精密高温測定 of 技術と解析

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 石澤伸夫

Nobuo ISHIZAWA: Techniques and Methodologies for Precise Diffraction-Experiments at High-Temperatures

High-temperature single-crystal X-ray diffraction studies done recently in our group are briefly reviewed from the viewpoint of the techniques and methodologies employed.

1. 二次元検出器を備えた単結晶回折計を用いるときの留意点

高温における単結晶の構造変化を調べるときは二次元検出器を備えた単結晶X線回折計が便利である。その理由の1つは、ゼロ次元検出器(ポイントディテクター)に比べて「面」で走査する分だけ、比較的短時間で測定を終了できるからである。二次元検出器としてはイメージングプレート(IP)やCCD型X線検出器など積分型のX線検出器が使われてきた。¹⁾しかし最近ではX線光子を1つ1つ検出できるパルス型二次元X線検出器も現れ、²⁾今後の展開が楽しみである。

二次元検出器を備えた単結晶回折計を用いて得られた大量のフレームデータを計算機処理する際は、格子定数や回折強度など、結晶構造そのものにかかわる本質的な諸量の算出と同時に、検出器の位置、歪み、回折計の中心からの結晶の位置のずれなど、多くの装置パラメータも精密化される。このとき、どのような装置パラメータが精密化され、どのようなものが固定されるか、あるいは拘束されるか、すなわちフレームデータを解析するソフトウェアはいったい何をしているかを正確に把握する必要がある。もっとも、室温における一点限りの測定で、単位胞サイズのあまり大きくない結晶の未知構造をざっくりと決定する場合には、このことはほとんど問題にならない。回折計に付属するソフトウェアのデフォルトのルーチンはそういう場合に特化されているからである。

しかし、結晶の単位胞がかなり大きかったり、1つの結晶軸の長さが異常に長かったり、擬対称を示したり、複雑な双晶構造をとったりする場合などでは問題が生じることがある。またその逆に、ダイヤモンドやシリコンなど逆空間における格子点密度の小さい完全性の高い結晶でも、デフォルトの設定では解析に驚くほど困難をきたすことがある。試料温度を細かく変えて測定を繰り返す

返す高温構造解析も同様に難しい場合がある。次節では変調構造をもつ結晶の温度変化を調べた例について述べる。実験装置はCCD型X線検出器を備えたブルカー社のSmart Apex2である。二次元検出器から得られたフレームデータの解析には同装置に付属するプログラムであるSAINTを用いた。

2. 変調ベクトルの温度依存性

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は1,735 Kという高いキュリー温度をもつ強誘電体で、近年では、水の全分解にかかわる光触媒特性についても注目されている。既往の研究によると、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は1,000 K付近に隣接する2つの相転移³⁾があり、この狭い温度域において変調ベクトル $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^*$ ($\alpha \sim 0.49$)をもつ3+1次元の変調構造を示すことが知られている。⁴⁾

最近の研究⁵⁾によると空間群 $P112_1$ をとる低温相(L)の $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 結晶を加熱していくと989 K付近から超空間群 $\text{Cmc}2_1$ ($\alpha 00$) $0s0$; $\alpha \sim 0.49$ で記述される変調構造相(IC)が出現し始め、低温相(L)との2相共存領域に入る。この2相共存領域においてL相を特徴づける超構造反射の平均反射強度は昇温とともに急激に減少し、1,027 Kにおいて完全に消失する。一方、IC相を特徴づける衛星反射の平均強度は2相共存領域で徐々に増加し、IC相の単相になる1,027 Kで最強になる。しかしその温度においても $\sin\theta/\lambda < 0.70$ の逆空間における全衛星反射の強度の和は全基本反射の強度の和の2%に満たない(関連論文⁵⁾のFig. 2参照)。さらに昇温すると衛星反射の平均強度は直線的に減少し、1,080 K付近でゼロとなり、結晶は基本反射のみからなる空間群 $\text{Cmc}2_1$ の高温相(H)に変化する。IC相の出現する温度領域は狭く、また、衛星反射の強度そのものも弱いので、L-IC-H逐次相転移に伴う結晶構造の温度変化を知るには、高度の測定・解析技術を必要とした。

