

磁性を活用した高性能熱電材料の開発

森 孝雄
(物材機構、筑波大)

Development of high performance thermoelectric materials by utilizing magnetism

Takao Mori
(NIMS, U Tsukuba)

熱電高性能化原理の開拓

熱を固体素子で電気に変換することができる熱電材料およびそれを活用した熱電発電モジュールは、エネルギーハーベスティングによる無数の IoT センサーの動作電源[1]としてだけでなく、廃熱発電による省エネの大きな効果も期待される[2]。我々は、熱電高性能を阻害するパラドックスを凌駕するような、種々の高性能化の新原理を見出してきた[3]。具体的には、妥当なナノ・マイクロ構造や欠陥、結晶構造由来の低熱伝導率機構などによってフォノンを効果的に選択散乱したり、電気伝導率とゼーベック係数のトレードオフに対しては、磁性（磁気相互作用、スピン揺らぎなど）を活用することでゼーベック効果を増強してパワーファクター(PF)の増強に成功している。本講演で後者の高性能化原理に関して詳細に報告する。

電荷キャリアと磁気モーメントの相互作用により、Fe などの磁性金属において古くからマグノンドラグによって低温でゼーベック係数の小さな増加が知られていたが、近年の進歩としては、CuFeS₂ カルコパイライトなどにおいてマグノンドラグが実際に高い熱電性能、つまり高温での高いパワーファクターにつながることを示唆した [4]。最近、マグノンドラグが、準安定なホイスラー合金 Fe₂VAl 系の薄膜における巨大なパワーファクター[5]の起源であることも提案された [6]。

また、磁気秩序の無い常磁性系における磁性熱電増強原理も発見した。つまり、電荷キャリアと磁気モーメントの結合が強い場合、この相互作用がキャリアをドラッグして有効質量の増加につながり、ゼーベック係数が高まることを、最初の実証例として CuGaTe₂ における Mn ドープで見出し、Bi₂Te₃ などについても示した[7]。有効質量の増加は移動度を低下させるが、ゼーベック増強によって、総合的にパワーファクターの向上が得られた。後に、この現象はパラマグノンドラグと名付けられた。

一方で、スピンゆらぎによって、Fe₂VAl 系のゼーベック係数を高めることも明らかにした [8]。スピンエントロピーに関しても、Co 酸化物などに限らずゼーベック係数を増強することも、最近レビューされた[9]。最近のスピンゆらぎ増強などに関する進展も報告する。

これらすべての磁性を活用した熱電増強原理に関して詳述するだけでなく、開発中の幾つかの関連の熱電発電デバイスに関して報告する。例えば、n 型 CuFeS₂ 系と p 型 CuCr₂S₄ 系のオールオリジナルな磁性半導体熱電材料で作製したデバイスで 110 mW の発電を示し、超高性能の準安定ホイスラー合金 Fe₂VAl 系薄膜を活用したデバイスの作製にも成功した。

未来社会創造事業プロジェクトおよびメンバーの共同研究に謝辞申し上げます。

参考文献

- 1) *Sci. Tech. Adv. Mater.* 19, 836 (2018), *MRS Bulletin*, 43, 176 (2018).
- 2) L. E. Bell, *Science* 321, 1457 (2008), *JOM*, 68, 2673-2679 (2016).
- 3) T. Mori, *Small* 13, 1702013 (2017), *Energies*, 15, 7307 (2022), *Adv. Energy Mater.*, 11, 2101122 (2021), *Joule*, 5, 1196-1208 (2021).
- 4) *Appl. Phys. Express*, 6, 043001 (2013), *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 12909 (2015).
- 5) *Nature* 576 (7785) 85-90 (2019).
- 6) *Phys. Rev. B*, 104, 214421 (2021).
- 7) *J. Mater. Chem. A*, 5, 7545 (2017), *Mater. Today Phys.*, 9, 100090 (2019), *ACS Appl. Energy Mater.*, 5, 3845 (2022), 6, 18, 9646 (2023).
- 8) *Science Advances*, 5, eaat5935 (2019).
- 9) *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 22, 583-596 (2021).

