オキシホウ酸塩蛍光体の結晶構造

東北大学多元物質科学研究所 山根久典, 川野哲也*

*現 (株)三菱化学科学技術研究センター

Hisanori YAMANE and Tetsuya KAWANO: Crystal Structures of Luminescent Oxyborates

A solid solution $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ ($x = 0.2$), showing 430 nm light emission under irradiation of 270 nm light with a high quantum efficiency of 0.89, crystallizes in a triclinic cell of a new ludwigite-type superstructure. $\text{Mg}_5\text{MO}_3(\text{BO}_3)_3$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) have superstructures of the warwickite-type structure in which Nb or Ta and Mg atoms are ordered. A photoluminescence peak of 470 nm was observed for $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ by 270 nm light excitation.

1. はじめに

ホウ酸塩およびその関連化合物は天然にもさまざまな鉱物として存在し, それらの結晶構造も鉱物名にちなんだ名称で呼ばれるものが多い. ホウ素を中心とした酸素の平面3配位や四面体4配位のホウ酸基やそれらが組み合わさった陰イオン基に加え, 酸化物イオンやフッ化物イオンなどほかの陰イオンとの組み合わせにより, これまでに多種多様な化合物の存在が明らかにされている.^{1),2)} Hellerによる分類によると, 平面3配位のホウ酸基 ($[\text{BO}_3]^{3-}$) と酸化物イオン (O^{2-}) を含むオキシホウ酸塩だけでも, 鉱物名由来のルドウィヒアイト (ludwigite) 型, フルス鉱 (hulsite) 型, ピナキオライト (pinakioilite) 型, 竹内石 (takeuchiite) 型などのほか, 全部で15種類の型が挙げられている.²⁾

ホウ酸塩およびホウ酸塩を含む複合酸塩のうち, 対称中心をもたない構造の $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ など非線形光学結晶用の材料となっている.³⁾⁻⁵⁾ また, ホウ酸塩を含む化合物で大きなバンドギャップをもつものは蛍光体の母結晶としても利用されている. 希土類元素を部分置換もしくは添加した $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{BO}_3 : \text{Tb}^{3+}$,⁶⁾ $\text{LaMg}(\text{BO}_2)_5 : \text{Eu}^{3+}$,⁷⁾ $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3 : \text{Eu}^{3+}$ ⁸⁾ などについて数多くの研究がなされ, 一部は実用蛍光体として使用されている. 最近, 希土類元素の輸入が滞り, 希少な希土類元素を代替する元素による材料開発が求められている. 発光機能特性を示す付活イオンとして Mn^{2+} や Ti^{4+} , Nb^{5+} などの遷移金属イオンが報告されているが, 希土類付活蛍光体に比べるとその報告数は多くない.

本報告では, 希土類イオン以外の付活イオンを含むホウ酸塩系化合物として Ti^{4+} を含むオキシホウ酸塩 $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ と, 新規オキシホウ酸塩 $\text{Mg}_5\text{MO}_3(\text{BO}_3)_3$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) について, それらの結晶構造と発光

特性を調べた結果を紹介する.

2. $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$

$\text{A}_2\text{SnO}_4 : \text{Ti}^{4+}$ (A: アルカリ土類元素など⁹⁾) のように Ti^{4+} と同じ4価で部分置換が可能な Si^{4+} や Ge^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} を含む酸化物を母結晶とする蛍光物質や, $\text{Li}_2\text{TiOSiO}_4$ などチタン酸塩自体が発光する物質が知られている.¹⁰⁾ 部分置換により導入された Ti^{4+} やチタン酸塩中の Ti^{4+} は, 200 ~ 300 nm の紫外領域に励起帯を有し, ブロードな発光スペクトル (ピーク波長: 400 ~ 500 nm) を示す. この発光は, $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 間の電荷移動遷移によるものと考えられている.^{11),12)} これまでの報告の中で Ti^{4+} を含む酸化物またはチタン酸塩のうち, オキシホウ酸塩の $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の Sn^{4+} の一部を Ti^{4+} で置換固溶した $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ ($x = 0.01 \sim 0.20$) において, 最も高い発光量子効率 (0.80) が報告されている.¹³⁾ この固溶体は, 230 nm の紫外線励起で発光ピーク波長が約435 nm のブロードな発光スペクトルを示す.

