

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（S）
 研究期間：2005～2009
 課題番号：17105002
 研究課題名（和文） 深い3d準位のもたらす新しい化学と物理：新物質開発と化学的・物理的機能の探索
 研究課題名（英文） Chemistry and Physics of 3d Transition Metal Oxides Equipped with Deep 3d Levels: Search for New Materials and New Functions
 研究代表者
 高野 幹夫（TAKANO MIKIO）
 京都大学・物質－細胞統合システム拠点 特定拠点教授
 研究者番号：70068138

研究成果の概要（和文）：入手しやすく、比較的安全な3d遷移金属の酸化物は学術的にも実用的にも価値が高い。本研究では、以下の観点に基づきさらなる新規開発を試みた。 Fe^{4+} や Co^{4+} 、 Cu^{3+} のように周期律後半にあって価数の高いイオンは深いd準位をもち、周囲にいる酸素イオンを酸化して活性化する。新発見した $\text{BaFe}^{4+}\text{O}_3$ は、無数の鉄酸化物の中で初めて常圧下で強磁性を示した。活性化された酸素イオンが鉄磁気モーメントを、通常とは異なって平行に整列させるためである。

研究成果の概要（英文）：Oxides containing cheap and relatively safe 3d transition metal elements are academically and practically valuable. We tried to increase their chemical and physical variety based on the following concept. Late transition metals in high valence states like Fe^{4+} , Co^{4+} and Cu^{3+} have deep 3d levels and make the surrounding oxide ions more or less oxidized. A new Fe^{4+} -oxide discovered in this study, BaFeO_3 , has proved to be the first iron oxide that shows ferromagnetism at ambient pressure. Activated oxide ions make the Fe moments oriented parallel to each other, not antiparallel as usual oxide ions do.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	27,200,000	8,160,000	35,360,000
2006年度	18,900,000	5,670,000	24,570,000
2007年度	14,400,000	4,320,000	18,720,000
2008年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2009年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
総計	81,700,000	24,510,000	106,210,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：固体化学、遷移金属酸化物、高原子価、強相関係、高温超伝導体、高压合成、光電子分光、メスバウア効果

1. 研究開始当初の背景

チタン(Ti)、鉄(Fe)、銅(Cu)などのなじみ深い金属の酸化物は誘電材料、触媒、電池材料、磁石・磁気記録材料、高温超伝導材料などとして歴史的に利用されてきた。安価で入手しやすく、比較的安全なこれらの金属の酸化物のさらなる拡充・革新は、やがては環境・エネルギー問題の解決に資するものと期待できる。

3d 遷移金属元素のイオンは、 $Fe^{4+/5+/6+}$ 、 Co^{4+} 、 $Ni^{3+/4+}$ 、 $Cu^{2+/3+}$ などのように、原子番号が大きくしかも価数が高いほどその d 準位が深くなり、そこに周囲にいる酸素イオンから電子を奪って詰め込む傾向がある。言い換えると、酸素イオンが相当な密度で不対電子を含む（あるいは、酸素位置に p ホールが含まれる）ことによって、電子物性を大きく左右する状況が生まれうる。しかし、この点を強く意識した開発的研究は、実はかなり手薄であった。

2. 研究の目的

周期律後半の、しかも比較的高い価数状態にある 3d 遷移金属イオンを含む酸化物や窒化物を対象に選び、反応場の温度や圧力、反応場への反応種の供給のされ方などを様々に変えて幅広い生成物入手できるように 765 多彩な合成手段を一挙に動員した新物質探索を行うこと、そこから酸素イオンが強く協働してはじめて発現する特異な物性・機能を見出すことを目的とした。

3. 研究の方法

化学的手法と物理的手法の有機的連携を図った。化学の部分では、高压合成法や薄膜法を用いた新物質探索と単結晶育成を行った。また、国内外の大規模施設の協力を求めて広い温度圧力範囲での構造解析を行った。物理部分には、高度な物性測定と解析、及び第一原理計算によるバンド構造の解明があった。より具体的には、採用した合成法は高压合成法（東、齊藤：8GPa、1500°C）、薄膜作製法（寺嶋他：レーザーアブレーション）、液相合成法（山本）、フラックス法（草野）及び低温イオン脱離・挿入法（武田、陰山）などであった。生成物について、電子線回折・電子顕微鏡観察（草野）・中性子・放射光 X 線回折（東、齊藤）などによる構造解析を行った。磁化、比熱、輸送特性などの基礎物性評価に加えて、光電子分光（藤森）や NMR（椋田）、メスバウア効果（林）など電子状態を解明するための高度な測定も行った。第一原理計算によるバンド構造の解明は永長らにより行われた。