磁気秩序下における熱電効果の最近の進展： マグノンドラッグ効果を中心に

松浦弘泰
(東大理)

Recent Progress in Thermoelectric Effects in Magnetic States Focusing on Magnon Drag Effect
Hiroyasu Matsuura
(Department of Physics, University of Tokyo)

温度勾配を電圧に変換する熱電効果（ゼーベック効果）は古くから知られた現象であるが、最近、カーボンニュートラルを始めとした持続可能な社会のための電源候補として注目されており、熱電効率のよい新材料設計指針の確立が期待されている。

熱電材料設計には温度勾配により生じる多様な熱流とその役割を理解することが重要となる。例えば、温度勾配下では電子による熱流だけでなくフォノンによる熱流も生じ、その結果、フォノンの熱流が電子の流れを牽引（ドラッグ）し巨大な熱電効果を示すことがあるためである。この熱電現象はフォノンドラッグ効果と呼ばれ 1940 年代に理論的に提案された^{1,2)}。その後、1950 年代にシリコンやゲルマニウムなどの半導体、その後、貴金属やアルミニウムなどの単純金属でも実験的に発見されている³⁾。最近では FeSb₂ においてフォノンドラッグによる数十 mV/K 程度の非常に大きなゼーベック係数や、薄膜・基板系において基板のフォノンに誘起された薄膜でのフォノンドラッグ現象が観測され、実験・理論の双方の観点から興味を持たれ精力的な研究が行われている^{2,3)}。

フォノンドラッグ効果と類似した現象として、マグノンドラッグ効果が知られている。マグノンドラッグ効果とは、磁性体に温度勾配を印加した際、磁性体の素励起であるマグノンによる熱流が電子とマグノン間の相互作用により電子の流れを牽引する現象である。この現象はフォノンドラッグ効果発見後の 1960 年代に理論的に提案され⁴⁾、その後、鉄で観測された⁵⁾。フォノンドラッグ効果と類似した現象であるが、フォノンドラッグ効果が数十ケルビンの低温で見られる現象であるのに対し、マグノンドラッグ効果は常温付近で見られることが多く、常温での熱電材料のための設計指針として期待されている。

マグノンドラッグ効果の候補物質としてこれまで、上述した鉄や、ニッケル、コバルトなどの遷移金属が知られているが⁶⁾、最近、著者らは常温で大きな熱電効果を示す鉄ホイスラー薄膜⁷⁾や磁性半導体であるカルコパイライト化合物 CuFeS₂⁸⁾でマグノンドラッグ効果による巨大な熱電効果の可能性について検討した⁹⁾。

そこで本講演では、マグノンドラッグと相補的であるフォノンドラッグの最近の進展も取り入れながら、磁性体での特異な熱電効果であるマグノンドラッグ効果についての最近の進展について紹介する予定である。

参考文献

- 1) L. Gurevich, J. Phys. USSR **9**, 477 (1945); **10**, 67 (1946).
- 2) フォノンドラッグ効果の最近のレビューとして、松浦弘泰、高橋英史、片瀬貴義: 固体物理 **59** 85 (2024).
- 3) H. Matsuura, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 074601 (2019); フォノンドラッグ効果の理論研究のレビューとして、松浦弘泰、前橋英明、小形正男、福山英敏: 固体物理 **55** 325 (2024).
- 4) M. Bailyn: Phys. Rev. **126**, 2040 (1962).
- 5) F. J. Blatt, et al.: Phys. Rev. Lett. **18**, 395 (1967).
- 6) S. J. Watzman, et al.: Phys. Rev. B **94**, 144407 (2016).
- 7) B. Hinterleitner, et al.: Nature (London) **576**, 85 (2019).
- 8) R. Ang, et al.: Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 1 (2015).
- 9) H. Matsuura et al.: Phys. Rev. B **104**, 214421 (2021).

