

(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2010-77437

(P2010-77437A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/88 (2006.01)	C09K 11/88 CPD	3K107
C09K 11/00 (2006.01)	C09K 11/00 F	4G030
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08 B	4G048
H05B 33/14 (2006.01)	H05B 33/14 Z	4H001
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	5F083
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-239357 (P2009-239357)	(71) 出願人	301021533
(22) 出願日	平成21年10月16日 (2009.10.16)		独立行政法人産業技術総合研究所
(62) 分割の表示	特願2004-343000 (P2004-343000)		東京都千代田区霞が関1-3-1
	の分割	(74) 代理人	110000338
原出願日	平成16年11月26日 (2004.11.26)		特許業務法人原謙三国際特許事務所
		(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 $(Sr_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$ ($0.0001 \leq x \leq 0.05$, $0.005 \leq y \leq 0.995$, 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、

$ZnO_{0.6}MnS_{0.4-x}MnTe_x$ ($0.001 \leq x \leq 0.05$) からなることを特徴とする発光材料。

【請求項 2】

ウルツ鉱型構造の酸化亜鉛の結晶相、立方晶又はウルツ鉱型構造の硫化亜鉛の結晶相、及び、立方晶の酸化マンガンの結晶相の中から選択される少なくとも 2 種類以上の結晶相が混在してなる混相を含み、当該混相を構成する金属イオンの一部が、Te イオンに置換されていることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

10

【請求項 3】

サイズの異なる複数の結晶相を有し、上記酸化マンガンの結晶相は大きい粒子サイズであり、上記硫化亜鉛の結晶相および上記酸化亜鉛の結晶相は小さい粒子サイズで構成されているとともに、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請求項 2 に記載の発光材料。

【請求項 4】

赤色発光材料であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

【請求項 5】

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 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の発光材料。

20

【請求項 6】

$ZnO_{0.6}MnS_{0.4-x}MnTe_x$ ($0.001 \leq x \leq 0.05$) からなることを特徴とする電場発光体。

【請求項 7】

ウルツ鉱型構造の酸化亜鉛の結晶相、立方晶又はウルツ鉱型構造の硫化亜鉛の結晶相、及び立方晶の酸化マンガンの結晶相の中から選択される少なくとも 2 種類以上の結晶相が混在してなる混相を含み、当該混相を構成する金属イオンの一部が、Te イオンに置換されていることを特徴とする請求項 6 に記載の電場発光体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 の何れかに記載された発光材料又は電場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又は電場発光体の製造方法。

30

【請求項 9】

製造時における、前記原料を混合する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 8 に記載の発光材料又は電場発光体の製造方法。

【請求項 10】

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 8 または 9 に記載の発光材料又は電場発光体の製造方法。

【請求項 11】

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 10 に記載の発光材料又は電場発光体の製造方法。

40

【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

50

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垂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。

10

【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。

20

【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（ $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ）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、（ $\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}$ ）（ $\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}$ ） O_3 （非特許文献4参照）等について報告がなされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0006】

【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】

40

【0007】

【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), 218p-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、

50

ACADEMIC PRESS

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

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、これまでにない。

【0009】

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。

【0010】

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。

【0011】

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】

【0012】

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。

【0013】

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。

【0014】

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、 $x\text{ZnO} + y\text{ZnS} + z\text{MnO}$ 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。

【0015】

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

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

【0016】

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。

【0017】

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。

10

【0018】

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、プラセオジウム (Pr) が最も好ましく用いられる。

【0019】

また、本発明の発光材料は、強誘電性正方晶の $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3:Pr$ 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よい。

20

【0020】

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。

【0021】

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。

【0022】

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。

30

【0023】

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。

【0024】

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、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。

40

【0025】

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。

【0026】

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

50

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。

【００２７】

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 $(Sr_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$ ($0.0001 \leq x \leq 0.05$, $0.005 \leq y \leq 0.995$, 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。

10

【００２８】

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。

【００２９】

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。

【００３０】

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。

20

【００３１】

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 $(Sr_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$ ($0.0001 \leq x \leq 0.05$, $0.005 \leq y \leq 0.995$, 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。

【００３２】

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 $(Sr_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$ ($0.0001 \leq x \leq 0.05$, $0.005 \leq y \leq 0.995$, 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。

30

【００３３】

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。

【００３４】

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。

40

【００３５】

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 $(Sr_{1-x}A'_x)_yBa_{1-y}TiO_3$ ($0.0001 \leq x \leq 0.05$, $0.005 \leq y \leq 0.995$, 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) が

50

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。

【0036】

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。

【0037】

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。

【0038】

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。

【0039】

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】

【0040】

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。

【0041】

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。

【0042】

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、アミューズメント機器などの用途へ展開することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【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

10

20

30

40

50

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 P L 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】 $MnCO_3$ 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、1000 N 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、1000 N 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】 $[(1-x)BaTiO_3 - xCaTiO_3]$ 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)

10

20

30

40

50

は抗電場 (E_c) を示すグラフであり、(b) は残留分極 (P_r) を示すグラフである。

【図32】BC T -20、23、25、30、40、50及び[BaTiO₃]:Pr(B T -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】BC T -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。

【発明を実施するための形態】

【0044】

〔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SrAl₂O₄: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。

【0045】

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。

【0046】

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の結晶構造が混在する混相を含むものである。

【0047】

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、Te⁴⁺イオンが好ましい。

【0048】

上記Te⁴⁺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。

【0049】

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】

【0050】

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。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

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 ($Mn + 2O$) 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。

【 0 0 5 2 】

〔 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 (1 Pa 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 10 mm × 長さ 10 cm 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、高真空密封アンブル (0.1 Pa 以下の圧力) を用いた実験もいくつか行われた。

10

20

【 0 0 5 3 】

構造解析には、Rigaku Rint 2000 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。

【 0 0 5 4 】

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 $ZnO_{0.60}MnS_{0.40}$ ($0.6 ZnO \cdot 0.4 MnS$) 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。

30

【 0 0 5 5 】

〔 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。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

	原材料組成	温度－時間 (°C)－(時間)	X 線回折相	PL(nm)	Pl Int.
本実施例 試料 1	$\text{ZnO}_{0.6}\text{MnS}_{0.4}$	9 0 0－1 2	MnO、ZnS、 ZnO	5 8 2	6 5 0
実施例 試料 2	$\text{ZnO}_{0.6}\text{MnS}_{0.39}\text{MnTe}_{0.01}$	8 5 0－1 0	MnO、ZnS、 ZnO	6 4 2	1 4 8 0
実施例 試料 3	$\text{ZnO}_{0.6}\text{MnS}_{0.37}\text{MnTe}_{0.03}$	8 5 0－1 0	MnO、ZnS、 ZnO	6 4 5	1 3 6 1
実施例 試料 4	$\text{ZnO}_{0.6}\text{MnS}_{0.34}\text{MnTe}_{0.06}$	8 5 0－1 0	MnO、ZnS、 ZnO	6 5 5	5 5 7
実施例 試料 5	$\text{ZnO}_{0.6}\text{MnS}_{0.30}\text{MnTe}_{0.10}$	8 5 0－1 0	MnO、ZnS、 ZnO、ZnTe	6 5 5	3 9 7
比較例 試料 6	$\text{ZnO}_{0.6}\text{MnS}_{0.35}\text{MnTe}_{0.05}$	8 5 0－1 0	ZnO、MnO		0
比較例 試料 7	$\text{ZnS}+4\%\text{MnTe}$	8 5 0－1 0	ZnS	6 3 5	5 0

