

解 説

熱電半導体 Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率に関する研究

宮崎 康次

九州工業大学 大学院工学研究院 機械知能工学研究系

(受取日 : 2016 年 8 月 5 日, 受理日 : 2016 年 10 月 2 日)

Thermal Conductivity of a Thin Film Based on Bismuth Telluride

Koji Miyazaki

Kyushu Institute of Technology

(Received Aug. 5, 2016; Accepted Oct. 2, 2016)

Thermal conductivities of bismuth telluride thin films were measured by using 3ω method. The measured thermal conductivities depend on the grain size of the film controlled by post annealing. Spectral phonon model is considered to evaluate the thermal conductivities of nanocrystalline bismuth telluride thin films. The decreasing thermal conductivity with decreasing grain size was roughly explained although the spectral model includes some assumptions for simplicity. The phonon mean free path calculated by the spectral phonon model is relatively long, and much longer than the mean free path of electron. Bismuth telluride porous thin films were fabricated to cut the ballistic phonon transport with long mean free path as well as keeping diffusive electron with short mean free path. The measured thermal conductivity of porous thin film was extremely low, and the non-dimensional figure of merit was enhanced by sub-micron structures.

Keywords: Bismuth Telluride, Thermoelectrics, Thermal Conductivity, Thin Film, Phonon



宮崎 康次
Koji Miyazaki
E-mail: miyazaki@mech.kyutech.ac.jp

1. はじめに

半導体を用いて熱から直接発電できる熱電発電 (Fig.1) は可動部がない利点に加え、低温でも発電できる数少ない発電技術であり、深宇宙探索機の電源として実用化されている他、多くの応用が進められている。^{1,2)} 近年はIoT技術における超小型電源として、身近な微小エネルギーを利用してmWオーダーを発電するエネルギーハーベスティングの重要な一角を担う技術としても期待を集めている。³⁾ 熱電発電の発電効率は、カルノー効率に無次元性能指数 ZT ($Z = \sigma S^2 / \kappa$, σ : 導電度 S m^{-1} , S : ゼーベック係数 V K^{-1} , κ : 熱伝導率 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), T 絶対温度 (K) の関数を掛け合わせた形で書け、 ZT が高いほど発電効率も高くなることが知られている。^{1,2)} 無次元性能指数 ZT は熱伝導率を含む熱物性値からなっていることから、 ZT 向上の研究は低い熱伝導率を持つ新材料探索が中心である。一方、90年代に各物性値がナノ構造によって制御できることが指摘され、⁴⁾ 以降、ナノテクノロジーで ZT を高める研究が盛んに進められるようになった。⁵⁾ 薄膜技術によりナノ構造を生成できるが、物質依存で不変と考えられていた熱伝導率 κ も膜厚や結晶粒などナノ構造の影響を受けて低減し ZT が向上することがわかってきた。⁶⁾

ここでは、熱電薄膜として室温で最も効率が高いビスマステルライド (Bi_2Te_3) 薄膜を例として、その熱伝導率測定とフォノンスペクトルモデルによる熱伝導率予測を紹介する。さらにモデルによって計算されたフォノンと電子の平均自由行程の違いから熱電特性を高めるポーラス構造を提案した研究を概説する。

2. ビスマステルライド

ビスマステルライド (Bi_2Te_3) は、熱電変換以外の用途では聞きなれない材料であり、分野外の研究者を遠ざける要因になっているようにも思われる。一方で室温付近の質の低い熱エネルギーを利用して熱電発電することを考えた場合、室温付近で最も熱電特性の高い材料であるため、 Bi_2Te_3 が研究開発の選択肢に入るのが自然であり、1950年代に発見されて以来、いろいろな側面からその性質がよく調べられている。¹⁻³⁾ 近年、エネルギーハーベスティングでPEDOT:PSSをはじめとするフレキシブルな有機熱電材料が提案されるようになったが、^{7,8)} 熱電特性の観点からは高い導電率をもつ無機材料のほうが一般的には優れており、 Bi_2Te_3 の熱電変換における評価は50年以上経った現在でも高い。熱電変換用途として、p型とn型の半導体を利用することで高い発電密度が期待できるが、 Bi_2Te_3 に Sb_2Te_3 を混ぜたp型ビスマステルライド、 Bi_2Te_3 に Bi_2Se_3 を混ぜたn型ビスマステルライドが高い特性を示す材料として知られている。^{1,2)} バルク状態の熱電特性としてp型とn型両方ともゼーベック係数の絶対値が $200 \mu\text{V K}^{-1}$ 、導電度が 800 S cm^{-1} 、熱伝導率が $1.5 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 程度であり、室温 $T = 300 \text{ K}$ における無次元性能指数 ZT は0.6程度である。多結晶、単結晶、焼結体、不純物濃度など様々な条件で上記の熱電特性が変化するが、おおよその目安としてわかりやすい。