図1は $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のIC相における変調ベクトルの係数

図1 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の3+1変調構造相における変調ベクトル $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^*$ の係数 α の温度依存性。(Temperature dependence of α in the modulation vector $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^*$ in the (3+1)-modulated phase of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.) 左図は研究初期に得られた誤差の大きい解析結果で、右図はフレームデータの解析を適切に行って得られた、より正確で誤差の小さい解析結果を示す。

α の温度依存性の測定例である。POORと大書した左図は実験開始当時のもので、装置パラメータなどの精密化も含め、ほぼデフォルトに近い計算プロセスにより得られたものである。左図では α の温度依存性が不明瞭である。また、このようなやり方で得られた格子定数の温度変化もばらつきが大きかった(この研究では格子定数の4桁目の数字を正しく求める必要がある。すなわち5桁目の誤差をおよそ ± 2 以下にする必要があった)。そこで、まず室温で長時間測定した最も上質と思われるデータセットから各種装置パラメータを決定し、これを同一結晶に対する他の温度のデータに対しても適用した。高温で得られた短時間測定のフレームデータの解析には、温度依存性を示す重要なパラメータ(具体的には格子定数、変調ベクトル係数 α 、および回折計中心からの結晶位置のずれ)のみを精密化させた。こうして図1のGOODと書いてある右図のような結果が得られた。変調ベクトルの温度変化は明瞭であり、2つの結晶試料(LT5およびLT9)を用いた独立な解析結果(実験時期および実験者も異なる)を重ねて描いてあるにもかかわらず、両者の違いはほとんどない。また昇温過程・降温過程による差異もほとんど存在しなかった。得られた結果から変調ベクトル係数 α は温度に対してほぼ1/4乗で変化することがわかり、相転移の機構に関する議論が可能になった。 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は層状ペロフスカイト構造をもつ $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物の一種で、その相転移は BO_6 八面体の三次元的な連鎖をもつ ABO_3 型ペロフスカイト構造よりもさらに複雑であり、低温側に多くの多形が報告されている。この原因の1つとしてIC相に存在する単位胞サイズの双晶構造とその温度に伴う盛衰が関連する可能性があるかと推定された。

3. 確率密度関数

結晶構造の精密化に際しては独立原子モデル(Independent Atom Model; IAM)を仮定することが一般的である。また、各原子の熱振動には等方性や非等方性の調和振動子を仮定することが多い。しかし、高温では原子の熱振動が大きくなり、このような調和振動子モデルでは構造の正しい把握が難しくなることがある。この節では原子の確率密度関数をより高次の項まで用いた方解石(calcite)の高温相の解析例⁶⁾について述べる。

一般に回折波の振幅は散乱体密度のフーリエ変換で表される。⁷⁾ IAMにおいて、散乱体密度極大の動的分布に依存する項は原子変位因子と呼ばれ、確率密度関数(Probability density function; Pdf)のフーリエ変換として次式で与えられる。

$$T(\mathbf{h}) = \int_{-\infty}^{\infty} \text{Pdf}(\mathbf{u}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{u} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{h}$ は散乱ベクトル、 $\mathbf{u}$ は散乱体密度極大の位置ベクトルである。確率密度関数(Pdf)を表現するための展開関数にはいろいろあるが、一番簡易なモデルはGauss関数を用いる調和振動近似である。非調和振動解析では確率密度関数の展開関数として高次のGram-Charlier級数を用いる場合がある。原子の確率密度関数を3次のGram-Charlier級数を用いて表現すると以下のようになる。

$$\text{Pdf}(\mathbf{u}) = \left\{ 1 + \frac{1}{3!} c^{ijk} (w_i w_j w_k - w_i s_{jk} - w_j s_{ki} - w_k s_{ij}) \right\} \cdot \sqrt{\frac{\det(s_{ij}^{-1})}{(2\pi)^3}} \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{u}^t (s_{ij}^{-1}) \mathbf{u}\right) \quad (2)$$

$$w_i = \{ (s_{ij}) \mathbf{u} \}_i \quad (3)$$

$$s_{ij} = U_{ij} a_i^* a_j^* \quad (4)$$

ここで、 a_i^* は逆単位胞の各辺の長さ、 c^{ijk} は3次の展開係数であり、 U_{ij} は調和振動近似で得られる原子変位因子の U 表現と呼ばれる3行3列の分散共分散行列の係数、 (s_{ij}) は s_{ij} の行列表現である。