【0057】

上記の表 1 の試料 1 は、高真空密封アンブ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。高真空密封アンブ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。

【0058】

図 1 は、表 1 に示した試料 1～5 の X 線回折（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。

【0059】

図 1 に示された相のうち、ZnTe 相、酸化マンガ（ $\text{Mn}+2\text{O}$ ）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。

【0060】

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。

【0061】

ZnS の役割を調べる為に、 $\text{ZnS}_{0.96}\text{MnTe}_{0.04}$ 、 $\text{ZnS}_{0.90}\text{MnTe}_{0.10}$

$\text{e}_{0.10}$ 、 $\text{ZnS}_{0.93}\text{ZnTe}_{0.03}\text{MnTe}_{0.04}$ 、 $\text{ZnS}_{0.91}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}_{0.06}$ 、及び、 $\text{ZnS}_{0.94}\text{Te}_{0.06}$ 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。

【0062】

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 $\text{ZnO}-\text{MnS}-\text{MnTe}$ 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。

【0063】

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 $\text{ZnO}_{0.5}\text{MnS}_{0.5}$ 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。

【0064】

図4に $\text{ZnO}_{0.5}\text{MnS}_{0.5}$ 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、 $\text{ZnO}_{0.5}\text{MnS}_{0.5}$ 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 $\text{ZnO}_{0.5}\text{MnS}_{0.5}$ 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。

【0065】

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、 $\text{Mn}+2\text{O}$ である。しかし、この $\text{Mn}+2\text{O}$ 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、 $\text{Mn}+2\text{O}$ 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。

【0066】

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、 $\text{Mn}+2\text{O}$ 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、 $\text{Mn}+2\text{O}$ 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なく、他の結晶相の共存も重要であることを示している。

【 0 0 6 7 】

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。

【 0 0 6 8 】

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。

10

【 0 0 6 9 】

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。

【 0 0 7 0 】

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。

20

【 0 0 7 1 】

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。

【 0 0 7 2 】

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、 $500 \sim 700 \text{ nm}$ 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、 $300 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の波長領域の吸収は、 ZnS 相及び ZnO 相によるものである。

30

【 0 0 7 3 】

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。

【 0 0 7 4 】

【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
バンドギャップ (eV)	1.97	2.06	2.10	2.13	2.11

40

【 0 0 7 5 】

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。

50

【 0 0 7 6 】

しかしながら、上述した MnCO_3 及び $\text{ZnO}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}$ 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（ドーブ）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。

【 0 0 7 7 】

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。

【 0 0 7 8 】

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。

10

【 0 0 7 9 】

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。

20

【 0 0 8 0 】

すでに述べたとおり、試料 2 ~ 5 は、 ZnO 、 ZnS 、及び、 $\text{Mn} + 2\text{O}$ 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 がドーブされた薄膜で、弱い赤色ルミネッセンスを発することが観察された。

【 0 0 8 1 】

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 % Mn Te を含んだ試料（ $\text{ZnS}_{0.96}\text{MnTe}_{0.04}$ ）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 400 nm ~ 500 nm 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 490 nm ~ 500 nm 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 2.94 eV 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。

30

【 0 0 8 2 】

〔 応力発光（Mechanoluminescence） 〕

図 13 は、黄色ルミネッセンスを発する $\text{ZnO}_{0.6}\text{MnS}_{0.4}$ 及び $\text{ZnO}_{0.5}\text{MnS}_{0.5}$ に、1000 N 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 $\text{ZnO}_{0.6}\text{MnS}_{0.35}\text{MnTe}_{0.05}$ 及び $\text{ZnO}_{0.6}\text{MnS}_{0.37}\text{MnTe}_{0.03}$ に、1000 N 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。

40

【 0 0 8 3 】

〔 サーモルミネッセンス（Thermoluminescence） 〕

図 15 に、 $\text{ZnO}_{0.6}\text{MnS}_{0.35}\text{MnTe}_{0.05}$ 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。

【 0 0 8 4 】

図 16 及び図 17 に、850 及び 950 で調製した、上記 $\text{ZnO}_{0.6}\text{MnS}_{0.4}$

50

$_{3.5}MnTe_{0.05}$ 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。

【0085】

〔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。

10

【0086】

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。

【0087】

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 2.0 eV 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。

20

【0088】

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。

【0089】

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。

30

【0090】

最も高い応力発光を示した試料は、高真空密封アンブ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ブル内の圧力が 10^{-1} Pa 未満であることが好ましい。

【0091】

〔実施の形態 2〕

本実施の形態においては、 Pr^{3+} 添加 (ドーブ) $BaTiO_3 - CaTiO_3$ セラミックスにおける電気・機械・光変換について説明する。

【0092】

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。

40

【0093】

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

50

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。

【0094】

本実施の形態においては、多機能材料である Pr^{3+} を添加（ドーブ）した $\text{BaTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ 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。

【0095】

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。

【0096】

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。

【0097】

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。

【0098】

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 $\text{BaTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ 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、電氣的、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。

【0099】

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、単結晶及びドーブ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。

【0100】

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、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 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。

【0101】

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

10

20

30

40

50

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（MPB））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。

【0102】

一方、三価のプラセオジウム（ Pr^{3+} ）が添加（ドーブ）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+} をドーブした $(1-x)BaTiO_3 \cdot xCaTiO_3$ （ $x > 0.21$ ）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。

10

【0103】

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。

【0104】

本実施の形態の発光材料は、 $(Ca_{1-x}Pr_x)_yBa_{1-y}TiO_3$ 、 $(Mg_{1-x}Al_x)_yBa_{1-y}TiO_3$ 、 $(Sr_{1-x}Pr_x)_yBa_{1-y}TiO_3$ 、 $(0.0001 \leq x \leq 0.05, 0.01 \leq y \leq 0.99)$ 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。

20

【0105】

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】

【0106】

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+} ドーブ $(1-x)BaTiO_3 \cdot xCaTiO_3$ セラミック（ $x = 0.25 \sim 0.30$ ）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（electroluminescence (EL)）と、が観察された。この Pr^{3+} 添加 $(1-x)BaTiO_3 \cdot xCaTiO_3$ セラミックは、強誘電性正方晶の $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3 : Pr$ 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。

30

【0107】

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（ドーブ）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。

40

【0108】

〔実験方法〕

本実施例では、 $Ba_{1-x-y}Ca_xPr_yTiO_3$ （ $x = 0, 0.20, 0.23, 0.25, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 0.95, 1.0, y = 0.002$ ）の化学量論的組成に基づき、固相反応方法を用いて、 Pr^{3+} ドーブ $BaTiO_3 - CaTiO_3$ 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

