

酸素配位四面体で構成される 3 次元構造複雑構造を持つ 新規酸化物の作製

東北大学多元物質科学研究所 志村玲子

Development of New Oxide Materials Having Complex Three-dimensional Structure with Oxygen Coordinated Tetrahedra

Rayko Simura

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Al や Ga 等の酸素配位四面体を形成する元素を含有し、その他にアルカリ土類金属元素と希土類元素を含む系で物質探索を行った結果、 Ba_2YAlO_5 と $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ の他、多数の酸化物を得た。本報告では Ba_2YAlO_5 と $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ について発表した論文(Simura *et al.*, 2023)の内容について示す。本論文で研究を行った Ba-Y-Al-O 系において、粉末原料秤量・混合後、円盤状成形体としてアルミナ坩堝中で 1700°C , 1 min. または 1550°C , 10 h で焼成したところ、 Ba_2YAlO_5 と $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ の単結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、 Ba_2YAlO_5 は単斜晶系 $a = 7.2333(7) \text{ \AA}$, $b = 6.0254(5) \text{ \AA}$, $c = 7.4294(7) \text{ \AA}$, $\beta = 117.249(3)^\circ$ で空間群は $P2_1/m$ と決定された。 $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ では単斜晶系 (M 相) と直方晶系 (O 相) の結晶が得られた。M 相は空間群 $P2_1/c$, $a = 7.8310(2) \text{ \AA}$, $b = 5.8990(2) \text{ \AA}$, $c = 18.3344(6) \text{ \AA}$, $\beta = 91.6065(11)^\circ$, O 相は空間群 $Ama2$, $a = 7.8726(3) \text{ \AA}$, $b = 18.3814(7) \text{ \AA}$, $c = 5.9002(2)$ と決定された。 Ba_2YAlO_5 , $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ (M 相, O 相) はいずれもペロブスカイト型構造(ABX_3)の BX_6 八面体が AlO_4 四面体と YO_6 八面体で置換され、A サイトに Ba が配置された構造を有していることが明らかになった。 1380°C , 10 h で合成した Eu^{3+} 賦活多結晶試料 $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_5$ は $x = 0.0\text{--}1.0$ の全範囲でほぼ単相であり、 $\text{Ba}_6\text{Y}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ では $x = 0.0\text{--}1.0$ の全範囲で M 相と O 相の混相となった。いずれの試料でも紫外光($\sim 250 \text{ nm}$)で励起され、 600 nm 付近の赤橙色発光を呈した。

Searching new materials in systems containing elements as Al and Ga, forming oxygen-coordinating tetrahedron, and other alkaline earth metal elements and rare earth elements have provided a number of oxides, including Ba_2YAlO_5 and $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$, that will be shown in this report. In the Ba-Y-Al-O system, single crystal fragments of Ba_2YAlO_5 and $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ were obtained by sintering the mixed raw materials pressed as a disk-shaped compact in an alumina crucible at 1700°C for 1 min or 1550°C for 10 h. Single crystal X-ray structure analysis of the obtained samples showed that Ba_2YAlO_5 has monoclinic $a = 7.2333(7) \text{ \AA}$, $b = 6.0254(5) \text{ \AA}$, $c = 7.4294(7) \text{ \AA}$, $\beta = 117.249(3)^\circ$, and space group $P2_1/m$. For $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$, crystals in the monoclinic (M phase) and tetragonal (O phase) systems were obtained. The M phase was determined to be in the space group $P2_1/c$, $a = 7.8310(2) \text{ \AA}$, $b = 5.8990(2) \text{ \AA}$, $c = 18.3344(6) \text{ \AA}$, $\beta = 91.6065(11)^\circ$, and the O phase in the space group $Ama2$, $a = 7.8726(3) \text{ \AA}$, $b = 18.3814(7) \text{ \AA}$, $c = 5.9002(2)$. Ba_2YAlO_5 and $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ (M and O phases) were both found to have a perovskite-type structure (ABX_3) in which the BX_6 octahedron is replaced by AlO_4 tetrahedron and YO_6 octahedron, and Ba is placed at the A site. The Eu^{3+} -activated polycrystalline sample $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_5$ synthesized at 1380°C for 10 h was almost a single phase in the $x = 0.0\text{--}1.0$ range, while in $\text{Ba}_6\text{Y}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ was a mixed phase of M and O phases in the $x = 0.0\text{--}1.0$ range. Both samples were excited by UV light ($\sim 250 \text{ nm}$) and showed red-orange luminescence around 600 nm .