低次元結晶構造をもつ三元遷移金属テルル化物の熱電特性

岡本 佳比古
(東大物性研)

Thermoelectric properties of ternary transition-metal tellurides with low-dimensional crystal structure

Yoshihiko Okamoto
(ISSP, Univ. Tokyo)

はじめに

Bi_2Te_3 系、 PbTe 系、 Si-Ge 合金といった実用熱電変換材料はいずれも単純な結晶構造をもつ。これらを超える高い性能をもつ新材料の開拓は容易でないが、結晶構造の自由度を上手に生かせるような、複雑な結晶構造をもつ物質に着目して新材料を開拓すれば、これらを凌駕する新材料候補を発見できるかもしれない。実際、籠状構造や複合欠陥の導入による格子熱伝導率の低減はこれまでの新材料開拓において成果を挙げてきた。本講演で着目する $5d$ や $4d$ 遷移金属元素のテルル化物は、広がった $5d/4d$ 軌道と Te の $5p$ 軌道がかみ合うことにより、個性豊かで多彩な結晶構造が現れる舞台である。結晶構造の特徴を生かして高い熱電性能が実現し得るだけでなく、 d 電子がもつ磁性も熱電性能の向上に寄与し得る。本講演では、低次元結晶構造をもつ三元遷移金属テルル化物 Ta_4SiTe_4 と $\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$ を中心に、講演者らが取り組んできた熱電変換材料開拓の成果を紹介する。それに基づいて、高い熱電変換性能の実現にとって特徴的な結晶構造と遷移金属元素の担う役割について議論する。

一次元ファンデルワールス結晶 Ta_4SiTe_4

Ta_4SiTe_4 は Ta_4SiTe_4 鎖が Te 原子間に働くファンデルワールス結合で結びついた、一次元ファンデルワールス結晶と呼べるユニークな結晶構造をもつ (Fig. 1 挿入図)。講演者らは Ta_4SiTe_4 針状結晶を合成し、電気抵抗率とゼーベック係数を測定したところ、Fig. 1 に示したように、熱電変換材料として十分に小さい電気抵抗率を示しながら、最大で $|S| = 400 \mu\text{V K}^{-1}$ に達する巨大な負のゼーベック係数を室温以下の温度領域で示すことを見出した¹⁾。このような低温領域における高い熱電変換性能の実現にとって、一次元ディラック半金属と解釈できるような本物質の電子状態のもつ特徴が重要な役割を果たしていることが示唆された²⁾。

擬一次元ファンデルワールス結晶 $\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$

$\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$ は、 Ta 原子と Ni 原子が縞状に並んだ $\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$ 層が Te 原子間に働くファンデルワールス結合で結びついた、擬一次元ファンデルワールス結晶と呼べる結晶構造をもつ。現時点では元素置換効果の全体像は明らかになっていないが、室温以下の温度領域において、数 $\text{m}\Omega \text{ cm}$ の小さい電気抵抗率を示しながら、 $S > 100 \mu\text{V K}^{-1}$ の大きなゼーベック係数を示す結晶が得られている。このような高い熱電変換性能の実現にとって、擬一次元的といえる結晶構造が重要な役割を果たしている可能性がある。

本研究は、松永文弥、安部泰弘、吉川侑磨、和田泰地、井ノ原拓実、竹中康司、山川洋一、磯村大和、大熊隆太郎、山浦淳一の各氏を中心とする多くの方との共同研究である。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- 1) T. Inohara, Y. Okamoto, Y. Yamakawa, A. Yamakage, and K. Takenaka, Appl. Phys. Lett. **110**, 183901 (2017).
- 2) F. Matsunaga, Y. Okamoto, Y. Yokoyama, K. Takehana, Y. Imanaka, Y. Nakamura, H. Kishida, S. Kawano, K. Matsuhira, and K. Takenaka, Phys. Rev. B **109**, L161105 (2024).