50

組成は、 $[(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{CaTiO}_3] : \text{Pr}$ 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、 $\text{BCT} - \bullet\bullet$ と表すこととする。例えば、 $\text{Ba}_{0.68}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3 : \text{Pr}_{0.02}$ を $\text{BCT} - 30$ とする。

【0109】

図19に $[(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{CaTiO}_3] : \text{Pr}$ の x の値を、 $1.0 \sim 0.2$ 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○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△で示した正方晶のピークのみが認められるのに対し、 $x = 0.25 \sim 0.90$ 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 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ 固溶体であり、 $0.90 < x$ の試料は単相の正方晶 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ 固溶体であり、 $0.25 \leq x \leq 0.90$ の試料は正方晶 $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ 固溶体と斜方晶 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ 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。

10

【0110】

$x = 0.30$ の試料($\text{BCT} - 30$)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 $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ 固溶体の (110) 面のピーク△と、斜方晶 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ 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 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ 固溶体(チタン酸カルシウム)、白い大きい粒子は正方晶 $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ (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。

20

【0111】

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。

【0112】

図21に、 $\text{BCT} - 20, 23, 25, 30, 40, 50$ の電歪(E_S)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 $\text{BCT} - 25, 30$ 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、 $\text{BCT} - 20, 23, 25, 30, 40, 50$ の強誘電特性が優れていることが分かる。

30

【0113】

$\pm 55 \text{ kV/cm}$ 、 Hz の駆動電場において、 $\text{BCT} - 25$ ($x = 0.25$)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、 $\text{BCT} - 25$ の電歪は 176% となる。

40

【0114】

$[(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{CaTiO}_3] : \text{Pr}$ 試料の2相領域($0.25 \leq x \leq 0.90$)において、 $x = 0.60$ の $\text{BCT} - 60$ は、強いML及びEL放出を実現した。図23に $\text{BCT} - 60$ 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 $\text{BCT} - 60$ 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 $\text{BCT} - 60$ 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、 $\text{BCT} - 60$ 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($0.25 \leq x \leq 0.90$)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+}

50

⁺ がドーブされた 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 $[(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{CaTiO}_3] : \text{Pr}$ 試料の 2 相領域 ($0.25 \leq x \leq 0.90$) について確認された現象は、以前 Eu^{2+} をドーブした単一相 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。

【0115】

$\text{BCT}-60$ 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、 $\text{BCT}-60$ 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、 $\text{Time} = 3100 \sim 3125$ 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。

10

【0116】

また、図 26 に $\text{BCT}-30$ の電場発光特性 (EL) を示す。同図に示されているように、 $\text{BCT}-30$ も $\text{BCT}-60$ 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。

【0117】

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。 $\text{BCT}-30$ 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、 $\text{BCT}-60$ 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。

20

【0118】

図 27 に示すように、 $\text{BCT}-30$ 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+} ドーブ $\text{BaTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ セラミックの ML、EL、及び、PL が、 Pr^{3+} ドーブ 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+} ドーブ $\text{BaTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ 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 ${}^1\text{D}_2 - {}^3\text{H}_4$ 転移によって光を放出することを示している。

30

【0119】

以上に述べた現象は、 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ のイオン分極と、 $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ 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。

【0120】

本実施例においては、 $[(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{CaTiO}_3] : \text{Pr}$ ($0.25 \leq x \leq 0.90$) セラミックは、正方晶 $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ 固溶体、及び斜方晶 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ 固溶体を含む混相である。広い温度範囲 (少なくとも $-180 \sim 120$ 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。

40

【0121】

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。 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3 : \text{Pr}$ は、 $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ よりも大きなイオン分極を有するので、 $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}$ 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。

【0122】

本実施例の混相のセラミック ($0.25 \leq x \leq 0.90$) では、 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{T}$

50

$\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 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 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 粒子が、同図中において薄い色の粒子である強誘電性の $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 粒子中に分散している。そして、 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 粒子のイオン分極は、囲んでいる $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 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。

【0123】

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。

10

【0124】

Pr^{3+} 添加 BaTiO_3 及び $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 固溶体 ($x < 0.25$) ではルミネッセンスが弱いことから、 $[(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{CaTiO}_3]:\text{Pr}$ ($0.25 < x < 0.90$) の混相の強い赤色発光は、 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 相に強く関連するものと考えられる。

【0125】

混相のセラミック (図 20 参照) では、 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ と $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 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。

20

【0126】

機械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 $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 粒子は、 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ に対して表面電荷を供給し、 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 粒子を転位 (dislocation) させる。そして、 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 粒子と $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 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。

30

【0127】

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 $E_m: \sim 612 \text{ nm}$ は、発光波長が 612 nm 時の励起スペクトルであること ($E_m = \text{Emission} = \text{発光}$)、 $E_x: \sim 336 \text{ nm}$ は、励起波長が 336 nm 時の発光スペクトルであることを示している。

【0128】

また、BCT-20、25、30、40、50 の測定結果のうち、抗電場 (E_c) 及び残留分極 (P_r) 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 E_c が低く、残留分極 P_r が高いことが分かる。また、BCT-20、23、25、30、40、50 及び $[\text{BaTiO}_3]:\text{Pr}$ (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、 $[\text{BaTiO}_3]:\text{Pr}$ 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。

40

【0129】

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。

50

【0130】

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。

【0131】

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。

10

【0132】

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。

【0133】

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。

20

【0134】

〔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)BaTiO₃ - xCaTiO₃] : 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}TiO₃ : Prの大きなイオン分極と、Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ : 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、Pr³⁺ドープBaTiO₃及びPr³⁺添加CaTiO₃の固溶体には認められないものである。

30

【0135】

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。

【0136】

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、比較的高い電場発光を示している。

40

【0137】

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。

50

【比較例】

【0138】

上記本発明の実施例2に示した、 0.25×0.90 の範囲内で混相を形成する $[(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{CaTiO}_3] : \text{Pr}$ と比較するために、 $\text{BaSrTiO}_3 + \text{Pr} + \text{Al}$ 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°C で4時間の焼成により調製した。

【0139】

上記のようにして調製された $\text{BaSrTiO}_3 + \text{Pr} + \text{Al}$ 系の試料は、 Sr の比率を変化させたものの全てが、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測定を行なった。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。

