



Title	STUDIES ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF EUROPIUM (II) BORATES AND SILICATES
Author(s)	Machida, Ken-ichi
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2160">https://hdl.handle.net/11094/2160</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	町 田 憲 一
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5642 号
学位授与の日付	昭和 57 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ユウロピウム(II)ホウ酸塩ならびにケイ酸塩の合成と物性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 塩川 二朗 教授 田村 英雄 教授 田中 敏夫 教授 岡原 光男 教授 永井 利一

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、低原子価の希土類元素イオンである二価のユウロピウムイオンに着目し、このイオンを含有する新しい化合物を合成し、磁性材料あるいは蛍光体としての可能性を検討したものであり、緒論とそれに続く 5 章からなっている。

緒論では本研究の目的と背景を述べている。

第 1 章では  $\text{EuO}-\text{B}_2\text{O}_3$  二成分系ホウ酸塩  $\text{EuB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{EuB}_2\text{O}_4$ , および  $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_5$  を合成し、その磁性および蛍光特性を調べ、さらに単結晶を育成し、X 線回折法を用いて各ホウ酸塩の構造を決定している。その結果、 $\text{EuB}_2\text{O}_4$  は、最隣接  $\text{Eu}^{2+}$  イオン間の超交換相互作用に基づく反強磁性体 ( $T_N=3\text{K}$ ) であることを解説している。また、 $(\text{B}_4\text{O}_7)^\infty$  網目構造からなる常磁性体  $\text{EuB}_4\text{O}_7$  は、 $(\text{BO}_2)^\infty$  直鎖、 $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$  イオン等からなる他の組成のホウ酸塩に比べ、著しく強い紫青色の発光を呈し、 $\text{Sr}^{2+}$  イオンで希釈した  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  は良好な蛍光体となることを明らかにしている。

第 2 章では  $\text{EuO}-\text{EuX}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) -  $\text{B}_2\text{O}_3$  三成分系においてハロホウ酸塩  $\text{Eu}_2\text{BO}_3\text{X}$  および  $\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$  を合成し、その結晶構造、磁性ならびに蛍光特性について検討し、 $\text{Eu}_2\text{BO}_3\text{X}$  は 5K 付近にキュリー点をもつ強磁性体であるのに対し、 $\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$  では磁性の転移は観察されないこと、また、 $\text{Eu}_2\text{BO}_3\text{X}$  は全く蛍光を発しないのに対し、 $(\text{B}_5\text{O}_9)^\infty$  網目構造からなる  $\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$  および  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}:\text{Eu}^{2+}$  は優れた蛍光体であることを認めている。

第 3 章では  $\text{EuB}_2\text{O}_4$  および  $\text{SrB}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  の高圧相  $\gamma$  および  $\delta$  相を合成し、おもにその蛍光特性を調べている。その結果、試料が  $\text{BO}_4$  ユニットの高度に縮合した  $(\text{B}_3\text{O}_6)^\infty$  網目構造からなる  $\delta$  相へ移行するにしたがい、その発光強度が著しく増大し、 $\delta$  相は優れた蛍光体であること、および相転移にともな

って発光スペクトルが長波長シフト(紫青色から青色)することを明らかにしている。

第4章では $\text{EuSiO}_3$ および $\text{SrSiO}_3$ :  $\text{Eu}^{2+}$ の高压相 $\delta$ および $\delta'$ 相を合成し, ホウ酸塩系と同様, この系も試料の発光強度は相転移にともなって増大し,  $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$ リングからなる $\delta$ 相は良好な青色蛍光体であることを認めている。また温度消光の測定結果から,  $\delta'$ 相は格子振動に基づく消光効果を比較的受けにくいことを明らかにしている。

第5章は本研究で得られた結果と知見をまとめたもので, とくに本研究で得られた強い発光を呈する蛍光体は, ホウ酸ユニットまたはケイ酸ユニットが高度に縮合した網目ならびにリング構造からなり, これらの骨格構造は隣接する $\text{Eu}^{2+}$ イオン間の相互作用あるいは格子振動に基づく消光効果を緩和することを明らかにしている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は二価のユウロピウムイオンを含有する新しいホウ酸塩ならびにケイ酸塩を合成するとともに, その磁性材料あるいは蛍光体としての可能性を検討したものであり, そのおもな成果は次のとおりである。

- (1)  $\text{EuO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二成分系ホウ酸塩および $\text{EuO}-\text{EuX}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 三成分系ハロホウ酸塩において,  $\text{EuO}$ 含有量の比較的多いものが低温下で反強磁性体へ転移することを見い出し, この現象を隣接する $\text{Eu}^{2+}$ イオン間の交換ならびに超交換相互作用をもとに解明している。他方,  $\text{EuO}$ 含有量の少ないホウ酸塩およびハロホウ酸塩は紫青色の蛍光を発し, 優れた蛍光体となることを見い出すとともに, その発光強度と母結晶の構造との関係を明らかにしている。
- (2)  $\text{Eu}^{2+}$ イオンを含有するメタホウ酸塩ならびにメタケイ酸塩の蛍光特性, とくにその発光強度が相転移にともなって著しく増大し, 得られた高压相が優れた蛍光体となることを見い出している。この蛍光特性の変化は, 各高压相の結晶構造ならびに蛍光スペクトルの温度消光の測定結果等にもとづいて解明されており, さらに高い発光効率を有する $\text{Eu}^{2+}$ イオン付活蛍光体を開発する上での指針を与えている。

以上のように, 本論文は二価のユウロピウムイオンを含有するホウ酸塩ならびにケイ酸塩に関して数多くの新知見を含み, 学術および応用の両面において, 無機材料化学および無機構造化学の分野に貢献するところが大きい。

よって, 本論文は博士論文として価値あるものと認める。