Konijnendik と Blasse は, $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ は斜方晶系, 格子定数 $a = 19.12 \text{ \AA}$, $b = 12.37 \text{ \AA}$, $c = 11.44 \text{ \AA}$ で, オルソピナキオライト (orthopinakioilite, $\text{Mg}_3\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$) と同型構造であり, Ti^{4+} の部分置換で高効率発光がみられる $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ は斜方晶系, 格子定数 $a = 9.29 \text{ \AA}$, $b = 12.33 \text{ \AA}$, $c = 3.02 \text{ \AA}$ で, ルドウィヒアイト ($\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$) 型であると報告した.¹³⁾ しかし, これらの化合物の結晶構造における原子座標などは明らかにされていない.

図1にルドウィヒアイト ($\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$, 斜方晶系, 空間群 $Pbam$, $a = 9.14 \text{ \AA}$, $b = 12.45 \text{ \AA}$, $c = 3.05 \text{ \AA}$) の結晶構造を示す.¹⁴⁾ この構造では, Mg を中心とした酸素6配位八面体が頂点および稜を共有して bc 面内に層を形成している. その層間に Fe を6配位した酸素八面体が c 軸方

向に稜共有で連なり、O原子により平面3配位されたBとともに層を形成している。図2に示すような MgO_6 八面体層の配列単位AとC、およびBとFe-O八面体層をBとすると、ルドウィヒアイトでは $ABCB$ が、オルソピナキオライト($\text{Mg}_{1.423}\text{Mn}_{1.306}\text{Fe}_{0.22}\text{O}_2\text{BO}_3$, 斜方晶系, 空間群 $Pnmm$, $a = 18.357(4) \text{ \AA}$, $b = 12.591(2) \text{ \AA}$, $c = 6.068(1) \text{ \AA}$)¹⁵⁾では $ABABCBCB$ が繰り返し単位となる。

固相反応法で $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ ($x = 0.0$ と 0.50) の多結晶試料を合成し、それらの粉末XRDパターンについて文献13) で報告されたオルソピナキオライト型構造とルドウィヒアイト型構造の格子定数で指数付けを試みたところ、 2θ が 20° 付近に指数付けできない回折ピークが観測された。¹⁶⁾ また、合成された試料のパターンを比較すると、ピークの回折角度が多少移動しているものの相対強度には大きな変化がみられなかった。よって、母結晶($x = 0.0$)と $x = 0.50$ の Ti^{4+} 置換固溶体は同型構造であると判断できた。

自己フラックス法で $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の単結晶を作製し、X線回折を行った結果、 $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の回折反射は、三斜晶系, 空間群 $P\bar{1}$, 格子定数 $a_P = 6.11894(11) \text{ \AA}$,

図1 ルドウィヒアイト($\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$)の結晶構造(斜方晶系, 空間群 $Pbam$, $a = 9.14 \text{ \AA}$, $b = 12.45 \text{ \AA}$, $c = 3.05 \text{ \AA}$).¹⁴⁾ (Crystal structure of ludwigite ($\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$, orthorhombic, space group $Pbam$, $a = 9.14 \text{ \AA}$, $b = 12.45 \text{ \AA}$, $c = 3.05 \text{ \AA}$).¹⁴⁾)