式(2)を用いて求めた各原子の確率密度関数を炭酸基の3個の酸素についてさらに重ねた連結確率密度関数(joint-probability density function)⁸⁾を図2に示す。この図は連結確率密度関数を3つの等数値面に分けて表示したもので、外側の透明に近い色の等密度面は積分したときにその内部に90%の酸素が存在することを示し、その内側の面は内部に50%の酸素が存在することを示し、一番内側の濃い色の等密度面は内部に10%の酸素が存在することを示している。方解石は高温で可逆的なI-IV-V逐次相転移を起こす。左端の絵は、I相の891 Kにおける炭酸基であり、3個の酸素原子がそれぞれ独立に、炭酸基の平面から少し斜めの方向により大きく振動している様子がわかる。I相は調和振動子モデルが良い近似で使える場合である。中間の絵は1,234 KにおけるIV相の

図2 方解石中の炭酸基の酸素の連結確率密度関数。(Joint-probability density function of the oxygen atoms in the CO_3 group of calcite.) 白、桃色、赤の等密度面で囲まれた内部にはそれぞれ90, 50, 10%の酸素原子を含む。編集部注：カラーの図は電子版を参照下さい。

図3 方解石V相における八面体型カルシウム包接体中の酸素のうねった円軌道とこれに対応する方解石(O1/O2席)および霽石(O3/O4席)中の酸素位置。(Undulated circular orbital of oxygens of the CO_3 group in the octahedral calcium cage in calcite-V, showing the corresponding oxygen positions O1/O2 in calcite and O3/O4 in aragonite.)

もので、酸素がO1席とO2席の2カ所の位置に統計的に分布している。1つの炭素の周りの3つの酸素はO1(とその等価な席)の周りで振動しているか、あるいはO2席(とその等価な席)の周りで振動しているかのどちらかである。IV相では、いわゆるスプリットアトムモデルを用い、調和振動を仮定してもなんとか解析はできる。しかし同様な方法でV相を解釈することは難しい。^{6),9)}

図2右の1,275 KのV相では酸素は炭素の周りで波を打ったような軌道の周りに一様に分布している。I相のようにO1席にのみ存在するとか、IV相のようにO1席あるいはO2席に統計的に存在するとかという「酸素位置の局在性」は失われている。酸素が最も高い確率で存在するところは、炭素の周りの「うねった円軌道」(undulated circular orbital)上にあって特定できない。散乱体の確率密度分布はボルツマン統計を仮定することで有効一粒子ポテンシャルに変換することができる。^{7),8)}

$$V_{\text{eff}} = -k_B T \ln \left(\frac{\text{Pdf}(\mathbf{u})}{\text{Pdf}(\mathbf{u}_0)} \right) \quad (5)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 $\mathbf{u}_0$ は零ベクトルである。連結確率密度分布からこの軌道に沿ったポテンシャルエネルギーを算出すると、うねった円軌道上の点はすべて最低値(ゼロ)になる。換言すればこの軌道上であれば酸素はどこにいても等しく安定である。この意味でV相の結晶中では酸素は副格子溶融を起こしていると言えるであろう。一方、このような高温においても、1つの炭酸基の3個の酸素は相互に等距離を保ち、また中心炭素からも等距離を保っていると考えられる。すると、V相の酸素のうねった円軌道は、3個の酸素が傘反転を繰り返しながら炭素の周りを回転することを示唆している(動画1参照)。すなわち炭素も含めた炭酸基分子は高温で平面性を大きく失う瞬間が周期的に生じる。もちろん十分な時間平均をとればその平面性は保たれている。

