



Title	Ferromagnetic properties of Na-K alloy clusters incorporated in zeolite low-silica X
Author(s)	Luu Manh, Kien
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/54024">https://doi.org/10.18910/54024</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name (Luu Manh Kien)	
Title	Ferromagnetic properties of Na-K alloy clusters incorporated in zeolite low-silica X (ゼオライト low-silica X 中のNa-K合金クラスターにおける強磁性)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>In zeolite low-silica X (LSX), <math>\beta</math>-cages and supercages are arrayed in a double diamond structure. The chemical formula of zeolite LSX used in the present study is given by <math>\text{Na}_x\text{K}_{12-x}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}</math> per <math>\beta</math>-cage (or supercage). By the loading of guest <math>n\text{K}</math> atoms into zeolite, Na-K alloy clusters are generated in these cages. In previous studies, ferrimagnetism and metallic properties have been observed for K-rich samples (<math>0 \leq x \leq 4.0</math>) at respective regions of <math>n</math>. The ferrimagnetism is explained by a model of non-equivalent magnetic sublattices, one of which forms an itinerant electron ferromagnetism in supercage cluster network and the other of which has localized magnetic moments in <math>\beta</math>-cages. These two sublattices have an antiferromagnetic interaction. Na-rich samples at <math>x = 7.8</math>, however, have shown nearly non-magnetic properties.</p> <p>In the present studies, Na-rich samples at <math>x = 5.1</math> and <math>7.3</math> have been newly prepared. For <math>x = 7.3</math>, nearly pure ferromagnetic properties are observed at <math>8.6 \leq n \leq 9.5</math>. A Curie constant in the ferromagnetic samples and the close relation to the change of the optical reflection spectra suggest that magnetic moments are formed by <math>\beta</math>-cage clusters. The electrical resistivity indicates insulating states in all of the samples. In order to explain the insulating ferromagnetic state, a model of ferromagnetic superexchange interaction between magnetic <math>\beta</math>-cage clusters via the <math>\text{sp}^3</math> closed-shell state in supercage clusters is proposed.</p> <p>For <math>x = 5.1</math>, ferrimagnetic properties are observed, but the <math>n</math>-dependences of the Curie constant and the optical reflection spectra are similar to <math>x = 7.3</math>. The electrical resistivity indicates insulating properties differently from K-rich samples at <math>x \leq 4.0</math>. Hence, a mixture of ferromagnetism and ferrimagnetism with a weak disorder is proposed for <math>x = 5.1</math>.</p> <p>Finally, the <math>x</math>-dependence of the magnetic and electrical properties in Na-rich samples are discussed in terms of the strong electron-phonon coupling which is provided by the distribution of Na atoms.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( Luu Manh Kien )			
論文審査担当者		(職)	氏 名
	主 査	教授	野末泰夫
	副 査	教授	小林研介
	副 査	教授	萩原政幸
	副 査	准教授	富坂茂樹
	副 査	助教	中野岳仁

## 論文審査の結果の要旨

学位申請者は、多孔質結晶のゼオライト LSX の配列したナノ空間に、ナトリウムとカリウムの合金クラスターを形成し、その電子物性を研究した。ゼオライト LSX では、内径が約  $7\text{\AA}$  の  $\beta$  ケージと約  $13\text{\AA}$  のスーパーケージがそれぞれダイヤモンド構造で配列している。 $\beta$  ケージ (またはスーパーケージ) 当たり 12 個ある陽イオンとしてナトリウムを  $x$  個、カリウムを  $12-x$  個含むゼオライト LSX にカリウム原子を  $n$  個吸蔵させると、 $x$  および  $n$  に依存して様々な性質が観測される。これまで  $x$  が 4 以下の系については、 $n$  を増加させると金属に転移し、 $n$  をさらに増加させると低温でフェリ磁性が観測されることが知られている。また  $x$  が 7.8 の系では磁性はほとんど観測されない。そこで、申請者は  $x$  が 7.3 のゼオライト LSX に様々な  $n$  の値の試料を作製し、磁気測定、電気伝導度測定、光学測定を行った。その結果、 $n$  が 8.6 以上 9.5 以下で、ほぼ純粋な強磁性を示すことを見いだした。また、同時にキュリー定数は  $n$  が 8.2 を超えると急激に増大し、9.7 で急激に減少することを見いだした。また、光学測定から、キュリー定数の増加に伴って、 $\beta$  ケージに新たに形成されるクラスターを見いだし、それが磁気モーメントの起源であると同定した。一方、電気伝導の測定結果から、この系が絶縁体状態にあることがわかった。そこで、絶縁体状態にある系での強磁性の起源として、 $\beta$  ケージに形成された磁気モーメントが、スーパーケージ内に形成されたクラスターの  $1s$ ,  $1p$  軌道からなる  $sp^3$  混成軌道を経由した超交換相互作用による強磁性相互作用を提案した。このモデルは、 $x$  が 4 以下で考えられている、非等価な磁気副格子間の反強磁性相互作用によるフェリ磁性の機構とは大きく異なる。さらに、 $x$  が 5.1 の系についても試料を作製したところ、フェリ磁性成分を見いだした。しかし電気伝導度の結果からは絶縁体状態が観測された。そこで、強磁性領域とフェリ磁性領域が混在しているモデルを考え、 $x$  が 7.3 から減少して 4 に近づくにつれてフェリ磁性成分が主となり、スーパーケージのクラスターが金属的となる相図を提案した。一方、 $x$  が 7.8 のナトリウム量の多い系では、 $\beta$  ケージ中の Na イオン数が増加し、電子間反発に打ち勝ってスモールバイポーラロン状態が安定化されて、非磁性になると解釈した。これらの  $x$  依存性は、イオン化エネルギーの大きなナトリウムがより多く分布すると、クラスター内に広がった  $s$  電子に対するポテンシャルが低下するとともに、より大きな電子格子相互作用がもたらされるために現れると解釈した。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。