$b_P = 9.83901(18) \text{ \AA}$, $c_P = 12.7324(2) \text{ \AA}$, $\alpha_P = 85.7125(7)^\circ$, $\beta_P = 76.1011(7)^\circ$, $\gamma_P = 71.8860(7)^\circ$ で指数付けされた。この単純格子定数を図3に示すように面心格子(空間群: $F\bar{1}$)に変換すると, $a_F = 6.1295(8) \text{ \AA}$, $b_F = 18.714(3) \text{ \AA}$, $c_F = 24.719(3) \text{ \AA}$, $\alpha_F = 90.021(5)^\circ$, $\beta_F = 90.032(4)^\circ$, $\gamma_F = 90.041(5)^\circ$ となる。 α_F , β_F , γ_F の角度がほぼ 90° で, 格子定数は斜方晶系の面心格子に近く, 格子体積は $\text{Mg}_{1.423}\text{Mn}_{1.306}\text{Fe}_{0.22}\text{O}_2\text{BO}_3$ の体積¹⁵⁾のほぼ2倍となるが, 原子配列は面心格子の斜方晶系では説明することができ

* F と P 格子の関係は次の変換行列で表される。

$$R_{F \rightarrow P} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{bmatrix}, R_{P \rightarrow F} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

単純格子	面心格子
$a_P = 6.11894(11) \text{ \AA}$	$a_F = 6.1295(8) \text{ \AA}$
$b_P = 9.83901(18) \text{ \AA}$	$b_F = 18.714(3) \text{ \AA}$
$c_P = 12.7324(2) \text{ \AA}$	$c_F = 24.719(3) \text{ \AA}$
$\alpha_P = 85.7125(7)^\circ$	$\alpha_F = 90.021(5)^\circ$
$\beta_P = 76.1011(7)^\circ$	$\beta_F = 90.032(4)^\circ$
$\gamma_P = 71.8860(7)^\circ$	$\gamma_F = 90.041(5)^\circ$

図3 $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の単純格子(a_P , b_P , c_P , α_P , β_P , γ_P)と面心格子(a_F , b_F , c_F , α_F , β_F , γ_F)との関係。(Relationship between the face-centered and primitive unit cells of $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$.)

図2 オキシホウ酸塩の層構成単位(A, B, C, D)とルドウィヒアイト, オルソピナキオライト, ワーウィツカイトの積層。(Layer units (A, B, C, D) of oxyborate crystal structures and stacking sequences of ludwigite, orthopinakiolite and warwickite.)

ない。空間群 $F\bar{1}$ で解析された $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の a_F 軸方向から投影した結晶構造を図 4a に示す。解析の結果、酸素八面体の積層形式は $ABCB$ を繰り返し単位とするルドウィヒアイト型 (図 1, 2) であることが明らかになった。

これまでに報告されたルドウィヒアイト型の超格子構造を有するオキシホウ酸塩の一例として、 $\text{Ni}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ (斜方晶系, 空間群 $Pnma$, 格子定数 $a = 9.302(1) \text{ \AA}$, $b = 6.089(2) \text{ \AA}$, $c = 12.280(1) \text{ \AA}$)¹⁷⁾ を図 4b に示す。この構造では、 Ni^{2+} と Sn^{4+} が B 層の酸素八面体サイトに規則配列している。 NiO_6 八面体に ‘a’ のラベルを、 SnO_6 八面体に ‘b’ のラベルを付けると、積層方向の a 軸、および B 層内の b 軸と c 軸方向のいずれも、 $\cdots a-b-a-b \cdots$ の交互配列が示される。

$\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の F 格子における a_F , b_F , c_F の各軸長は、ルドウィヒアイト型構造の基本単位格子の c , a , b の各軸長のほぼ 2 倍で、単位格子体積が約 8 倍となり、ルドウィヒアイト型のオキシホウ酸塩ではこれまでに例のない超格子構造になっている。図 4a に示すように、 B 層内の Mg^{2+} が入る酸素八面体を ‘a’、 Sn^{4+} の酸素八面体を ‘b’ とラベルすると、層内の a_F 軸方向は $\text{Ni}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の場合と同様 $\cdots a-b \cdots$ の交互配列となっているが、積層の b_F 軸方向と層内の c_F 軸方向は $\cdots a-a-b-b \cdots$ が繰り返し単位になっている。