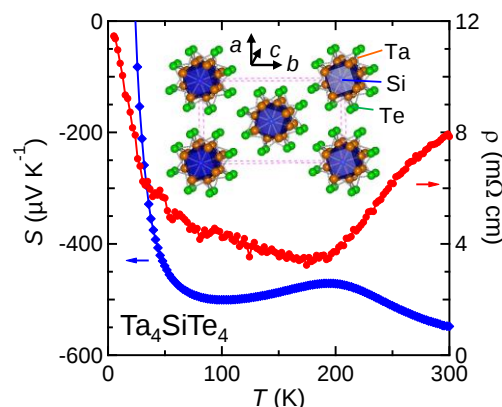


Fig. 1. Seebeck coefficient and electrical resistivity of Ta_4SiTe_4 . The inset shows the crystal structure of Ta_4SiTe_4 .

擬一次元半金属 Ta_2PdSe_6 の磁気熱電物性

中埜彰俊
(名大院理)

Magneto-thermoelectric properties of a pseudo one-dimensional semimetal Ta_2PdSe_6

Akitoshi Nakano

(Department of physics, Nagoya Univ.)

近年、半金属における熱電物質開発に注目が集まっている¹⁾。半金属は従来の半導体熱電物質開発で最適とされていた $10^{19} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度のキャリア濃度が不純物置換なしで実現可能である。また通常の金属と比べて高い移動度を持つ傾向があることから、高い伝導度を得るのにも適している。一方で、電子と正孔が共存することによるゼーベック係数の補償は熱電特性を大きく損なわせるために、これを低減することが物質設計の要となる。理論的には、電子・正孔バンドの状態密度有効質量を非対称にする方法が提案されているが、依然として熱電半金属の物質例は少ない。

我々は最近、層状遷移金属カルコゲナイド Ta_2PdSe_6 の熱電物性に注目している。 Ta_2PdSe_6 は TaSe_6 プリズムが面共有してなす一次元鎖と、 PdSe_4 平面が積み重なって形成される一次元鎖が 2 対 1 で組み合わせることで層を構成する擬一次元物質であり²⁾、第一原理計算によって半金属的な電子状態を有することが予言されている。Fig.1 にはこの系の電力因子を他の半導体熱電材料と比較して示した。ここで電力因子とは、熱電物質に温度差を 1 K 与えたときに得られる電力の目安となる量であり、ゼーベック係数 S と伝導度 σ によって $S^2 \sigma$ と表される。我々は Ta_2PdSe_6 が 15 K において $2.4 \text{ mWcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ に及ぶ桁外れに大きな電力因子を示すことを発見した³⁾。この熱電特性は、20 K 付近で $10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ を上回る高い伝導度と $40 \mu\text{VK}^{-1}$ 程度の高いゼーベック係数が両立していることに支えられている。すなわち、この系は何らかの起源によりゼーベック係数の補償が抑制された“非補償”半金属状態にあることが示唆される。また、この系では通常の金属では成り立つはずの Wiedemann-Franz 側が著しく破れており、巨大な電力因子と相まって、20 K 付近としてはこれまでの熱電材料の中で最大級の性能指数を示す。

この巨大な電力因子の起源に迫るため極低温における磁気輸送係数測定を行ったところ、本系は低密度かつ同数の電子と正孔が著しく異なる移動度で運動するという特異なキャリアダイナミクスを示す半金属であることが分かった。当日の講演ではこれらの詳細について議論し、さらに磁場下における横熱電応答に関する最新の結果を紹介する予定である。

参考文献

- 1) M. Markov et al., Phys. Rev. M, 3, 095401 (2019)
- 2) D. A. Keszler et al., Inorg. Chem. 24, 3063 (1985)
- 3) A. Nakano et al., J. Phys. Energy 4, 044004 (2021)
- 4) N. W. Gaultois et al., Chem. Mater. 25, 2911 (2013)

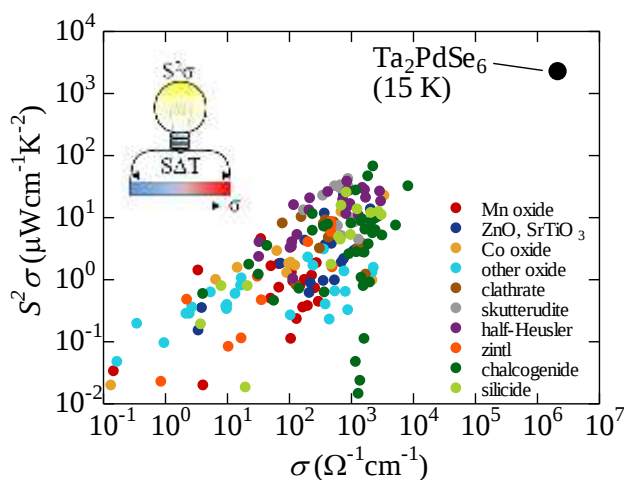


Fig.1 Comparison of the power factor between Ta_2PdSe_6 and other thermoelectric semiconductors⁴⁾.