1. はじめに

Kovba *et al.* (1984)は、BaO-Y₂O₃-Al₂O₃系において 1323 K (1050 °C)と 1473 K (1200 °C)で相平衡状態図を作製し、Ba₂YAlO₅ (単斜晶系)および Ba₆Y₂Al₄O₁₅ の低温(β)相(単斜晶系)と高温(α)相(直方晶系)を示し、これら 3 相の結晶系と格子定数、空間群の候補、ならびに粉末 X 線回折(XRD)のデータを報告した(Kovba *et al.*, 1984)。Ba₆Y₂Al₄O₁₅ の α 相と β 相の転移温度は 1473 K (1200 °C)前後とみなされていたが、508 K (235 °C)であることが Abakumov *et al.* (1999)による高温粉末 XRD と示差熱計 (DTA) を用いた実験で明らかされた。Y を様々な RE に置換した Ba₆RE₂Al₄O₁₅(RE = Nd, Eu, Dy, Er, Lu)についても、同様の手法で α 相と β 相の相転移温度 (643–448 K(370–175 °C)) が報告された(Abakumov *et al.*, 1999)。しかし、Ba₂YAlO₅ と高温相・低温相の Ba₆Y₂Al₄O₁₅ の原子位置などの結晶構造に関する報告は、これまでにないなかつた。

Ba₂YAlO₅ の Y を Nd に置換した Ba₂NdAlO₅ (単斜晶系 ICSD #62474, $a = 7.314(2)$, $b = 7.525(2)$, $c = 6.120(1)$, $\gamma = 117.64(2)^\circ$, 空間群 $P2_1$)の結晶構造は、単結晶 XRD により明らかにされた(Antipov *et al.*, 1985)。この格子定数は、Kovba *et al.* (1984)が報告した Ba₂YAlO₅ の値 (単斜晶系 $a = 7.231(7)$ Å, $b = 7.430(7)$ Å, $c = 6.022(3)$ Å, $\gamma = 117.23(6)^\circ$)に近い。Ba₂NdAlO₅ と同形構造である Ba₂REAlO₅ (RE = Nd–Tm, Y)の粉末 XRD パターンのリートベルト解析では、Ba₂NdAlO₅ の結晶構造が初期構造モデルとして利用されている(c.f., Liao *et al.*, 2023, Ye *et al.*, 2022, Ding *et al.*, 2022, Gao *et al.*, 2019, Chahar *et al.*, 2018)。

Ba₆Y₂Al₄O₁₅ の Ba を Sr で置換した Sr₆Y₂Al₄O₁₅ では、単斜晶系の結晶構造($a = 17.597$ Å, $b = 5.7408$ Å, $c = 7.686$ Å, $\beta = 90.7659^\circ$, 空間群 $C2$)がリートベルト解析により明らかにされた(Wang *et al.*, 2012)。Al を Ga で置換した Ba₆Y₂Al₄O₁₅ では、これとは異なる単斜晶系の空間群 $P2/c$ ($a = 7.94820(5)$ Å, $b = 5.96986(4)$ Å, $c = 18.4641(1)$ Å, $\beta = 91.2927(5)^\circ$, (Fuller *et al.*, 2022); $a = 7.950549(9)$ Å, $b = 5.970439(8)$ Å, $c = 18.46939(2)$ Å, $\beta = 90.994^\circ$, (Saito *et al.*, 2022))で、粉末 XRD や中性子回折パターンのリートベルト法による結晶構造解析が行われた。Ba₆Y₂Al₄O₁₅ の Y を Er で、Al を Ga に置換した Ba₆Er₂Ga₄O₁₅ でも、リートベルト解析により空間群 $P2/c$ の結晶構造($a = 7.93617(9)$ Å, $b = 5.96390$ Å, $c = 18.4416(2)$ Å, $\beta = 91.325(1)^\circ$)が報告された(Abakumov *et al.* (1999)。空間群 $P2/c$ の Ba₆Y₂Ga₄O₁₅ や Ba₆Er₂Ga₄O₁₅ の格子定数は Kovba *et al.* (1984)が報告した低温(β)相(単斜晶系)の Ba₆Y₂Al₄O₁₅ の格子定数 ($a = 7.840(3)$ Å, $b = 5.904(3)$ Å, $c = 18.346(9)$ Å, $\beta = 91.59(4)^\circ$)に近い。