Ti^{4+} 置換量 (x) が $0 < x \leq 0.50$ で合成された $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ の粉末 X 線回折パターンについて、 $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の x の割合に応じて Sn サイトが統計的に Ti で置換されるモデルでリートベルト解析を行うことができた。¹⁶⁾ 精密化された格子定数から計算される $F\bar{1}$ 格子の体積は、 x の増加に伴い $2834.8(5) \text{ \AA}^3$ から $2787.6(6) \text{ \AA}^3$ に単調に減少した。 x が 0.50 より大きい組成で合成された試料の粉末 XRD パターンでは、一部のピークの強度が極

端に小さくなったり、ピーク形状がブロードになったりするなど、超格子構造の乱れや積層不整が起こっている可能性が示唆された。

$\text{Mg}_5\text{TiO}_4(\text{BO}_3)_2$ についても単結晶を作製し結晶構造解析を行った結果、その結晶構造は、斜方晶系、空間群 $Pbam$, 格子定数 $a = 9.2636(5) \text{ \AA}$, $b = 12.2989(5) \text{ \AA}$, $c = 3.01309(15) \text{ \AA}$ で、ルドウィヒアイト型の構造モデルで解析された。¹⁸⁾ $\text{Mg}_5\text{TiO}_4(\text{BO}_3)_2$ では、 $\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ (ルドウィヒアイト) の Fe^{3+} を Mg^{2+} と Ti^{4+} が同じ割合で不規則に置き換えた構造になっており (図 4c), 空間群も同じで格子定数もほぼ等しい。

図 5 に $\text{Mg}_5\text{Sn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ の光励起・発光スペクトルを示す。¹⁶⁾ ホストの $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ は可視・紫外光励起で発光せず、 $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ ($0 < x \leq 0.50$) の Ti 置換固溶体で、270 nm の励起光により、430 nm にピークをもつブロードな発光スペクトルが測定された。 Ti^{4+} 置換量 x の変化によるピーク波長およびスペクトル形状

図 5 $\text{Mg}_5\text{Sn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ の室温で測定された PL 励起・発光スペクトル。^{15), 16)} (Photoluminescence excitation and emission spectra of $\text{Mg}_5\text{Sn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ measured at room temperature.^{15), 16)})

図 4 $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ (a),¹⁶⁾ $\text{Mg}_5\text{TiO}_4(\text{BO}_3)_2$ (b),¹⁷⁾ $\text{Ni}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ (c)¹⁸⁾ の結晶構造と B 層内の配位多面体配置。(Crystal structures of $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ (a),¹⁶⁾ $\text{Mg}_5\text{TiO}_4(\text{BO}_3)_2$ (b),¹⁷⁾ $\text{Ni}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ (c)¹⁸⁾ and the arrangements of coordination polyhedra in the B layers.)

図6 $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ (270 nm 励起光, 430 nm 発光)¹⁶⁾ と $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{BO}_3)_2$ (270 nm 励起, 490 nm 発光)¹⁹⁾ の発光強度の Ti 置換量 x 依存性. (Relative emission intensities as a function of the Ti content (x) for $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ (excitation 270 nm, emission 430 nm)¹⁶⁾ and $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{BO}_3)_2$ (excitation 270 nm, emission 490 nm).¹⁹⁾)

の変化は、ほとんど認められなかった。これらの発光スペクトルのピーク波長と形状は、Konijnendijk と Blasse の報告したものとはほぼ一致した。¹³⁾