効率化を図るために、特定のテーマを設定したミニプロジェクトを設定し、メンバーは分野横断的とした。件数と内容は、研究の進展に応じて組み替えた。

4. 研究成果

特に特徴的なものを選んで記す。

(1) 新しい Fe^{4+} 酸化物 - 強磁性の発現

① $BaFeO_3$

Fe^{4+} を含む立方晶ペロブスカイト型酸化物 $BaFeO_3$ を世界で初めて合成し、ほぼ $4\mu_B/Fe$ もの大きい磁化をもつ強磁性体であることを見出した。

鉄を含む酸化物は数え切れないほど多数存在するが、強磁性を示すものは Fe^{4+} を含むペロブスカイト型酸化物以外には存在しない。 Fe^{4+} の d 準位が深いために生み出される酸素 p ホールが、鉄イオン間の磁氣的相互作用を強磁性的にする効果をもつためである。なかでも $BaFeO_3$ は、以下の通り、際立った特異性をもっている。同じく立方晶ペロブスカイト型である $SrFeO_3$ は、常圧下では螺旋型スピン構造をもつ反強磁性体であり、強磁性を示すのは数十万気圧の高圧下に置かれたときだけである。これに対して $BaFeO_3$ は常圧下で、僅かな磁場をかけるだけで強磁性を示す。我々の知る限りでは、 $BaFeO_3$ こそ、鉄酸化物の中で初めての強磁性体である。

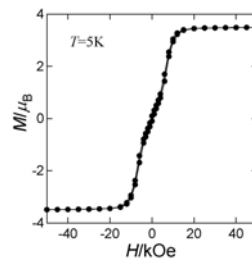


図1 $BaFeO_3$ の磁化曲線。0.2T 以下では螺旋型スピン構造が安定であるために磁化は磁場に比例するが、それ以上での磁場では強磁性となる。磁化はほぼ $4\mu_B/Fe$ に達する大きさである。

もう一つの特長は、合成が簡単なことである。鉄イオンの価数を 4+まで高める最終的な酸化反応は数百-数万気圧の高圧下で行うのが常識であったが、 $BaFeO_3$ はオゾンを含む一気圧の酸素気流中、200-300°C の低温で酸化できる。

この成果は、林直顕助教によりごく最近得られたものであり、理論家の応援を得て論文を作製中である。特許の申請もまだこれからである。

② $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$

Fe^{4+} を含む新しいペロブスカイト型酸化物をもう一つ発見した。 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ である。これは、高压合成によって初めて得られた。かつて CaFeO_3 に見出されたものと同じ $2\text{Fe}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ と表される電荷不均化相転移を起こすことが見出された。その磁性は鉄イオンと銅イオンが磁気モーメントを逆に向けたフェリ磁性であることが分かった (*Angew.Chem. Int. Ed.*)。

(2) 鉄ペロブスカイト型酸化物の酸素欠損に関する画期的展開

① $\text{AFeO}_{2.5}$ (A: アルカリ土類元素)

SrFeO_3 の還元形として、ブラウンミレライト型構造の $\text{SrFeO}_{2.5}$ が存在することは古くから知られている。この欠陥の秩序構造は非常に安定であり、融液を急冷してもそれを壊すことは出来ない。しかし、本研究によりそれを驚くべき簡単な化学的手法により壊すことができた。酸素欠陥の無秩序分布した立方晶ペロブスカイト構造が生じていることは、電子線回折と高分解能電子顕微鏡観察により確認することができた。

これもやはり林助教によりごく最近得られた成果であり、論文発表や特許の申請はまだこれからである。これからの展開としては、酸素イオン導電体や触媒としての利用が考えられる。

② SrFeO_2

酸素欠損に関する歴史的と言える新展開がもう一つあった。上記のように、酸素欠損の限度は $1/6$ ($3 \rightarrow 2.5$) であると思われてきたが、 CaH_2 との混合物を 300°C 程度の低温で処理したところ、図2に示す無限層構造をもつ SrFeO_2 が得られた。ここでは Fe^{2+} イオンが平面四配位されている。そして、メスバウア効果の測定結果の詳しい解析から、そこでの Fe-O 結合はこれまでに報告例のない非常に強い共有結合性を帯びることが分かった。これらの成果は *Nature* 誌に掲載され、また国内外のニュース誌や新聞で紹介された。