スピン・結晶自由度が絡む熱電材料の探索

高橋英史
(阪大基礎工)

Exploration of thermoelectric materials involving spin and crystal degrees of freedom
Hidefumi Takahashi
(Osaka Univ)

はじめに

ビスマス・テルル系材料に代表される、半導体熱電材料の多くは室温から高温領域で高い熱電性能を示す。一方、室温から低温領域において、熱電性能を評価する指標の一つである出力因子が、通常の半導体材料を凌駕する巨大な値を示す材料がある。例えば Fig.1 に示す YbAgCu_4 や $\text{Na}_{0.88}\text{CoO}_2$ では 100K 以下の低温で Bi_2Te_3 の 3 倍程度の出力因子を示す¹⁾。その要因として固体の持つスピン自由度に由来した重い電子状態や強相関効果の可能性が指摘されている。また FeSb_2 と呼ばれる物質ではフォノンドラッグにより、低温 (10 K) で -45 mV/K という巨大なゼーベック係数と同時に、非常に大きな出力因子 ($\sim 2000 \mu\text{W/K}^2\text{cm}$) が報告された²⁾。さらに最近、250 K 付近において非極性構造をもつ高温相から極性構造をもつ低温相へ構造相転移を示す珍しい半金属である層状遷移金属ダイカルコゲナイド MoTe_2 において、Fig.1 に示すような低温での大きな出力因子を発見した¹⁾。これらは、固体の持つスピン、フォノン、構造相転移の自由度を制御することで高い熱電性能を示す可能性を示唆している。

実験結果

Co 酸化物に代表される強相関材料では、高いスピン自由度 (スピンエントロピー) に由来した高い熱電性能の実現が提案されている。そこで、圧力によりスピン状態が変えられる Co 酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ を用い、スピン状態変化に伴うスピンエントロピー変化とゼーベック係数との関係性を明らかにした³⁾。

さらに、 FeSb_2 では結晶サイズを変えた場合での、電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率の変化を系統的に解析することで、フォノンドラッグ効果の定量的な解析を可能にした。この解析からフォノンドラッグにおける電子状態の重要性を解明した⁴⁾。

そして MoTe_2 では、構造相転移温度を圧力を用い減少させたときに、構造相転移が消失する臨界圧力近傍でゼーベック効果が増大し、高い出力因子が実現することを見出した¹⁾。これは構造相転移に由来したフォノンバンドのソフト化の影響が考えられ、構造相転移の自由度が熱電性能に影響する可能性を示唆している。

以上のように、固体の持つ様々な自由度が低温における熱電物性に影響を与える可能性を示す実験結果を得ており、今回は MoTe_2 の結果を中心にその詳細について紹介する。

参考文献

- 1) H. Takahashi et al., Phys. Rev. B 100, 195130 (2019).
- 2) A. Bentien et al., EPL 80, 17008 (2007).
- 3) H. Takahashi et al., Phys. Rev. B 98, 024405 (2018).
- 4) H. Takahashi et al., Nat. Commun. 7, 12732 (2016).

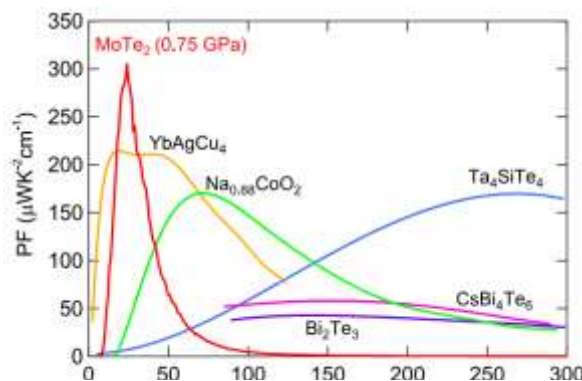


Fig.1: Power factors as a function of temperature for various materials.