波長 430 nm の発光強度の Ti^{4+} 置換量依存性を図 6 に示す。比較のため、 Ti^{4+} をドーピングした固溶体 $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{BO}_3)_2$ ($0 < x \leq 0.30$) で測定された波長 490 nm の発光強度 (270 nm 励起) の Ti^{4+} 置換量依存性¹⁹⁾ を併せてプロットした。 $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ の発光強度は $x = 0.10 \sim 0.20$ で最大となった。 $x = 0.50$ における発光強度は最大値の約 90 % で、 $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{BO}_3)_2$ のような蛍光物質で観察される顕著な濃度消光はみられなかった。 $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ ($x = 0.20$) の試料において最も大きな量子効率 0.89 が測定された。この効率の値は以前の報告¹³⁾ と同程度であった。 $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ ($x = 0.10 \sim 0.20$) は、冷陰極線ランプや熱陰極線ランプ用途の青色蛍光体としての応用が期待できる。

Blasse によれば、発光に関与する TiO_n 多面体が頂点や稜を共有して繋がる (凝集する) と、隣接する Ti^{4+} イオン間において励起エネルギーの移動が起こり、そのエネルギーは無輻射的に消費されて、濃度消光が起こりやすいと説明されている。²⁰⁾ ホストである $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ では、図 4a に示すように、Mg と Sn 原子が積層 (b 軸) 方向に交互に規則配列し、隣接する SnO_6 八面体の間には MgO_6 酸素八面体または BO_3 基が位置するため、 SnO_6 八面体どうしは O 原子を共有して繋がることはない。 $\text{Mg}_5\text{SnO}_4(\text{BO}_3)_2$ の隣接する Sn サイト間距離は約 5.5 Å であり、Sn サイトに Ti が置換した場合も、隣接する Ti 原子間にかなりの距離が保たれる。すなわち超格子構造の存在が、濃度消光を抑制と高効率発光に繋がる効果をもたらしていると考えられる。

3. $\text{Mg}_5\text{MO}_3(\text{BO}_3)_3$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$)

Nb^{5+} と Ta^{5+} も、 Ti^{4+} と同じく d^0 閉殻電子配置の発光中心として知られている。なかでもニオブ酸塩は、タンタル酸塩と比べ室温で強い発光を示す物質が多く報告されている。^{21),22)} Nb^{5+} や Ta^{5+} を含むオキシホウ酸塩化合物としては、非線形光学特性を示す AMOB_2O_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$; $M = \text{Nb}, \text{Ta}$) や、^{5),23)} 紫外線照射の下で水を分解する光触媒の $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{O}_6(\text{BO}_3)_2$ ²⁴⁾ などがある。ホウ酸塩およびホウ酸塩を含む化合物に関する以前の研究では、 Nb^{5+} や Ta^{5+} の発光は報告されていなかった。

$\text{MgO}-\text{M}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) の 3 成分 4 元系で新規化合物探索を行った結果、新規オキシホウ酸塩 $\text{Mg}_5\text{MO}_3(\text{BO}_3)_3$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) が合成された。自己フラックス法により作製した単結晶を用いた X 線結晶構造解析で、これらの結晶構造が斜方晶系、空間群 $Pnma$ 、格子定数 $a = 9.3682(3) \text{ \AA}$, $b = 9.4344(2) \text{ \AA}$, $c = 9.3379(3) \text{ \AA}$ ($M = \text{Nb}$), $a = 9.3702(3) \text{ \AA}$, $b = 9.4415(3) \text{ \AA}$, $c = 9.3301(2) \text{ \AA}$ ($M = \text{Ta}$) で、ワーウィッカイト (warwickite) 型の超格子構造であることが明らかにされた。²⁵⁾