10

【0140】

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。

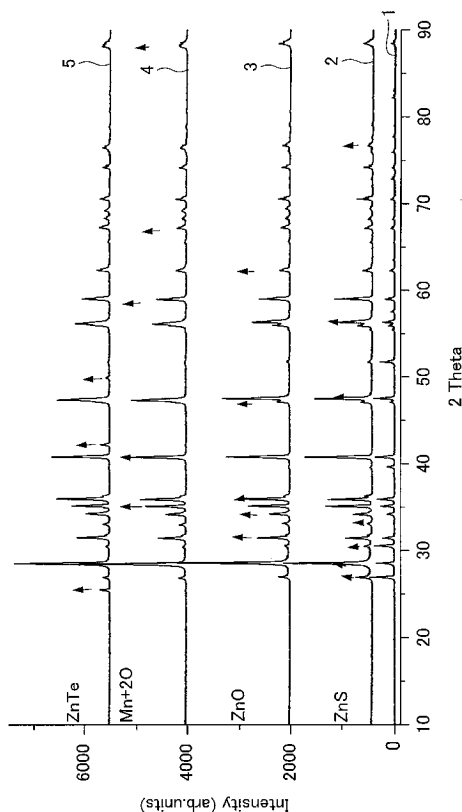
20

【産業上の利用可能性】

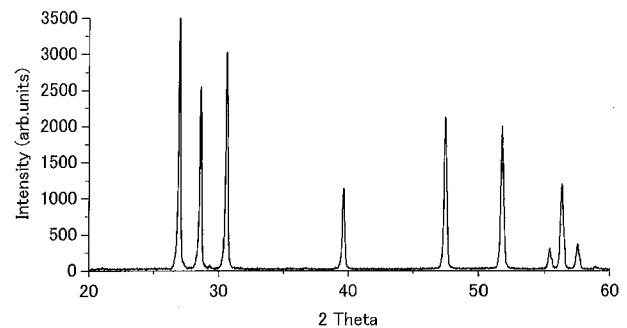
【0141】

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。

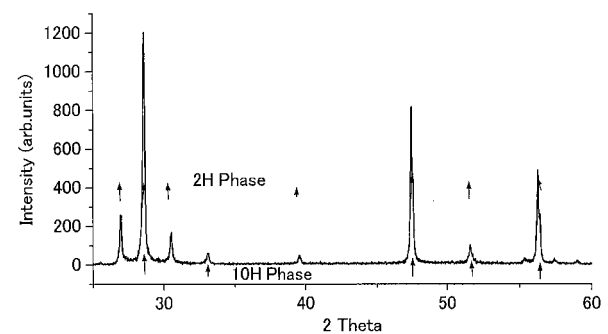
【図1】



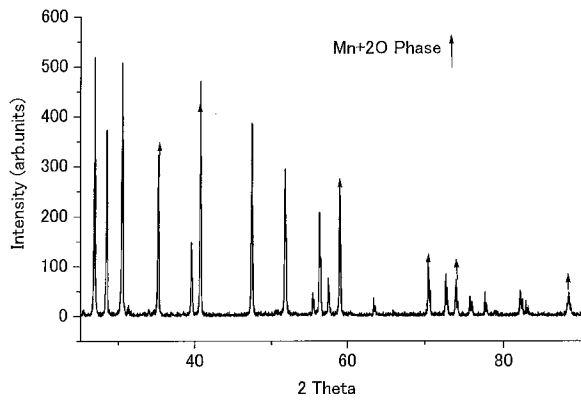
【図2】



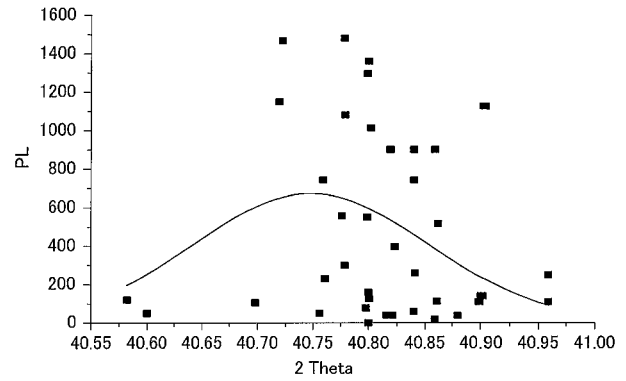
【図3】



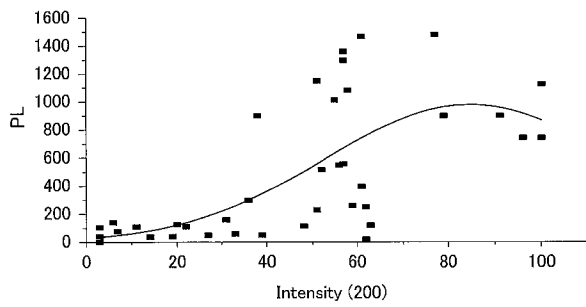
【図 4】



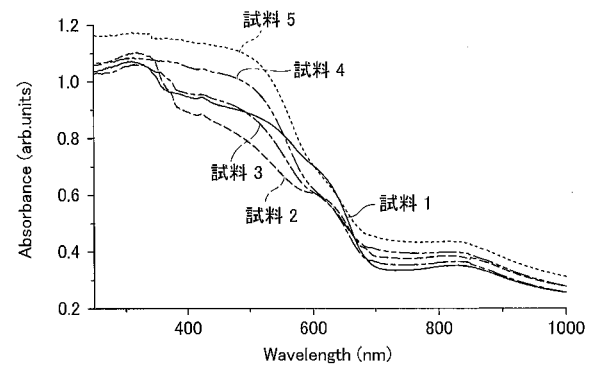
【図 6】



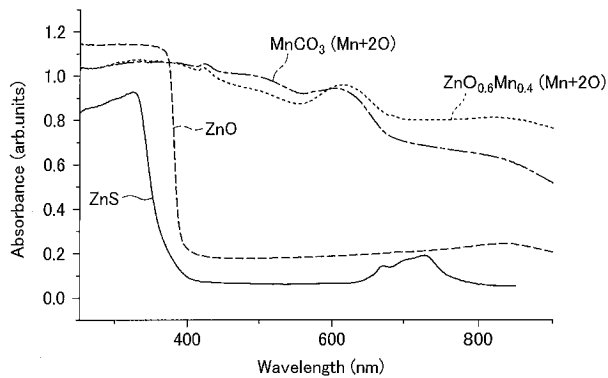
【図 5】



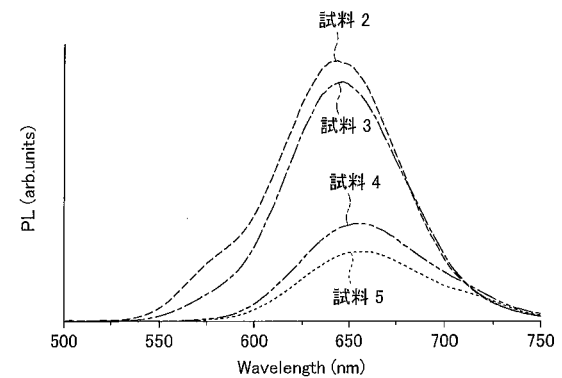