Ba₆Y₂Al₄O₁₅ の Y を Dy で置換した Ba₆Dy₂Al₄O₁₅ では、直方晶系の結晶構造($a = 5.898$ Å, $b = 10.183$ Å, $c = 14.877$ Å 空間群 $Cmcm$)(Rüter & Müller-Buschbaum, 1989)が単結晶 XRD により報告された。Ba₆Dy₂Al₄O₁₅ の格子定数は、Kovba *et al.* (1984)が報告した α (高温)相の Ba₆Y₂Al₄O₁₅ の値 (直方晶系 $a = 18.38(1)$ Å, $b = 7.865(4)$ Å, $c = 5.894(3)$ Å)とは大きく異なる。結晶構造が解析された Ba₂NdAlO₅ や Sr₆Y₂Al₄O₁₅, Ba₆Y₂Ga₄O₁₅, Ba₆Er₂Ga₄O₁₅ では、晶系や空間群が異なっている、いずれも、酸素 12 配位の陽イオン A と陽イオン B が入る酸素 6 配位八面体 BO₆ から構成されるペロブスカイト型化合物(ABO₃)の結晶構造と関連しており、BO₆ が AlO₄ や GaO₄ の酸素四面体と REO₆ 八面体で置き換わった構造として説明することができる。

Ba₂YAlO₅ や Ba₆Y₂Al₄O₁₅ では、Ba や Y が様々な発光中心となる元素の原子で部分置換された化合物が合成され、蛍光体としての特性評価が多数行われている。Bi³⁺:Ba₂YAlO₅ (Liao *et al.*, 2023)が広帯域の黄色蛍光体、Ce³⁺:Ba₆(Y_{1-y}Lu_y)₂Al₄O₁₅(Wang *et al.*, 2017)、Dy³⁺:Ba₂YAlO₅(Zhou *et al.*, 2019)、Dy³⁺:Ba₂YAlO₅(Schrawat, Malik, Punia, Sheoran, *et al.*, 2021)、Sm³⁺:Ba₂YAlO₅(Schrawat, Malik, Punia, Sheoran & Dalal, 2021)、Sm³⁺+Eu³⁺:Ba₂YAlO₅(Duan *et al.*, 2021)などが黄色～橙赤色蛍光体、Eu³⁺:Ba₆Y₂Al₄O₁₅ (Dalal *et al.*, 2021)、Eu³⁺:Ba₂YAlO₅(Duan *et al.*, 2020)、Eu³⁺:Ba₂YAlO₅(Gao *et al.*, 2019)、Eu³⁺:Ba₂YAlO₅ (Chahar *et al.*, 2018)などが橙～赤色蛍光体、Sn²⁺: Ba₆Y₂Al₄O₁₅, Sn²⁺:Ba₂YAlO₅ (Smets *et al.*, 1989)が青色蛍光体として報告された。

本研究では、固相合成法により合成した多結晶体の結晶粒成長により Ba_2YAlO_5 、および α -と β - $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ 単結晶粒子が得られたため、単結晶 XRD 法によりこれらの結晶構造を解析した。また Y^{3+} の一部を Eu^{3+} で置換した試料の蛍光発光を測定した。

2. 実験方法

BaCO_3 (白辰化学研究所、98 %), Al_2O_3 (レアメタリック、99.99 %up)、 Y_2O_3 (日本イットリウム、99.99 %), Eu_2O_3 (信越化学工業、99.99 %)の各粉末を所定量秤量し、瑪瑙乳鉢で乾式混合した後、円盤状に圧粉成型した。蓋付きアルミナ坩堝(ニッカトー製 SSA-S Al_2O_3 : 99.6%)内で、焼成中の試料からの Ba の蒸発を抑えるために、同組成の原料混合粉末内に成型体を埋めた。仮焼体は、成型体を入れた坩堝を電気炉で大気中 300 K/h で 1373 K (1100 °C)まで加熱し、この温度を 10 h 保持した後、電源を切って冷却(炉冷)することにより作製された。粉末内から取り出された仮焼体を粉砕後、再び円盤状に圧粉成型した。蓋付きアルミナ坩堝中で仮称体を埋めていた粉末内にこの成型体を埋め、大気中、電気炉を用いて以下の条件で本焼成を行った。

