

令和元年6月17日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02393

研究課題名(和文) ビスマス・鉛ペロブスカイトのs-d軌道間電荷分布変化の解明と巨大負熱膨張への展開

研究課題名(英文) Clarification of s-d interorbital charge distribution change in Bi and Pb-perovskites and the application to giant negative thermal expansion materials

研究代表者

東 正樹 (Masaki, Azuma)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：40273510

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,500,000円

研究成果の概要(和文)：ビスマス、鉛をAサイトに、3d遷移金属元素をBサイトに含むペロブスカイト酸化物  $\text{Bi}_{3+\text{M}3+03}$  (M:遷移金属)、 $\text{Pb}_{2+\text{M}4+03}$ において、元素周期表を右に進むに従って、ビスマス(鉛)が3価(2価)から5価(4価)に、遷移金属が4価から3価、2価へと変化する系統的な電荷分布変化を見いだした。また、このサイト間電荷移動、さらには強誘電転移によって、巨大な負熱膨張を示す材料を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

温めると縮む負熱膨張材料は、ナノテクノロジーの進展に伴い深刻化している、熱膨張による位置決めずれや、異種接合界面の剥離の問題を解決できるとして注目されている。これまで最大6.7%もの体積収縮を示す  $\text{Pb}_{0.76}\text{La}_{0.04}\text{Bi}_{0.20}\text{VO}_3$ や、最適化された負熱膨張特性を持つ  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{NiO}_3$ を発見した。また、民間企業との共同研究により、 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ 合成の2000倍ものスケールアップに成功、試験的な製造委託と外販を開始した。

研究成果の概要(英文)： $\text{BiM}_3$  and  $\text{PbM}_3$  (M: 3d transition metals) exhibit systematic valence distribution changes.

From left to right in the periodic table,  $\text{BiCrO}_3$  to  $\text{BiCoO}_3$  are all  $\text{Bi}_{3+\text{M}3+03}$ . However,  $\text{BiNiO}_3$  has an unusual  $\text{Bi}_{3+0.5}\text{Bi}_{5+0.5}\text{Ni}_{2+03}$  valence state. Similar charge distribution change is observed three times in  $\text{PbM}_3$ .  $\text{PbVO}_3$  is  $\text{Pb}_{2+\text{V}4+03}$  like  $\text{Pb}_{2+\text{Ti}4+03}$  and exhibits colossal negative thermal expansion when doped with electron, but  $\text{PbCrO}_3$  is found to be  $\text{Pb}_{2+0.5}\text{Pb}_{4+0.5}\text{Cr}_{3+03}$ .  $\text{PbCoO}_3$  has turned out to be  $\text{Pb}_{2+\text{Pb}4+3}\text{Co}_{2+2}\text{Co}_{3+2012}$ .  $\text{PbNiO}_3$  has a valence distribution of  $\text{Pb}_{4+\text{Ni}2+03}$ . Namely,  $\text{PbM}_3$  changes from  $\text{Pb}_{2+\text{M}4+03}$  to  $\text{Pb}_{2+0.5}\text{Pb}_{4+0.5}\text{Cr}_{3+03}$  (average valence state of  $\text{Pb}_{3+\text{M}3+03}$ ) to  $\text{Pb}_{2+0.25}\text{Pb}_{4+0.75}\text{Co}_{2+0.5}\text{Co}_{3+0.503}$  ( $\text{Pb}_{3.5+\text{Co}2.5+03}$ ) and to  $\text{Pb}_{4+\text{M}4+03}$  according to the order in the periodic table and the depth of d level. Giant negative thermal expansion materials based on such intermetallic charge transfer transition and ferroelectric-palaelectric transitions were developed.