90年代に Bi_2Te_3 を超薄膜化して電子状態を2次元に閉じ込めることで、急峻な電子の状態密度変化を人工的に生み出すこと、一方、薄膜化によるフォノン輸送の抑制で熱伝導率を低減させることの両方を実現して無次元性能指数 ZT を飛躍的に向上させる手法が米国MITの研究グループから提案され、⁴⁾ Bi_2Te_3 薄膜生成技術を利用することで ZT を高める研究が一気に盛んとなった。薄膜生成法としては、共蒸着、^{8,9)} 分子線エピタキシー、¹⁰⁾ マグネトロンスパッタリング、¹¹⁾ フラッシュ蒸着、¹⁵⁾ アークプラズマ蒸着、¹⁶⁾ パル

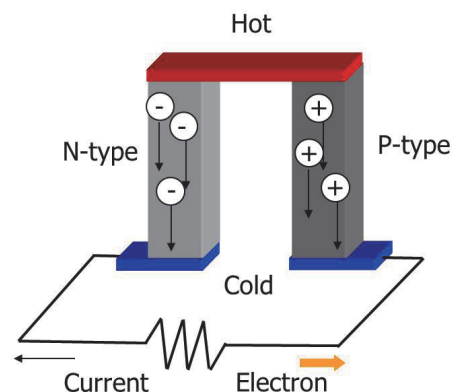


Fig.1 Schematic of thermoelectric generator. When one side of the thermoelectric material is heated, carriers are diffused and it becomes electric current.

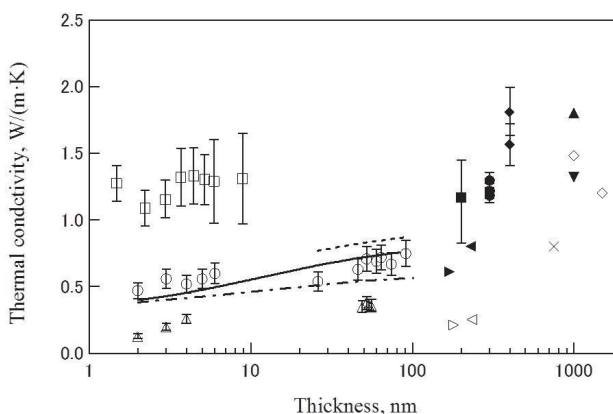


Fig.2 Thermal conductivity of Bi_2Te_3 thin films⁹⁻¹⁵⁾. $\triangle$ $\circ$ Chiritescu,⁹⁾ $\blacktriangle$ $\blacktriangledown$ Goncalves,¹⁰⁾ $\diamond$ Peranio,¹¹⁾ $\blacksquare$ Wang,¹²⁾ $\times$ Takashiri,¹³⁾ $\triangleleft$ $\blacktriangleleft$ $\triangleright$ Uchino,¹⁴⁾ $\blacklozenge$ $\bullet$ Kuwahara,¹⁵⁾ $\square$ MD Simulation Qui.¹⁶⁾

スレーザー蒸着、¹⁷⁾ $ZT = 2.4$ を得た $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ の超格子構造を生成した有機金属気相成長法¹⁸⁾ など様々な手法が提案されている。これらの薄膜生成法のパラメーターである蒸着基板材料、蒸着中の基板加熱温度、蒸着後のアニール温度、アニール時間などを変えることで、結晶粒サイズを代表とするナノ構造が制御され、無次元性能指数を高める研究が進められている。

3. Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率測定

Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率測定には、 3ω 法、¹⁹⁾ サーモリフレクタンス法²⁰⁾ が用いられ、薄膜の膜厚方向への測定が多い。熱電薄膜を生成した場合、電気的特性は面方向で測定するため、 ZT を得るためには面方向の熱伝導率を測定するべきであるが、測定が難しいことから膜厚方向の値が使われることが多い。 $1 \mu\text{m}$ の厚膜を自立膜として横方向の熱伝導率が測定された例¹⁰⁾ もあるが構造が大きいこともあり、バルク状材料の値と同等となる $1.0 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 程度の値が報告されている。Fig.2に参考のため、膜厚と Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率測定の報告値⁹⁻¹⁶⁾ をプロットする。右上の□印は数値計算値であるため考察から除外すると、厚さが増すほどバルク状材料の熱伝導率に近づく傾向がみられる。

我々研究グループが利用してきた 3ω 法では Fig.3 に示すようにサンプル上に幅 $10 \mu\text{m}$ 程度の金属細線を蒸着し、これをヒーターかつ温度センサーとして利用する。¹³⁾ 基板

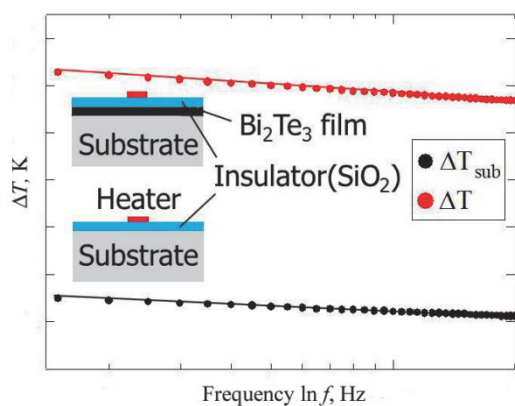


Fig.3 Temperature rise measured by 3 ω method. Inset is a schematic of samples for 3 ω method.

と絶縁膜のみのリファレンスサンプルと熱電薄膜を有するサンプルの測定結果を比較し、熱電薄膜が熱抵抗となって熱電薄膜を有するサンプルの温度上昇がリファレンスよりも高くなることを利用して、熱電薄膜の見かけの熱伝導率を得ている。3 ω 法の詳細は様々な文献^{19,21,22)}で説明されているので概略だけを述べるが、加熱されたサンプルの温度が上昇して、それに伴って温度上昇する金属細線の電気抵抗の温度依存性によって生じる電圧変化が印加交流電流の角周波数 ω の3倍の周波数に表れるため、3 ω 信号を測定することでサンプルの温度を測定できる。ここではサンプル表面の温度と金属細線の温度は同じと仮定している。印加電流測定によって、サンプルを加熱している熱流束を得ることができるため、加えた熱量と温度上昇から、熱電薄膜のもつ熱抵抗を得て、見かけの熱伝導率を計算できる。

これまでにフラッシュ蒸着法で生成してきた Bi_2Te_3 系熱電薄膜の熱伝導率を**Fig.4**に示す。どの薄膜も膜厚が500 nm程度であるが、薄膜生成後のアニール温度と時間を変えることで結晶粒サイズが制御されている。結晶粒界でフォノンの輸送がカットされると仮定して、グラフ横軸と結晶粒サイズを関係づけた。グラフ横軸の詳細は後節で説明する。参考のため、バルク状材料の単結晶や焼結体のデータもプロットしている。ローレンツ数 L を用いて電子が寄与する熱伝導率 κ_{ele} ($\kappa_{\text{ele}} = \sigma LT$, $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$)を全熱伝導率 κ から引いた格子熱伝導率 κ^* を縦軸と関係づけてプロットしている。**Fig.4(a)**中の Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 のグラフ中の割合数値は Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 に対する Sb_2Te_3 の割合である。結晶粒サイズが小さい薄膜では低い熱伝導率が測定され、結晶粒サイズが大きくなるにつれて熱伝導率が高くなる結果が得られた。このように薄膜の熱伝導率がサブミクロンオーダーの影響を強く受けて増減することが測定された。²³⁾