方解石(calcite-I)や霽石(aragonite)などの炭酸カル

シウム結晶構造を、1つの炭酸基が6個のカルシウムからなる八面体の中に包接されたものと考えることができる。方解石と霰石ではその包接体の積み上げ方も異なるが、1つの包接体の中における炭酸基の向きもまた異なっている。V相の酸素のうねった円軌道を眺めると、方解石における位置（O1席あるいはO2席など、軌道のうねりの中心となる位置）と霰石における位置（O3席あるいはO4席など、軌道のうねりの最大ないし最小となる位置）が含まれていることがわかる（図3）。すなわちV相は方解石と霰石の中間に位置する遷移的構造とみなすことができよう。そしてこの遷移的構造の出現は方解石の高温におけるc軸方向の異常な伸びと密接に関連している（関連文献⁶⁾のFig. S1参照）。方解石と霰石の生成関係には謎の部分が多かったが、V相の存在とその構造の解明を待って初めて本格的な研究が開始されたと言ってよい。

4. TLS補正

最小二乗法による構造の精密化というプロセスにおいて、われわれは原子をしばしば「球」と仮定する。原子の散乱因子に対しても一般的にはそうであるし、原子変位因子に対してもそう仮定する場合がある。そして「球」同士の相互作用は無視する（独立原子モデル）。このような最小二乗法では、たとえ異方性の原子変位因子を用いても原子座標が真値に収束せず、結合距離が正しく求まらない場合がある。方解石もその一例で、結合している原子間の変数相関を考慮しない通常の最小二乗法では炭酸基中のC-O結合距離は高温側で短めの値になる。これを解決する1つの方法はTLS解析と呼ばれるもので、分子を構成する原子の変位変数を独立に動かさず、代わりに分子の対称性を考慮し、分子全体の並進（Translation）、秤動（Libration）、およびねじの動き（Screw：厳密には並進テンソルと秤動テンソルの相関係

数）を変数として用いる。独立原子モデルを「球」モデルと呼ぶなら、TLSモデルは「球と棒」モデルと呼べよう。TLS解析法の原理は原著論文¹⁰⁾あるいは書物⁷⁾に譲り、結果のみを述べる。

異方性原子変位パラメータを用いる通常のIAM解析法で得られた方解石中のC-O距離の温度変化を図4左に示す。同じデータに対してTLS解析を行った場合の結果を図4右に示す。通常のIAM解析では、C-O結合距離が昇温とともに小さくなるのに対し、TLS補正を行うと、昇温とともに緩やかに増加する。室温付近での両者の違いはそれほど大きくないが、1,200 K付近ではその違いはおよそ0.08 Å程度に拡大する。この差は大きい。なお、TLS補正して得られた原子間距離がより真値に近いことは、ほかの手法を用いた結合距離の推定結果¹¹⁾からも担保されている。なお、方解石のI相とIV相の解析ではTLS補正が有効に機能した。しかしV相ではいささか怪しい（図4右）。これは、V相における酸素の原子変位の大きさが、TLS補正の限界⁷⁾を超えていることもあるが、より根本的には、副格子溶融を起こしているV相の構造が、通常の「球」モデルはもとより、TLS解析が前提とする「球と棒」モデルをも超越していることによるのであろう。

5. シリコン・アバランシェフォトダイオード検出器

測定可能なすべての反射の積分強度を正確に測定するには、1つ1つの反射を回折計の赤道面にのるように結晶の方位を制御し、一定の角速度でエバルト球を切るようにして逆格子点の強度分布を求める手法、すなわち四軸型単結晶回折計などを用いた2 θ - ω 走査法が古典的で、時間は掛かるが優れた手法である。問題は、いわゆるポイントディテクターと呼ばれるX線検出器にある。無機結晶における回折強度のダイナミックレンジは広く、例えばよく使われるNaI(Tl)シンチレーション検出

図4 高温における方解石のC-O結合距離の温度変化。(The C-O interatomic distance in calcite as a function of temperature.) 左図はTLS補正を行わなかった結果で、右図は行った結果を示す。

