

(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2011-105933

(P2011-105933A)

(43) 公開日 平成23年6月2日(2011.6.2)

(51) Int.Cl.
C09K 11/59 (2006.01)

F I
C09K 11/59 CPR

テーマコード (参考)
4H001

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2010-236006 (P2010-236006)
 (22) 出願日 平成22年10月21日 (2010.10.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-243983 (P2009-243983)
 (32) 優先日 平成21年10月23日 (2009.10.23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 304023994
 国立大学法人山梨大学
 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
 (72) 発明者 米崎 功記
 山梨県甲府市武田4丁目4-37 国立大
 学法人山梨大学内
 (72) 発明者 熊田 伸弘
 山梨県甲府市武田4丁目4-37 国立大
 学法人山梨大学内
 (72) 発明者 木野村 暢一
 山梨県甲府市武田4丁目4-37 国立大
 学法人山梨大学内
 (72) 発明者 武井 貴弘
 山梨県甲府市武田4丁目4-37 国立大
 学法人山梨大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外励起光源用赤色蛍光体

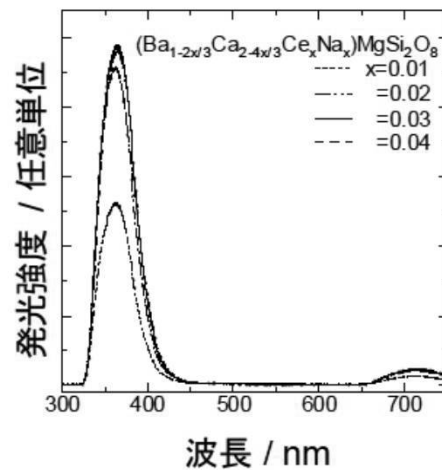
(57) 【要約】

【課題】本発明は、珪酸塩の結晶母体を用い、色純度の高い赤色蛍光体を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明の蛍光体は酸化物であるため、現行の硫化物、酸硫化物を母体結晶とする蛍光体と比較して、真空条件下における安定性の向上が期待される。

現行の赤色蛍光体の母体結晶がイットリウム系の化合物であることを鑑みると、製造時の原料コストの減少が見込まれる。現行の赤色蛍光体と比較して色純度の高い赤色発光を得ることができる。また、CeをMnと共に添加することで、発光効率（量子効率）が向上する。Ba量を変えることで容易に発光色、発光強度の調節が可能である。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学組成式が $M_{3-x-y}Ce_xR_yMg_{1-w}Mn_wSi_2O_8$ で示され、MはBa、Sr、Caの中から選ばれる、少なくとも1種類、もしくは複数の混合物であり、RはLi、Na、Kの中から選ばれる、少なくとも1種類、もしくは複数の混合物であり、xは $0.0 < x < 0.1$ の範囲内にあり、yは $0.0 < y < 2.0x$ の範囲内にあり、wは $0.0 < w < 0.4$ であることを特徴とする赤色蛍光体。

【請求項2】

前記赤色蛍光体を紫外光で励起する場合、170～360nmの波長の光を用いることを特徴とする請求項1に記載の赤色蛍光体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、LED等に用いられる色純度の高い赤色蛍光体に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体材料からなる発光素子(LED)は低い消費電力で鮮やかに発色する発光材料であり、その特性を活かして液晶のバックライトや照明等に使用される白色光源に応用されている。その多くは青色発光を示すLED上に(Y,Gd)₃(Al,Ga)₅O₁₂を母体結晶とする黄色蛍光体を配置したものであるが、演色性が低いという欠点がある。そこで現在注目されているのが、紫外発光を示すLED上に赤色、緑色、青色の発光を示す蛍光体を配置することで演色性を向上した白色光源である。この光源の構成要素となる赤色蛍光体としてEuを添加したY₂O₂Sに代表される酸硫化物や硫化物系、(Y,Gd,Eu)BO₃や(Y,Gd,Eu)₂O₃に代表される酸化物系などが挙げられるが、前者は真空条件化における揮発が原因で発光強度が低下するといった問題があり(非特許文献1-5)、後者は色純度が劣るという欠点が存在する(非特許文献6)。また、例に挙げた蛍光体は母体結晶成分として希土類元素であるイットリウムを含むため、原料が高価といった問題点も存在する。この状況を打破すべく、近年紫外光励起により赤色発光を示すBa_{3-x-y}Eu_xMn_yMgSi₂O₈珪酸塩蛍光体が開発された(非特許文献7-10)。この蛍光体は、Euを介して紫外励起光エネルギーをMnに受け渡すことによりMnが励起され、赤色発光を示すものであるが、Euにより吸収されたエネルギーの一部が青色に発光するため、観測される蛍光色は純度の低い赤色発光となる。

20

30

【0003】

特許文献1には、EuとMnを含有する蛍光体に関する技術が開示されている。また特許文献2にはMnを含有し、Cuを含有する蛍光体に関する技術が開示されている。特許文献3にはEuを含有した珪酸塩蛍光体において、Ceを含有することが示唆されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-208203号公報

【特許文献2】特開2009-132875号公報

【特許文献3】特表2009-506915号公報

40

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】T.A. Trotier et al., J. Soc. Info. Disp., 4 (1996) 351-355.