研究分野：固体化学

キーワード：負熱膨張 電荷移動 強誘電転移 精密構造解析

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ビスマス・鉛は典型元素でありながら、 $6s^2, 6s^0$ の電子状態に応じて  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  ( $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ )の電荷の自由度を持つ。一方で  $6s^1$  ( $\text{Bi}^{4+}, \text{Pb}^{3+}$ )の状態は取らないため、しばしばバレンスキッパーと呼ばれる。 $\text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}$ が  $6s^2$ の孤立電子対を持つ事から、ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトは  $\text{PbTiO}_3$ や  $\text{BiFeO}_3$ の様に強誘電体であると期待され、高圧合成法によって研究されてきた。これらは  $\text{Bi}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ や  $\text{Pb}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ からの類推から、 $\text{Bi}^{3+}\text{M}^3\text{O}_3$  ( $\text{M}$ :遷移金属),  $\text{Pb}^{2+}\text{M}^4\text{O}_3$ の電荷分布を持つと考えられてきた。ところが2002年に東らが発見した  $\text{BiNiO}_3$ は、放射光X線、中性子線回折による精密構造解析の結果、 $\text{Bi}^{3+0.5}\text{Bi}^{5+0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ の特徴的な電荷分布を持つ事が判明した。4GPaに加圧すると、 $\text{Bi}^{5+}$ と  $\text{Ni}^{2+}$ の間で電荷の移動が起こり、絶縁体-金属転移と約3%の体積収縮を伴って、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の高圧相に転移する。体積が収縮するのは、 $\text{Ni}^{2+}\rightarrow\text{Ni}^{3+}$ の酸化に伴って、ペロブスカイト構造の骨格を作る  $\text{Ni-O}$ 結合が縮むためである。Biの一部をLaで置換した  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ 、Niの一部をFeで置換した  $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ では、同様の電荷移動が昇温で起こるため、温めると縮む、負の熱膨張が起こる。体積の大きい低温相から小さい高温相への転移は一次だが、数  $10^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ にわたって相分率を変化させながら両者が共存するため、平均体積のなだらかな減少が観測される。線熱膨張係数は、既存材料の6倍の  $-187\times 10^{-6}/\text{K}$ にも達し、わずか18体積%の添加により、エポキシ樹脂の  $80\times 10^{-6}/\text{K}$ という大きな熱膨張を相殺することができる。精密加工の障害となる熱膨張を抑制できると注目され、2回新聞報道(各4紙)された。

$\text{BiNiO}_3$ の電荷移動転移は、妹尾らによるモデル計算で理論的にも説明された。提案された相図を図1に示す。縦軸は圧力又は温度で、横軸はBi 6s軌道とNi 3d軌道のエネルギー差を表している。この相図を左に進むことは、dレベルを深くすることになるので、元素周期表を右に進むことに対応する。鉛ペロブスカイトに目を移すと、周期表の左では  $\text{Pb}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}^{2+}\text{V}^{4+}\text{O}_3$ だが、稲熊が発見した  $\text{PbNiO}_3$ は  $\text{Pb}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ であり、確かに周期表を右に、dレベルが深くなると、鉛と遷移金属の間で電荷の移動が起こる。

さらに最近の本申請グループの研究により、中間に位置する  $\text{PbCrO}_3$ の電荷分布が、50年間信じられていた  $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ ではなく、 $\text{Pb}^{2+0.5}\text{Pb}^{4+0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ である事が明らかになった。さらに東、山田は  $\text{PbCoO}_3$ の合成にも成功、これがペロブスカイト  $\text{ABO}_3$ のAサイト、Bサイトとも電荷秩序した、 $\text{Pb}^{2+0.25}\text{Pb}^{4+0.75}\text{Co}^{2+0.5}\text{Co}^{3+0.5}\text{O}_3$ というこれまでに全く見つかっていない特殊な電荷分布を持つと考えられた。

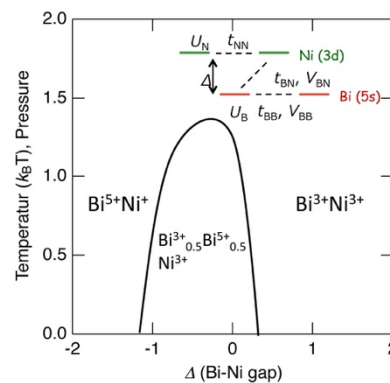


図1: モデル計算による  $\text{BiNiO}_3$ の相図

### 2. 研究の目的

典型元素でありながら、 $6s^2, 6s^0$ の電子状態に応じて  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  ( $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ )の電荷の自由度を持つビスマス・鉛と、3d 遷移金属からなるペロブスカイト酸化物  $\text{BiMO}_3, \text{PbMO}_3$ において、原子番号に応じた d レベルの深化に伴う  $\text{Bi-M}$ 間、 $\text{Pb-M}$ 間の電荷分布の変化を明らかにする。また、こうした変化を圧力と温度を用いてコントロールし、産業化が強く望まれる巨大負熱膨張物質の設計と実現へと展開する。