器の発光効率は ~ 250 nsと長く、少しX線が強くなるともう間に合わない(数え落とす)場合があり、X線経路に減衰板や吸収板などを入れて本末転倒的なことをしなければならない。しかし岸本らによって開発された8枚積層型のシリコン・アバランシェフォトダイオード検出器を使えば毎秒 $1\sim 10^9$ 個のX線光子をほぼ正確に計数できるようになり、先に述べた減衰板や吸収板を完全に駆逐した。¹²⁾⁻¹⁴⁾ この検出器は放射光実験施設BL-14Aの四軸型回折計に組み込まれ、無機結晶の精密構造解析に使用されている。次節では同装置を用いた測定例の1つとして LiMn_2O_4 の相転移¹⁵⁾について述べる。

6. LiMn_2O_4 の相転移

LiMn_2O_4 はリチウムイオン電池の正極材料の母体結晶の1つとして広く知られている。室温付近にやや緩慢な相転移があり、低温相のLiイオン伝導性はきわめて低い。この構造を理解することが高温相におけるLiイオンの結晶内拡散を理解する手掛かりとなる。

LiMn_2O_4 の高温相は通常の立方晶系スピネルの構造(空間群 $Fd\bar{3}m$)をとり、低温相は $3\times 3\times 1$ の超構造(空間群 $Fddd$)をとる。低温相のMn席にはMn1からMn5までの独立なMn席があり、そのうちMn1とMn3席には3価の Mn^{III} が、Mn4とMn5席には4価の Mn^{IV} が入り、その電荷はほとんど変動しないと考えられる。一方Mn2席は3価と4価の両方の状態をとり(原子価揺動)、その時間平均は3.25価である。4個のMn2と4個の酸素(O9)からなるヘテロキューバン型クラスターは分子ポーラロンを形成し、4個のMn2の e_g 由来軌道に3個の電子が共有され、Mn2の電荷が時間平均値として3.25 ($\text{Mn}^{\text{IV}}:\text{Mn}^{\text{III}}=1:3$)になっていると推定される。この e_g 由来軌道はスピンの向きを揃えて a 軸方向に規則配列し、一軌道当たり平均 $3/4$ 個の電子が入り、弱いヤーンテラー歪を a 軸方向に示す。別な表現をすると、ヘテロキューバン型クラスター内に Mn^{III} が3個、 Mn^{IV} が1個あり、この位置関係が時刻とともに変化するが、ヤーンテラー軸は常に a 軸方向に揃っており、 e_g 由来軌道における電子の有無に依存してMn-O結合距離が a 軸方向に伸びたり縮んだりする結合長揺動を起こす(図5および動画2参照)。

この $3\times 3\times 1$ 型低温相における Mn^{IV} の配列を c 軸方向から眺めると、アルキメデスの正多角形による8種類の平面充填の1つである正方形1枚、正八角形2枚から構成される(4, 8, 8)型タイルの目地の頂点位置に Mn^{IV} が分布している(図6)。Mnの原子価揺動が生じているヘテロキューバン型ポーラロンは8角形の2つのタイルのうちの1つに閉じ込められている。残るもう1種類の8角形タイルには原子価揺動のない Mn^{III} が収納されている。タイルの目地の各頂点にある Mn^{IV} はスピンプロックードを構築し、原子価揺動と結合長揺動が起きているヘテロ

図5 ヘテロキューバン型 Mn_4O_4 クラスターにおけるMnの原子価揺動(Mn^{III} は e_g 由来軌道に入る電子を図案的に表示、 Mn^{IV} は赤い変位楕円体)と周辺酸素も含めた結合長揺動の模式図。(Schematic structure of the heterocubane Mn_4O_4 cluster and surrounding oxygens, showing the fluctuations of the Mn oxidation-states and Mn-O bond-lengths.) 編集部注: カラーの図は電子版を参照下さい。

図6 1つの正方形(黒色)および2つの正八角形(灰色)からなるアルキメデスの(4, 8, 8)型の平面充填に基づくタイル模様(図の縦と横は LiMn_2O_4 低温相の a と b 軸長にそれぞれ対応)。(The (4,8,8)-type Archimedean tiling pattern composed of a square (black) and two octagons (grey) with corners occupied by Mn^{IV} , in the low-temperature form of LiMn_2O_4 .) 低温相の Mn^{IV} はタイルの目地の各頂点に位置し、原子価揺動および結合長揺動を示すヘテロキューバン型ポーラロンが正八角形の1つのタイル内に閉じ込められている様子を模式的に示す。編集部注: カラーの図は電子版を参照下さい。