【非特許文献2】H.C. Swart et al., J. Vac. Sci. Technol. A, 14 (1996) 1697-1703.

【非特許文献3】L. Oosthuizen et al., Appl. Surf. Sci., 120 (1997) 9-14.

【非特許文献4】S. Itoh et al., J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 1819-1823.

【非特許文献5】T. Igarashi et al., Mater. Res. Bull., 36 (2001) 1317-1324.

【非特許文献6】高効率希土類蛍光体とその応用,TIC出版 (2005)

【非特許文献7】Y. Umetsu et al., J. Electrochem. Soc., 155 (2008) J193-J197.

【非特許文献8】J.S. Kim et al., J. Lumin., 122-123 (2007) 583-586.

50

【非特許文献 9】L. Ma et al., Appl. Phys. Lett., 93 (2008) 144101.

【非特許文献 10】J.A. Kim et al., Solid State Commun., 135 (2005) 21-24

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

解決しようとする問題点は、一般式 $Ba_{3-x-y}Eu_xMn_yMgSi_2O_8$ で示される珪酸塩蛍光体において、Euを介して紫外励起光エネルギーをMnに受け渡すことによりMnが励起され、赤色発光を示すものであるが、Euにより吸収されたエネルギーの一部が青色に発光するため、観測される蛍光色は純度の低い赤色発光となる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、珪酸塩の結晶母体を用い、色純度の高い赤色蛍光体を提供することを目的とする。

本発明の赤色蛍光体は、化学組成式が $M_{3-x-y}Ce_xR_yMg_{1-w}Mn_wSi_2O_8$ で示され、MはBa、Sr、Caの中から選ばれる、少なくとも1種類、もしくは複数の混合物であり、RはLi、Na、Kの中から選ばれる、少なくとも1種類、もしくは複数の混合物であることを特徴とする。

【0008】

さらに本赤色蛍光体は、前記化学組成式において、xは $0.0 < x < 0.1$ の範囲内にあり、yは $0.0 < y < 2.0x$ の範囲内にあり、wは $0.0 < w < 0.4$ であることを特徴とする。

すなわち化学組成においてCeのモル比が $0.0 < x < 0.1$ であれば、任意の赤色発光を得ることができ、この範囲外では、適当な発光強度が得られないか、赤色の純度が低いものとなる。またLiまたはNaまたはK、またはそれらの混合物のモル比が $0.0 < y < 2.0x$ であれば、任意の発光を得ることができ、この範囲外では、適当な発光強度が得られない。またMnのモル比が $0.0 < w < 0.4$ であれば、任意の赤色発光を得ることができ、この範囲外では、適当な発光強度が得られないか、赤色の純度が低いものとなる。

【0009】

このとき、前記赤色蛍光体を紫外光で励起する場合、 $170 \sim 360$ nmの波長の光を用いることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明の蛍光体は酸化物であるため、現行の硫化物、酸硫化物を母体結晶とする蛍光体と比較して、真空条件下における安定性の向上が期待される。

現行の赤色蛍光体の母体結晶がイットリウム系の化合物であることを鑑みると、製造時の原料コストの減少が見込まれる。

【0011】

現行の赤色蛍光体と比較して色純度の高い赤色発光を得ることができる。また、CeをMnと共に添加することで、発光効率（量子効率）が向上する。

Ba量を変えることで容易に発光色、発光強度の調節が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】 $BaCa_2MgSi_2O_8$ 化合物をベースとした試料の光吸収スペクトル。 $BaCa_2MgSi_2O_8$ (a)、 $Ba_{0.98}Ca_{1.96}Ce_{0.03}Na_{0.03}MgSi_2O_8$ (b)、 $BaCa_2Mg_{0.8}Mn_{0.2}Si_2O_8$ (c)、 $Ba_{0.98}Ca_{1.96}Ce_{0.03}Na_{0.03}Mg_{0.8}Mn_{0.2}Si_2O_8$ (d)。