【図 7】



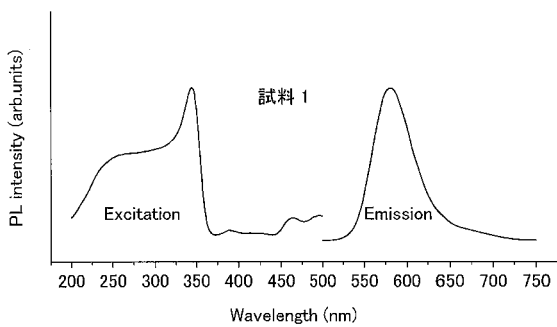
【図 8】



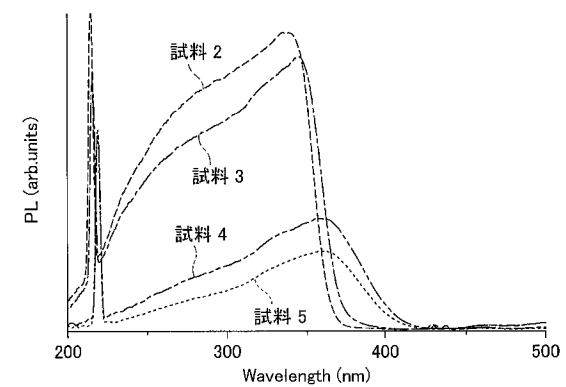
【図 10】



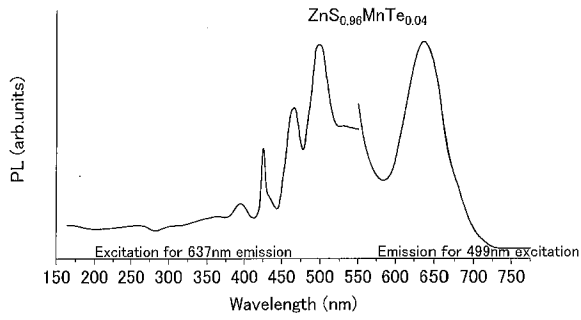
【図 9】



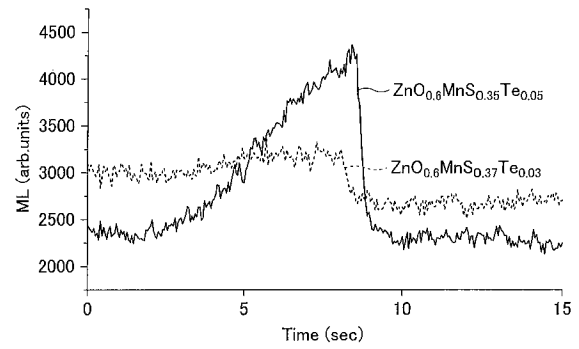
【図 11】



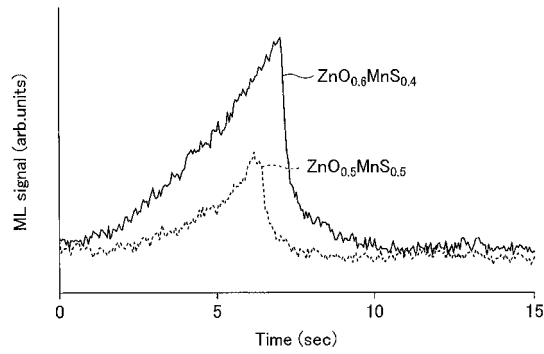
【 図 1 2 】



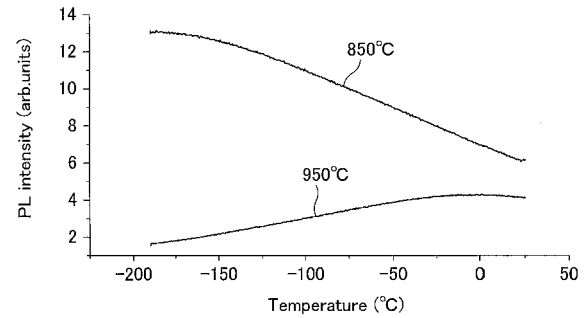
【 図 1 4 】



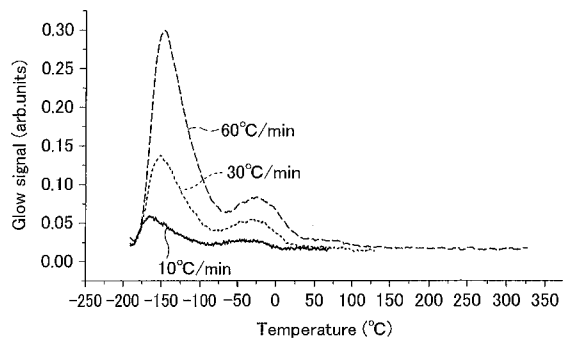
【 図 1 3 】



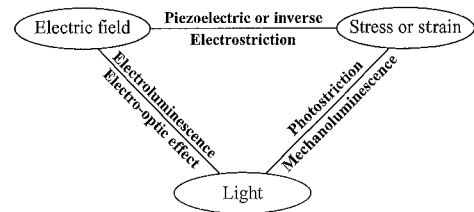
【 図 1 5 】



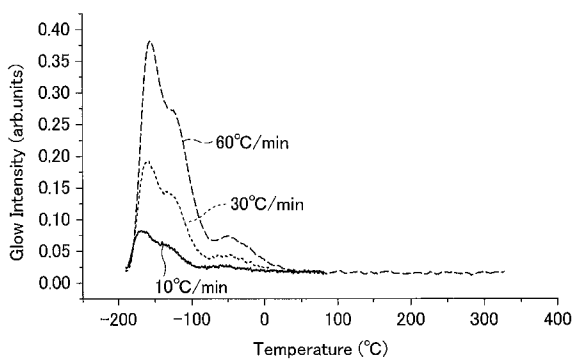
【 図 1 6 】



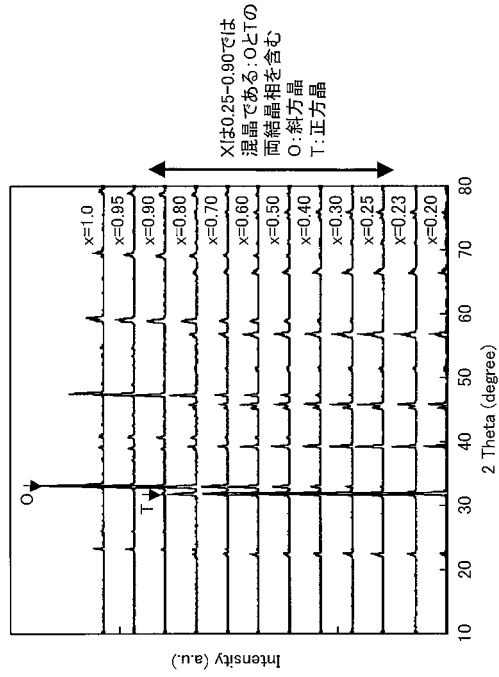
【 図 1 8 】