さらには、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ の還元により得た $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ には、2本脚梯子構造が見出された (*Angew.Chem. Int. Ed.*)。

また最近、 SrFeO_2 について、極めて珍しいスピン転移(高スピン $S=2 \rightarrow$ 中間スピン $S=1$)を伴う反強磁性絶縁体から強磁性金属への圧力誘起転移を見出した (*Nature Chem.*)。

③ $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$: $\text{Co}^{3+/4+}$

コバルトイオンからなるカゴメ格子と2種類の三角格子を含む構造(図3)をもつ新しい酸化物 $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ を高压合成法により世界で初めて合成した。東・齊藤らによって開発さ

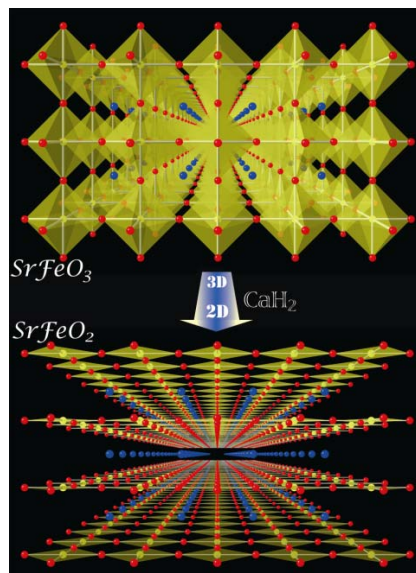


図2 SrFeO_3 の3次元構造(上)とそれを還元してえられた SrFeO_2 の2次元構造(下)。

れてきた方法により単結晶を育成し、この酸化物の磁氣的・電氣的性質の著しい異方性を明確にすることができた。特に c 軸に平行に磁場をかけた場合に非常に特異的な現象が起こる。図4aに見られるように、低温で、 c 軸に平行に磁場をかけると、飽和磁化の $1/3$ と $3/3$ の磁化プラトーが現れる。これに伴い、電気抵抗もステップ状に変化する。特に c 軸に沿う抵抗の変化が大きくシャープ

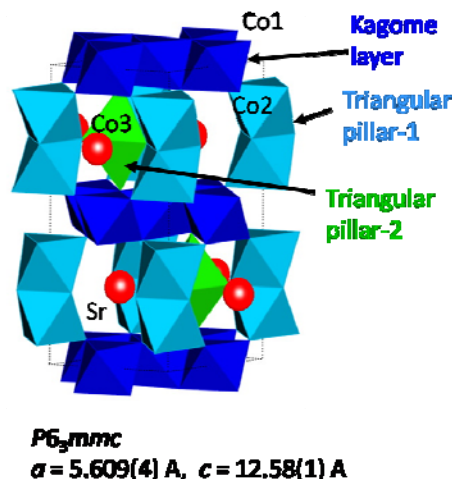


図3 $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ の結晶構造

である(図4bと4c)。NMRと中性子回折の測定に基づき、 $1/3$ 磁化プラトー状態では Ising スピン $S=2$ を持つ $\text{Co}(3)$ が強磁性層を形成し、それが $\uparrow-\uparrow-\downarrow-\uparrow-\uparrow-\downarrow$ (左図)のように積層したフェリ磁性構造を持つ事が示された。従って上記の特徴的な磁気抵抗効果は、強磁性層を貫いて進むキャリアの

磁気散乱が磁気構造転移に伴って大きく変化することに起因することが明らかになった。キャリアとイジングスピン系が強く相関して異方性の強い巨大磁気抵抗効果を示す初めての例である(*Phys. Rev. Lett.*他)。

