

23aWF-4

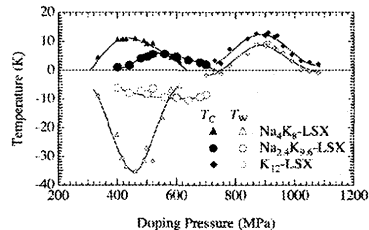
圧カドーピング法による
ゼオライト LSX 中の Na-K クラスターの磁性

阪大理 荒木新吾, 荒木崇志, グエン・ホアング・ナム, 野末泰夫
Magnetism on pressure doped Na-K cluster in zeolite LSX
Grad. School of Sci., Osaka Univ.
Shingo Araki, Takashi Araki, Nguyen Hoang Nam, Yasuo Nozue

FAU 構造をもつゼオライト X で骨格の Si/Al 比が 1 のものを Low-Silica X (LSX) と呼ぶ。LSX では、内径約 13 Å のスーパーケージと内径約 7 Å の β ケージが、それぞれダイアモンド構造で配列している。1 ユニット (スーパーケージと β ケージ) 当たりの陽イオン 12 個が全て K イオンである LSX (K₁₂-LSX) に、金属カリウムの圧カドーピングを行うと 700–1000 MPa で強磁性相互作用に起因した強磁性 (ワイス温度 $T_W > 0$) が発現する。一方、Na イオン 4 個と K イオン 8 個を含む LSX (Na₄K₈-LSX) では、300–600 MPa で強磁性磁化をともなう磁気秩序を示すが、ワイス温度は負の値を示す [1]。両者の磁性は、大きく異なっており、本研究ではその間の Na イオン数を含む Na_{2.4}K_{9.6}-LSX で、圧カドーピングによる研究を行った。これまでの研究から、Na イオンは主に β ケージに分布し、β ケージのポテンシャルエネルギーが低下する。このため、Na₄K₈-LSX では β ケージにクラスターが形成され、スーパーケージと β ケージそれぞれに形成されたクラスター間の反強磁性相互作用に起因するフェリ磁性が実現していると考えられている。

下図に漸近キュリー温度とワイス温度のドーピング圧力依存性を示す。比較のために Na₄K₈-LSX と K₁₂-LSX の結果も示した。Na_{2.4}K_{9.6}-LSX では 400 MPa から 700 MPa の間で、強磁性磁化を示す磁気秩序が観測された。漸近キュリー温度は 560 MPa で最大値 5.6 K に達し、このときワイス温度は -9.5 K と負の値を示す。この結果から、Na_{2.4}K_{9.6}-LSX では Na₄K₈-LSX と同様に K の圧カドーピングによりフェリ磁性が発現したものと考えられる。しかし、観測される磁化はかなり小さく不完全で、Na₄K₈-LSX で観測された磁化が消えかかっているようにみえる。また、ワイス温度の符号は Na_{2.4}K_{9.6}-LSX と K₁₂-LSX の間で逆転しており、磁気相互作用は不連続に変化している。今後は Na_{1.5}K_{10.5}-LSX [2] に K の圧カドーピングを行って考察していく予定である。

[1] 荒木新吾, 日本物理学会第 62 回大会 (北海道大学), 24pRB-1
[2] D. T. Hanh, 日本物理学会 2008 年秋期大会 (岩手大学), 23aWF-1



23aWF-6

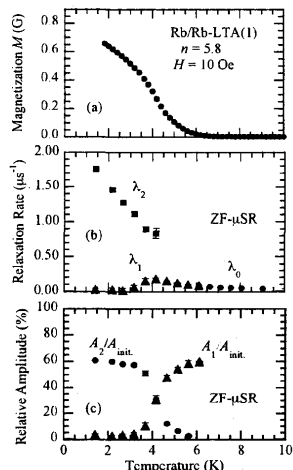
ゼオライト A 中の Rb クラスターの μSR (II)