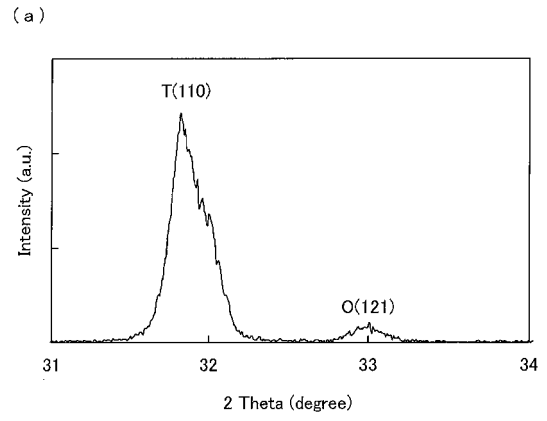
【 図 1 7 】



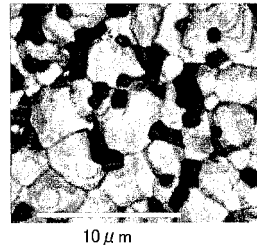
【図 19】



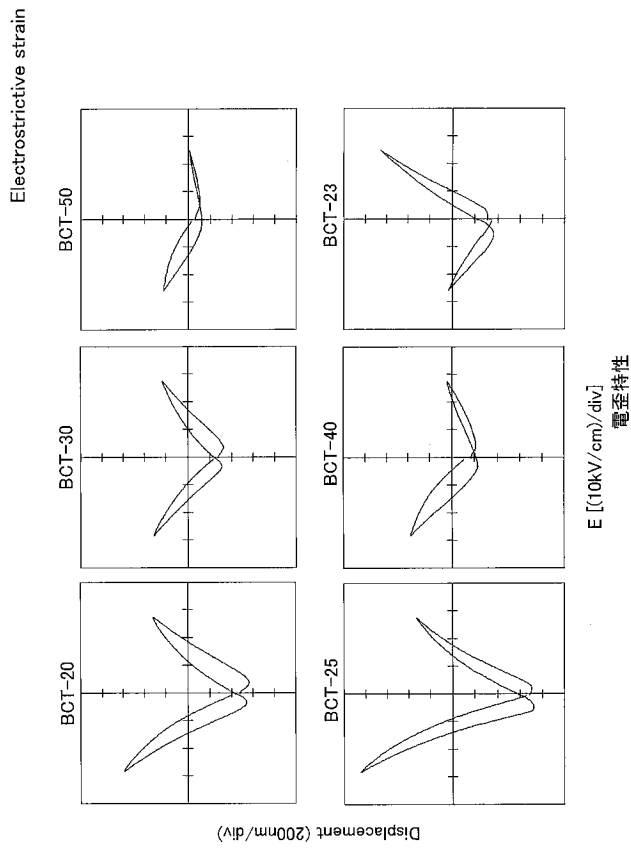
【図 20】



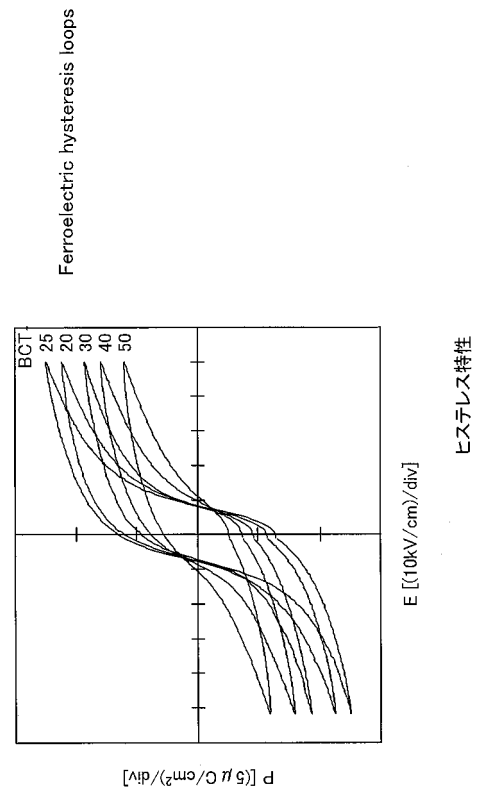
(b)



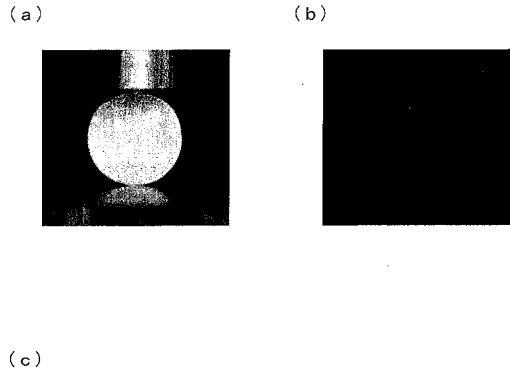
【図 21】



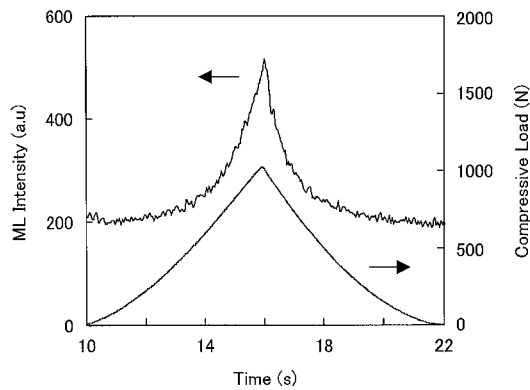
【図 22】



【 図 2 3 】

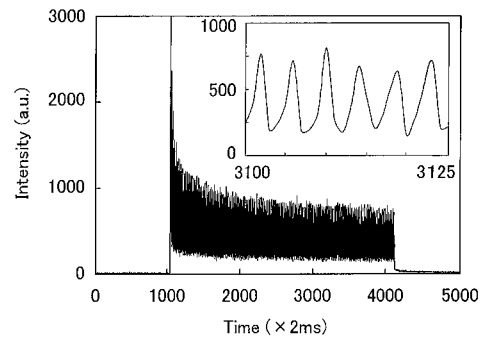


Mechanoluminescence (BCT-60)



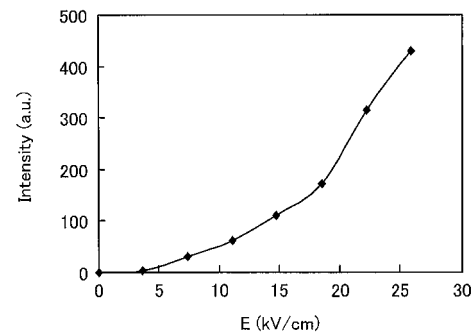
【 図 2 4 】

Electroluminescence (BCT-60)



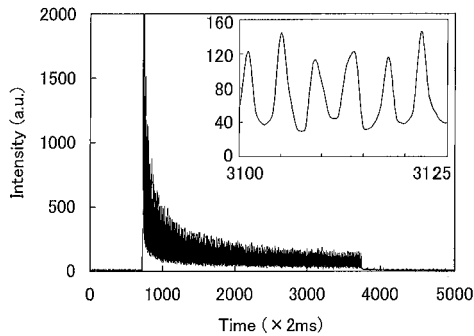
【 図 2 5 】

Electroluminescence (BCT-60)