### 3. 研究の方法

妹尾のモデル計算の結果に基づき、最大20GPaまでの高圧合成と、放射光X線回折、放射光X線全散乱データPDF (Pair Distribution Function) 解析、中性子線回折による精密構造解析、硬X線光電子分光、X線吸収実験による価数の直接決定で、 $\text{BiMO}_3, \text{PbMO}_3$ の s-d 軌道間電荷分布変化の全容を明らかにする。さらに、圧力下の放射光X線回折・X線吸収測定と、圧縮・引っ張り応力を持つ基板へのパルスレーザー蒸着法による薄膜作製で、外場による電荷分布のコントロールを行う。作成した温度-圧力相図に基づいて  $\text{Bi/Pb}$  サイト、遷移金属サイトの元素置換を行い、巨大負熱膨張物質を創出する。

### 4. 研究成果

#### 4.1 ペロブスカイト $\text{PbCoO}_3$ のA-Bサイト電荷秩序

電子線回折の結果、 $\text{PbCoO}_3$ は  $2a\times 2a\times 2a$ の超格子と  $Pn-3$ の空間群を持つ事が分かった。これらはAサイト秩序型ペロブスカイト

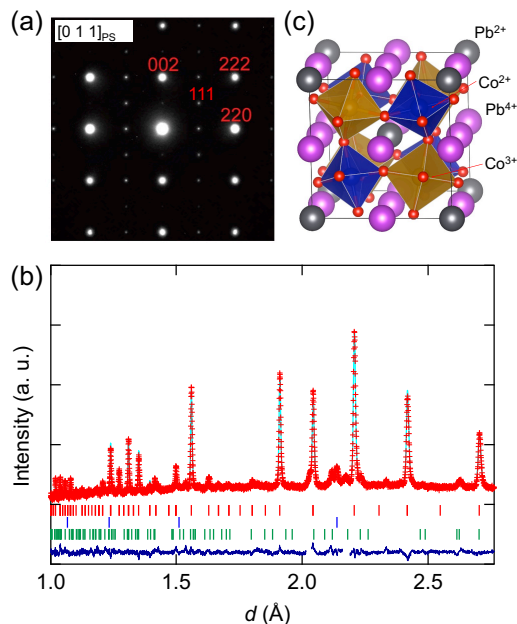


図2: (a) $\text{PbCoO}_3$ の電子線回折、(b)中性子回折リートベルト解析結果、(c)結晶構造。

CaCu<sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>Fe<sup>5+</sup><sub>2</sub>O<sub>12</sub>と同様である。そこでこのモデルを用い、J-PARCのSuperHRPDで測定した粉末中性子回折データを解析した所、図2に示すように、ペロブスカイトABO<sub>3</sub>のAサイト、Bサイトとも電荷秩序したPb<sup>2+</sup>Pb<sup>4+</sup><sub>3</sub>Co<sup>2+</sup><sub>2</sub>Co<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>12</sub> (Pb<sup>2+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>4+</sup><sub>0.75</sub>Co<sup>2+</sup><sub>0.5</sub>Co<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>)の電荷分布を持つ事が明らかとなった(論文[11])。Pb<sup>2+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>4+</sup><sub>0.75</sub>という特徴的な価数状態は、観測されたHAXPESスペクトラムを説明する。PbCoO<sub>3</sub>はPb-3d遷移金属の欠けていた最後のピースであり、Pb<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>、Pb<sup>2+</sup>V<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>→Pb<sup>2+</sup><sub>0.5</sub>Pb<sup>4+</sup><sub>0.5</sub>Cr<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> (Pb<sup>3+</sup>Cr<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>)→Pb<sup>2+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>4+</sup><sub>0.75</sub>Co<sup>2+</sup><sub>0.5</sub>Co<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>→Pb<sup>4+</sup>Ni<sup>2+</sup>O<sub>3</sub>という系統的な電荷分布変化の傾向に合致する。

#### 4. 2 Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>における最適化された負熱膨張

1次相転移による体積減少を利用した負熱膨張材料では、低温相と高温相の体積差が決まっているため、熱膨張係数と温度幅はトレードオフの関係にある。BiNiO<sub>3</sub>では体積差は3% (長さの差にして1%)であるから、動作温度と熱膨張係数のバランスを考えると、100°Cの温度幅に渡って-100×10<sup>-6</sup>/°Cの負熱膨張が続くのが望ましい。また、相転移が2次になり、温度履歴が解消することも望まれる。Bi<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub>NiO<sub>3</sub>では、斜方晶から体積の小さい斜方晶へ、対称性の変化がない転移が起こった。さらに高温斜方晶の体積は、昇温と共に連続的に減少した。これは2次相転移による負熱膨張が起きている事を示唆している。また、負熱膨張が起こる温度域は-45°Cから50°Cの約100°Cに渡り、線熱膨張係数も-106×10<sup>-6</sup>/°Cと、最適化されている。低温相においてはBi<sup>3+</sup>とBi<sup>5+</sup>への電荷不均化が起こっているが、放射光X線PDF解析の結果、これらは長距離秩序を持たず、また、Bi<sup>3+</sup>の6s<sup>2</sup>孤立電子対の秩序も消失した、空間群P2<sub>1</sub>/mの構造を持つ事がわかった(論文[8])。