ワーウィッカイト型のオキシホウ酸塩 (斜方晶系、空間群 $Pnma$ 、格子定数 $a \approx 9 \text{ \AA}$, $b \approx 3 \text{ \AA}$, $c \approx 9 \text{ \AA}$) は $[(M, M')\text{OBO}_3]_n$ (M, M' : 金属元素; $n = 1, 2, 3$) で表され、 $\text{Mg}^{2+}\text{Ti}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ や $\text{Mg}^{2+}\text{Ga}^{3+}\text{O}(\text{BO}_3)$ といった 2 価と 3 価の金属元素から構成されるものが多い。²⁾ 2 価と 4 価の例としては、 $\text{Co}_3\text{M}^{4+}\text{O}_2(\text{BO}_3)_2$ ($M^{4+} = \text{Ti}, \text{Zr}$)²⁶⁾ や $\text{Mg}_3\text{TiO}_2(\text{BO}_3)_2$ ²⁷⁾ がある。2 価と 5 価の金属元素から構成されるワーウィッカイト関連型のオキシホウ酸塩は、 $\text{Mg}_5\text{MO}_3(\text{BO}_3)_3$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) が初めてである。

ワーウィッカイト型構造では金属イオンは 6 配位酸素八面体内にあり、図 2 に示すようにホウ素を含む B 層と D 層の繰り返しで構成されている。図 7a に示す $\text{Mg}_3\text{TiO}_2(\text{BO}_3)_2$ のように、金属イオンは、その種類と組成により B 層と D 層の各八面体サイトを規則的または不規則に占める。 $\text{Mg}_5\text{MO}_3(\text{BO}_3)_3$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) では、 Nb^{5+} や Ta^{5+} が B, D 層内の陽イオンサイトを b 軸方向 (ワーウィッカイトの基本構造では c 軸方向) で 3 つおきに規則的に占め、この方向が 3 倍の超格子構造となっている (図 7b)。ワーウィッカイト型オキシホウ酸塩で超格子構造をもつ化合物の報告は、筆者が知る限り $\text{Mg}_5\text{MO}_3(\text{BO}_3)_3$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) が初めてである。

Nb や Ta と O との原子間距離は 1.87 ~ 2.46 Å の範囲で、7 つの O 原子が Nb や Ta に配位している。Nb-O や Ta-O の原子間距離から計算された 7 つの結合原子価の和 (Bond Valence Sum [BVS]) は、それぞれ 4.84 と 4.96 で、原子価 5 に近い値が得られた。ニオブ酸塩やタンタル酸塩では、Nb や Ta は O 原子に 4 配位または 6 配位されているものが多く、7 配位された Nb や Ta をもつ化合物は、

図7 $\text{Mg}_3\text{TiO}_2(\text{BO}_3)_2$ (a)²⁸⁾ と $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ (b)²⁵⁾ の結晶構造とD層内の配位多面体配置。(Crystal structures of $\text{Mg}_3\text{TiO}_2(\text{BO}_3)_2$ (a)²⁸⁾ and $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ (b),²⁵⁾ and the arrangements of coordination polyhedra in the B layers.)

図8 $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ の室温で測定されたPL励起・発光スペクトル。²⁵⁾ (Photoluminescence excitation and emission spectra of $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ measured at room temperature.^{15),16)})

T-Nb₂O₅ (Nb₂O₅の低温準安定相),²⁸⁾ V_{2.38}Nb_{10.7}O_{32.7},²⁹⁾ L-Ta₂O₅ (Ta₂O₅の低温相),³⁰⁾ 19L-Ta₂O₅ (L-Ta₂O₅の超格子構造相)³¹⁾ など数少ない。

固相反応法で $\text{Mg}_5\text{MO}_3(\text{BO}_3)_3$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) の多結晶試料を合成し蛍光発光特性を調べたところ, $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ では 270 nm の紫外線励起で 470 nm にピークをもつブロードな青緑色発光が観察された(図8)。²⁵⁾ 母体発光を示すニオブ酸塩の例としては, MgNb_2O_6 や $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ がある。²¹⁾ Nb⁵⁺-O²⁻間の電荷移動遷移による発光波長は 380 ~ 480 nm の間にあり, 紫外光励起で MgNb_2O_6 では 460 nm の青緑色発光を, $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ では 385 nm の青色発光を示す。 $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ の 470 nm の発光波長もこの範囲にあることから, この発光も Nb⁵⁺-O²⁻間の電荷移動遷移に基づくものと考えられる。これまでにO原子によ