阪大理, ^A理研, ^BPSI, ^CISIS
T.C. Duan, 中野岳仁, 松本淳, 渡邊功雄^A, 鈴木栄男^A, 川股隆行^A,
A. Amato^B, F.L. Pratt^C, 野末泰夫

μSR study of Rb clusters in zeolite A (II)
Department of Physics, Osaka University, ^ARIKEN, ^BPSI, ^CISIS
T.C. Duan, T. Nakano, J. Matsumoto, I. Watanabe^A, T. Suzuki^A,
T. Kawamata^A, A. Amato^B, F.L. Pratt^C, and Y. Nozue

Recently, we have found ferromagnetic properties in Rb clusters in zeolite A, where the β cages and the α cages are alternatively arrayed in a CsCl structure. The previous μSR study shows that static internal field arises in the major volume of the sample at 1.6 K. In the present work, we measured μSR with much higher statistics at the RIKEN-RAL Muon Facility, and discuss the detail of the magnetic phase transition.

Figure (a) shows the temperature dependence of magnetization at the Rb-loading density of $n = 5.8$ per unit. The magnetization gradually increases below ~6 K due to the spontaneous magnetization and has a large value below ~5 K. Zero-field μSR spectra show exponential-like relaxation at low temperature. Below 6 K, the spectra can be fitted by the exponential function with 2 components with slow and fast relaxation rates, λ_1 and λ_2 , respectively; $A_1 \exp(-\lambda_1 t) + A_2 \exp(-\lambda_2 t) + B$. Above 6 K, decay has a single component λ_0 . Figures (b) and (c) show temperature dependences of λ_0 , λ_1 and λ_2 , and the relative amplitudes of slow and fast components normalized by the initial asymmetry A_{init} , respectively. With lowering temperature, A_2/A_{init} arises below 6 K and has a major part below ~4 K. This may correspond to the growth of the static internal field by the magnetic ordering. On the other hand, λ_1 decreases with lowering temperature, and the amplitude takes a very small part. The ferromagnetic properties may have an inhomogeneity between 4 and 6 K, but enough quality below ~4 K. Some inhomogeneity may be brought by the partial distribution of the β cage clusters, as the previously proposed ferrimagnetic model.



23aWF-5

Rb を吸蔵したゼオライト A の電気伝導度

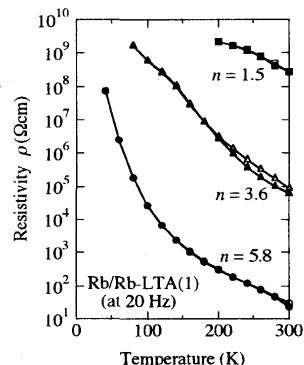
阪大理 Nguyen Hoang Nam, 大脇章弘, Truong Cong Duan, 荒木新吾, 野末泰夫
Electronic conductivity of Rubidium loaded zeolite A
Dept of Physics, Osaka University, N.H. Nam, A. Owaki, T.C. Duan, S. Araki and Y. Nozue

Zeolite A (structure type of LTA) has a framework structure formed by two kinds of cages, α and β cages, with inside diameter of 11 and 7 Å, respectively. Each cage is arrayed in a simple cubic structure. When Rb metal is loaded into zeolite A (the sample is denoted as Rb/Rb-LTA(1)), a ferrimagnetism was found at the average loading densities of Rb atoms, n , larger than 4 per unit of α and β cages [1]. A model of ferrimagnetism is proposed as the antiferromagnetic coupling between the nonequivalent magnetic sublattices of α and β cages. The optical spectra at room temperature show the sudden increase in the mid-infrared absorption when n exceeds 3, suggesting that samples change from insulator to metal by increasing n [1]. This change may be closely related to the appearance of ferrimagnetic phase. In this study, we measured the electric resistivity of Rb/Rb-LTA(1).