金属元素モル比 $\text{Ba}:\text{Y}:\text{Al} = 2:1:1$ の仮焼粉の成型体の本焼成は、300 K/h で 1823 K (1550 °C)まで昇温し、この温度を 10 h 保持した後、 $-10^\circ\text{C}/\text{h}$ で 1000 °Cまで徐冷し、炉冷する条件で行われた(条件 1)。 $\text{Ba}:\text{Y}:\text{Al} = 6:2:4$ の仮焼粉の成型体については、条件 1 の他に 300 K/h で 1973 K (1700 °C)まで昇温、1 min 保持後、直ちに炉冷する条件(条件 2)で本焼が行われた。得られた試料の一部を粉砕して取り出した数個の単結晶粒子の集合体を樹脂に埋め、表面を乾式研磨し、カーボン蒸着後、電子線マイクロプローブ分析(EPMA, JEOL JXA-8200)を行った。また、Y を Eu で部分置換した試料($\text{Ba}_2(\text{Y}_{0.85}\text{Eu}_{0.15})\text{AlO}_5$ と $\text{Ba}_6(\text{Y}_{0.85}\text{Eu}_{0.15})_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$)の本焼成は、300 K/h で 1753 K (1380 °C)まで昇温し、この温度を 10 h 保持した後、炉冷する工程(条件 3)で行った。得られた多結晶体試料の表面を研磨し、EPMA で組成を分析した。

条件 1 と 2 で焼成した試料から割り出した 20–50 μm の単結晶粒子をガラスキャピラリの先端に取り付けて $\text{MoK}\alpha$ 線源と CMOS 二次元検出器を搭載した単結晶 X 線回折装置(Bruker D8 QUEST)を用いて、X 線回折データを収集した。測定制御とデータ解析には、ソフトウェア APEX III (Bruker AXS)を用いた。格子定数の精密化と回折データ抽出、吸収補正、初期構造の導出、結晶構造の精密化には、それぞれ APEX IV (Bruker AXS)に搭載されたソフトウェア SAINT、SADABS、Intrinsic Phasing、SHELXL-2019/1 を用いた。解析結果は、ソフトウェア VESTA (Momma & Izumi, 2011)を用いて描画した。

$\text{Ba}_2(\text{Y}_{0.85}\text{Eu}_{0.15})\text{AlO}_5$ と $\text{Ba}_6(\text{Y}_{0.85}\text{Eu}_{0.15})_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ の焼成体を粉砕して、粉末 XRD 法により結晶相を調べた後、紫外可視発光分光装置(JASCO FP-6500)を用いて励起・発光スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

3.1 EPMA 分析結果

EPMA 分析の結果より得られた単結晶粒子の $\text{Ba}:\text{Y}:\text{Al}:\text{O}$ モル比(原子比)は、 Ba_2YAlO_5 では 1.97(2):0.98(3):0.96(3):5.09(4)、 $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ では 2.03(7):3.9(1):15.2(2)であることが示され、これらは各化学式の量論組成のモル比にほぼ一致した。 $\text{Ba}_2\text{Y}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{AlO}_5$ と $\text{Ba}_6(\text{Y}_{0.85}\text{Eu}_{0.15})_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ の組成となるように出発原料を調整して得た多結晶体の試料中の結晶粒の $\text{Ba}:\text{Y}:\text{Al}:\text{O}$ モル比は 1.98(2):0.88(2):0.13(1):1.01(3):4.88(11)と $\text{Ba}:\text{Y}:\text{Al}:\text{O} = 5.89(6):1.65(8):0.27(5):4.18(10):14.4(3)$ で、それぞれほぼ仕込み組成通りの結晶が得られていることが示された。

3.2 Ba_2YAlO_5

XRD データを収集した Ba_2YAlO_5 の結晶粒は 2 ドメインの双晶で、回折点は単斜晶系

の格子定数 $a = 7.2333(7) \text{ \AA}$ 、 $b = 6.0254(5) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.4294(7) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 117.249(3)^\circ$ で指数付けされた。この格子定数は、Kovba *et al.* (1984) が報告した格子定数と一致した。彼らが示したように、回折点の消滅則から示された空間群の候補は $P2_1$ または $P2_1/m$ で、より対称性の高い $P2_1/m$ で Ba サイト 2 個、Y サイト 1 個、Al サイト 1 個、O サイト 4 個からなる構造モデルを得た。精密化の結果の $R(\text{all})$ 値は 0.0285 であった。