図4 c軸方向に磁場をかけた場合の磁化曲線(a)。c軸方向の電気抵抗(b)とc面内の電気抵抗(c)。

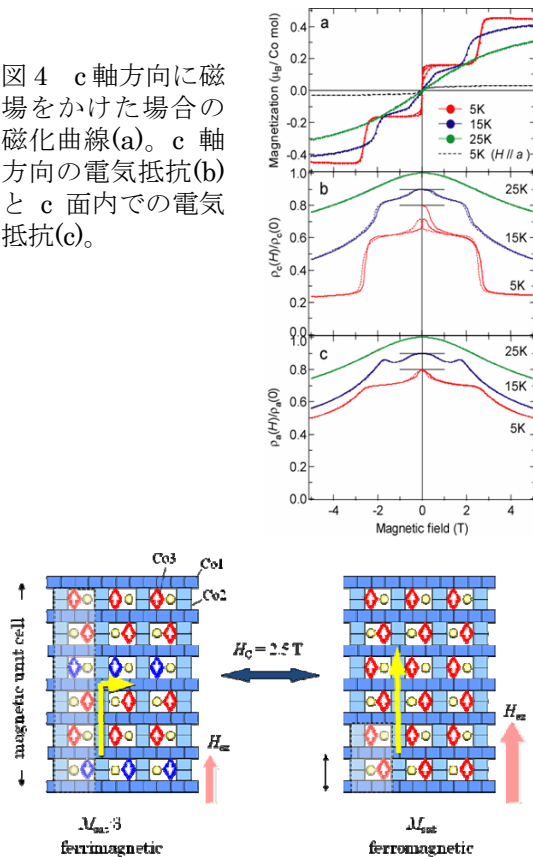


図5 面間伝導性の磁気構造依存性を表す模式図。

(3) Bi,Pb-遷移金属ペロブスカイト: 6s-3d-2p系

① BiNiO₃

Bi³⁺の6s準位は深い。すなわち、電子不活性な構造材とみなせるストロンチウムやカルシウムを含む系は3d-2p系であるのに対し、ビスマスを含む系は6s-3d-2p系と考えなければならない。

我々が初合成したBiNiO₃では、予測したBi³⁺Ni³⁺O₃とは大きくかけ離れたBi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃と表される特異な酸化状態が出現する。本研究では、3GPa以上に加圧する、あるいはBiを一部La³⁺で置換すると絶縁体から金属への転移が起こることを見出し、高圧下での詳細な中性子回折実験により、その金属相の酸化数状態はBi³⁺Ni³⁺O₃と表されるものであることを明らかにした(図6)(*J. Amer. Chem. Soc.*, *J. Solid State Chem.*)。

② 強磁性強誘電体 Bi₂NiMnO₆

深い6s準位をもつBi³⁺とPb²⁺は、酸素イオンと強く共有結合し、結果として構造に対称芯を失わせることがしばしばある。グループ内で発見されたBi₂NiMnO₆は、Mn⁴⁺イオンとNi²⁺イオンの岩塩型の配置のために強磁性をもち、Bi-O結合が引き起こす構造ゆがみのために強誘電性をもつ、強磁性強誘電体である(*J. Amer. Chem. Soc.*)。レーザーアブレーション法を用いて、その単結晶薄膜の育成に成功した(*Appl. Phys. Lett.*)。また、PbVO₃、BiCoO₃においては、d_{xy}軌道の秩序化によって大きな極性の正方晶歪みが起こることを見いだした(*J. Amer. Chem. Soc.*, *J. Solid State Chem*他)。こうした研究により、東、島川、高野はThomson Scientific Research Front Award 2007を受賞した。

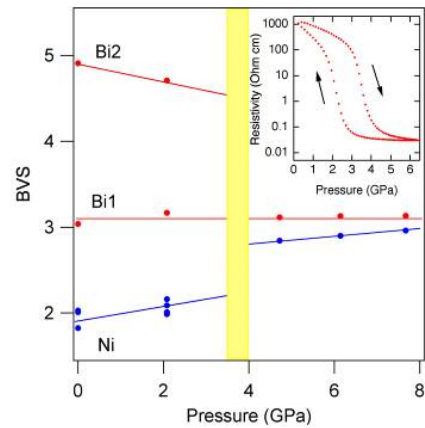


図6 圧力によるBi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃ ↔ Bi³⁺Ni³⁺O₃転移。

(4) 銅酸化物高温超伝導体

5枚のCuO₂面を含む多層型高温超伝導体HgBa₂Ca₄Cu₅O_y (Hg-1245)は108Kで外側層(OP)を中心として超伝導を示すが、3枚の内側層(IP)は60K以下で反強磁性秩序を示す。これから酸素量を減らしてキャリア濃度を抑えた試料では、内側3枚の層では0.67-0.69μ_Bの大きなモーメントの反強磁性秩序がより高い290Kから起こり、72Kの超伝導を担うOPでさえも、低温では0.1μ_Bの反強磁性秩序が存在することがわかった。椋田このようにキャリア濃度を制御した試料についてNMR測定を行い、反強磁性相と超伝導相の間に反強磁性と高温超伝導が共存するという新奇な相図を明らかにした。超伝導機構解明に資する重要な成果である(*Phys. Rev. Lett.*)。