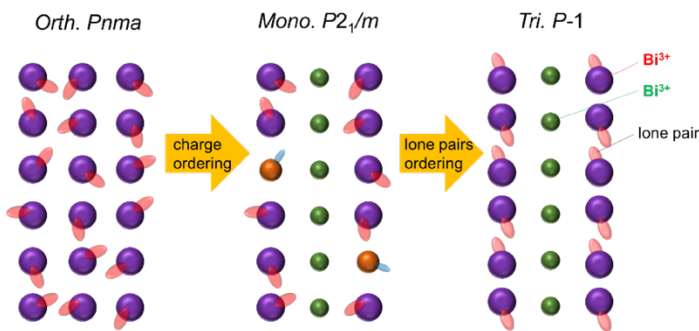


図3：放射光X線PDF解析で解明したBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>の結晶構造

#### 4. 3 PbVO<sub>3</sub>の強誘電転移を利用した巨大負熱膨張

PbTiO<sub>3</sub>が強誘電→常誘電転移に伴って負熱膨張を示す事は古くから知られている。PbVO<sub>3</sub>はPbTiO<sub>3</sub>型の結晶構造を持つペロブスカイト化合物であるd<sup>1</sup>電子配置のV<sup>4+</sup>イオンのヤーンテラー効果のため、c/a=1.23と巨大な正方晶歪みを持つ。Pb<sup>2+</sup>をBi<sup>3+</sup>で一部置換し、電子ドーピングを行ったPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>は、最大8%もの体積収縮を伴った負熱膨張を示す事を見いだした。La<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>両置換を行ったPb<sub>0.76</sub>La<sub>0.04</sub>Bi<sub>0.20</sub>VO<sub>3</sub>は、図4の通り230Kから410Kの間で、6.7%の体積収縮を示す。これは、これまでに報告されている負熱膨張材料の中で最大の体積収縮である(論文[7])。この結果については特許申請も行った。また、朝日新聞、化学工業日報で報道された。さらに、PbVO<sub>3</sub>のO<sup>2-</sup>を一部F<sup>-</sup>で置換したPbVO<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub>の負熱膨張化に成功した(論文[4])。また、V<sup>4+</sup>を一部Cr<sup>4+</sup>で置換したPbV<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>でもc/a比を1.07までの任意の値に設定でき、電気分極の大きさを制御することにも成功した(論文[3])。この物質が応力によって結晶の方位が変化する強弾性や、負熱膨張を示す事も確認した。

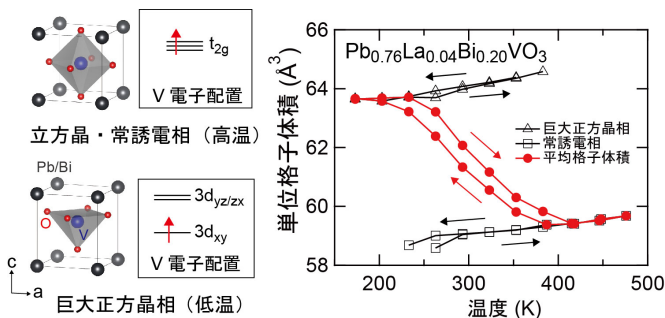


図4：PbVO<sub>3</sub>の強誘電相と常誘電相、Pb<sub>0.76</sub>La<sub>0.04</sub>Bi<sub>0.20</sub>VO<sub>3</sub>の平均単位格子体積の温度変化。

#### 4. 4 Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>における二つのメカニズムでの負熱膨張の発見

Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>が、0.05 ≤ x ≤ 0.25ではビスマスとニッケル間の電荷移動によって、0.60 ≤ x ≤ 0.80ではPbTiO<sub>3</sub>と同様、極性から非極性の結晶構造転移によって、それぞれ負熱膨張が起こることがわかった。また、x=1.0に対応するPbNiO<sub>3</sub>は、これまで電気分極を持たない非極性の化合物だと考えられていたが、今回の研究で、空間群Pbn2<sub>1</sub>の、極性の結晶構造をしていることが明らかになった。これは、4価を持つ鉛イオンの働きによると考えられ、今後の負熱膨張材料の設計指針構築につながると期待される(論文[1])。