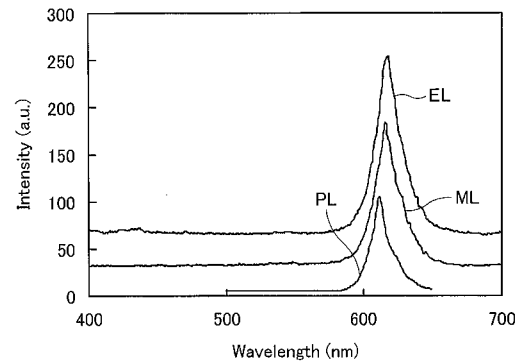


【 図 2 6 】

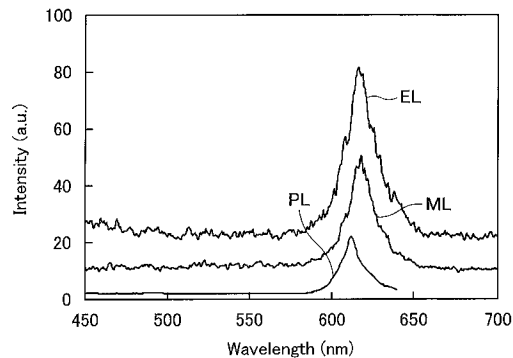
Electroluminescence (BCT-30)



【 図 2 8 】

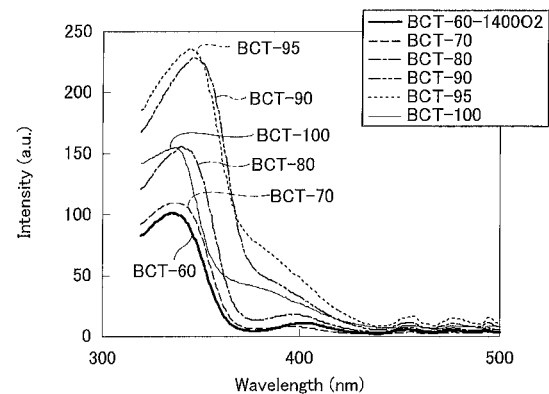
BCT-60
Emission spectrum

【 図 2 7 】

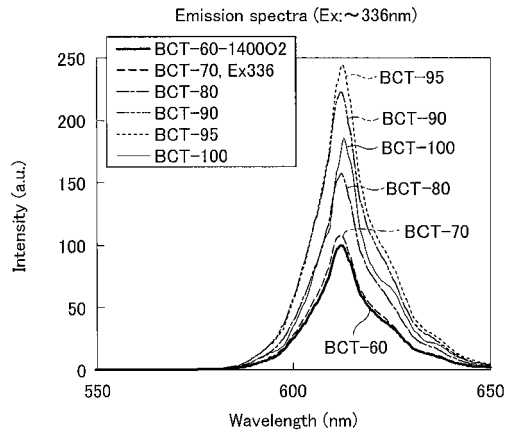
BCT-30
Emission spectrum

【 図 2 9 】

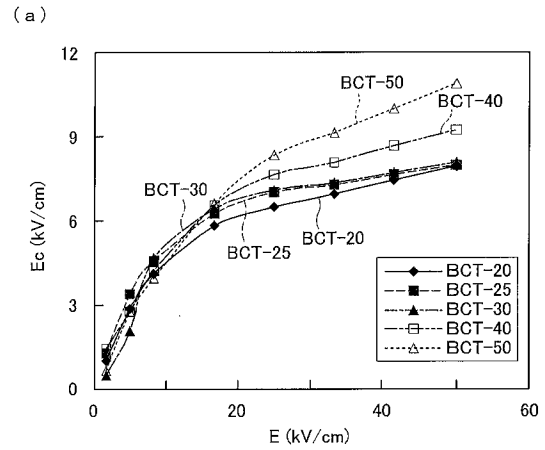
Excitation spectra (Em: ~612nm)



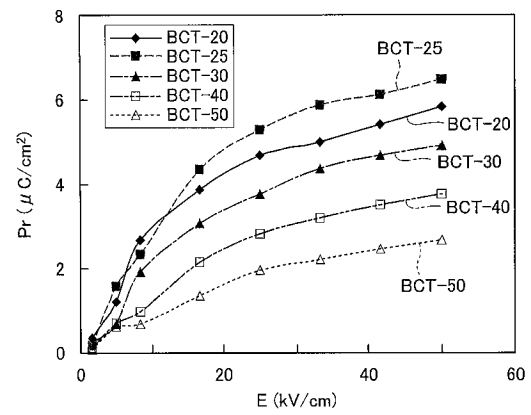
【図 3 0】



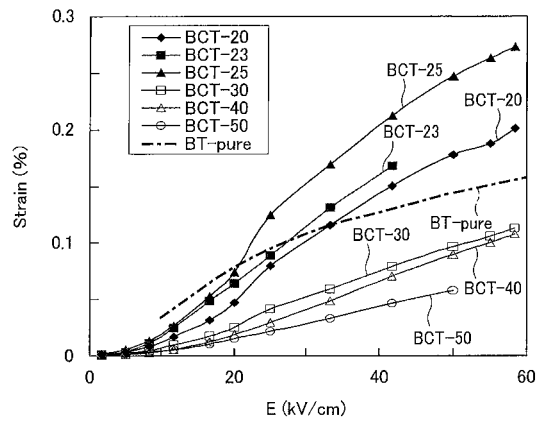
【図 3 1】



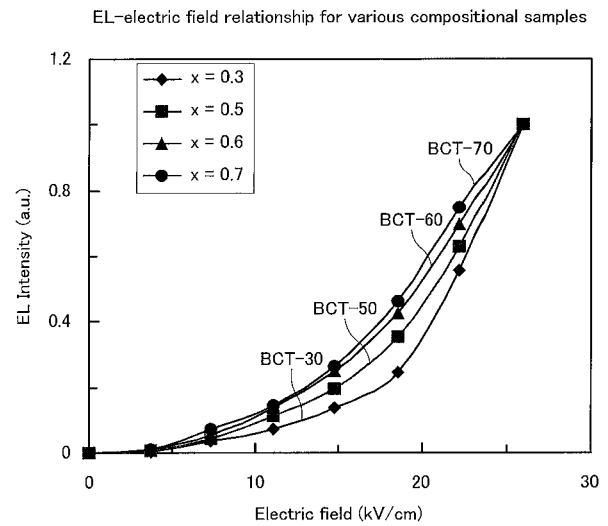
(b)



