

Title	Va族元素を含むユウロピウム（II）複合酸化物の合成とその物性に関する研究
Author(s)	佐藤, 一直
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32039">https://hdl.handle.net/11094/32039</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	佐	藤	一	直				
学位の種類	工	学	博	士				
学位記番号	第	4	2	5	7	号		
学位授与の日付	昭和53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	<b>Va族元素を含むユウロピウム (II) 複合酸化物の合成とその物性に関する研究</b>							
論文審査委員	(主査) 教授 塩川 二郎							
	(副査) 教授 田村 英雄 教授 吉川 彰一 教授 庄野 利之							
	教授 三川 礼 教授 永井 利一 教授 田中 敏夫							

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は新しい機能性材料開発の基礎的研究をめざして、Va族元素を含むユウロピウム(II)複合酸化物の合成を試み、その構造および物性を検討した結果をまとめたもので5章からなる。

第1章は、緒論であり、本研究の目的、計画、および概要を記述している。

第2章では、ペロブスカイト型構造をもつ種々の新しい複合酸化物の合成とその物性を検討している。一般に、 $\text{Eu}^{2+}$ は結晶学的に $\text{Sr}^{2+}$ とよく似た挙動を示す。そこで、ペロブスカイト型構造を有する $\text{Sr}_3\text{TaO}_{5.5}$ 、 $\text{Sr}_2\text{LnTaO}_6$  (Lnは希土類元素)の類似物の合成を試み、 $\text{Eu}_2\text{LnTaO}_6$ は得られるが、 $\text{Eu}_3\text{TaO}_{5.5}$ は得られないことから、 $\text{Eu}^{2+}$ は $\text{Sr}^{2+}$ と違って、低配位のBサイトを占めにくく、12配位の位置を占めるほうがより安定であるという重要な知見を得ている。

つぎに、 $\text{EuM}_2\text{TaO}_{5.5}$ および $\text{Eu}_2\text{MTaO}_{5.5}$  (Mはアルカリ土類金属)の合成を試み、 $\text{Eu}^{2+}$ はペロブスカイトのA、B両サイトを同時に占めていることを明らかにしている。さらに、A、B両サイトの $\text{Eu}^{2+}$ が示すケイ光の発光位置が異なっているという興味ある結果を得ている。

第3章では、タングステンブロンズ型構造をもつ新しい複合酸化物の合成とその物性について検討している。すなわち、 $\text{EuNb}_4\text{O}_{11}$ および固溶体 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ の合成を試み、主に電導度を測定している。ニオブの系では、室温で $10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の電導度をもつn型半導体で、電導度の温度依存性は組成によって大きく変化し、タンタルの系では、室温でほぼ $10^{-8}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度である。また、ニオブとタンタルの電導性の違いを説明するためのバンドモデルを提唱している。

第4章では、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 型構造をもつ新しい複合酸化物の合成とその物性を検討している。すなわち、固溶体 $\text{Eu}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_7$ および $\text{Eu}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}\text{Ta}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ )の合成を行い、 $x > 0.5$ の組成

域で単一相とならないことから、 $\text{Eu}^{2+}$ が12配位以下の位置を占めるより、12配位の位置を占めるほうがより安定となることを、再度確認している。

第5章は、結論であり、本研究で得られた知見をまとめて記述している。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は光学的にも磁気的にも興味ある特性をもつユウロピウム(II)( $\text{Eu}^{2+}$ )にVa族元素、とくに、タンタル(Ta)およびニオブ(Nb)を配した新しい複合酸化物——ペロブスカイト型、タングステンブロンズ型、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 型——を合成し、それらの結晶構造の詳細を考究するとともに、諸物性を検討することによって新しい機能性材料を開発せんとする基礎的研究をまとめたものであって、以下のような新しい知見と結果を得ている。

- 1)  $\text{Eu}^{2+}$ と $\text{Sr}^{2+}$ はイオン半径が、それぞれ $1.17\text{\AA}$ 、 $1.18\text{\AA}$ と酷似し、結晶学的によく似た挙動をとるが、 $\text{Eu}^{2+}$ は $\text{Sr}^{2+}$ に比べてより少ない酸素で囲まれた低配位の位置には入りにくいことを確認している。
- 2) しかし、本研究において合成した新しい複合酸化物のいくつかにおいて、適当な配位子、たとえば、アルカリ土類金属を導入することによって、 $\text{Eu}^{2+}$ は低配位の位置をも占めうることを確認している。とくに、 $\text{Eu}^{2+}$ がペロブスカイト型構造のBサイトを占めうるということは、本研究においてはじめて確認されたことである。
- 3)  $\text{Eu}^{2+}$ の発光が配位子場の影響で低配位のものとは高配位のものとは変化することを確認している。これは、適当に環境を制御することによって $\text{Eu}^{2+}$ の発光位置(色)を制御できるという可能性が実現できる第一歩である。
- 4)  $\text{Eu}^{2+}$ -Nb系タングステンブロンズ型化合物は、n型の半導体特性を示すなど、 $\text{Eu}^{2+}$ -Nb系複合酸化物には興味ある電気的特性のあることを見出している。

以上の結果は、新しい機能性材料を開発する上に貴重な基礎的知見を与えるものであって、学術ならび応用の両面において、材料化学の発展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。