4. フォノンスペクトル解析

測定された格子熱伝導率を理解するため、結晶の作る格子振動の輸送を考えた。具体的には、格子振動を量子化したフォノンを用いたフォノン気体モデルが古くから提案されている。²⁴⁾

$$\kappa^* = \frac{1}{3} C v l \quad (1)$$

ここで C は体積あたりの比熱、 v はフォノンの群速度、 l はフォノンの平均自由行程である。熱伝導率 $1.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ に文献値 $C = 1.2 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ 、フォノンの群速度に音速 $3,058 \text{ m s}^{-1}$ を用いると l はわずか 0.4 nm となり、従来、熱伝導率がナノ構造の影響を受けずに物性値として固定であると信じられてきた理由でもある。しかし 0.4 nm はほぼ結

晶構造を構成する原子間距離にしかならないことや、結晶粒のサイズで変わる熱伝導率との関係も説明できないことから悪い見積もりと考えられる。フォノンは格子振動と対応していることを考えると当然、比熱、群速度、平均自由行程は角周波数 ω の関数と考えるのが自然である。従って、式(1)で示した熱伝導率は以下の式と考えるのが妥当であり、Callawayによって提唱されている。²⁵⁾

$$\kappa^* = \int \frac{1}{3} C(\omega) v(\omega) l(\omega) d\omega \quad (2)$$

式(2)は $l(\omega)$ を使って変数変換すると平均自由行程によって式を書き直すことができる。

$$\kappa^* = \int \frac{1}{3} C(l) v(l) l(l) \frac{d\omega}{dl} dl \quad (3)$$

式(3)の積分を切断平均自由行程 l_{cut} で止めると、どれだけの平均自由行程をもったフォノンが全体の熱輸送に寄与しているかを知ることができる。²⁶⁾

$$\kappa^*(l_{\text{cut}}) = \int_0^{l_{\text{cut}}} \frac{1}{3} C(l) v(l) l(l) \frac{d\omega}{dl} dl \quad (4)$$

比熱にはデ바이モデル、音速一定、平均自由行程には不純物散乱とウムクラップ散乱の効果を考慮し、バルク状単結晶の熱伝導率と合うようにそれら散乱の緩和時間計算式の係数をフィッティングして式(4)を求めた。フィッティングした係数や数式の詳細については既論文²⁷⁾を参照頂きた

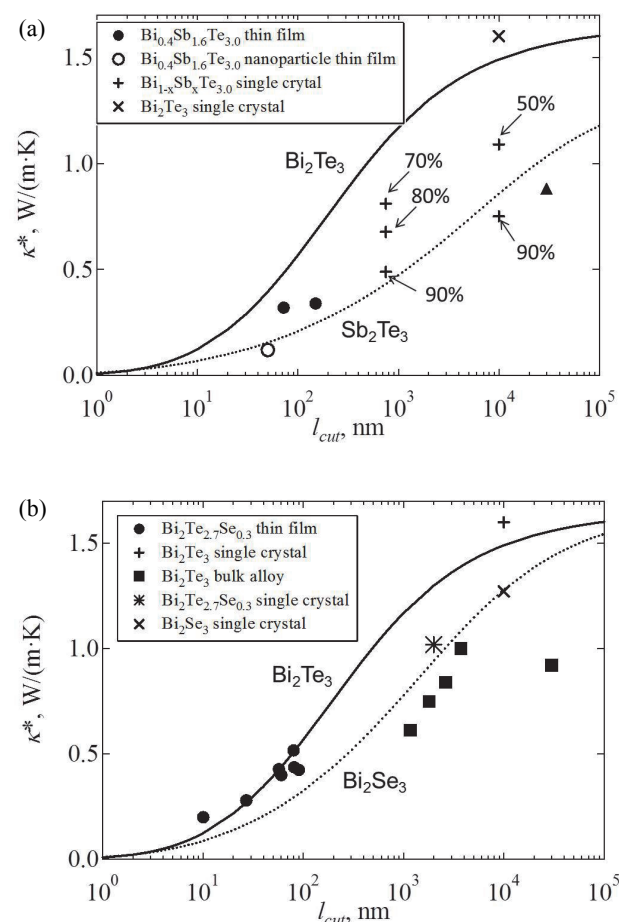


Fig.4 Measured thermal conductivity of p-type Bi_2Te_3 (a), and n-type Bi_2Te_3 (b). The calculated cumulative thermal conductivities are plotted in solid line (Bi_2Te_3) and point line (Sb_2Te_3 or Bi_2Se_3).

