



Title	Creation of Nano-scaled Europium(II) Compounds as Photofunctional Materials
Author(s)	Thongchant, Supitcha
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44924">https://hdl.handle.net/11094/44924</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">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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	トンチャン Thongchant, スピッチャー Supitcha
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 18113 号
学位授与年月日	平成 15 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Creation of Nano-scaled Europium(II) Compounds as Photofunctional Materials (光機能を有するユウロピウム(II)化合物ナノ結晶の創成)
論文審査委員	(主査) 教授 柳田 祥三  (副査) 教授 青野 正和    教授 福住 俊一    教授 伊東 一良 教授 宮田 幹二    教授 横山 正明    教授 高井 義造 教授 金谷 茂則

#### 論文内容の要旨

本論文は、従来と異なるアプローチで EuO、EuS ナノ結晶の様々な新規合成法の開発を行い、得られた EuO、EuS ナノ結晶の量子サイズ効果に基づく光物性及び光磁気特性変化に関する研究をまとめたもので、以下の 7 章から構成されている。

第 1 章では、光エネルギーによる Eu(III)の還元を応用した EuO ナノ結晶の合成に初めて成功している。調製したナノ結晶の粒径は 3.4 nm で、これまで報告されたものの中ではもっとも小さく、ミクロンサイズ EuO と異なり、室温での強発光(量子収率 49%)や光に対する磁気応答性をはじめて観察している。

第 2 章では、紫外光(193 nm)を有する ArF エキシマーレーザーを用いた EuO ナノ結晶の調製を検討している。得られた EuO ナノ結晶は平均粒径 4.7 nm であり、高い結晶性を有することを明らかにしている。また、発光スペクトルによる反応追跡の結果から反応中間体の濃度が反応の進行に大きく関係していることを明らかにしている。

第 3 章では、Eu(II)を含むゼオライトを酸素と接触することにより Eu(III)への部分酸化と同時に EuO ナノ結晶の生成に成功している。EuO の平均粒径は 4.2 nm であり、ミクロンサイズの EuO と同様に 70 K 以下で強磁性を示し、磁化率の光応答性を有することを明らかにすると共に、4-5 nm の EuO 結晶粒径が、光磁気特性を示す境界領域であることをはじめて提案している。

第 4 章では、金属ユウロピウムを溶解させた溶液に酸素を導入することで、EuO ナノ結晶を低温反応で得ることに成功している。本研究により得られた結晶は平均粒幅 95 nm と平均粒長 280 nm のスピンドル型ナノ粒子であることが明らかになり、本系によって合成された EuO ナノ結晶には 2 つのキュリー温度の存在を確認し、高いキュリー温度が酸素欠陥の影響であることを明らかにしている。

第 5 章では、金属ユウロピウムを溶解させた液体アンモニア溶液に硫化水素をバブリングして平均粒径 20 nm の EuS ナノ結晶を得ることに成功している。得られたナノ結晶は純度が高く、市販 EuS と比較してサイズ効果に基づく吸収スペクトルの短波長シフトや磁気モーメントの減少を確認している。

第 6 章では、新規な EuS ナノ結晶合成系において、表面修飾剤(ピリジン)を加えることによって、生成する EuS

ナノ結晶の平均粒径を制御できることを明らかにし、EuS の光物性及び磁気特性が結晶サイズ及び表面の状態に依存することを明らかにしている。

第7章では、EuS ナノ結晶をポリメタクリル酸メチル (PMMA) に分散し、薄膜に加工することで EuS を含む PMMA 薄膜を得ることに成功し、EuS-PMMA 薄膜の光アイソレータや光ディスクの材料として有用性を明らかにしている。

### 論文審査の結果の要旨

Eu(II)を含む化合物半導体である EuO、EuS は特殊な 4f-5d 電子遷移に由来する光物性および強磁性を示すことから、新しいタイプの光機能開発の観点から重要である。本研究は温和な条件での EuO、EuS ナノ結晶の合成に成功し、結晶サイズが EuO、EuS ナノ結晶の光物性及び磁気特性に及ぼす影響と EuS を分散させたプラスチックフィルムによる光機能材料としての有用性について論じたものである。得られた成果を要約すると以下の通りである。

- (1) 水銀ランプを光源とする光還元法により得られる平均粒径 3.4 nm の EuO ナノ結晶は 4f-5d 遷移による強発光を示し、報告された EuO の中で最も高い発光量子収率 49%を示すこと、また、紫外光励起による磁化率の上昇を観察し、実験的に証明されなかった光誘起磁気ポーラロンの存在を立証している。
- (2) ArF レーザーを光源として合成される EuO ナノ結晶は水銀ランプを用いる方法より高い結晶性と安定性を有することを明らかにし、EuO 生成における Eu(II)中間体の存在を明らかにしている。
- (3) Eu(II)を含むセオライト X を部分酸化することにより、平均粒径 4.2 nm の EuO ナノ結晶の合成に成功し、4-5 nm の粒径サイズが EuO における磁気特性が変化する境界領域であることを提案している。
- (4) 液体アンモニア中における金属ユウロピウムと酸素との反応から EuO ナノ結晶の合成に成功している。EuO ナノ結晶はスピンドル型であり、磁気特性では酸素欠陥に由来する第二のキュリー温度を示すことを確認している。
- (5) 液体アンモニア中における金属ユウロピウムと硫化水素との反応から EuS ナノ結晶の生成に成功し、EuS ナノ結晶はバルク体と同じキュリー温度を示すが、磁気モーメントは理論値より低いことを明らかにしている。
- (6) EuS の合成時に表面修飾剤であるピリジンを添加することにより、EuS ナノ結晶の結晶サイズ制御に成功している。さらに生成する一連の EuS ナノ結晶の物性に量子サイズ効果が発現すること、表面修飾 EuS には有機媒体に対する高い分散性を示すことを明らかにしている。
- (7) EuS ナノ結晶をポリメタクリル酸メチル (PMMA) にドーブをし、フィルムを作製することに成功している。EuS-PMMA フィルムの吸収スペクトルは大きなファラデー効果を示すことから、光磁気材料として有用であることを明らかにしている。

以上の成果は、これまで未開発領域だったユウロピウム(II)カルコゲナイドのナノサイエンスと工学的応用に大きく貢献する。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。