Ba_2YAlO_5 の結晶構造では、Al1 は 4 個の酸素に配位され、 AlO_4 四面体が形成されている。Al—O 平均原子間距離は $1.765 \text{ \AA}$ で、四面体の Distortion Index (D.I.) (Baur, 1974) 0.0015 より、 AlO_4 が正四面体に近いことが示された。Y1 は 6 個の酸素に配位されて YO_6 の酸素八面体が形成されている。Y—O 平均原子間距離は、 $2.260 \text{ \AA}$ 、D.I. は 0.0323 で、 YO_6 は少しゆがんだ八面体である。Ba1 と Ba2 は酸素原子により 1 配位されている。

2 組の等価面 (Hahn *et al.*, 2016) $\{11\cdot1\} (= (11\cdot1), (1\cdot1\cdot1), (-1\cdot11), (-111))$ と $\{101\} (= (101), (-10\cdot1))$ に平行な 6 個の面で囲まれた六面体格子で考えると、 ABO_3 のペロブスカイト型構造の A の配列 (A_8 六面体) と同様に、 Ba_2YAlO_5 の Ba 原子は単純擬立方格子を形成し、 Ba_8 六面体がすべての面を共有して配列している。 ABO_3 の A_8 六面体内に存在する BO_6 八面体の 50% は、 Ba_2YAlO_5 では AlO_4 四面体で占められている。これにより、 Ba_8 六面体の一つの面 (Ba_4 面) にあった酸素原子の一つが vacancy となっている。この vacancy は、 $\langle 010 \rangle$ 方向 (b 軸方向) に並んでいる。 $\text{Ba}_2\text{NdAlO}_5$ ($a = 7.314(2)$ $b = 7.525(2)$ $c = 6.120(1)$ $\gamma = 117.64(2)^\circ$, ICSD #62474) では、 Ba_2YAlO_5 と格子定数が近く、空間群は $P2_1/m$ の sub group である $P2_1$ と報告されている。鏡面对称の欠落は、主として酸素原子位置の違いによる。

3.3 $\beta\text{-Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$

条件 1 で作製した多結晶焼結体から取り出された $\beta\text{-Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ の結晶粒は 4 ドメインの双晶で、各ドメインの回折点は、単斜晶系の格子定数 $a = 7.8310(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.8990(2) \text{ \AA}$ 、 $c = 18.3344(6) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 91.6065(11)^\circ$ で指数付けされた。この値は既報の格子定数 $a = 7.840(3) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.904(3) \text{ \AA}$ 、 $c = 18.346(9) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 91.49(4)^\circ$ (Kovba *et al.*, 1984) とほぼ等しい。消滅則による空間群の候補は $P2$ または $P2/c$ で、より対称性の高い $P2/c$ で結晶構造が解析された。 $\beta\text{-Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ は $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Ga}_4\text{O}_{15}$ と同型構造で、非対称単位中に Ba サイト 4 個、Y サイト 1 個、Al サイト 2 個、O サイト 8 個が含まれている。4 メインからの回折データを用いた精密化の最終の $R(\text{all})$ 値は 0.0404 であった。

$\beta\text{-Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ では、Al1 と Al2 は 4 個の O に配位され、 AlO_4 と Al_2O_4 の四面体が形成されている。Al1—O 平均原子間距離は $1.755 \text{ \AA}$ 、D.I. は 0.0097 で、 AlO_4 四面体は少しゆがんでいる。Al2—O 平均原子間距離は $1.774 \text{ \AA}$ 、 Al_2O_4 四面体の D.I. は 0.0024 で、 Al_2O_4 四面体は比較的正四面体に近い。Y1 は 6 個の酸素に配位されて酸素八面体 (YO_6) 内に位置する。Y—O 平均原子間距離は $2.274 \text{ \AA}$ 、D.I. は 0.021 で、 YO_6 八面体は少し歪んでいる。酸素により Ba1, Ba2, Ba4 は 10 配位、Ba3 は 8 配位されている。

2 組の等価面 (Hahn *et al.*, 2016) $\{013\} (= (013), (01\cdot3), (0\cdot13), (0\cdot1\cdot3))$ と $\{100\} (= (100), (-100))$ に平行な 6 個の面で囲まれた六面体格子を考え、 ABO_3 のペロブスカイト型構造と比較すると、 $\beta\text{-Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ では Ba_8 六面体内の BO_6 八面体の $2/3$ が AlO_4 と Al_2O_4 の四面体に置き換わり、それに伴い Ba_4 面の酸素が Vacancy となっている。この vacancy site は、 $\langle 010 \rangle$ 方向 (b 軸方向) に並んでいる。