Because these powder samples are sensitive to the air, the powder compression was performed inside an airtight cell [2]. Impedance measurements were carried out at the frequency range of 20 Hz to 1 MHz. The electric resistivity ρ depends on the applied pressure less than one order of magnitude, but the temperature and n dependences show much more difference.

Figure shows the temperature (decrease and increase) dependence of ρ at 20 Hz. At lower loading density, $n = 1.5$, ρ is very high as $\sim 2.8 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ at 300 K. With increasing n , ρ at 300 K decreases to $\sim 8.6 \times 10^4$ and $\sim 30 \Omega\text{cm}$ at $n = 3.6$ and 5.8, respectively. The latter value of ρ is nearly metallic. They accord with the sudden increase in the mid-infrared absorption. The ρ - T curve of sample $n = 3.6$ can be described by the 3D Mott's variable range hopping model $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$. Sample $n = 5.8$ is much conductive, but has a better fit with $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$. This may be affected by the electron-electron correlation in metallic state at higher loading density.

- [1] T.C. Duan *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 5 (2007) 6-11.
[2] 荒木新吾ほか, 日本物理学会 2008 年 3 月 (近畿大学), 26aTF-7



23aWF-7

ポロンナノペルトの構造と電気伝導に
おける中性子照射の影響

桐原和夫, 山田洋一^A, 兵藤宏^B, 清水樹植, 佐々木毅
越崎直人, 山本博之^A, 社本真一^A, 木村薫^B
産総研ナノテク, 原子力機構量子ビーム応用^A, 東大新領域^B
Effect of neutron irradiation on the structure and
electrical properties of boron nanobelts
K. Kiriwara, Y. Yamada^A, H. Hyodo^B, Y. Shimizu, T. Sasaki,
N. Koshizaki, H. Yamamoto^A, S. Shamoto^A, K. Kimura^B
AIST, JAEA^A, Univ. of Tokyo^B

ポロン 12 原子正 20 面体クラスターが周期配列したクラスター固体では、クラスター間隙への金属ドーピングによる超伝導発現が期待できる。我々は、ポロン系クラスター固体のナノ構造体であるポロンナノペルト(BNB)を製作し、電気伝導機構を明らかにしてきた。一方、同位体 ¹⁰B は熱中性子の吸収が大きく、核変換により Li と α 線が放出されるため、生成した Li によるキャリアドーピングが期待できる。そこで、¹⁰B を濃縮した BNB に大量の中性子線を照射した際の、結晶構造と電気物性の変化を調べた結果を報告する。

BNB はレーザーアブレーション法で調製した。試料を封入して原子炉 JRR-3 水力 HR-1 の照射孔に 48 時間投入し、中性子を照射した。照射前後の BNB の構造を、SEM 及び TEM 等で観察した。電子線リソグラフィにより、熱酸化 Si 基板にのせた BNB 1 本の両端に Ni/Au 微細電極を加工し、電気伝導を測定した。

今回の中性子照射量は、¹⁰B が核変換した後の Li 原子の濃度にして 8 at. % に匹敵する量 (約 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-2}$) と見積られる。TEM による観察では、照射前後で BNB の結晶構造 (α 正方晶) が大きく壊れる様子は見られなかった。しかしながら、伝導率は照射前の 1/10000 程度に低下した。その後の、ラピッドアニールを施すと、照射前又はそれ以上の値に増加した。講演では、さらなる構造と物性の詳細な関係を議論する。

本研究は、JAEA 施設共用制度、文科省ナノテクノロジーネットワークプロジェクト及び特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学」、JST シーズ発掘試験の支援を頂いた。

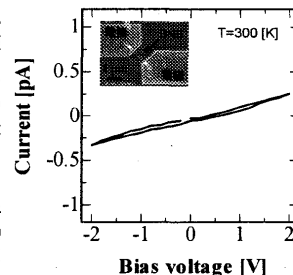


図 1 中性子照射後の BNB の電流電圧特性 (挿入図は電極加工後の SEM 像)