一方、当初から研究を進めていたオキシクロライド超伝導体Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂については、育成条件の見直しにより、30K

の T_C を持つ最適ドーパ組成の単結晶育成に成功した。この結晶を用いた STM 観察の結果、量子干渉効果が見つかったほか、これまでのチェッカーボードとは違う、ドミノ状の「電子結晶」が観測された (*Science*)。また、Na で置換する代わりに Ca を一部欠損させた $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ が最高で 42K の T_C を持つ超伝導体であることを見いだしているが、これについても角度分解光電子分光などの測定が進められている (*Phys. Rev. B*)。

(5) その他

① SrTiO_3

Ar 照射した SrTiO_3 薄膜単結晶は、青色ルミネセンスを見せる (*Nature Mat.*)。そのメカニズムを明らかにするため、放射光 X 線を用いた構造解析を行い、Ar 照射によって酸素が欠損することにより発光に関与するキャリアー、そして欠陥準位が生じる、というシナリオを確定した (*Appl. Phys. Lett.* 他)。

② 電荷不均化のプロセス

格子振動をラマン散乱により調べることによって、電荷不均化に関する新しい知見を得た。 CaFeO_3 の場合、電荷不均化転移温度の上下ともに、局所的なヤンテラー変形が起きていること、 $\text{Sr}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{Fe}^{11/3+}\text{O}_3$ の電荷不均化転移温度以下で六方晶の歪みが減少することなど、従来の結晶構造解析では予想されなかった電荷整列と格子変形の見出された (*Phys. Rev. B*)。また、 $\text{Sr}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{Fe}^{11/3+}\text{O}_3$ の (111) 単結晶薄膜について、共鳴軟 X 線散乱により、電荷不均化転移温度よりかなり高い温度から、電荷不均化した 3 枚の $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{5+}\text{-Fe}^{3+}$ (111) 原子面からなる強磁性層 (2 次元短距離秩序) が形成されることを見出した。

③ $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ などの電池材料: $\text{Fe}^{3+/4+}$, $\text{Co}^{3+/4+}$

安価で環境調和性をもつ高容量リチウム電池用電極材料として、逆蛍石型 Li_5FeO_4 を検討した。リチウムの一部を多価カチオン (Mg, Zn, Ni, Ga) で置換し、充放電特性を改善することに成功した (*Solid State Ionics*)。

④ 緋襷と呼ばれる、備前焼表面に起こる赤色の発色機構を明らかにした。この研究によって、高野・草野は「ロレアル色と科学の芸術大賞」金賞を受賞した (*Accounts Chem. Res.*, *in press.*)。

⑤ 磁性と誘電性を同時に示すいわゆるマルチフェロイック物質について、スパイラル磁性体において流れているスピン流が、相対論的スピン軌道相互作用によって電気分極を

引き起こすことを理論的に見出した (*Phys. Rev. Lett.*)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 133 件)

- ① "Theory of the Thermal Hall Effect in Quantum Magnets", H. Katsura, N. Nagaosa, and P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 066403-1-066403-4, 2010.
- ② "Spin transition in a four-coordinate iron oxide", T. Kawakami, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, Xing-Qiu Chen, C. L. Fu, C. Tassel, A. Kitada, S. Suto, K. Hirama, Y. Sekiya, Y. Makino, T. Okada, T. Yagi, N. Hayashi, K. Yoshimura, S. Nasu, R. Podloucky and M. Takano, *Nature Chem.*, **1**, 371-376 (2009).
- ③ "Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination", Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter and W. Paulus: *Nature*, **450**, 1062-1065 (2007).
- ④ "Pressure-Induced Intermetallic Valence Transition in BiNiO_3 ", M. Azuma, S. Carlsson, J. Rodgers, M. G. Tucker, M. Tsujimoto, S. Ishiwata, S. Isoda, Y. Shimakawa, M. Takano, J. P. Attfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14433-14436 (2007).
- ⑤ "Two-Staged Magnetoresistance Driven by the Ising-Like Spin Sublattice in $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ ", S. Ishiwata, I. terasaki, F. Ishii, N. Nagaosa, H. Mukuda, Y. Kitaoka, T. Saito, and M. Takano, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 217201-1-217201-4, (2007).
- ⑥ "An Intrinsic Bond-Centered Electronic Glass with Unidirectional Domains in Underdoped Cuprates", Y. Kohsaka, M. Azuma, M. Takano 他 9 名, *Science*, **315**, 1380-1385 (2007)
- ⑦ "Uniform Mixing of Antiferromagnetism and High-Temperature Superconductivity in Electron-Doped Layers of Four-Layered $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_8\text{F}_2$: A New Phenomenon in an Electron Underdoped Regime", S. Shimizu, H. Mukuda, Y. Kitaoka, A. Iyo, Y. Tanaka, Y. Kodama, K. Tokiwa, and T. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 257002-1 - 257002-4 (2007).
- ⑧ "Chemical Potential Shift in Lightly-Doped to Optimally-Doped $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ", H. Yagi, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Kohsaka, M. Misawa, T. Sasagawa, H. Takagi, M. Azuma and