い。式(4)をプロットした結果が Fig.4 中に示した実線 (Bi_2Te_3) と点線 (Sb_2Te_3 もしくは Bi_2Se_3) である。本モデルが単純すぎて異種材料からなる固溶体を扱えないため、 Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 についてのみ計算した。 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 固溶体の結果が Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 の計算結果の間に位置しているなど、単相の計算でも参考になると考えた。実験で得た結晶粒サイズは表面観察から得た上、熱伝導率が膜厚方向測定結果であること、モデルが結晶の異方性を考慮しない等方的なものであることなど、多くの仮定と単純化を含んでいるにも関わらず、結晶粒というサブミクロンオーダーの構造と熱伝導率の関係を大まかに説明できていると考えている。

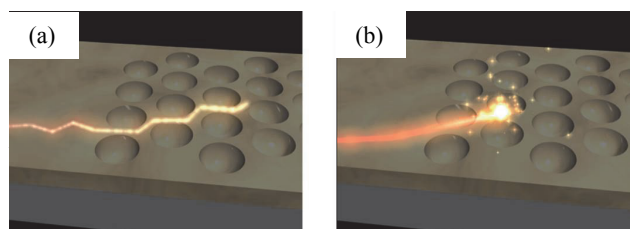


Fig.5 Schematic of diffusive transport of electrons (a) and ballistic transport of phonons (b).

5. ナノポーラス化による熱電特性向上

Bi_2Te_3 系熱電薄膜の熱伝導率がサブミクロンオーダーの構造によって低減できることがナノ結晶粒薄膜によって示され、²³⁾ フォノンスペクトルモデル^{26,27)} によっても定性的に低減した熱伝導率を見積もれることがわかってきた。一方で作製した Bi_2Te_3 薄膜の導電度、キャリア濃度、移動度から、電子の持つ平均自由行程を見積もると 20 nm 程度であることが計算される。このフォノンの平均自由行程と電子の平均自由行程の違いを利用して、無次元性能指数 ZT を向上させることに取り組んだ。概略を Fig.5 に示す。孔間距離 50 nm 程度の独立したナノ孔からなるナノポーラス状に熱電半導体薄膜を生成できれば、平均自由行程が 100 nm と長い弾道的な輸送となるフォノンは孔に輸送を強く妨げられ、一方で 20 nm と短い平均自由行程を持つ電子の輸送は、孔の背後にまで回り込むような拡散輸送で説明できる程度の低下になることを考えた。

Bi_2Te_3 熱電薄膜を蒸着する基板をナノポーラス構造とし、その基板上に熱電半導体を蒸着してナノポーラス Bi_2Te_3 熱電薄膜を生成した。最初の取り組みとして陽極酸化アルミナを基板とし、その上に p 型 Bi_2Te_3 を蒸着した。生成した薄膜表面の SEM 像を Fig.6 に示す。20 nm 直径の孔が孔間距離 50 nm で並んだ構造のナノポーラス構造となっていることが確認できる。サーモリフレクタンス法により薄膜の垂直方向の熱伝導率を測定したところ、バルク状材料の 1/5 程度の $0.25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となった。ゼーベック係数は $198 \mu\text{V K}^{-1}$ とバルク状材料と同程度で、導電度は 398 S cm^{-1} にまで低下したが拡散輸送によって説明できる程度の低下だった。熱伝導率が大きく低減し、導電度の低下は小さく抑えられていたため、 ZT を 1.8 にまで高めることができた。²⁸⁾ ただしポーラスアルミナの下は熱伝導率の高いアルミ板となっているため、実用上はアルミ板に多くの熱が流れることから、材料の持つ低い熱伝導率は意味をなさない上、ポーラスアルミナ自体も機械的にもろくデバイスとして利用できない熱電薄膜であった。