【図2】254nm励起光を照射した際の $Ba_{1-2x/3}Ca_{2-4x/3}Ce_xNa_xMgSi_2O_8$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$)化合物の発光スペクトル。

【図3】 $Ba_{0.98}Ca_{1.96}Ce_{0.03}Na_{0.03}MgSi_2O_8$ 化合物の励起スペクトル。測定蛍光波長はそれぞれ329.3nm(a)、420.2nm(b)、717.0nm(c)。

【図4】 MgO_6 八面体と SiO_4 四面体で表現したGlaserite型結晶構造。

【図5】Mn添加 $BaCa_2MgSi_2O_8$ 化合物の254nm励起光照射下における発光スペクトル。データはそれぞれ、 $Ba_{0.98}Ca_{1.96}Ce_{0.03}Na_{0.03}MgSi_2O_8$ (a, 参照試料)、 $Ba_{0.98}Ca_{1.96}Ce_{0.03}Na_{0.03}Mg_{0.8}Mn_{0.2}Si_2O_8$ (b)。

10

20

30

40

50

$.03\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_8$ (b)、 $\text{BaCa}_2(\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{Si}_2\text{O}_8$ (c)。点線は試料 (b) に対して 638.2nm の蛍光 (Mn 由来の蛍光) をモニタして得られた励起スペクトル。

【図 6】Ce、Mn を共添加した $\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 化合物に対する発光スペクトルの Mn 添加量依存性。励起光波長は 254nm。試料の組成はそれぞれ $\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{1.96}\text{Ce}_{0.03}\text{Na}_{0.03}\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (a)、参照試料)、 $\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{1.96}\text{Ce}_{0.03}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_8$ (b)、 $\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{1.96}\text{Ce}_{0.03}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_8$ (c)、 $\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{1.96}\text{Ce}_{0.03}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_2\text{O}_8$ (d)。

【図 7】Ce、Mn を共添加した glaserite 型アルカリ土類ケイ酸塩 ($\text{M}_2\text{BaMgSi}_2\text{O}_8$, M: Ba, Sr, Ca) の 254nm 励起光照射時の発光スペクトル。点線は Ce 単独添加試料のデータ。実線は Ce、Mn 共添加試料のデータ。 $\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{1.96}\text{Ce}_{0.03}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_8$ (a)、 $\text{Ba}_{0.98}\text{Sr}_{1.96}\text{Ce}_{0.03}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_8$ (b)、 $\text{Ba}_{1.96}\text{Sr}_{0.98}\text{Ce}_{0.03}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_8$ (c)、 $\text{Ba}_{2.94}\text{Ce}_{0.03}\text{Na}_{0.03}\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_8$ (d)。

10

【図 8】励起波長は 254 nm において Ce に対するアルカリ金属の Na の添加量を変化させた場合の発光スペクトル。 $\text{BaCa}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (a)、 $\text{BaCa}_{1.96}\text{Ce}_{0.02}\text{Na}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (b)、 $\text{BaCa}_{1.94}\text{Ce}_{0.02}\text{Na}_{0.04}\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (c)

【図 9】励起波長 254 nm において、アルカリ金属の種類を変えた場合の発光スペクトル。 $\text{Ba}(\text{Sr}_{1.94}\text{Ce}_{0.03}\text{K}_{0.03})(\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{Si}_2\text{O}_8$ (a)、 $\text{Ba}(\text{Sr}_{1.94}\text{Ce}_{0.03}\text{Na}_{0.03})(\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{Si}_2\text{O}_8$ (b)、 $\text{Ba}(\text{Sr}_{1.94}\text{Ce}_{0.03}\text{Li}_{0.03})(\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{Si}_2\text{O}_8$ (c)

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、 $\text{M}_2\text{BaMgSi}_2\text{O}_8$ を母体結晶とした赤色蛍光体の合成方法および、本合成法により作製した結晶の分析結果を示す。

20

【実施例】

【0014】

(合成法)

$\text{M}_2\text{BaMgSi}_2\text{O}_8$: Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 化合物は高温下における固相反応により合成した。 Ce^{3+} と同量のアルカリ金属イオンを添加することで、2価のイオンを取り込むべき M サイトを Ce^{3+} が占有する際の電荷補償を行った。 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、塩基性炭酸水酸化マグネシウム、シリカゲル $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、 Na_2CO_3 を原料とし、少量の NH_4Cl をフラックスとして用いた。化学量論量の原料とフラックスを 2-プロパノール中で 4 時間、ボールミルにより粉砕、混合後、2% 水素 98% 窒素混合ガスを用いた還元雰囲気中 1200℃、4 時間熱処理を行った。熱処理後、同還元雰囲気中で室温になるまで生成物を冷却し、粉体試料を得た。