横型熱電モジュールの実現に向けたゴニオ極性材料の開発と磁性元素ドーピング効果

後藤陽介
(産業技術総合研究所)

Development of goniopolar materials for transverse thermoelectrics and the effect of magnetic element substitution

Y. Goto

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

はじめに

現行の熱電モジュールは、p型・n型半導体を電極を用いて組み立てる、いわゆるパイ型構造をしている。温度差によって熱起電力が生じるゼーベック効果を利用するため、必然的に温度差と発電は同方向となる(「縦型」構造)。しかし、電極・熱電材料の界面部分が高温になることで元素拡散等の反応が起きてしまい、モジュールが劣化するという課題を抱えている。これに対し、温度差と発電方向が直交する「横型」熱電モジュールは、電極界面を高温熱源と空間的に分離可能であることから、優れた耐久性を有するという長所が期待できる。本研究では、横型熱電モジュールを実現するために、ひとつの材料中でキャリア極性(p型・n型)が方向によって変化する「ゴニオ極性材料」について紹介する。ゴニオ極性材料においては、ゼーベックテンソルの非対角項が有限の値を保つため、温度差とは異なる方向に起電力を生じる。我々は最近、 Mg_3Sb_2 および Mg_3Bi_2 単結晶を作製し、これらがゴニオ極性材料であることを報告した¹⁾。本講演では、これらの熱電特性の実験結果、および第一原理計算を用いたゴニオ極性の起源解明について発表する。さらに、性能向上のための磁性元素ドーピングの検討についても報告予定である。

結果

Mg_3Sb_2 単結晶を作製しゼーベック係数を測定したところ、層状構造の面内、面間方向のゼーベック係数はそれぞれ $S_{\text{IP}} = -222 \mu\text{V/K}$ 、 $S_{\text{CP}} = +227 \mu\text{V/K}$ であった。すなわち、測定方向によってp型、n型が変化するゴニオ極性を示していることがわかった。しかし、この試料におけるキャリア密度は $1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、電気抵抗率が高かった。電子ドーピングによりキャリア密度を 10^{19} cm^{-3} まで高めると、ゴニオ極性が失われ、等方的なn型半導体になった。 Mg_3Bi_2 の場合も同様にゴニオ極性を示したが、 10^{19} cm^{-3} のキャリア密度領域であってもゴニオ極性を維持していた。これは Mg_3Sb_2 がバンドギャップを有する半導体であるのに対し、 Mg_3Bi_2 は電子バンド、ホールバンドが重なり合った半金属的な電子構造を有することに由来する。

Mg_3Sb_2 および Mg_3Bi_2 においてゴニオ極性が発現する起源を解明するため、第一原理計算を行った。電子バンドは主にMg 3s軌道から構成され、等方的なバンド構造をしている。これに対し、ホールバンドは主にSb/Biの p_z 軌道により構成されている。すなわち、c軸方向に電子軌道が大きく広がっていることに由来して、結晶の面間方向のみ小さな有効質量を持つことがわかった。このように、等方的な電子バンドと、異方的なホールバンドの組み合わせにより、ゴニオ極性が発現しているということが出来る。実際、ボルツマン輸送方程式を解くことでゼーベック係数のキャリア密度に対する変化を計算すると、実験結果をおおむね指示する結果を得た。

ゴニオ極性を示す物質は、数年前までは10種類程度に限られていた。本研究で示したバンド異方性に基づく物質探索は、新しいゴニオ極性材料の設計指針となると考えられる。

参考文献

- 1) Y. Goto, H. Usui, M. Murata, J. E. Goldberger, J. P. Heremans, and C. Lee, Chem. Mater. **36**, 2018 (2024).

