

令和元年6月10日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05417

研究課題名(和文) ホランダイト型化合物における新規相探索：トンネル内カチオンの精密制御を通じて

研究課題名(英文) Survey of a new phase in the Hollandite-type compounds: with finely-tuning of cation-contents in the tunnels

研究代表者

加藤 治一 (KATO, Harukazu)

高知大学・教育研究部自然科学系理工学部門・准教授

研究者番号：60363272

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：その骨格構造に遷移金属元素の一次元鎖を有し、かつナノトンネルを内包するような結晶構造をとるホランダイト型化合物の合成およびトンネル内へのカチオン導入を行った。特に本研究ではマンガンを骨格構造に含む系について、前駆化合物を非磁性カチオンの硝酸化物と混合し、反応条件を最適化して固相反応させることで系内へカチオンを導入した。幅広い範囲の任意量のカチオンを化合物のナノトンネルに挿入することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子ゆらぎによる新規相の創出およびその解明は現代の物性物理学に欠かせないトピックの一つであろう。本研究で確立された手法により、任意のカチオンを任意量だけ既存の化合物の間隙に挿入する道がひとつ拓かれ、また一次元鎖にある遷移金属の価数を精密に制御することが可能になった。結晶構造を大きく変化させないまま鎖上の電子数を実験的に変化させることは、量子ゆらぎが重要な役割をはたす低次元物理の解明に特に役立つだろう。

研究成果の概要(英文)：A Hollandite-type compound has one-dimensional chains of transition metal, and might be regarded as being porous in sense that it includes nanosized-tunnels which can accommodate nonmagnetic cations. I tried to synthesis Mn-based Hollandite compounds, keeping in mind finely-control of cation-contents in the tunnels. A certain precursor, which involve no cation in the tunnels, was mixed with nitrate salts of a target cation and then reacted. Insertion of the cation has been succeeded.

研究分野：物性物理

キーワード：ホランダイト化合物 ナノトンネルへのカチオン導入 混合原子価

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

低次元結晶においては、電子の揺らぎが増強されることを反映して通常の三次元系では見られないような新規な秩序や量子的な相が発見しうる。このような新規相の発見や素因の追求は強相関物理の大きなトピックスである。本研究では磁性原子が一次的に並んだ化合物のうち、特に  $A_xM_8O_{16}$  ( $x < 2$ ) の組成式をもつホランダイト型化合物に着目する。遷移金属元素  $M$  は図 1 (a) のような zig-zag 一次元二重鎖を形成する。この二重鎖が  $c$  軸方向に柱の様に並び互いに組み合わせられることで図 1 (b) のような大きなトンネル様空隙が生じ、非磁性カチオン  $A$  がその中に入る。 $A$  カチオンは一般に化学不定比性がある。トンネル内の非磁性カチオンの量を調整すると、それに応じて遷移金属元素  $M$  の平均価数すなわち一次元鎖に存在する電子数が変化する。