3.4 $\alpha\text{-Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$

条件 2 で作製した多結晶試料からは、直方晶系で格子定数 $a = 7.8726(3) \text{ \AA}$ 、 $b = 18.3814(7) \text{ \AA}$ 、 $c = 5.9002(2) \text{ \AA}$ の単結晶が取り出された。この格子定数は、既報の $\alpha\text{-Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ の値 (Kovba *et al.*, 1984) とほぼ等しく、 $\text{Ba}_6\text{Dy}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ の直方晶系の格子定数 (Rüter & Müller-Buschbaum, 1989) とは大きく異なっていた。 h が奇数で $k/2$ の条件において l 方向にストリークがかすかに観測されたが、本解析では指数付けされた基本反射強度

から平均構造を求めた。基本反射の消滅則から示された空間群の候補は *Ama2* と *Amam* で、*Ama2* で Ba サイト 2 個、Y サイト 1 個、Al サイト 2 個、O サイト 7 個からなる構造モデルが得られた。原子座標を精密化したところ、Ba2 と Al1 の周囲に残渣密度が残ったため、Ba2 は、Ba2 と Ba2B に分割し、Al1 は特殊位置(4b)から、占有率 1/2 の分割サイト(8c)とした。Ba2 と Ba2B の占有率を精密化した結果、その値がほぼ 0.5 となったため、Ba2 と Ba2B の占有率を 0.5:0.5 に固定した。ラセミ双晶を扱う Shelxl の TWIN コマンドを用いて精密化を進めた結果、最終的に *R* (all)は 0.0276 となった。

Al1 と Al2 は 4 個の酸素に配位され、Al1O₄ と Al2O₄ 四面体が形成されている。Al1—O 平均原子間 1.739 Å、D.I.は 0.0165 で、Al1O₄ 四面体はかなりゆがんでいる。Al2—O 平均原子間距離は 1.780 Å、D.I.は 0.0048、Al2O₄ 四面体の歪みは少ない。Y—O 平均原子間距離は、2.274 Å、D.I.は 0.0253 で、Y1O₆ 八面体はやや歪んでいる。Ba1, Ba2 および Ba2B はそれぞれ酸素原子により 12 配位されている。

3 組の等価面(Hahn *et al.*, 2016){031}{=(031), (03-1)}, {100}{=(100), (-100)}と {031}{=(031), (0-3-1)}に平行な 6 個の面で囲まれた六面体格子で考えると、BO₆ が AlO₄ の置き換わることに伴い Ba4 面で酸素が Vacancy となっている。この Vacancy site は、<001>方向 (*c*軸方向)に並んでいる。Al1 と Ba2 のスプリットサイトは Vacancy site の並びに隣接しており、(010)面に平行に配列している。*h*=奇数、*l*/2 で *k* 方向に観測される弱いストリークは、この面内における不規則配列の局所的な規則化によるものと考えられる。

3.5 結晶構造の比較

ペロブスカイト ABO₃ 型構造の酸素配位八面体 BO₆ を配位酸素四面体 B'O₄ ですべてまたは部分的に置換したペロブスカイト型類似構造を持つ物質は、多数報告されている。BO₆ の半分を B'O₄ に置き換えた化合物には、BO₆ と B'O₄ の層が互層した brownmillerite 型構造の化合物(例えば、Ca₂(Fe_{1-x}Al_x)₂O₅ (Redhammer *et al.*, 2004))が知られている。BO₆ の 3 分の 1 が B'O₄ に置き換わった化合物では BaCoO_{2.67} (Iqbal Waidha *et al.*, 2021)があり、BO₆ がすべて BO₄ に置き換わると BaZnO₂ (Spitsbergen, 1960)や、最近報告された Ba₄(Zn,Al)₄O₉ (Simura *et al.*, 2022)や LiBa₂AlO₄ (Nishita *et al.*, 2023)などの酸化物が存在する。

本研究で解析した結晶構造はいずれも AlO₄ 四面体と YO₆ 八面体が存在し、それらの配列の隙間に Ba が分布している。Ba が 8 個で形作られた 1 辺 4 Å 程度の Ba₈ 六面体の配列が共通で、各結晶構造はその内側の AlO₄ と YO₆ の規則的な配置で表現することもできる。

