酸化マグネシウム-酸化ホウ素-フッ化マグネシウム系ケイ光体の結晶構造とケイ光特性^{*1}

(昭和40年6月7日受理)

岡崎 宏・中島 精三・水野 秀夫†

フッ化ホウ酸マグネシウムの結晶構造をX線回折粉末データを使って検討し、これをチタンで付活して得られたケイ光体の発光機構を結晶構造を基礎として考察した。

$3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgF}_2$ は $a=9.20 \pm 0.03$, $b=9.45 \pm 0.03$, $c=3.13 \pm 0.01(\text{\AA})$ の斜方格子をもち warwickite $3(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ と同型の構造である。 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgF}_2$ は $a=8.805 \pm 0.003$, $c=3.100 \pm 0.002(\text{\AA})$ の六方格子をもち, fluororite $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$ と同型の構造である。

マグネシウムの周囲の陰イオンのつくる八面体の形状は K_2TiF_6 における八面体とほとんど一致する。その頂点には酸素が3個とフッ素が3個配位しており、酸素気圏中で焼成すれば $\text{Ti}-\text{O}_6$ の配位をつくって青白色のケイ光を示し、フッ素気圏中で焼成すれば $\text{Ti}-\text{F}_6$ の配位をつくって黄緑色のケイ光を示すことが理解された。

1 緒 言

チタンで付活したフッ化ホウ酸マグネシウムケイ光体の研究において、 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{MgF}_2$, $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgF}_2$ および $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgF}_2$ の組成に対応する α , β および γ 型の3種類の化合物を見いだしたり。この中で α 型の結晶はケイ光を示さないが、 β 型は液体窒素温度で $253.7\text{m}\mu$ の紫外線励起により弱い青白色のケイ光を示す。 γ 型の結晶は三フッ化ホウ素などのフッ素化合物雰囲気中で焼成すると黄緑色のケイ光を示し、フッ素化合物の発生しない条件で焼成すると構造は γ 型であるにもかかわらず青白色のケイ光を示すことを認めた。

Kröger²⁾ はチタンで付活したケイ酸塩、シリコン酸塩およびチタン酸塩などのケイ光体ではチタン-酸素の錯結合が発光中心となり青白色のケイ光を示すこと、および K_2TiF_6 , K_2SiF_6 : Ti, CaSnF_6 : Ti などのフッ化物錯塩ケイ光体では、チタン-フッ素の錯結合が発光中心となり黄色のケイ光を示すことを報告している。したがって γ 型フッ化ホウ酸マグネシウムの示す黄緑色ケイ光はチタン-フッ素の錯結合に起因し、青白色のケイ光はチタン-酸素の錯結合によると推定される。しかし発光中心としてこれらの錯結合がケイ光体結晶中に実在することを証明することは非常に困難である。また β 型では青白色のケイ光しか生じないのに、 γ 型では結晶作製の条件の相違により異なるケイ光を生じ得ることも説明できない。

著者らはX線回折粉末データを用い、構造既知のホウ酸塩³⁾⁻⁵⁾との対比から、 β および γ 型の構造を決定することができたので、結晶構造の見地からこれらホウ酸塩ケイ光体の発光中心に関して考察を試みた。

2 試 料

塩基性炭酸マグネシウム、ホウ酸アンモニウムおよびフッ化マグネシウムを $\text{MgO} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{MgF}_2$ としてそれぞれ 3:1:1 お

よび 3:1:3 となるように混合し、空気中において 600°C で1時間仮焼成し、粉碎後 $1000^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$ で2~3時間再焼成した。微量の過剰酸化マグネシウムを酢酸で洗浄除去したのち、乾燥して粉末状の試料を得た。これらの試料は化学分析およびX線分析の結果、それぞれ $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgF}_2$ および $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgF}_2$ の組成をもち、純粋な β および γ 型のフッ化ホウ酸マグネシウムであった。X線の測定には付活剤としてのチタンを加えない、いわゆる母体結晶を用いた。