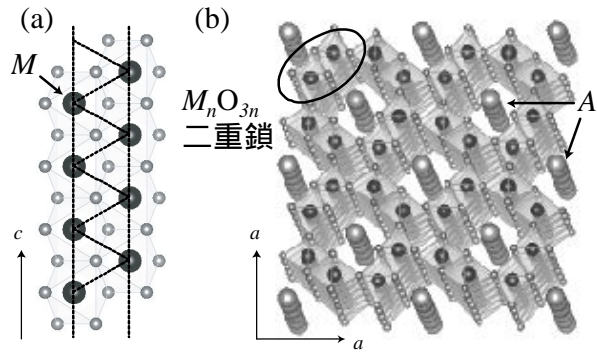


図 1 ホランダイト型結晶構造

近年、トンネル内に一価のカチオンが定比で入ったホランダイト型化合物について、いくつかの興味深い報告がなされている。例えば高温高压法で合成される  $K_2V_8O_{16}$  は温度により金属絶縁体転移を起こす[1]。低温の絶縁相はバナジウム  $V$  の  $d$  電子が電荷秩序と二量体化を同時におこす珍奇な相とらえられている[2]。一方、遷移金属サイトにクロム  $Cr$  が入った  $K_2Cr_8O_{16}$  も同じく高温高压法でのみ合成されるが、 $K_2V_8O_{16}$  と同じく金属絶縁体転移を示し[3]、低温で秩序化が起こって  $Cr$  鎖が非等価になる[4]。詳細は各々の当該論文[2][4]を参照して頂きたいが、ここでは特に  $Cr$  系の秩序パターンが  $V$  系のそれとは異なることに注目したい。この違いの原因は遷移金属のもつ“ $d$  電子の数の違い”にまずは帰せられるだろう。(各々の化合物において遷移金属元素の形式価数は  $+15/4$  価になり、 $V^{15/4+}$  は  $d$  電子を平均して  $1+1/4$  個、 $Cr^{15/4+}$  は  $2+1/4$  個をそれぞれ持つ。) 実際、 $d$  電子の数を変えるとこれらの秩序は大きな影響を受けうる。 $A$  カチオンとして  $Bi$  が入ったバナジウムホランダイト  $Bi_xV_8O_{16}$  は通常圧下の固相反応法で合成できるが、カチオン量  $x$  が化学不定比性を有する ( $1.6 < x < 1.78$ )。その範囲内において様々なカチオン量  $x$  を有するホランダイト系の物性を測定してみると、 $Bi^{3+}$  のカチオン量  $x$  が  $x = 1.77$  の近傍でのみ、言い換えるとバナジウムの形式価数が  $+10/3$  になり、平均の  $d$  電子数が  $1+1/3$  である近傍においてのみ金属絶縁体転移が起こる[5]。低温の絶縁相は電荷・軌道秩序を伴い一部のスピンの一重項に落ち込んだ量子液体相である[6]が、そのパターン[7]は同型構造をとり平均の  $d$  電子数が  $1+1/4$  個の  $K_2V_8O_{16}$  におけるそれとは異なっている。ホランダイト相において磁性原子の平均価数、すなわち一次元鎖に存在する  $d$  電子の数を順次変化させると、さらに新たな相が発見される余地があるかもしれない。

### 2. 研究の目的

ホランダイト構造では、一次元鎖を有する骨格構造とトンネル内カチオンは比較的独立であると見なせる。トンネル内非磁性カチオンの不定比量をコントロールできれば、構造を保ったまま、一次元鎖にある磁性元素の価数 ( $d$  電子数) を微細に調整することができるだろう。 $d$  電子数の異なる磁性元素を骨格構造にもつホランダイト化合物について、各々のトンネル内に非磁性カチオンを任意量だけ導入することで、一次元鎖にある磁性元素の価数をさらに微細に制御すると、一次元鎖にある  $d$  電子数をかなり広い範囲まで連続的に変化させた系を同一構造のもとと比較することが可能になるだろう。そのような想定のもと本研究では、ホランダイト化合物  $A_xM_8O_{16}$  を対象に試料合成を行い、トンネル内カチオンの不定比量を調整することを目指した。

### 3. 研究の方法

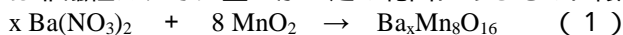
固相反応法や水熱合成法を活用して試料合成を行った。酸化物原料から直接、対象化合物 (ホランダイト相) を得ようとすると、入りうる非磁性カチオンの種別および組成量  $x$  が限定されることが多い (例えば[5][8]など)。ホランダイト型化合物は骨格構造とトンネル内カチオンが比較的独立なため、合成過程で骨格部分が一度形成されてしまえばその後、外的な力によりトンネル中の非磁性カチオンの量を制御することが可能かもしれないとの想定を基に、本研究では特に一旦トンネルの中にカチオンが全く入っていない化合物を中間化合物として生成し、そこに硝酸化物を添加して固相反応を行わせることを試みた。得られた化合物について、物性測定を行い、新規な秩序相 (電荷秩序・軌道秩序など) や量子相が一次元鎖に現れないか探索した。なお、量子相探索に向け、組成による金属絶縁体転移を示すルテニウム  $Ru$  化合物  $CaCu_3(Ti_xRu_{1-x})_4O_{12}$  の核磁気共鳴 (NMR) 法を並行して行い、臨界組成近傍で各々の相が微視的にどのように捉えられるかに関する知見を得ようとした。

