

Title	Ferrimagnetic properties of Na-K alloy clusters incorporated into low-silica X zeolite
Author(s)	Duong, Thi Hanh
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/57987">https://hdl.handle.net/11094/57987</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

論文内容の要旨

The framework of zeolite crystals contains periodic arrays of nanoscale spaces, where arrays of nano-clusters are formed by adsorbing guest alkali metal atoms. Mutual interactions between these clusters via overlap of electronic wave functions can result in novel electronic properties such as metal-insulator transition and magnetic orderings.

In the low-silica X (LSX) zeolite with FAU-type structure, the  $\beta$ -cages with the inner diameter of  $\sim 7 \text{ \AA}$  are arranged in a diamond structure, and supercages with that of  $\sim 13 \text{ \AA}$  are formed among them. Very interestingly, an N-type ferrimagnetism has been found for Na-K alloy clusters in LSX zeolite. This zeolites contains  $x\text{Na}^+$  cations and  $(12-x)\text{K}^+$  cations per unit, where  $x = 4$ , and were loaded with  $n\text{K}$  atoms to form Na-K alloy clusters. The ferrimagnetism was found at specific region of  $n$  and is explained by the model of two non-equivalent magnetic sublattices of supercage and  $\beta$ -cage clusters. In other study, K clusters were formed when  $n\text{K}$  metal was loaded into the LSX zeolite which contains  $12\text{K}^+$  cation ( $x = 0$ ) and the sample was also found to exhibit ferrimagnetism but at higher  $n$  region. Moreover, the temperature dependence of magnetization is very different from that of Na-K alloy clusters. Those differences are thought to be due to the change in Na concentration  $x$ .

To understand in detailed the role of Na cations on changing the ferrimagnetic properties, in this study, new samples with  $x$  between 4 and 0, i.e.  $x = 2.4, 1.5, \text{ and } 1$  were made and the  $n$ -dependences of optical, magnetic and ESR properties were investigated. The ferrimagnetism is also found for these new samples depending on  $n$ . By comparing the data of these new samples with those of the previously studied samples  $x = 4$  and 0, a strong  $x$ -dependence of the ferrimagnetic properties was obtained. It is revealed that there are systematic changes in ferrimagnetic properties, for instance, a decrease in Curie temperature and an increase in K-loading densities of ferrimagnetic region were found with the decreasing  $x$ . It is known that in Na-containing LSX zeolite  $\text{Na}^+$  cations are mainly distributed in  $\beta$ -cages. The decrease in Na concentration is then expected to shallow the depth of electronic potential for  $\beta$ -cage clusters. Based on the experimental data and that idea, a new model of electronic structure is proposed to understand both  $x$ - and  $n$ -dependences for the samples.

論文審査の結果の要旨

アルカリ金属は s 電子系であり、最も磁性から縁遠い系である。しかし、ゼオライト結晶のナノサイズの細孔中に導入してクラスターを作成し配列させると、平均 s 電子数に依存した様々な磁性が表れる。この系では、他に類を見ない電子ドーピング量の大幅な制御を行うことができるため、種々の物性のダイナミックな変化が観測される。また、細孔の配列の違いや空隙中のアルカリ金属の組成の違いによって、大幅な物性の変化が観測される。

Duong Thi Hanh 氏はそれらの中で、スーパーケージがダイヤモンド構造で配列した Low-Silica X (LSX) ゼオライト [化学式  $\text{M}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ ] に金属カリウムを吸蔵させて詳細な組成制御を行った試料を作成し、この系で観測されるフェリ磁性について新しい成果を得た。このゼオライトではアルカリイオン M が 12 個あるが、その一部を Na イオンに、残りを K イオンにした LSX ゼオライトに様々な濃度の金属カリウムを吸蔵させた。その結果、Na イオンの量を 4 個から 0 個に減らして行くと、フェリ磁性が観測されるカリウム吸蔵量が系統的に高濃度側にシフトし、同時に、補償温度で磁化がゼロになる Néel の N 型のフェリ磁性が、非 N 型に変化して行く様子が明瞭に観測された。これらの Na イオン量依存性とカリウム金属吸蔵量依存性を理解するために、拡張したモデルを提案した。これま

【12】

氏名	ズオン ティ ハン Duong Thi Hanh
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記番号	第 23439 号
学位授与年月日	平成 21 年 12 月 16 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科物理学専攻
学位論文名	Ferrimagnetic properties of Na-K alloy clusters incorporated into low-silica X zeolite (ゼオライト LSX 中の Na-K 合金クラスターにおけるフェリ磁性)
論文審査委員	(主査) 教授 野末 泰夫 (副査) 教授 大貫 惇睦 教授 田島 節子 教授 萩原 政幸 准教授 摂待 力生

でLSXではスーパーケージと $\beta$ ケージのふたつの非等価な磁気副格子を考慮してフェリ磁性の発現を説明してきた。これをさらに発展させて、大きなスーパーケージがつながったネットワークにおいて形成される強磁性寸前の遍歴電子系の間、おなじくダイヤモンド構造で配列する小さな $\beta$ ケージの局在電子系との関係において近藤モデルを考慮した。このモデルで電子相関を取り入れ、また、カリウム吸蔵量の増加と共に遍歴電子系のフェルミエネルギーが上昇して行くと考えると、実験結果をおおよそ説明できることを示した。

以上の研究によってゼオライトLSX中のアルカリ金属クラスターにおける新しい研究領域が開拓され、また、その成果は物性研究の発展に大きな意義をもつ。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。