次に実用化できる膜を目指し、ブロックコポリマー²⁹⁾ の相分離を利用したフレキシブルなナノポーラス基板の作

製に取り組んだ。ブロックコポリマーには PMMA-b-PMAPOSS を利用し、スピンコート、ソルベントアニール、UV オゾンエッチング、リンスの工程を経て、およそ 50 nm 直径の独立孔が並ぶポーラス薄膜が生成された。工程が多く煩雑に見えるが、真空などの特殊環境を必要としないため材料さえ準備できれば手軽なうえ、大面積に生成できるメリットがある。生成したポーラスポリマー薄膜上に Bi_2Te_3 を蒸着し (Fig.7), 熱伝導率を測定したところ、p 型、n 型ともに熱伝導率のみが大幅に低減し、 ZT は 1.3~1.5 程度にまで高まった。³⁰⁾ 熱伝導率は厚み方向に測定しているため、その熱伝導率低減が熱電発電効率に及ぼす影響が見えにくかったが、フレキシブルなことを利用して、薄膜型熱電デバイスを作製しフラットな薄膜からなる発電デバイスとポーラス膜からなる発電デバイスの出力を比較した。基板まで含め薄膜全体がポーラス構造となって熱伝導率が下がると薄膜の両端温度差が広がり、175 °C まで加熱するとポーラス熱電デバイスはポーラス無しのデバイスの 1.5 倍程度にまで出力が向上した。このようにポーラス構造が熱電発電デバイスの特性向上に有効であることを確認した³¹⁾。

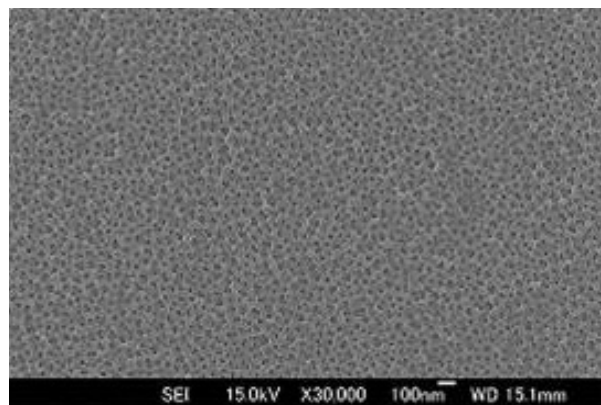


Fig.6 SEM image of a Bi_2Te_3 porous thin film on an anodized porous alumina substrate (Top view)

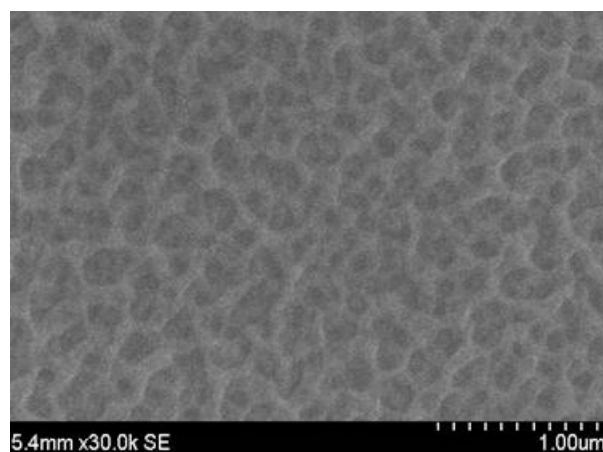


Fig.7 SEM image of a Bi_2Te_3 porous thin film on a porous substrate prepared by block-copolymer (Top view).

6. ナノ粒子印刷による熱電薄膜生成

ナノポーラス構造を生成する際に Bi_2Te_3 微粒子を直径サブミクロンサイズまで砕いて基板上に塗布する手法にも取り組んだ。³²⁾ 蒸着法と異なり、高真空、高温を必要とし

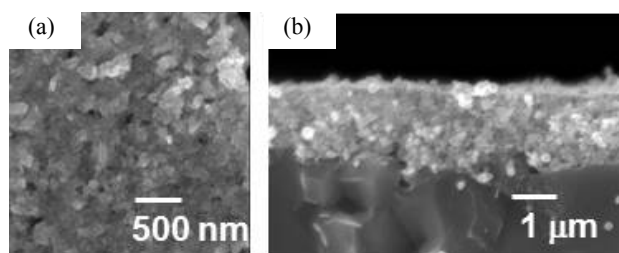


Fig.8 SEM images of porous films of Bi_2Te_3 nano-particles. (a) Top view, (b) Side view.