### 4. 研究成果

まず、骨格構造にマンガン  $Mn$  を含むホランダイトの合成結果について述べる。

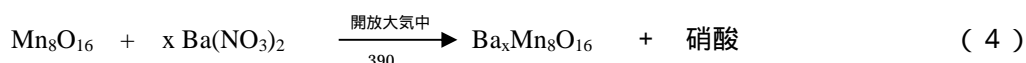
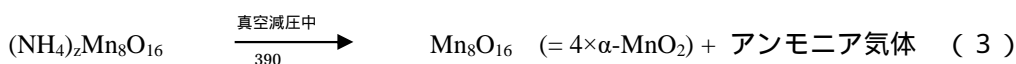
本研究以前の予備調査により、例えば非磁性カチオン  $Ba$  を含むものについて、酸化物原料

から出発して(1)のような反応式で直接ホランダイト相を得ようとした場合、単相が得られるのは非磁性カチオン量  $x$  が一定の範囲にあるものに限定されていることが示されている[8]。



カチオン原料を酸化物や炭酸物に替えたり、反応温度を低くするために(1)の右辺に  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  を添加したりした場合も、絶対値は変わるものの、得られる相のカチオン量  $x$  の範囲に限られることには変わらない。(なお、添加剤として  $\text{KCl}$  と  $\text{NaCl}$  の混合物を(1)式あたり4モル加え、 $800^\circ\text{C}$ で72時間固相反応を行った場合、 $1.0 < x < 1.5$  の範囲で原料を加えた場合のみ単相のホランダイト相が得られた[8].)

そのことを前提として本研究では、中間化合物としてトンネル内にカチオンを内包しない中間化合物を一旦作成し、ホランダイトの骨格構造を形成した後から、非磁性カチオンを外的に導入できないかという試みを行った。具体的には次の3ステップに分かれる。



まず、(2)式に表されるような、アンモニウムイオンがトンネル内に入ったホランダイト化合物  $(\text{NH}_4)_z\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  の作成について述べる。wet method 法を採用し、先行文献[9]を参照しながら、より良質の化合物を得るために条件の改善を行った。 $5 \text{mol/l}$  濃度に調整した硫酸水溶液 50ml に硫酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を加え、溶液の入ったビーカーを  $95^\circ\text{C}$  に加熱したホットプレート上に置く。その後 3g の  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  を加えて攪拌しながら 72 時間保持する。その後ビーカーを氷水につけて急冷することで粒径の大きな固体を得た。ろ過によって固形物を取り出し、純水を使ってよく洗浄し乾燥させることで  $(\text{NH}_4)_z\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  を得た。次に(3)式のように、得られた  $(\text{NH}_4)_z\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  を石英ガラス管中に入れて真空に減圧しながら  $390^\circ\text{C}$  に加温してトンネル内のアンモニアイオン、および wet method から残余の水分・硫酸等を取り除き、トンネル内にカチオンを含まないホランダイト化合物を得た。なお、本稿においてトンネル内にカチオンを含まないホランダイト化合物については組成式から他の化合物との類推がききやすいように  $\square\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  と表記してある(□はカチオンを含まないという意)。