30

(特性評価結晶相の同定)

粉体試料中に含まれる結晶相の同定を行うために RINT-2200V (Rigaku) 装置により、40kV、30mA の条件で発生させた CuK α 線を用いて室温下で粉末 X 線回折測定を行った。

【0015】

可視紫外光吸収積分球を装着した V-650 (JASCO) 装置を用いて室温下で粉体試料の光吸収スペクトルを測定した。装置に付属の白板プラスチックを標準試料とした。

(フォトルミネッセンス特性)

FP-6500 (JASCO) 装置を用いて室温下で粉体試料の発光スペクトル、励起スペクトルを測定した。

40

【実施例 1】

【0016】

(Ce を添加した $\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$ からの発光)

図 1 に $\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 化合物をベースとした試料の光吸収スペクトルを示す。これらの試料は X 線回折法により glaserite 型構造をもつ単一の結晶相からなることが確認された。スペクトル形状の差異は添加された遷移 (希土類) 金属イオンによるものと考えられる。測定した波長域においてホスト結晶からは目立った光吸収が起こっていない (図 1a) のに対し、Ce を添加した試料 (図 1b) では 190-400nm の範囲に幅広い吸収ピークが確認される。

【0017】

50

この光吸収は Ce^{3+} イオン内の4f-5d 軌道間電子遷移に対応する。Ce由来の吸収帯の出現と同時に、紫外光励起によりCe添加試料は発光を示すようになった。図2はCeを添加した $BaCa_2MgSi_2O_8$ 化合物の254nm 励起光下における発光スペクトルを示している。近紫外域に強い発光ピークと近赤外域に弱い発光ピークがみられる。Ce添加量が増加するに従い、両発光ピーク強度は増加し、 $Ba(Ca_{1.94}Ce_{0.03}Na_{0.03})MgSi_2O_8$ 組成のときに最大値をとった後、減少し始めている。この結果は、両発光がCeに由来することを示している。これらの発光ピーク幅が広いことから、両発光は3 価のCeにおける5d-4f 軌道間電子遷移に由来するものといえる。一般に Ce^{3+} 由来の発光ピークはスピン-軌道相互作用に基づいて基底状態が約 $2000cm^{-1}$ 程度分裂しているため、非対称でダブルレットな発光ピーク形状をしめす。図2に示した近紫外発光のピークもまた非対称な形状である。この非対称性の原因を確認するために、最小二乗法を用いて近紫外発光ピークを2つのGaussian ピークに分解し、そのエネルギー差を見積もった。結果、ピーク間のエネルギー差は約 $1600cm^{-1}$ となり、分裂した基底状態から予測される値よりもかなり小さくなった。この結果は近紫外発光ピークが単一の Ce^{3+} イオンからの発光では説明できないことを示しており、 Ce^{3+} イオンが結晶学的に異なる環境にある複数のサイトを占有していることを示唆している。図3aと図3bにCe添加試料の近紫外ピークの両端の波長の蛍光をモニタして得られた励起スペクトルを示す。

10

【0018】

高エネルギー側の蛍光をモニタした図3aには低エネルギー側の蛍光をモニタした図3bにはみられないピークが267nm付近にみられる。一方、図3bには図3aにおいてほとんどみられない315nm付近のピークがみえる。励起スペクトル内に観測されるピークは、結晶場の影響を受けて分裂した Ce^{3+} イオンの5d 軌道エネルギーに対応しており、励起スペクトルの形状が異なるということは異なる配位環境下(異なるサイト)に Ce^{3+} イオンが存在することを示している。 Eu^{2+} イオンを添加した場合(非特許文献3)と同様に、近紫外域の発光はBaサイトを占有する Ce^{3+} イオン($Ce^{3+}(Ba)$)とCaサイトを占有する Ce^{3+} イオン($Ce^{3+}(Ca)$)によるものと推測される(図4)。一方、Ce由来の近赤外発光に注目してみると、ピーク幅の広さから、やはり Ce^{3+} イオンの5d-4f軌道間電子遷移に基づくものであると考えられる。