遷移金属化合物における磁気・電気・熱電特性の電界制御

清水 直¹、三輪 一元²、小野 新平²

¹富山県立大、²電中研

Electric field control of magnetic, electric, thermoelectric properties in transition metal compounds

S. Shimizu¹, K. Miwa², S. Ono²

¹Toyama Prefectural Univ., ²CRIEPI

イオン液体や電解質溶液をゲート絶縁体に用いた電気二重層トランジスタの手法は、様々な物質に対して高密度なキャリア注入を可能にする[1]。対象とする物質は、トランジスタのチャネルとして一般的な無機・有機半導体はもちろんのこと、単体金属や超伝導物質まで多岐に渡る。チャネル部におけるキャリア蓄積層の厚さとして数 nm を仮定すると、体積キャリア密度は $10^{21}\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ に達し、電界誘起超伝導や金属絶縁体転移などが実現される[2]。また、固液界面での強電界を利用したバルクへのイオン注入や酸素欠損の形成が可能となり、非常に広範囲なキャリア密度の変調及び物性探索が可能となる[3]。

我々は、この液体ゲート法を用い、電気、磁気、及び熱電特性の電界による制御に取り組んできた[1]。例えば、典型的な酸化物半導体の一つである WO_3 から電気二重層トランジスタを作製すると、図 1 に示すように、ゲート電圧 V_G の印加により電気抵抗の温度依存性が絶縁体から金属的な振る舞いへ連続的に変化する[4]。また、一般に熱電特性の研究においては、ゼーベック係数や電気伝導度のキャリア濃度依存性を調べるが、液体ゲート法ではキャリア濃度（もしくはフェルミ準位）を外部電圧で精密に制御することが可能となる。これは、複雑なバンド構造をもつ物質、またバルクの化学置換による系統的なドーピングが困難な物質の熱電特性の研究において威力を発揮する[5]。

本講演では、我々がいくつかの物質に対して行った、液体ゲート法を用いた電気・磁気・熱電特性の電界制御について報告する。また、本手法は様々な無機・有機半導体に適用可能であるので、これまでの結果や進捗状況を議論することにより、他の研究グループとの将来的な共同研究の可能性も探りたい。

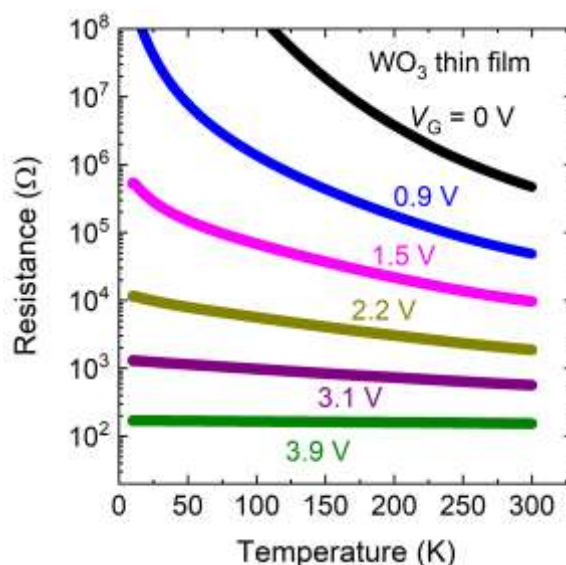


図 1 : WO_3 薄膜における電気抵抗の温度依存性。ゲート電圧 V_G の増加とともに電気抵抗が減少する。

参考文献

- 1) S. Bisri, S. Shimizu, M. Nakano, Y. Iwasa, Adv. Mater. **29** (2017) 1607054.
- 2) K. Ueno et al., Nature Mater. **7** (2008) 855.
- 3) M. Rajapakse et al., npj 2D Mater. Appi. **5**, (2021) 30.
- 4) S. Shimizu et al., Sci. Rep. **12**, (2022) 7292.
- 5) S. Shimizu et al., Small **12**, (2016) 3388.

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 JP20H02830, JP20KK0318, JP23K20278 及び富山第一銀行奨学財団(令和 6 年度研究助成)の支援を受けたものである。