これは  $\alpha\text{-MnO}_2$  として知られる化合物と同一の結晶構造を有する。得られた  $(\text{NH}_4)_z\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  および  $\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  に対してそれぞれ粉末 X 線回折測定を行った結果、ホランダイト相として報告のある回折図形と類似のものが得られた。指数づけできない他の回折ピークは見られず、それぞれ単相の試料が得られたことがわかる。図2は X 線回折図形の一部を拡大したものである。黒が  $(\text{NH}_4)_z\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  に対するものであり、それを 72 時間(赤) 144 時間(青)真空中においた  $\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  についてのもとの合わせて比較した。 $\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  においては  $(\text{NH}_4)_z\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  にくらべて全般に回折ピークが低角側にシフトしており、これはトンネル内カチオンの欠損に伴って格子定数が広がったことを示している。なお 144 時間以上真空中での焼成を続けても相はそれ以上変化しなかった。正方晶の指数付けのもと、各回折線の位置を得られたピークにローレンツ型関数を適用して決め、格子定数を求めると、 $(\text{NH}_4)_z\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  に対しては  $a = 9.849(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 2.852(2) \text{ \AA}$ 、144 時間焼成して得られた  $\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  に対しては  $a = 10.282(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 2.862(2) \text{ \AA}$  であった。後者ではとくに  $a$  軸方向(トンネルと直角方向)の膨張が顕著である。ホランダイト構造が、正の電荷をもったトンネル内カチオンに対して全般に負の電荷を有する骨格構造が引き寄せられ安定化されるとみなすと、正のカチオンが系から取り除かれることで骨格構造がゆるみ、膨張していると考えられる。なお、 $\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  を得る過程で焼成温度を  $\sim 400^\circ\text{C}$  以上に上げると、一部にホランダイト以外の相 ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  等) が得られた。

このようにして得られた中間化合物  $\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  と非磁性カチオンの硝酸塩を混合し、低温で固相反応させる(反応式(4))、 $\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  と  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  を 1:1 モル比で混合し ( $x=1$  に対応する) 開放大気中  $390^\circ\text{C}$  で焼成した。48 時間毎に試料をとりだし粉末 X 線回折測定によって相同定を行ったのち、再び良く混ぜ同温度で焼成するという操作を最大 4 回繰り返した。サイクルを重ねるごとに硝酸化物に対応するピークは減少していく一方、ホランダイト相の X 線回折図形の概形は変化せず、他の相の生成は認められなかった。回折ピーク位置を微細に見ると、ホランダイト相の一部のピークは図3に示すようにサイクルごとに次第に広角側にシフトして

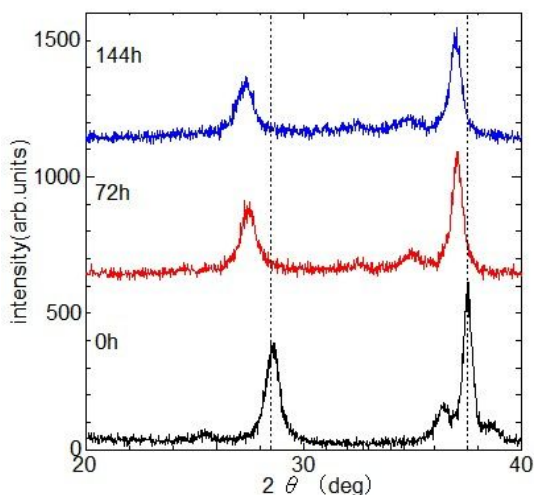


図2  $(\text{NH}_4)_z\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  および  $\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  の X 線回折図形(拡大)