#### 4. 5 BiNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>の工業生産

BiNi<sub>0.85</sub>Fe<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub>は既存材料の6倍の-187×10<sup>-6</sup>/Kにも達し、わずか18体積%の添加により、エポキシ樹脂の80×10<sup>-6</sup>/Kという大きな熱膨張を相殺することができることから熱膨張抑制材として期待されているが、合成に6GPaの超高压が必要なため、工業化は困難だと考えられていた。しかしながら、ファブレスの材料メーカーである日本材料技研と、トーメイダイヤとの共同研究

を行った結果、2000 倍ものスケールアップに成功、試験的な製造委託と限定的な外販を開始した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 12 件)

- [1] Y. Sakai, T. Nishikubo, T. Ogata, H. Ishizaki, T. Imai, M. Mizumaki, T. Mizokawa, A. Machida, T. Watanuki, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S. Koshihara, H. Das and M. Azuma, “Polar-nonpolar phase transition accompanied by negative thermal expansion in perovskite-type  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ ”, *Chem. Mater.*, *in press* (2019). 査読有
- [2] 東正樹, 岡研吾, 山本孟, 酒井雄樹, “相転移型巨大負熱膨張物質”, 応用物理, 第 88 巻, 第 3 号, 2019. 査読有
- [3] T. Ogata, Y. Sakai, H. Yamamoto, S. Patel, P. Keil, J. Koruza, S. Kawaguchi, Z. Pan, T. Nishikubo, J. Rödel and M. Azuma, “Melting of  $d_{xy}$  Orbital Ordering Accompanied by Suppression of Giant Tetragonal Distortion and Insulator-to-Metal Transition in Cr-Substituted  $\text{PbVO}_3$ ”, *Chem. Mater.*, **31**, 1352-1358 (2019). 査読有
- [4] T. Ogata, K. Oka and M. Azuma, “Negative thermal expansion in electron doped  $\text{PbVO}_{3-x}\text{F}_x$ ”, *Appl. Phys. Express.*, **12**, 023005 (2019). 査読有
- [5] K. Shimizu, R. Kawabe, H. Hojo, H. Shimizu, H. Yamamoto, M. Katsumata, K. Shigematsu, K. Mibu, Y. Kumagai, F. Oba and M. Azuma, “Direct Observation of Magnetization Reversal by Electric Field at Room Temperature in Co-Substituted Bismuth Ferrite Thin Film”, *Nano Lett.*, **19**, 1767-1773 (2019). 査読有
- [6] 酒井雄樹, 東正樹, “ $s-d$  軌道のエネルギー制御により実現するペロブスカイト酸化物  $\text{PbCoO}_3$  の A サイト B サイト電荷秩序”, 結晶学会誌, 第 60 巻, 第 5-6 号, 2018. 査読有
- [7] H. Yamamoto, T. Imai, Y. Sakai, and M. Azuma, “Colossal Negative Thermal Expansion in Electron-Doped  $\text{PbVO}_3$  Perovskites”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 8170–8173 (2018). 査読有
- [8] T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, A. Machida, N. Maejima, S. Ueda, T. Mizokawa, and M. Azuma, “Optimized negative thermal expansion induced by gradual intermetallic charge transfer in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$ ”, *Appl. Phys. Express*, **11**, 061102/1–4 (2018). 査読有
- [9] M. Azuma, Y. Sakai, T. Nishikubo, M. Mizumaki, T. Watanuki, T. Mizokawa, K. Oka, H. Hojo, M. Naka, “Systematic charge distribution changes in Bi- and Pb-3d transition metal perovskites”, *Dalton Transactions*, **47**, 1371–1377 (2018). 査読有
- [10] K. Oka, T. Yamauchi, S. Kanungo, T. Shimazu, K. Ohishi, U. Yoshida, M. Azuma and T. Saha-Dasgupta, “Experimental and Theoretical Studies of the Metallic Conductivity in Cubic  $\text{PbVO}_3$  under High Pressure”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 024801, 2018. 査読有
- [11] Y. Sakai, J. Yang, R. Yu, H. Hojo, I. Yamada, P. Miao, S. Lee, S. Torii, T. Kamiyama, M. Ležaić, G. Bihlmayer, M. Mizumaki, J. Komiyama, T. Mizokawa, H. Yamamoto, T. Nishikubo, Y. Hattori, K. Oka, Y. Yin, J. Dai, W. Li, S. Ueda, A. Aimi, D. Mori, Y. Inaguma, Z. Hu, T. Uozumi, C. Jin, Y. Long, and M. Azuma, “A-Site and B-Site Charge Orderings in an  $s-d$  Level Controlled Perovskite Oxide  $\text{PbCoO}_3$ ”, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 4574–4581 (2017). 査読有
- [12] Z. Pan, J. Chen, X. Jiang, L. Hu, R. Yu, H. Yamamoto, T. Ogata, Y. Hattori, F. Guo, X. Fan, Y. Li, G. Li, H. Gu, Y. Ren, Z. Lin, M. Azuma, X. Xing. “Colossal Volume Contraction in Strong Polar Perovskites of  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{V})\text{O}_3$ ”, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 14865, 2017. 査読有