M. Takano, *Phys. Rev. B*, **73**, 172503-1-172503-4 (2006)

- ⑨ "Blue-Light Emission at Room Temperature from Ar⁺-Irradiated SrTiO₃", D. Kan, T. Terashima, Y. Shimakawa, M. Takano 他 7 名, *Nature Mat.*, **4**, 816-819 (2005)
- ⑩ "A Designed New Ferromagnetic Ferroelectric Bi₂NiMnO₆", M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, and M. Takano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **127**, 8889-8892 (2005).

[学会発表] (計 65 件)

- ① High Pressure Synthesis of Functional Transition Metal Oxides, M. Azuma, ICMR Workshop on Functional Oxide Materials, August 19-23, 2007, Santa Barbara, USA (招待講演)
- ② NMR Study in Multilayered Cuprates, H. Mukuda, The 6th Asia-Pacific Workshop on Frontiers of Condensed Matter Science and Symposium on 20-years Anniversary of discovery of YBCO, Apr13-16, 2007, Taipei, Taiwan (招待講演)
- ③ Search for New Phases and New Functions in the 3d TM-Oxide Family - as a Function of the Depth of the d Levels and Oxygen Deficiency, M. Takano, *XV International Materials Research Congress*, Cancun, Mexico, Aug. 20-24, 2006 (招待講演)
- ④ Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of Perovskite-Type Transition-Metal Oxides, A. Fujimori, *Indo-US Conference on Novel and Complex Materials*, Kolkata, India, Oct. 26-29, 2005 (招待講演)
- ⑤ Lithium Transition Metal Nitrides as Insertion Anodes for Lithium Ion Batteries, Y. Liu, N. Imanishi, A. Hirano and Y. Takeda, *15th International Conference on Solid State Ionics*, Baden-Baden, Germany, July 17-22, 2005 (招待講演)

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称: 正方晶 BiCoO₃ 及びその製造方法

発明者: 東正樹、新高誠司

権利者: 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特願

番号: 14 2003-336507

出願年月日: 2007 年 3 月

国内外の別: 国内

など

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高野 幹夫 (TAKANO MIKIO)

京都大学・物質 - 細胞統合システム拠点・特定拠点教授

研究者番号: 70068138

(2) 研究分担者

島川 祐一 (SHIMAKAWA YUICHI)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号: 20372550

寺嶋 孝仁 (TERASHIMA TAKAHITO)

京都大学・低温物質科学研究センター・

教授

研究者番号: 40252506

東 正樹 (AZUMA MASAKI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号: 40273518

齊藤 高志 (SAITO TAKASHI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号: 40378857

山本 真平 (YAMAMOTO SHINPEI)

京都大学・物質 - 細胞統合システム拠点・

特定拠点助教

研究者番号: 20363295

古屋仲 秀樹 (KOYANAKA HIDEKI)

京都大学・物質 - 細胞統合システム拠点・

特定拠点准教授

研究者番号: 40248620

陰山 洋 (KAGEYAMA HIROSHI)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号: 40302640

林 直顕 (HAYASHI NAOAKI)

京都大学・人間・環境学研究科・助教

研究者番号: 70346047

市川 能也 (ICHIKAWA NORIYA)

京都大学・化学研究所・特定助教

研究者番号: 70365691

武田 保雄 (TAKEDA YASUO)

三重大学・工学部・教授

研究者番号: 60093051

草野 圭弘 (KUSANO YOSHIHIRO)

倉敷芸術科学大学・芸術学部・准教授

研究者番号: 40279039

藤森 淳 (FUJIMORI ATSUSHI)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号: 10209108

永長 直人 (NAGAOSA NAOTO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 60164406

椋田 秀和 (MUKUDA HIDEKAZU)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号: 90323633

川上 隆輝 (KAWAKAMI TAKATERU)

日本大学・理工学部・講師

研究者番号: 20366561