り7配位されたNbを含む化合物の発光に関する報告はなく, $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ が初めての例である。なお, Ta系で合成された多結晶試料では, 紫外光を照射しても可視光発光は観察されなかった。

4. まとめと展望

先に紹介したように, オキシボレーートの鉱物や合成化合物についてすでに多数の報告がなされているなかで, 新規物質や新しい超格子構造が見出された。本稿で紹介した $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ と $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ の超格子構造は, それぞれルウィヒアイト ($\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$) の Fe³⁺ を Mg²⁺ と Sn⁴⁺ で, ワーウィックイト ($\text{Mg}_3\text{TiO}_2(\text{BO}_3)_2$) の不規則配列の Mg²⁺/Ti⁴⁺ サイト3個を Mg²⁺ のサイト2個と Nb⁵⁺ サイト1個で規則的に置き換えることでもたらされる。 $\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ の Fe³⁺ を Mg²⁺ と Ti⁴⁺ で置き換えた場合には, 不規則配列となり超格子構造とはならなかった。どのような元素の組み合わせが規則配列に有効なのか, また, どのような基本構造が元素の置き換えにより超格子の規則配列の構造をとりやすいのかについて, 興味をもたれる。オキシホウ酸塩に限らず, 天然鉱物の中には多種の金属元素が混在する。本研究で取り上げたオキシホウ酸塩のような, 種々の積層単位とその序列によりさまざまな派生構造が生じる物質群は, 超格子構造が得られやすい物質群の候補の1つかもしれない。

エネルギー移動や濃度消光を抑えてより高効率の蛍光体を開発するため, 導入される発光機能を示す元素のイオン間距離が大きくなるように, 一次元や二次元構造を有する化合物や, 複数の陽イオンサイトを有する化合物が母結晶として検討されてきた。ペロブスカイト構造などで規則配列を利用した発光体も報告されている。¹⁴⁾ 結晶構造解析の結果, 濃度消光が小さく高効率発光を示す $\text{Mg}_5\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(\text{BO}_3)_2$ オキシホウ酸塩においても, 超格子構造による規則配列で発光機能元素イオンの Ti⁴⁺ 間距離が効果的に保たれていることが明らかにされた。また, 超格子構造により規則的に配列した1つのサイトをすべて Nb⁵⁺ が占有する新規物質 $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ においても, 室温で発光が認められた。 $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ と同型構造の $\text{Mg}_5\text{TaO}_3(\text{BO}_3)_3$ では発光がみられないことから, 発光機能を示す原子が入るサイト間の距離が発光特性のすべてを左右する要因でないことは明らかだが, 人工的に金属原子の酸化数とサイズ, 組成を組み合わせるさまざまな超格子構造を有する母結晶が合成されることにより, その中で新たな高効率蛍光体の開発に繋がる新物質の発見が期待される。