Ba₂YAlO₅ では、YO₆ と AlO₄ が 1 : 1 で存在する。この四面体と八面体の存在比は brownmillerite 型結晶と同じである。Brownmillerite 型結晶では、酸素四面体や八面体が頂点共有で二次元配列し、層状に配列しているが、Ba₂YAlO₅ では四面体と八面体が<101>方向に鎖状に配列している。

α と β-Ba₆Y₂Al₄O₁₅ では、YO₆ と SiO₄ が 1 : 2 で存在し、BO₆ の 2/3 が B'O₄ に置き換わっている。α と β-Ba₆Y₂Al₄O₁₅ の陽イオンの配列順序は全く同じであるが、高温相の α 相は、Ba と Al のサイトの一部と、その周囲の O サイトの一部がスプリットサイトとなった不規則(無秩序)構造で、低温相の β-Ba₆Y₂Al₄O₁₅ から α 相への相転移は order-disorder の関係にある。

3.6 Eu 部分置換試料の蛍光発光特性

条件 3 で合成した Eu 部分置換の多結晶試料の粉末 XRD パターンより、Ba₂Y_{0.85}Eu_{0.15}AlO₅ の組成で合成された試料は、第 2 相として微量の α-Ba₆Y₂Al₄O₁₅ 構造の相を含むが Ba₂YAlO₅ ほぼ単相の試料であり、Ba₆Y_{1.7}Eu_{0.3}Al₄O₁₅ の組成からは α-と β-Ba₆Y₂Al₄O₁₅ 構造の相がほぼ同量共存する混合相であった。条件 3 の 1753 K (1380 °C)における合成後、α-と β-Ba₆Y₂Al₄O₁₅ の相転移温度(508 K (235 °C))(Abakumov *et al.*, 1999))以下の

453 K (180 °C)、72 h でアニールして β 相の単相化を試みたが、大気中では両相の一部が分解して BaCO_3 が生成し、Ar 雰囲気下では α 相と β 相の割合にほとんど変化が見られなかった。

$\text{Ba}_2\text{Y}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{AlO}_5$ と $\text{Ba}_6\text{Y}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ のいずれの試料においても、波長 250 nm 付近の紫外光(電荷移動遷移: チャージトランスファー励起)で Eu^{3+} による波長 580–620 nm の赤色発光が観測された。 $\text{Sr}_6(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ (Dalal *et al.*, 2021)や $\text{Ba}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{AlO}_5$ (Chahar *et al.*, 2018, Gao *et al.*, 2019, Duan *et al.*, 2020)でも、紫外光励起で 580–620 nm 付近にピークを有する Eu^{3+} の発光スペクトルが観測されている。本研究で合成された試料では、 f - f 遷移励起による発光はほとんど観測されなかった。

4. 結論

1823 K (1550 °C)からの徐冷で作製した多結晶体から Ba_2YAlO_5 と $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ の低温(β)相が、1973 K (1700 °C)からの炉冷で作製した多結晶体から $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ の高温(α)相の単結晶粒が取り出された。単結晶 XRD 法により Ba_2YAlO_5 ($P2_1/m$)、 β - $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ ($P2/c$)、 α - $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ ($Ama2$)の各結晶構造が解析された。これらの結晶はいずれもペロブスカイト ABO_3 構造の酸素配位八面体 BO_6 を配位酸素四面体 AlO_4 と配位酸素八面体 YO_6 で置換したペロブスカイト型の類似構造を持ち、 Ba_2YAlO_5 と α -および β - $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ では AlO_4 四面体と YO_6 八面体の存在量比がそれぞれ 1 : 1 と 2 : 1 となっている。相転移により、単斜晶系で規則構造の低温相(β)から一部の Ba や Al、O サイトが統計的に分割された直方晶系で不規則構造の高温相(α)に変化することが示された。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行いました。同助成会に心より感謝申し上げます。EPMA では釜谷隆氏(東北大学多元物質科学研究所 CAF)にお世話になりました。東北大学多元物質科学研究所の多元プロジェクト、東北大学男女共同参画センター(TUMUG)の女性研究者のための研究費(ネクストステップ研究費)の支援を受けました。また、研究の一部に関して、東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター[Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials]の共同利用[GIMRT Program of the Institute for Materials Research, Tohoku University] (番号 202012-CRKEQ-0208; 202112-CRKEQ-0208)の支援を受けました。以上の皆さまに感謝申し上げます。また、本研究は鈴木岳人氏(東北大学工学系研究科修士課程(当時))、山根久典先生(東北大学多元物質科学研究所教授)にもお世話になっています。