いる様子が見て取れる。これは硝酸化物に含まれている Ba カチオンがホランダイト相の中に取り込まれたことにより、特に a 軸に対する格子定数が減少したとして説明できる。前述と同じ方法で見積もった格子定数を、累計の焼成時間（焼成サイクル回数×48 時間）に対してプロットしたのが図 4、図 5 である。はじめサイクルごとに a 軸の格子定数が顕著な減少を見せているが、3 回目のサイクル（累計時間 144 時間）において飽和している。反応が平衡状態に達した、すなわち混合物の原料硝酸塩中にあった Ba カチオンの大部分がホランダイト相のトンネル内に導入されたことを示しているだろう。反応時間は通常の固相反応法に比して長い。低温で反応が行われることと、カチオンのトンネル内への導入がトンネルの両端からのみ逐次的に行われ、トンネル奥に向かってのカチオン移動に時間がかかるためと考えている。なお、反応温度を 400°C 以上にあげると、焼成サイクルを重ねるにつれホランダイト以外の相が認められる。一般に化合物中でマンガンは高温になるにつれ低価数の状態が安定になる傾向がある。高温での焼成はマンガンが還元されすぎてしまい、相が不安定になったのであろう。また、比較のために  $Mn_8O_{16}$  を単独で（Ba 硝酸化物と混合せずに）同一条件で焼成を行ったが、図 4 のような大きな格子定数の変化は観測されなかったことを付記しておく。

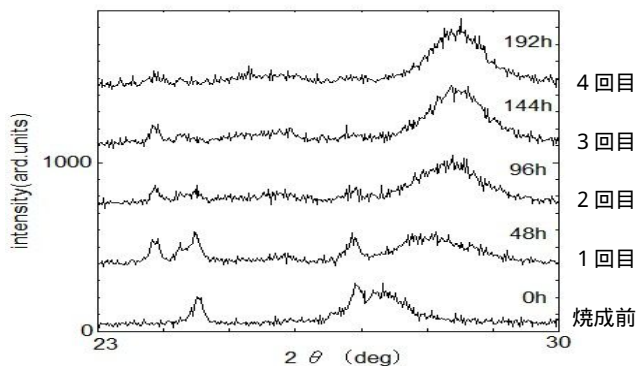


図 3 焼成サイクルごとの  $BaMn_8O_{16}$  の X 線回折図形（拡大）：時間は焼成の累計時間

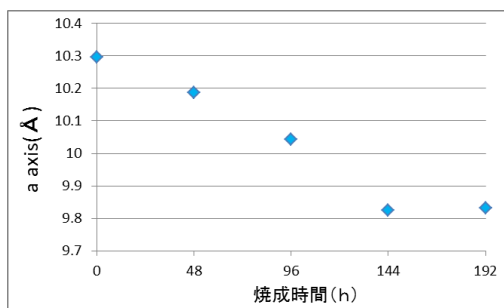


図 4 焼成時間に対する格子定数 a の変化

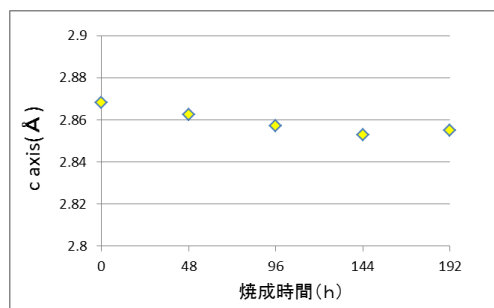
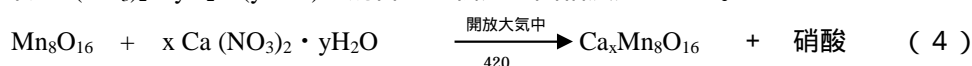