3 結 晶 構 造

3.1 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgF}_2$ (γ 型)の構造

$\text{CuK}\alpha$ 線を用い、ディフラクトメータによって γ 型のX線回折粉末データを求めた。 γ 型の組成は fluororite³⁾ の組成 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$ と非常によく類似し、また粉末データもよく一致しているため、これらはたがいに同型で単に fluororite の水酸基をすべてフッ素におきかえたものが γ 型の構造と考えられる。Brisi と Eitel⁴⁾ は17本の粉末データからこのように結論したが、著者らは50本の粉末データを使ってこの構造を再確認した。図1に γ 型の原子配列を示す。fluororite の原子座標値³⁾

図1 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgF}_2$ の結晶構造 (001)投影面

*1 この報文を“チタン付活フッ化ホウ酸マグネシウムケイ光体の焼成反応と発光機構(第3報)”とする; 前報(第2報), 水野, 日化 84, 207(1963).

† Hiroshi OKAZAKI, Seizo NAKAJIMA, Hideo MIZUNO 松下電子工業株式会社研究所, 高槻市西五百住

1) 水野, 日化 84, 204, 207(1963).

2) F. A. Kröger, Some Aspects of the Luminescence of Solids Elsevier Pub. Co., New York(1948)p. 158.

3) Y. Takéuchi, Acta Cryst. 3, 208(1950).

4) C. Brisi, W. Eitel, Am. Mineralogist 42, 288(1957).

5) Y. Takéuchi, T. Watanabé, T. Ito, Acta Cryst. 3, 98(1950).

表 1 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgF}_2$ (γ 型)のX線粉末データ, 格子定数および構造因子

(hkl)	$d(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	$ F_o $	$ F_c $	(hkl)	$d(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	$ F_o $	$ F_c $
100	7.63	64	13	16	601	1.176	2	13	13
110	4.41	100	29	30	160	1.164	4	26	20
200	3.82	5	7	3	232	1.161	4	18	23
120	2.89	33	25	21	521	1.137	3	16	5
300	2.55	73	44	37	700 } 530 } 611 }	1.089	2	19	26
201	2.41	94	38	43	332	1.066	3	16	10
220	2.20	5	14	17	260	1.058	9	40	44
130	2.12	90	60	46	441	1.037	3	17	15
400	1.908	14	25	28	701 } 531 }	1.028	3	17	6
221	1.796	52	39	39	512	1.026	4	19	28
311 } 230 }	1.750	35	33	40	621	1.001	5	22	19
410	1.666	11	28	10	432	0.9748	4	19	20
401	1.625	12	21	24	711 } 360 }	0.9604	5	21	10
002	1.551	17	66	89	223	0.9352	3	16	19
321 } 500 }	1.525	23	32	30	541 } 720 }	0.9313	5	20	14
411 } 330 }	1.467	57	53	40	721 } 810 }	0.8923	6	23	22
420	1.443	7	27	25	413	0.8776	4	17	21
510 } 501 }	1.370	13	39	41	262	0.8735	10	27	41
331	1.328	5	18	19	181 } 370 }	0.8577	5	18	14
302	1.324	8	23	27	641	0.8418	4	15	22
421	1.308	5	18	29	731	0.8269	7	19	19
600	1.272	2	17	8	362	0.8164	3	12	4
430	1.255	7	31	26	650 } 910 }	0.7994	3	15	15
151	1.251	6	20	15	740	0.7909	3	14	20
520	1.221	3	21	24					
402	1.203	2	12	18					

六方格子 $\begin{cases} a = 8.805 \pm 0.003(\text{\AA}) \\ c = 3.100 \pm 0.002, C_{6h}^2 - P6_3/m, Z=1 \end{cases}$

を使って計算した構造因子 F_c と実測値 F_o を粉末データ, 格子定数とともに表1に示す。 F_o と F_c はよく一致し, 原子の位置も両者でほとんど同じであると見なすことができる。