20

【0019】

しかしながら、その発光波長の長さからこの蛍光を発する Ce^{3+} イオンはかなり強い配位子場の影響下にあることが推測される。このような理由から近赤外発光は6つの配位サイトに囲まれたMgサイトを占有する Ce^{3+} イオン($Ce^{3+}(Mg)$)に対応すると考えられる。しかしその発光強度の弱さから、6配位Mgサイトは偶然 Ce^{3+} イオンにより占有されたものと考えた方が妥当である。近紫外発光とは異なり、 Ce^{3+} 由来の近赤外発光は $Ce^{3+}(Ba, Ca)$ から $Ce^{3+}(Mg)$ へのエネルギー移動により励起エネルギーを得ていると考えられる。図3cに示す近赤外発光をモニタした励起スペクトルには2箇所の励起効率の高い帯域が確認される。ひとつは530-670nmの範囲であり、もうひとつは350nmより短い波長域にある帯域である。前者は $Ce^{3+}(Mg)$ 自身の5dバンドによるもので、後者はそのスペクトル形状が図3a、3bに酷似していることから、 $Ce^{3+}(Ba, Ca)$ が吸収したエネルギーの一部を $Ce^{3+}(Mg)$ に渡しているために観測された励起バンドである。 $Ce^{3+}(Ba, Ca)$ 由来の発光波長に対して

30

40

$Ce^{3+}(Mg)$ の励起スペクトルは励起バンドをもたないことから、多極子間相互作用によるForster resonance energy transfer (FRET機構)によりエネルギーが Mn^{2+} に受け渡されていると考えられる。

【実施例2】

【0020】

(Ce, Mn 共添加 $BaCa_2MgSi_2O_8$ の発光特性)

図5bはCeとMnを共添加した $BaCa_2MgSi_2O_8$ 化合物の発光スペクトルである。このスペクトルにはCe単独添加した試料には存在しない発光ピークが630nm 付近にみられる。このピークはMgサイトを占有する Mn^{2+} イオン($Mn^{2+}(Mg)$)の $4T_1(4G)-6A_1(6S)$ 遷移に由来している。この発光により、Ce、Mnを共添加した試料は紫外光照射時、深い赤色に発光してみえ

50

る。ここで特筆すべきは、Ceが共添加されていない試料からは Mn^{2+} 由来の赤色発光が確認されないことである。図5cに同じ量の Mn^{2+} イオンのみが添加された試料の発光スペクトルが示されているが、この試料からは全く発光が確認されていない。この事実は、3d軌道間電子遷移はパリティ禁制、スピン禁制であるにもかかわらず、Ce共存下では効率的に Mn^{2+} イオンが励起されることを意味している。 Mn^{2+} 由来の発光をモニタした励起スペクトル(図5b)が、図3a、3bと似たスペクトル形状をもつことから $Ce^{3+}(Ba, Ca)$ $Mn^{2+}(Mg)$ のエネルギー移動が起こっていると考えられる。図6はCeの添加量を固定し、Mnの添加量を変化させた際の発光スペクトルの変化を示している。Mn添加量の増加に伴い Ce^{3+} 由来の発光強度が減少し、 Mn^{2+} 由来の赤色発光の強度が上昇している。この発光スペクトルのMn濃度依存性からもエネルギー移動が起こっていることが示唆される。3割のMgがMnで置換されると濃度消光あるいは試料自身の高い吸光度(図1d)により Mn^{2+} 由来の赤色発光が阻害されているようである。Mnの添加により Ce^{3+} 由来の発光ピークが全体的に減少していることからFRET機構によりエネルギー移動が起こっていると考えられる。

10

20

30

40

50

【実施例3】

【0021】

(Mn^{2+} 赤色発光のアルカリ土類金属イオン依存性)

図7にCe添加 $M_2BaMgSi_2O_8$ (M: Ba, Sr, Ca)化合物のMn添加前後の発光スペクトルを示す。半径の小さなアルカリ土類金属イオンを含有する化合物ほど Ce^{3+} 由来の発光の強度が強くなっていることが分かる。この傾向は Eu^{2+} イオンを添加した場合(非特許文献4)とは逆である。CeとMnを共添加した試料を比較すると $Ba_3MgSi_2O_8$ を宿主結晶とした場合が最も Mn^{2+} 由来の赤色発光の強度が高い。 $M_3MgSi_2O_8$ 化合物はアルカリ土類金属イオンの比率により結晶構造が変形することが知られており、Baをある一定量以上含有する場合には限りglaserite型構造が得られる。Glaserite型構造には層間にアルカリ土類金属イオンを取り込むサイトが3箇所存在する。ひとつは層と層の中間に位置し、残りの2箇所は MgO_6 八面体と SiO_4 四面体が形成する層上のポケットである(図4)。イオン半径の制約上、 Ba^{2+} イオンは後者のサイトから排除され、層間のサイトを占有する傾向にある。しかしながら、Ba含有量が $M_3MgSi_2O_8$ 中のMで示される部分の1/3以上である場合、必然的に層上のポケットを占有せざるを得なくなる。本来占有できないはずのポケットにサイズの大きな Ba^{2+} イオンが入るため、層を形成する MgO_6 八面体や SiO_4 四面体に歪みが生じることとなる。結果、Mgサイトの対称性が下がり、Mgサイトを占有する Mn^{2+} イオンの3d軌道間電子遷移に対する選択則が部分的に破れるため、Baを多く含む試料において Mn^{2+} 由来の赤色発光の強度が大きくなったものと推測される。事実、Ba含有量の多い宿主結晶では、Ceが添加されない場合でも、 Mn^{2+} 由来の赤色発光が微弱ではあるが確認された。このような現象は $BaCa_2MgSi_2O_8$ や $BaSr_2MgSi_2O_8$ を宿主結晶とした場合には確認されなかった。 Mn^{2+} 由来の赤色発光に関してはM位を占めるアルカリ土類金属イオンの平均サイズの増大と共にブルーシフトも観測されているが、これもまた MgO_6 八面体の歪みにより説明が可能である。大きなアルカリ土類金属イオンが層上のポケットを占有する場合、それを取り囲む MgO_6 八面体や SiO_4 四面体を押さえつけることになる。結果、Mgサイトの配位子場は上昇し、Mgサイトを占有する Mn^{2+} イオンの発光が短波長側へシフトすることとなるのである。