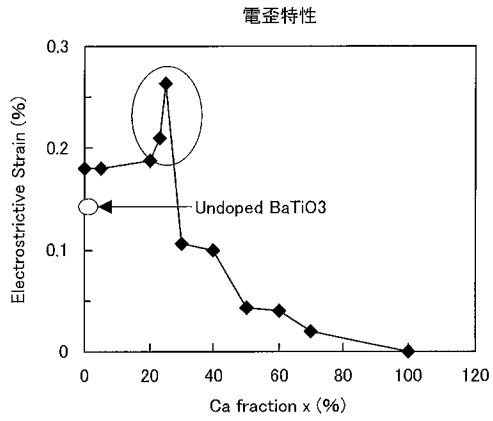
【図 3 2】



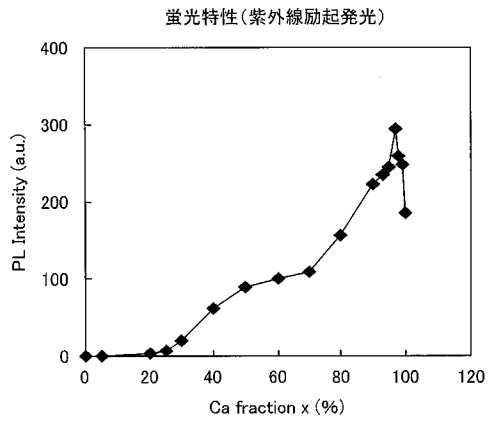
【図 3 3】



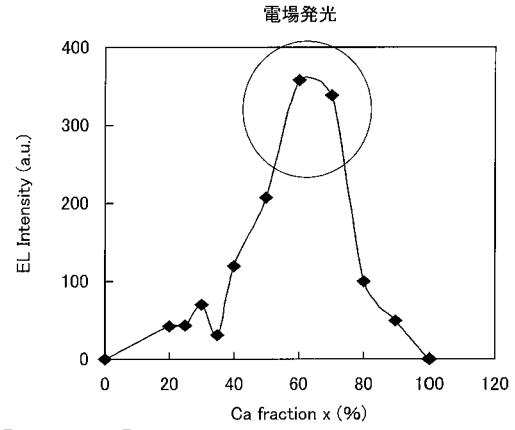
【図 3 4】



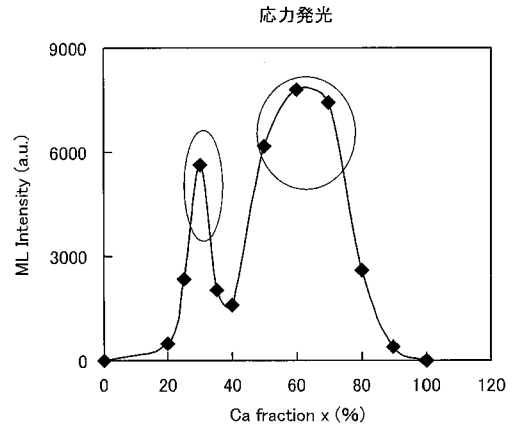
【図 3 5】



【図 3 6】



【図 3 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>H 0 1 L 41/24 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 L 41/22</i>	<i>A</i>
<i>H 0 1 L 41/187 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 L 41/18</i>	<i>1 0 1 J</i>
<i>H 0 1 L 41/18 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 L 41/18</i>	<i>1 0 1 A</i>
<i>H 0 1 L 21/8246 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 L 27/10</i>	<i>4 4 4 C</i>
<i>H 0 1 L 27/105 (2006.01)</i>	<i>C 0 4 B 35/00</i>	<i>P</i>
<i>C 0 4 B 35/453 (2006.01)</i>	<i>C 0 4 B 35/00</i>	<i>T</i>
<i>C 0 4 B 35/547 (2006.01)</i>	<i>C 0 1 G 45/00</i>	
<i>C 0 1 G 45/00 (2006.01)</i>		

(72)発明者 山田 浩志
佐賀県鳥栖市宿町字野々下 8 0 7 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 8 0 7 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) 3K107 AA07 BB01 BB02 CC02 CC07 DD54 DD55 DD56 FF14 FF15
FF16 GG02 GG28
4G030 AA25 AA32 AA55 AA56 AA61 BA14 CA01 GA09 GA23 GA27
4G048 AA07 AB01 AC05 AC08 AD03 AE05
4H001 CA02 CF02 XA08 XA16 XA25 XA30 XA52 YA25
5F083 FR00 GA30 JA12 JA13

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	JP2010077437A	公开(公告)日	2010-04-08
申请号	JP2009239357	申请日	2009-10-16
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	C09K11/88 C09K11/00 C09K11/08 H05B33/14 H05B33/10 H01L41/24 H01L41/187 H01L41/18 H01L21/8246 H01L27/105 C04B35/453 C04B35/547 C01G45/00 H01L41/39		
FI分类号	C09K11/88.CPD C09K11/00.F C09K11/08.B H05B33/14.Z H05B33/10 H01L41/22.A H01L41/18.101.J H01L41/18.101.A H01L27/10.444.C C04B35/00.P C04B35/00.T C01G45/00 C04B35/453 C04B35/547 H01L27/115 H01L27/11507 H01L41/39		
F-TERM分类号	3K107/AA07 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/DD54 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/FF14 3K107/FF15 3K107/FF16 3K107/GG02 3K107/GG28 4G030/AA25 4G030/AA32 4G030/AA55 4G030/AA56 4G030/AA61 4G030/BA14 4G030/CA01 4G030/GA09 4G030/GA23 4G030/GA27 4G048/AA07 4G048/AB01 4G048/AC05 4G048/AC08 4G048/AD03 4G048/AE05 4H001/CA02 4H001/CF02 4H001/XA08 4H001/XA16 4H001/XA25 4H001/XA30 4H001/XA52 4H001/YA25 5F083/FR00 5F083/GA30 5F083/JA12 5F083/JA13		
其他公开文献	JP5030113B2		
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）引起的变形来发光。 解决方案：本发明的发光材料具有至少两种或更多种类型的晶体结构，所述晶体结构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立方氧化锰。 结构和通式（Ca1倍A $\times$ 3；X） $\bar{y}$ Ba 1年TiO 3，（Mg 1倍A $\times$ 3；X） $\bar{y}$ Ba 1年TiO 3，和（Sr 1倍A $\times$ 3；X） $\bar{y}$ Ba 1年 TiO3（0.0001 $\leq$ x $\leq$ 0.05，0.005 $\leq$ y $\leq$ 0.995，A $\times$ 3；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

	原材料組成	温度－時間 (℃)－(時間)	X 線回折相	PL(nm)	PI Int.
本實施例 試料 1	ZnO _{0.6} MnS _{0.4}	9 0 0－1 2	MnO、ZnS、 ZnO	5 8 2	6 5 0
實施例 試料 2	ZnO _{0.6} MnS _{0.35} MnTe _{0.01}	8 5 0－1 0	MnO、ZnS、 ZnO	6 4 2	1 4 8 0
實施例 試料 3	ZnO _{0.6} MnS _{0.37} MnTe _{0.03}	8 5 0－1 0	MnO、ZnS、 ZnO	6 4 5	1 3 6 1
實施例 試料 4	ZnO _{0.6} MnS _{0.34} MnTe _{0.06}	8 5 0－1 0	MnO、ZnS、 ZnO	6 5 5	5 5 7
實施例 試料 5	ZnO _{0.6} MnS _{0.30} MnTe _{0.10}	8 5 0－1 0	MnO、ZnS、 ZnO、ZnTe	6 5 5	3 9 7
比較例 試料 6	ZnO _{0.6} MnS _{0.35} MnTe _{0.05}	8 5 0－1 0	ZnO、MnO		0
比較例 試料 7	ZnS+4%MnTe	8 5 0－1 0	ZnS	6 3 5	5 0