3.2 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgF}_2$ (β 型)の構造

β 型の組成は warwickite²⁾の組成 $3(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ に類似し, X線回折粉末データも一致していることを見いだした。 β 型, 天然 warwickite (Edenville, N. Y., U. S. A.) および合成した warwickite ($3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) の粉末データを表2に示す。測定は $\text{CuK}\alpha$ のX線を用い, ディフラクトメータで行なった。 β 型は warwickite と同型の構造で単に酸化チタンをフッ化マグネシウムでおきかえたものと考えられる。 β 型の原子配列を図2に示す。warwickite の原子座標値²⁾を使って計算した β 型の構造因子 F_c ²⁾ を実測値 F_o とともに表2に示した。 F_o と F_c はよい一致を示している。以上の結果から β 型の結晶構造は warwickite と同型であり, 原子座標値もほとんど同じであると結論できる。

4 考 察

前報¹⁾ではチタンで付活した γ 型フッ化ホウ酸マグネシウムケイ光体の焼成反応およびケイ光特性の測定結果から, 青白色のケイ光は Ti-O_6 の錯イオンが発生中心であり, 黄緑色のケイ光は

*2 文献5)の表1中にある O_I を F に, $(\text{Mg}, \text{Ti})_I$ を Mg_I に, $(\text{Mg}, \text{Ti})_{II}$ を Mg_{II} におきかえて計算した。

$|F_c|$ には温度因子 ($\bar{B}=0.6$) の補正を行なった。

Ti-F_6 の錯イオンが発光中心と考えられることを報告した。しかし Ti-O_6 または Ti-O_6 の錯イオンの存在を直接確認することはできなかった。本報ではX線構造解析の結果に基づいて, チンの発光中心に対してさらに考察を加えた。

図2 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgF}_2$ の結晶構造 (001)投影面

表 2 3MgO·B₂O₃·MgF₂(β型) と Warwickite の X線粉末データ, 格子定数および構造因子

Warwickite							3 MgO·B ₂ O ₃ ·MgF ₂						
天 然							合 成						
(hkl)	d(Å)	I _{obs.}	d(Å)	I _{obs.}	F _o	F _c	d(Å)	I _{obs.}	F _o	F _c			
110	6.57	29	6.66	26	17	21	6.66	12	10	19			
120	4.18	19	4.21	21	24	27	4.20	23	22	22			
130	2.95	22	2.97	28	42	42	2.97	40	43	34			
111 ^a	2.83	3	2.83	4	12	15	2.82	10	16	17			
201 ^b	2.57	100	2.59	100	90	114	2.59	100	78	100			
230 ^b													
211 ^a	2.48	12	2.50	18	28	20	2.50	36	35	23			
330	2.20	6	2.12	7	28	39	2.22	15	36	38			
311	2.13	8	2.14	13	28	37	2.15	10	22	36			
240	2.09	20	2.10	25	58	72	2.10	45	68	77			
321	1.978	15	1.994	23	41	57	1.994	45	50	57			
150	1.840	7	1.843	11	44	27	1.845	15	45	26			
331 ^c	1.789	15	1.801	18	36	58	1.801	35	50	54			
510 ^c													
250	1.735	7	1.743	6	35	31	1.738	15	48	25			
431 ^c	1.593	12	1.603	21	51	68	1.607	35	58	66			
350 ^c													
530	1.582	5	1.585	7	43	31	1.583	16	56	30			
002 ^d	1.547	12	1.554	18	99	134	1.554	26	103	139			
160 ^d													
521 ^e	1.501	15	1.512	20	54	68	1.515	25	52	62			
610 ^e													
630 ^f	1.379	8	1.382	9	57	57	1.384	10	52	54			
601 ^f													