【実施例4】

【0022】

図8には励起波長は254 nmにおいて、Ceに対し、アルカリ金属であるNaの添加量を変化させた場合の発光スペクトルを示している。アルカリ金属の添加により、 Ce^{3+} 由来の発光の強度が強くなっていることが分かる。2価のイオンが占めるべきサイトを3価のセリウムイオンが占有することで起こる電荷の差異が、1価のナトリウムイオンにより補償され、正負の電荷バランスをとることで発光強度抑制の原因となる欠陥の生成を抑えたものと考えられる。

【実施例5】

【0023】

図9には励起波長254 nmにおいて、アルカリ金属の種類を変え、(a) $Ba(Sr_{1-.94}Ce_{0.03}K$

$0.03)(Mg_{0.8}Mn_{0.2})Si_2O_8$ 、(b) $Ba(Sr_{1.94}Ce_{0.03}Na_{0.03})(Mg_{0.8}Mn_{0.2})Si_2O_8$ 、(c) $Ba(Sr_{1.94}Ce_{0.03}Li_{0.03})(Mg_{0.8}Mn_{0.2})Si_2O_8$ とした場合の発光スペクトルを示している。2価のイオン（この場合はストロンチウムイオン）が占めるべきサイトを3価のセリウムイオンが占有することで起こる電荷の差異を補償するために用いる1価のアルカリ金属イオンとしてナトリウムイオンの代わりに、リチウムイオンやカリウムイオンを使用しても問題ないことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0024】

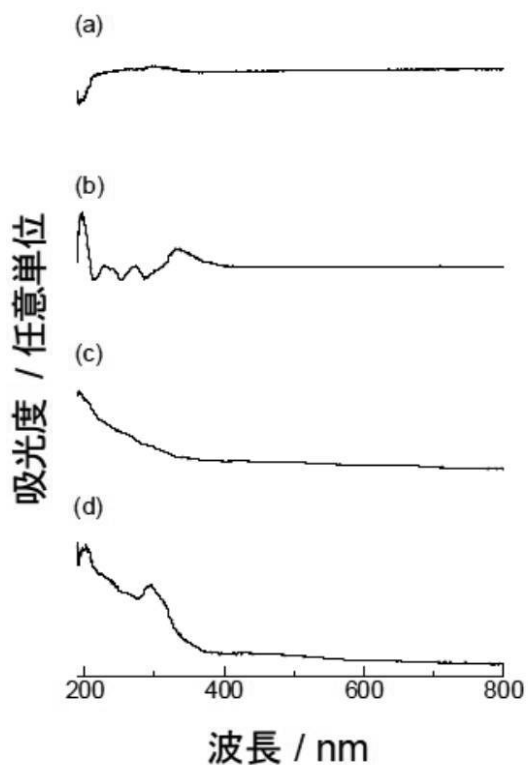
照明装置、平面パネル表示装置用バックライト、プラズマディスプレイパネル用赤色蛍光体、蛍光塗料としての利用が期待できる。