図 5 焼成時間に対する格子定数 c の変化

ついて、混合物中におけるカチオンの総量を変えたときに、それをホランダイト相に導入するための条件を検討した。混合物における  $Mn_8O_{16}$  と  $Ba(NO_3)_2$  を 1 : 0.5 モル比に変更（(4) 式で  $x=0.5$ ）して、前述の  $x=1.0$  の場合と同様の条件（温度：390°C、時間：48 時間/サイクル）で焼成を行ったところ、ホランダイト相の格子定数は 1 回目のサイクル終了時点で  $a \sim 9.95 \text{ \AA}$  程度と、 $Mn_8O_{16}$  に比べて収縮し、サイクルを重ねてもそれ以上格子の収縮がみられない。仕込み ( $x=0.5$ ) のうち一部の Ba カチオンは実際にホランダイト相のトンネル内に入っているとみられる。（1）式のような通常の固相反応では得られない、低濃度 ( $x < 0.5$ ) のカチオン量をもつホランダイト相が合成できた。ただしトンネル内カチオンの定量については今後の研究余地がある。仕込み組成  $x=0.5$  について、焼成サイクル 1 回目ですでにホランダイト相以外に  $BaCO_3$  の生成が認められた。これは、原料の硝酸化物  $Ba(NO_3)_2$  からホランダイト相  $Mn_8O_{16}$  へとカチオンが導入される前に、単純酸化物へ分解してしまい（ $Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaO$ ）それがサイクル終了時に大気中の炭酸ガスを吸収してしまうため生成されたものと考えられる。炭酸化物  $BaCO_3$  は本反応に関してかなり robust であり、サイクルを重ねても消失しない。（4）式の反応のうち、原料硝酸化物にふくまれる仕込み組成の Ba カチオンが全てトンネル内に入っているとは言い難い。反応条件を精密化する必要がある。

一方、トンネル内にカルシウム Ca を導入する試みについて述べる。基本的な方針は上述と同じである。（2）（3）式のようにして中間化合物  $Mn_8O_{16}$  を一旦作成し、Ca を含む硝酸塩水和物  $Ca(NO_3)_2 \cdot yH_2O$  ( $y \sim 4.3$ ) と混合して低温で固相反応させた。



$Mn_8O_{16}$  と  $Ca(NO_3)_2$  を 1 : 1 モル比で混合し（ $x=1$  に対応する）～420°C で焼成すると、48 時間程度で硝酸塩の相は消失して見え、試料の X 線回折図形はホランダイト相のそれと一致する。それ以上長く焼成しても回折図形の概形・および回折線の位置は変化しないのでこの焼成時間で平衡状態に達したものと思われる。格子定数は  $a = 9.937(8) \text{ \AA}$ 、 $c = 2.855(1) \text{ \AA}$  と求められ、トンネル内への Ca カチオンの導入にともなって格子が収縮している様子が見て取れる。なおより低温（～390°C）で焼成を行った場合、平衡状態に達するのにより長い時間がかかるようである。硝酸化物の比を変えて、すなわち（4）式の様々な  $x$  に対して同一条件焼成を行ったと

ころ、いずれの試料もホランダイト相のみが得られた。各々について求められた格子定数をプロットしたのが図 6, 7 である。仕込み Ca 組成量  $x$  の増加に伴い、 $a$  軸長がはじめ急激に減少し、 $x \sim 0.5$  付近からは緩やかに増大している。減少傾向は Ca カチオンがトンネル内に入ったことによる還元収縮効果であり、その後のゆっくりとした増加傾向はトンネル内のカチオン間の反発に影響されているのではと考えている。さらなる議論のためにはトンネル内カチオンのローカルな位置の特定が必要であろう。いずれにせよ、任意のカチオンをホランダイトのトンネル内に導入するのに一定の道筋はつけられたと思う。他のカチオン (Na, K) についても、同様の方法 (中間化合物を経た低温合成) でトンネル内へ任意のカチオンを導入することを試みてきた。焼成条件が最適化できておらず、定量的には少し疑問が残るものの、様々な  $x$  に対してホランダイトの単相が得られており格子定数は Ca に対するものと同じような系統性が認められた。詳細は論文にまとめ別途報告する予定である。得られた各試料について物性測定を行ってきたが、現在のところ顕著な量子相の発現は見つけられなかった (詳細略)。