キューバン型ポーラロンを1つのタイル内に閉じ込めている。しかし高温になって相転移すると、このスピンドロケットが溶け、結合長揺動を起こしているポーラロンは、結晶内を自由に泳ぎ回ることができる。これがLiの拡散を容易にしている原因であると推定された。LiMn₂O₄の相転移はヘテロキューバン型ポーラロンの規則-不規則相転移とみなすことができる。

最近になって、LiMn₂O₄中のMnの混合原子価問題を異常分散効果を利用した放射光粉末回折データから直接解明しようとする試みが報告された。¹⁶⁾ 今後の発展が期待される。

7. 補遺

構造解析にはXtal,¹⁷⁾ JANA2006¹⁸⁾などのプログラムパッケージを用いた。連結確率密度関数などの三次元数値データの可視化にはVESTA,¹⁹⁾ Mathematica²⁰⁾などを用いた。ここに挙げた研究例はいずれも筆者が最近かかわったものであり、編集委員会からいただいた掲題を網羅するものではないが、この小稿が無機結晶の高温構造研究の今後の進展に何らかの役に立てば幸いである。

文 献

- 1) 雨宮慶幸, 伊藤和輝: 日本結晶学会誌 **45**, 163 (2003).
- 2) P. Kraft, A. Bergamaschi, C. Broennimann, R. Dinapoli, E. F. Eikenberry, B. Henrich, I. Johnson, A. Mozzanica, C. M. Schlepütz, P. R. Willmott and B. Schmitt: *J. Synchrotron Rad.* **16**, 368 (2009).
- 3) S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita and N. Yamada: *Ferroelectrics* **8**, 511 (1974).
- 4) M. Tanaka, H. Sekii and K. Ohi: *Jpn. J. App. Phys.* **24**, 814 (1985).

- 5) N. Ishizawa, K. Ninomiya and J. Wang: *Acta Cryst.* **B75**, 257 (2019).
- 6) N. Ishizawa, H. Setoguchi and K. Yanagisawa: *Sci. Rep.* **3**, 2832 (2013).
- 7) B. T. M. Willis and A. W. Pryor: *Thermal vibrations in crystallography*, Cambridge University Press, London (1975).
- 8) U. H. Zucker and H. Schulz: *Acta Cryst.* **A38**, 568 (1982).
- 9) 石澤伸夫: *J. Flux Growth* **8**, 52 (2013).
- 10) V. Schomaker and K. N. Trueblood: *Acta Cryst.* **B24**, 63 (1968).
- 11) P. Gillet, C. Biellmann, B. Reynard and P. McMillan: *Phys. Chem. Miner.* **20**, 1 (1993).
- 12) S. Kishimoto, N. Ishizawa and T. P. Vaalsta: *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 384 (1998).
- 13) S. Kishimoto: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 275 (1998).
- 14) 岸本俊二: 放射光 **21**, 320 (2008).
- 15) N. Ishizawa, K. Tateishi, S. Oishi and S. Kishimoto: *Am. Mineral.* **99**, 1528 (2014).
- 16) M. Tanaka, K. Yubuta, Y. Katsuya and O. Sakata: *AIP Conference Proceedings* **2054**, 050011 (2019).
- 17) S. Hall, D. du Boulay and R. Olthof-Hazekamp: *Gnu Xtal System*. <http://xtal.sourceforge.net> (2002).
- 18) V. Petříček, M. Dušek and L. Palatinus: *Z. Kristallogr.* **229**, 345 (2014).
- 19) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272 (2011).
- 20) Wolfram Research, Inc.: Mathematica 8.0, Champaign, Illinois (2010).

プロフィール

石澤伸夫 Nobuo ISHIZAWA

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター

Advanced Ceramics Research Centre, Nagoya Institute of Technology

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, Japan

e-mail: ishizawa@nitech.ac.jp