【符号の説明】

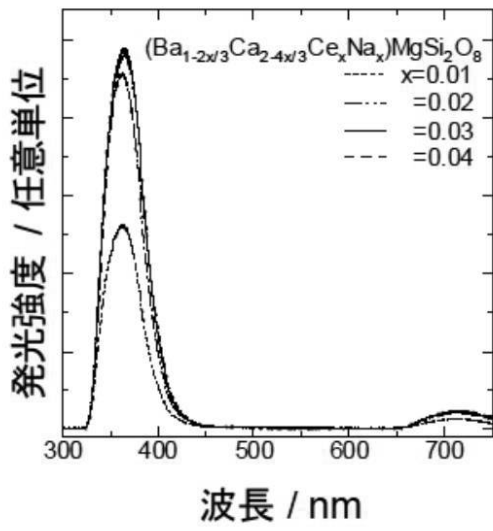
【0025】

- 1・・・ MgO_6 八面体
- 2・・・ SiO_4 四面体
- 3・・・層上のポケットサイト
- 4・・・層間サイト

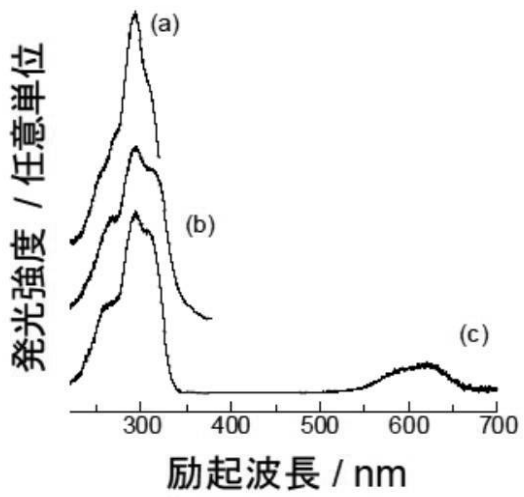
【図1】



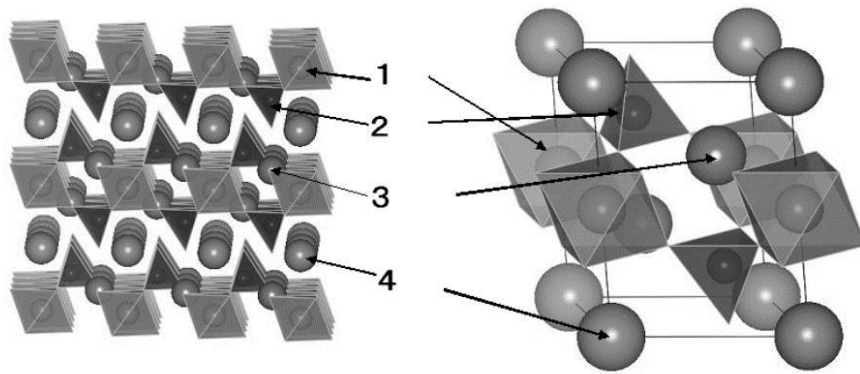
【 図 2 】



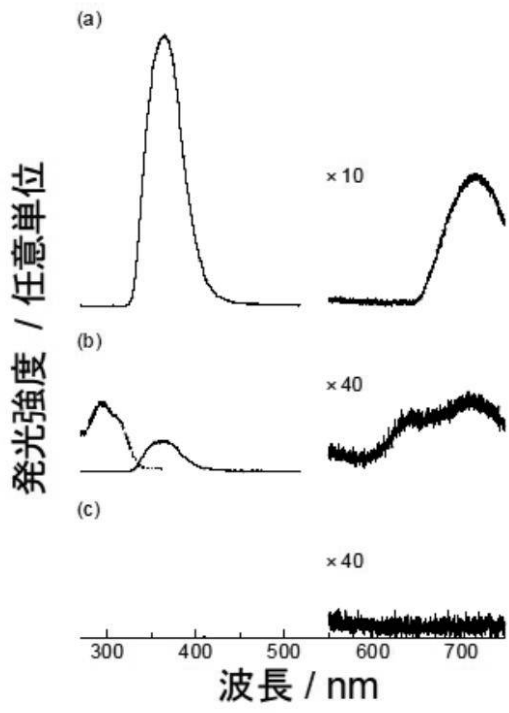
【 図 3 】