斜方格子

$$\begin{cases} a = 9.18 \pm 0.03 (\text{\AA}) \\ b = 9.43 \pm 0.03 \\ c = 3.10 \pm 0.01 \end{cases} \begin{cases} a = 9.20 \pm 0.03 (\text{\AA}) \\ b = 9.45 \pm 0.03 \\ c = 3.13 \pm 0.01 \end{cases} \begin{cases} a = 9.20 \pm 0.03 (\text{\AA}) \\ b = 9.45 \pm 0.03 \\ c = 3.13 \pm 0.01 \end{cases}$$

$$D_{\text{th}}^{\text{calc}} - P_{\text{nam}}, Z = 2$$

注 a) 指数(111), (211)は $c = 3.01^{(5)}$ として計算するとそれぞれ(011), (201)となる。この指数で構造因子を計算すると, $F_o(011) = 4.6$, $F_o(201) = 95$ となり, F_c と一致しない。天然の単結晶(針状)の針状軸方向から求めた格子定数も $3.10(\text{\AA})$ となって粉末法から求めた値に一致する。

γ型の結晶に付活剤のチタンを固溶させたときにチタンの固溶状態には結晶構造からみて二つの可能性が考えられる。一つは単位格子中の座標点(0, 0, 0), すなわちフッ素によって八面体状に囲まれたあきまへの格子間原子としての固溶である。他の一つはマグネシウムとの置換型の固溶である。

黄緑色のケイ光を示す K_2TiF_6 ⁶⁾ および $\text{Mg}_{2-x}\text{Li}_x\text{TiO}_{4-x}\text{F}_x$ ⁷⁾ においては, 陰イオンのつくる八面体はほぼ正八面体であり, その中心と陰イオン間の距離は約 $2.0\text{\AA}$ である。一方 γ型においてはフッ素のつくる八面体は図3(II)に示すようにいじりくしくおしつぶされた形で, 中心(0, 0, 0)とフッ素との距離も $2.55\text{\AA}$ となり上記の値と異なり。したがって(0, 0, 0)に格子間原子としてチタンが存在しても K_2TiF_6 などの場合と同様の黄緑色発光中心をつくることは考えられない。また焼成雰囲気異なることによって青白色の発光中心を生じ得るとも説明できない。

これに反してチタンがマグネシウム位置に置換型の固溶をして

(I)

(II)

(I): マグネシウムのまわりのフッ素と酸素の配列

(II): フッ素の配列

図 3 3MgO·B₂O₃·3MgF₂ の結晶構造における八面体的配列

いる状態では, ケイ光特性を説明することが可能である。この位置の周囲の陰イオンのつくる八面体(図3, I)の形状は K_2TiF_6 などにおける八面体とほとんど一致する⁶⁾。そして八面体の各頂点に6個のフッ素が配位すると黄緑色発光中心をつくり, 酸素が配位すると青白色発光中心をつくると考えられる。結晶構造からみるとこの位置の周囲には3個のフッ素と3個の酸素が配位するが, 焼成雰囲気の違いによって上述のようなフッ素および酸素のみの配位した状態を実現し得る。すなわちマグネシウム位置にチタンが存在すれば正電荷が過剰となり局所的な電荷のバランスを保持するためにはそのまわりにはフッ素よりも酸素が存在する方がよい。したがってチタンのまわりにフッ素を局在させるような作用が存在しないかぎりチタンには六つの酸素が配位する。しかし三フッ化ホウ素などのフッ化性ガスの発生する条件のもとではフッ素は局所的に集中する傾向が生じ, チタンのまわりに6個のフッ素が配位した状態をとり得る。このときにはチタンの第二近接あるいはそれよりも離れたフッ素が酸素におきかえられることによって電荷がバランスすると考えられる。三フッ化ホウ素が発生する条件のもとでは四フッ化チタンも発生しており, フッ素を局在化する作用をどちらが行っているかは明らかでないが, この作用そのものが存在することは他の実験事実からも確認⁷⁾されている。

このように γ型の結晶においては付活剤のチタンはマグネシウムと置換して存在し, そのチタンのまわりに配位する陰イオンは焼成条件によって変化し, 陰イオンの種類によって異なった発光中心を形成すると考えられる。

