混合相，例如由选自Nd，Tb，Pr和Er的稀土元素组成的晶体结构。 [选择图]无



(43) 公開日 平成18年6月15日

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	J	3K007
C04B 35/46	(2006.01)	C09K 11/08	A	4G031
C09K 11/54	(2006.01)	C04B 35/46	J	4H001
C09K 11/56	(2006.01)	C09K 11/54	CPB	5F083
C09K 11/57	(2006.01)	C09K 11/56	CPQ	

審査請求 未請求 請求項の数 39 OL (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2004-343000 (P2004-343000)
(22) 出願日 平成16年11月26日 (2004.11.26)

(71) 出願人 301021533
独立行政法人産業技術総合研究
東京都千代田区霞が関１－３
(74) 代理人 100080034
弁理士 原 謙三
(72) 発明者 徐 超男
佐賀県鳥栖市宿町字野々下８
独立行政法人産業技術総合研究
ンター内
(72) 発明者 王 旭升
佐賀県鳥栖市宿町字野々下８
独立行政法人産業技術総合研究
ンター内