〔学会発表〕 (計 6 件)

- [1] “Systematic Charge Distribution Changes in Bi- and Pb-3d Transition Metal Perovskite Oxides”, Masaki Azuma, 9th International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS-19), 2018 年 7 月, ドイツ
- [2] “Systematic Charge Distribution Changes in Bi- and Pb-3d Transition Metal Perovskite Oxides”, Masaki Azuma, The 9th Asian Conference on High Pressure Research (ACHPR 9), 2018.10, Nanyang Technological University, Singapore
- [3] “Negative Thermal Expansions induced by Phase Transitions”, Masaki Azuma, The 2<sup>nd</sup> International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials, 2017 年 12 月、横浜
- [4] “Systematic Charge Distribution Change in Bi, Pb - 3d Transition Metal Perovskites”, Masaki Azuma, IRMRS-ICAM, 2017 年 8 月, 京都大学吉田キャンパス
- [5] “ビスマス・鉛ペロブスカイトの系統的な電荷分布変化”, 東正樹, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月、パシフィコ横浜
- [6] “ビスマス・鉛ペロブスカイトの系統的な電荷分布変化”, 東正樹, 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年 9 月、広島大学

〔図書〕 (計 1 件)

1. 東 正樹

“第一章「無機材料の熱膨張と負熱膨張材料」”

熱膨張制御材料の開発と応用, 2017. 竹中康司編 シーエムシー出版 6 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 負熱膨張性薄膜の形成方法

発明者: 酒井雄樹、東 正樹、李 樹陽、北條 元

権利者: 神奈川科学技術アカデミー

種類: 特願

番号: 2016-165516

出願年: 2016

国内外の別: 国内

名称: 負熱膨張性材料

発明者: 酒井雄樹、東 正樹、山本 孟、今井 孝

権利者: 神奈川研産業技術総合研究所

種類: 特願

番号: 2018-110575

出願年: 2018

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

[http://www.msl.titech.ac.jp/~azumalab/Azuma\\_Laboratory/Welcome.html](http://www.msl.titech.ac.jp/~azumalab/Azuma_Laboratory/Welcome.html)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 山田 幾也

ローマ字氏名: Ikuya Yamada

所属研究機関名: 大阪府立大学

部局名: 大学院工学研究科

職名: 准教授

研究者番号 (8 桁): 30378880

研究分担者氏名: 水牧 仁一朗

ローマ字氏名: Masaichiro Mizumaki

所属研究機関名: 公益財団法人高輝度光科学研究センター

部局名: 利用研究促進部

職名: 主幹研究員

研究者番号 (8 桁): 60360830

研究分担者氏名: 綿貫 徹

ローマ字氏名: Tetsu Watanuki

所属研究機関名: 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

部局名: 量子ビーム科学研究部門

職名: 次長

研究者番号 (8 桁): 30343932

研究分担者氏名: 妹尾 仁嗣

ローマ字氏名: Hitoshi Seo

所属研究機関名: 国立研究開発法人理化学研究所

部局名：開拓研究本部  
職名：専任研究員  
研究者番号（8桁）：30415054

研究分担者氏名：岡 研吾  
ローマ字氏名：Kengo Oka  
所属研究機関名：中央大学  
部局名：理工学部  
職名：助教  
研究者番号（8桁）：80602044

研究分担者氏名：北條 元  
ローマ字氏名：Hajime Hojo  
所属研究機関名：九州大学  
部局名：大学院総合理工学研究院  
職名：准教授  
研究者番号（8桁）：90611369

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：稲熊 宜之  
ローマ字氏名：Yoshiyuki Inaguma

※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。