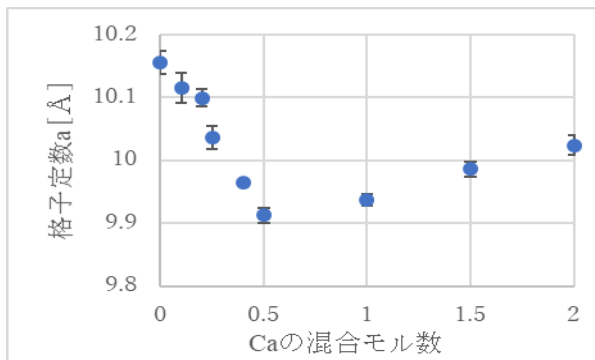


図 6 仕込み Ca 量  $x$  に対する格子定数  $a$

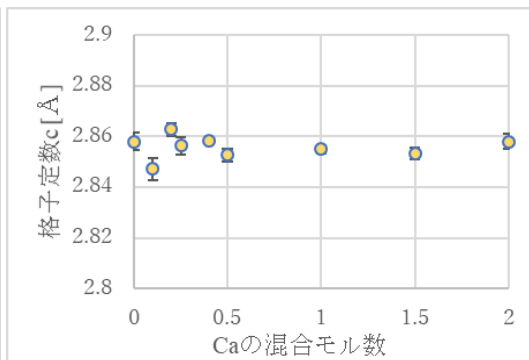


図 7 仕込み Ca 量  $x$  に対する格子定数  $c$

骨格構造にバナジウム V などを含むホランダイトの合成についても試みた。先行文献 [10][11]に従って追試を行ってみたが、単相が得られなかった。わずかな実験条件の違いが相の形成に影響を与えている可能性があり、さらなる研究が必要である。

最後に Ru 化合物  $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_x\text{Ru}_{1-x})_4\text{O}_{12}$  の NMR 結果について述べる。絶縁化合物  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  と金属化合物  $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  は同型構造 (ホランダイトとは異なる) でありながら Cu のもつ 3d 電子の様態が異なる。両者の固溶系  $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_x\text{Ru}_{1-x})_4\text{O}_{12}$  は  $x$  のいずれかで量子的な相転移が期待され、実際に  $x_c = 2-3$  で Mott 転移と思しき金属絶縁体転移が見られる (5. の論文 - など)。本研究では新規相の探索が最終的な展望の一つであったが、その準備のために組成による金属絶縁体転移を示す  $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_x\text{Ru}_{1-x})_4\text{O}_{12}$  の Cu-NQR 測定を行い、両相の微視的な電子状態を明らかにしておこうとした。図 8 のようなスペクトルが得られ、各々の試料、各々のピークについて動的測定 (緩和率測定) を行った。本研究のタイトルからは外れ、紙面の都合もあるため深入りはできないが、結果として (a) 試料が化学的に均質であること、にもかかわらず (b) 臨界組成  $x_c$  をまたがる組成のかなり広い範囲 ( $0 < x < 4$ ) で電子状態が複数相存在すること、(c) そしてそれらが微視的に相関しながら共存していること、などの非常に興味深い結果を得た。本成果は修士論文 [12] としてまとめられている。