β型の結晶もチタンで付活してケイ光体とすることができる。このときは γ型の場合と異なり, 三フッ化ホウ素の発生する条件で焼成しても黄緑色のケイ光を生ぜず, 液体窒素温度で $480 \sim 490\text{ m}\mu$ にピークを有する弱い青白色のケイ光を生ずるのみである。このケイ光は γ型における青白色ケイ光とまったく同一のものである。β型には図4に示すようにマグネシウムには Mg_I と Mg_{II} の2種類の位置が存在する。warwickite ではチタンはこ

6) S. Siegel, *Acta Cryst.* 5, 683(1952).

7) 岡崎, 中島, 升田, 水野, 第10回応用物理学会(1963年3月)予稿集 p. 226; 日本化学会第16年会(1963年3月)予稿集 p. 186.

れら二つの位置に存在するので、それと同型の β 型の結晶をチタンで付活した場合にもチタンはこれらの位置に存在すると考えてよいであろう。しかし warwickite と異なり β 型の結晶にあっては陰イオンは酸素以外にフッ素も存在し、 Mg_I と Mg_{II} の両位置のまわりの陰イオンの配位の有様が異なる。そのためチタンの存在量にはこれらの位置間で差が生ずるであろう。チタンの存在状態をつぎのように考えると β 型の青白色のケイ光をよく説明できる。すなわち局部的に電荷がバランスするためにはイオン荷の高いチタンはより多くの酸素が配位した位置に選択的に置換し、 Mg_I よりも Mg_{II} により多く存在すると仮定する。 Mg_{II} の位置にはフッ素は1個しか配位していないから三フッ化ホウ素あるいは四フッ化チタンの作用でフッ素を局存させても、その数が4~5個以上となる確率は非常に小さく、フッ素のみの配位した状態をほとんど生じないであろう。このように考えるならば γ 型の結晶においては黄緑色および青白色のケイ光を示すにもかかわらず β 型においては青白色のケイ光しか生じ得ないことが理解できる。

以上のように結晶構造の解析結果から、 γ 型の結晶は三フッ化ホウ素などのフッ化性ガスの存在する雰囲気中で焼成された場合には、 $Ti-F_6$ の錯イオンを形成する可能性があることを見いだした。したがって第1報、第2報の結果と総合して考察すると黄緑色のケイ光の発光中心は $Ti-F_6$ の錯イオンであることが確実であると考えられる。

5 総 括

(1) β 型のフッ化ホウ酸マグネシウム $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot MgF_2$ は warwickite $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot TiO_2$ と同型の結晶で、酸化チタンをフッ化マグネシウムでおきかえたものである。

(2) γ 型フッ化ホウ酸マグネシウム $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3MgF_2$ は fluorborite $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3Mg(F, OH)_2$ と同型の結晶で、すべての水酸基をフッ素でおきかえたものである。

(3) β 型をチタンで付活したケイ光体において付活剤チタンは Mg_{II} 位置に存在し、フッ化物雰囲気中でもチタンのまわりに

(I): マグネシウム I のまわりのフッ素と酸素の配列

(II): マグネシウム II のまわりのフッ素と酸素の配列

図4 $3MgO \cdot B_2O_3 \cdot MgF_2$ の結晶構造における八面体的配列

六つのフッ素が配位した状態を実現することができないために黄緑色ケイ光を示さないと考えられる。

(4) γ 型をチタンで付活したケイ光体においては付活剤チタンはマグネシウム位置に存在し、焼成雰囲気中の相違によってチタンのまわりに六つの酸素および六つのフッ素が配位した2種類の状態を実現することができる。そのため試料の作製条件を変えることによって黄緑色と青白色のいずれのケイ光をも生じ得ると考えられる。

終りに前報に引きつづき、本研究について問題を討論していただき、かつ有益な御助言をいただいた大阪大学教授関 集三、ならびに渡辺得之助両先生に厚く感謝の意を表する。