謝 辞

本研究は文部科学省グローバルCOEプログラム「材料インテグレーション国際教育研究拠点(東北大学)」より

支援を受けた。結晶構造の描画には、プログラム VESTA を使用した。³²⁾

文 献

- 1) P. C. Burns, J. D. Grice and F. C. Hawthorne: *Can. Mineral.* **33**, 1131 (1995).
- 2) G. Heller: *Top. Curr. Chem.* **131**, 39 (1986).
- 3) P. Becker: *Adv. Mater.* **10**, 979 (1998).
- 4) D. A. Keszler: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **4**, 155 (1999).
- 5) J. Gopalakrishnan, K. Ramesha, K. K. Rangan and S. Pandey: *J. Solid State Chem.* **148**, 75 (1999).
- 6) I. -E. Kwon, B. -Y. Yu, H. Bae, Y. -J. Hwang, T. -W. Kwon, C. -H. Kim, C. -H. Pyun and S. -J. Kim: *J. Lumin.* **87-89**, 1039 (2000).
- 7) B. Saubert, C. Fouassier, P. Hagenmuller and J. C. Bourcet: *Mater. Res. Bull.* **16**, 193 (1981).
- 8) G. Blasse: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 1519 (1969).
- 9) A. J. H. Macke: *J. Solid State Chem.* **18**, 337 (1976).
- 10) B. Bouma and G. Blasse: *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 261 (1995).
- 11) G. Blasse: *Struct. Bonding* **42**, 1 (1980).
- 12) A. J. H. Macke: *Phys. Stat. Sol. (a)* **39**, 117 (1977).
- 13) W. L. Konijnendijk and G. Blasse: *Mater. Chem. Phys.* **12**, 591 (1985).
- 14) Y. Takéuchi, T. Watanabé and T. Ito: *Acta Crystallogr.* **3**, 98 (1950).
- 15) Y. Takéuchi, N. Haga, T. Kato and Y. Miura: *Can. Mineral.* **16**, 475 (1978).
- 16) T. Kawano and H. Yamane: *Chem. Mater.* **22**, 5937 (2010).
- 17) K. Bluhm and H. Müller-Buschbaum: *Monat. Chem.* **120**, 85 (1989).
- 18) T. Kawano and H. Yamane: *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **66**, i92 (2010).
- 19) T. Kawano and H. Yamane: *J. Alloys Compd.* **490**, 443 (2010).
- 20) G. Blasse: *Philips Res. Rep.* **23**, 344 (1968).
- 21) G. Blasse and A. Bril: *Z. Phys. Chem. N. F.* **57**, 187 (1968).
- 22) G. Blasse: *J. Solid State Chem.* **72**, 72 (1988).
- 23) S. Schmid, R. L. Withers, D. Corker and P. Baules: *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **56**, 558 (2000).
- 24) T. Ikeda, S. Fujiyoshi, H. Kato, A. Kudo and H. Onishi: *J. Phys. Chem. B* **110**, 7883 (2006).
- 25) T. Kawano and H. Yamane: *J. Solid State Chem.* **184**, 2466 (2011).
- 26) A. Utzolino and K. Bluhm: *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **50**, 1653 (1995).
- 27) T. Kawano and H. Yamane: *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **67**, i18 (2011).
- 28) K. Kato and S. Tamura: *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **31**, 673 (1975).
- 29) C. Börrnert, W. Carrillo-Cabrera, P. Simon and H. Langbein: *J. Solid State Chem.* **183**, 1038 (2010).
- 30) N. C. Stephenson and R. S. Roth: *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **27**, 1037 (1971).
- 31) I. E. Grey, W. G. Mumme and R. S. Roth: *J. Solid State Chem.* **178**, 3308 (2005).
- 32) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653 (2008).

プロフィール

山根久典 Hisanori YAMANE
 東北大学多元物質科学研究所
 Institute of Multidisciplinary Research for Advanced
 Materials, Tohoku University
 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan
 e-mail: yamane@tagen.tohoku.ac.jp
 最終学歴：大阪大学大学院理学研究科博士課程
 専門分野：合成無機固体材料化学
 現在の研究テーマ：活性金属を利用した無機化合物の合成

川野哲也 Tetsuya KAWANO
 東北大学多元物質科学研究所 (現 ㈱三菱化学科学
 技術研究センター)
 Mitsubishi Chemical Group Science and Technology
 Research Center, Inc.
 〒227-8502 横浜市青葉区鴨志田町1000
 1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama 227-
 8502, Japan
 e-mail: kawano.tetsuya@mn.m-kagaku.co.jp
 最終学歴：東北大学大学院工学研究科博士課程
 専門分野：合成無機固体材料化学
 現在の研究テーマ：無機材料の合成