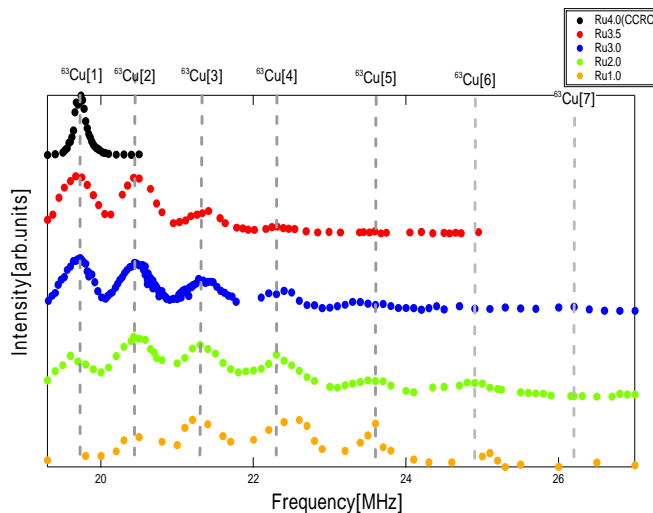


図 8  $\text{CaCu}_3(\text{Ti}_x\text{Ru}_{1-x})_4\text{O}_{12}$  の Cu-NQR スペクトル

[1] M. Isobe, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 073801:  
 [3] K. Hasegawa, et al, Phys. Rev. Lett. 103 (2009)146403:  
 [5] H. Kato, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 70 (2001) 325:  
 [7] Y. Shibata, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 71 (2002) 513:  
 [9] Y. Muraoka, et al., J. Sol. Sta. Chem., 144 (1999)136:  
 [11] C. Wu, et al., Inorg. Chem., 48 (2009) 6044:

[2] A.C. Komarek, et al., Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 027201:  
 [4] T. Toriyama, et al, Phys. Rev. Lett. 107 (2011)266402:  
 [6] T. Waki, et al, J. Phys. Soc. Jpn., 73 (2004) 275:  
 [8] 武田章生 2014 年高知大学修士論文:  
 [10] Y. Zhang, et al., Micro. Meso. Mat., 249 (2017) 137:  
 [12] 久野大貴 2019 年高知大学修士論文

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

“Origin of the magnetic susceptibility maximum in  $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  and electronic states in the A-site substituted compounds” Ting-Hui Kao, Hiroya Sakurai, Shan Yu, Harukazu Kato, Naohito Tsujii, and Hung-Duen Yang, Phys. Rev. B., 96, 024402 (2017) DOI: 10.1103/PhysRevB.96.024402

“Electronic phase transition between localized and itinerant states in the solid-solution system  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{(4-x)}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ ” Ting-Hui Kao, Hiroya Sakurai, Shan Yu, Harukazu Kato, Naohito Tsujii, and Hung-Duen Yang, Phys. Rev. B., 95, 195141 (2017) DOI: 10.1103/PhysRevB.95.195141

“Nonstoichiometry and Magnetic Susceptibility of  $\text{LaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ” Ting-Hui Kao, Hiroya Sakurai, Harukazu Kato, Naohito Tsujii and Hung-Duen Yang, J. Phys. Soc. Jpn., 85 025001-1-2 (2016) DOI: 10.7566/JPSJ.85.025001

〔学会発表〕(計 9 件)

久野大貴、加藤治一 他、「絶縁化合物  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  の NMR 測定」、桜井裕也 日本物理学会第 74 回年会、2019 年

久野大貴、加藤治一 他、「Cu-NQR にみる  $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  の中間組成における電子状態」 2018 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会、2018 年

久野大貴、加藤治一 他、「Cu-NQR をプローブとした遍歴電子系  $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  と局在電子系  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  の中間組成における電子状態の変遷」 日本物理学会第 73 回年会、2018 年

加藤治一 他、「ホランダイト型マンガン酸化物へのカチオン導入」日本物理学会 2017 年秋期大会、2017 年

久野大貴、加藤治一 他、「核磁気共鳴にみる  $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  固溶体の微視的電子状態」 2017 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会、2017 年

加藤治一 他、「NQR にみる遍歴電子系  $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  と局在電子系  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  の中間組成における電子状態の変遷」 日本物理学会第 72 回年次大会 2017 年

加藤治一 他、「A サイト秩序ペロフスカイト構造をとる  $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  の元素置換系に対する核磁気共鳴測定」、日本物理学会 2016 年秋期大会、2016 年

桜井裕也、Kao Ting-Hui, 加藤治一 他、「A サイト秩序ペロフスカイト  $\text{CaCu}_3(\text{Ti},\text{Ru})_4\text{O}_{12}$  の合成と電子物性」, 日本物理学会 2016 年秋期大会、2016 年

桜井裕也、Kao Ting-Hui, 加藤治一 他、「A サイト秩序ペロフスカイト  $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  (A = Ca, Na, La, Sr) の合成と電子物性」, 日本物理学会 2016 年秋期大会、2016 年

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

〔その他〕

## 6 . 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。