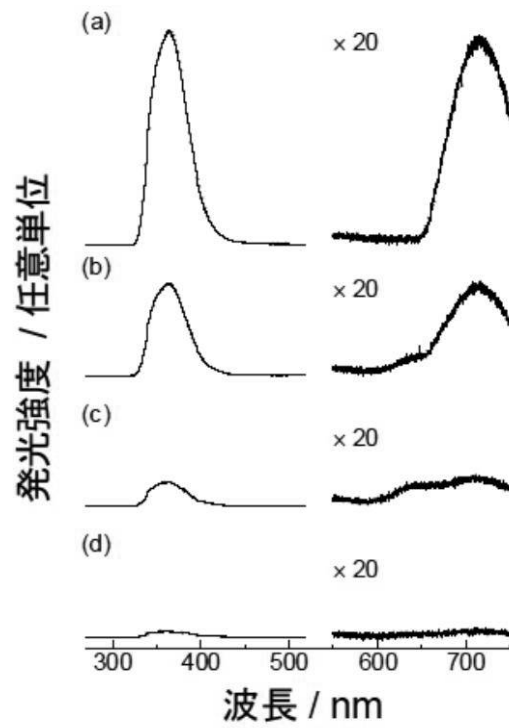
【 図 4 】



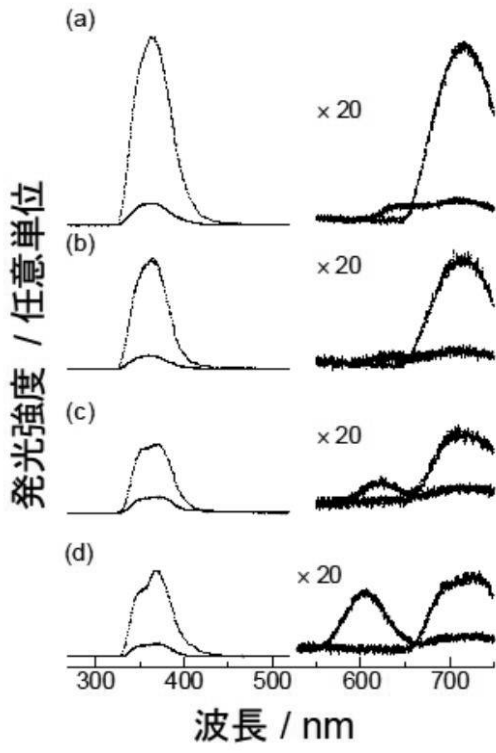
【 図 5 】



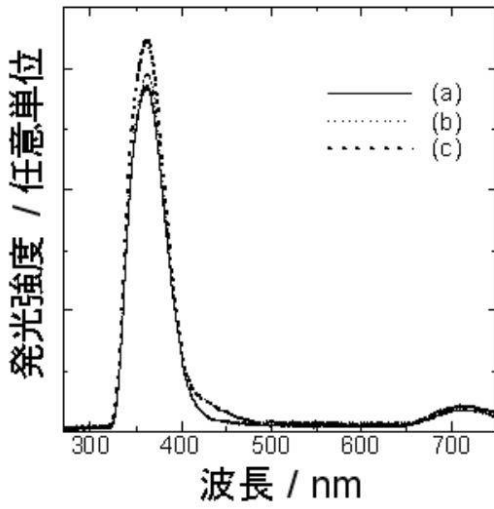
【 図 6 】



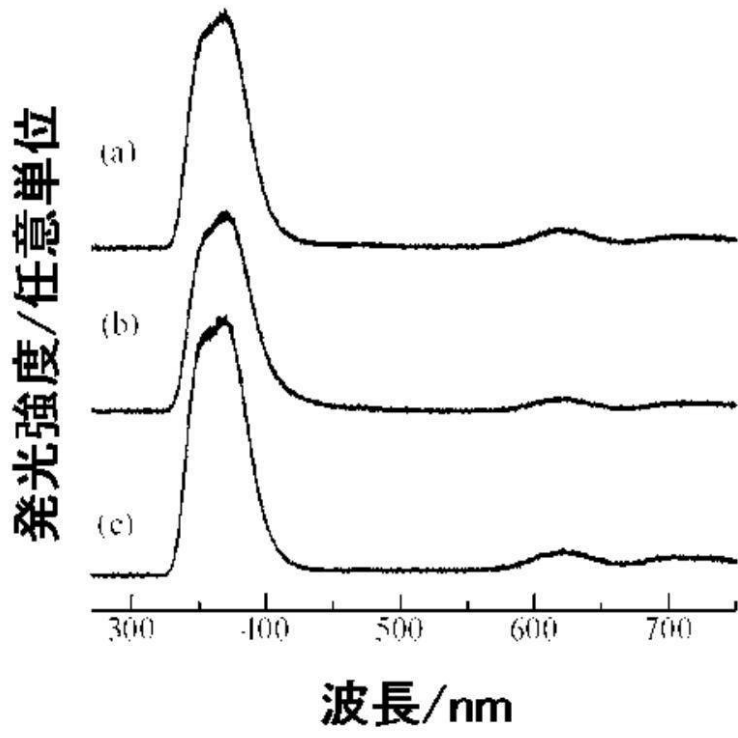
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 XA08 XA12 XA14 XA20 XA56 YA11 YA25 YA38
YA58