6. 参考文献

- Abakumov, A. M., Shpanchenko, R. V., Lebedev, O. I., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. & Antipov, E. V. (1999). *Acta Crystallogr A* **55**, 828-839.
- Antipov, E. V., Lykova, L. N. & Kovba, L. M. (1985). *Koord. Khim.* **11**, 1151-1153.
- Baur, W. H. (1974). *Acta Crystallogr. B* **30**, 1195-1215.
- Chahar, S., Dalal, M., Devi, R., Khatkar, A., Boora, P., Taxak, V. B. & Khatkar, S. P. (2018). *J. Lumin.* **199**, 442-449.
- Dalal, H., Sehrawat, P., Sheoran, M., Kumar, M. & Malik, R. K. (2021). *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **33**, 767-781.
- Ding, J., Zhou, X., Lin, S., Zhang, W., Shi, L., Zhou, J., Ye, S., Wu, D. & Wu, Q. (2022). *J. Phys. Chem. C* **126**, 8978-8985.
- Duan, H., Cui, R., Qi, X. & Deng, C. (2020). *J. Mol. Struct.* **1205**, 127551.
- Duan, H., Cui, R., Zhang, M. & Deng, C. (2021). *Optik* **238**, 166774.
- Fuller, C. A., Blom, D. A., Vogt, T., Evans, I. R. & Evans, J. S. O. (2022). *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 615-624.

- Gao, Z., Sun, P., Zhong, Y., Yu, R. & Deng, B. (2019). *Opt. Laser Tech.* **111**, 163-168. Hahn, T., Klapper, H., Müller, U. & Aroyo, M. I. (2016). *Int. Table Crystallogr*, pp. 720-776.
- Iqbal Waidha, A., Khatoon Siddiqui, H., Ikeda, Y., Lepple, M., Vasala, S., Donzelli, M., Fortes, A. D., Slater, P., Grabowski, B., Kramm, U. I. & Clemens, O. (2021). *Chemistry* **27**, 9763-9767.
- Kovba, L. M., Lykova, L. N., Antipov, E. V. & Rozov, M. G. (1984). *Russ. J. Inorg. Chem.* **29**, 1795-1797.
- Liao, Z. C., Qiu, L. T., Wei, X. T. & Chen, Y. H. (2023). *J. Alloys Compd.* **938**, 168648.
- Momma, K. & Izumi, F. (2011). *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276.
- Nishita, Y., Simura, R., Inaguma, Y. & Yamane, H. (2023). *J. Solid State Chem.* **317**, 123654.
- Redhammer, G. J., Tippelt, G., Roth, G. & Amthauer, G. (2004). *Am. Mineral.* **89**, 405-420. Rüter, I. & Müller-Buschbaum, H. (1989). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **573**, 89-94.
- Saito, K., Fujii, K. & Yashima, M. (2022). *J. Solid State Chem.* **306**.
- Sehrawat, P., Malik, R. K., Punia, R., Sheoran, M. & Dalal, H. (2021). *J. Electron. Mater.* **50**, 6964-6973.
- Sehrawat, P., Malik, R. K., Punia, R., Sheoran, M., Singh, S. & Kumar, M. (2021). *Chem. Phys. Lett.* **781**, 138985.
- Simura, R., Sawamura, K. & Yamane, H. (2022). *J. Solid State Chem.* **307**, 122830.
- Simura, R., Suzuki, Y. & Yamane, H. (2023). *Acta Crystallogr C Struct Chem* **79**, 464-471.
- Smets, B. M. J., Verlijsdonk, J. G. & Rutten, J. (1989). *Mater. Res. Bull.* **24**, 431-439.
- Spitsbergen, U. (1960). *Acta Crystallogr.* **13**, 197-198.
- Wang, C.-H., Guo, D.-F., Li, Z.-F., Wang, X.-M., Lin, J.-H., Zeng, Z.-Z. & Jing, X.-P. (2012). *J. Solid State Chem.* **192**, 195-200.
- Wang, Y., Ding, J., Li, Y., Ding, X. & Wang, Y. (2017). *Chem. Eng. J.* **315**, 382-391.
- Ye, S., Ding, J. & Wu, Q. (2022). *Chem. Eng. J.* **428**.
- Zhou, P., Deng, B., Chen, J., Zhou, C.-s., Liu, H. & He, Y. (2019). *E3S Web Conf.* **79**, 03005.