ない上にプロセスに必要な時間も圧倒的に短いため、コストを抑えたナノポーラス熱電薄膜を生成できると考えた。しかし生成された熱電薄膜の熱伝導率は大幅に低下したものの、ポーラス構造がランダムな孔配置からなることから (Fig.8), 導電度が 100 S cm^{-1} 以下にまで大幅に低下し ZT 向上につながらなかった。³²⁾ この極めて低い導電度は、電気を通さないポーラス構造が起因しているため、 Bi_2Te_3 粒子間を導電性の材料で満たすことを考えた。 Bi_2Te_3 粒子を基板に塗布する際にはインク状のペーストとなっているため、このインク状原料に導電性ポリマーである PEDOT:PSS を混合させた。微粒子間や微粒子基板間の結合を強くするため、ポリアクリル酸も混合した。塗布した膜を 150°C で 10 分ほど加熱すると基板から剥離しない p 型- Bi_2Te_3 塗布膜を得ることができ、間隙が導電性材料で埋められたことから (Fig.9), 狙い通り高い導電度が得られ、ZT が 0.2 程度となった。熱伝導率は有機-無機界面の大きな熱抵抗が寄与していると考えられ極めて低く $0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度と測定された。PEDOT:PSS の低いゼーベック係数に引っ張られ、混合物薄膜としてのゼーベック係数が低くなることから ZT に大きな向上が見られなかった。³³⁾ 本技術は、コストを抑えながら大面積に印刷技術で塗布できることから、今後も導電性材料の探索をしながら、ZT 向上へ向けた取り組みが重要であると考えている。

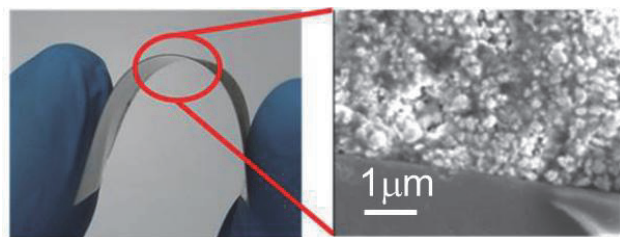


Fig.9 SEM images of porous films of PEDOT:PSS- Bi_2Te_3 composite.

7. おわりに

熱電薄膜の熱伝導率を軸にナノ構造を利用した熱伝導率低減とそれを利用した ZT 向上について研究室の取り組みを紹介させて頂いた。IoT 技術の進展が進み、デバイスの消費電力が圧倒的に少なくなったことから、バッテリーレスを目指すエネルギーハーベスティング技術の重要性が高まっている。熱電変換は可動部がないことから小型化が容易であり、上記技術の一つの選択肢として注目も集めている。印刷技術の利用など低コストで大面積にデバイスを作製できる技術の蓄積が必須であるが、同時にデバイスの特性改善と熱伝導率低減が直結しているため、見かけの熱伝導率低減に必要なナノ構造生成とノウハウを含めた熱伝導率測定技術の蓄積に今後も取り組みたい。

謝 辞

紹介させて頂いた一連の研究は、研究室で博士 (工学) を取得した加藤邦久博士 (リンテック)、柏木誠博士 (東京大学) 田中三郎助教 (日本大学)、高尻雅之准教授 (東海大学) が取り組んだ成果をまとめたものである。ブロックコポリマーは早川晃鏡准教授 (東京工業大学) に合成して頂いた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press (1994).
- 2) 坂田亮ら, 熱電変換工学—基礎と応用—, リアライズ社 (2001).
- 3) 鈴木雄二ら, 環境発電ハンドブック, NTS (2012)
- 4) L. D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727-12731 (1993).
- 5) A. Majumdar, *Science* **303**, 777-778 (2004).
- 6) G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nature* **7**, 105-114 (2008).
- 7) O. Budnova *et al.*, *Nature Materials* **10**, 429-433 (2011).
- 8) G-H. Kim *et al.*, *Nature Materials* **12**, 719-723 (2013).
- 9) C. Chiriac *et al.*, *J. Appl. Phys.* **106**, 0753503 (2009).
- 10) L. M. Goncalves *et al.*, *Thin Solid Films* **518**, 2816-2821 (2010).
- 11) N. Peranio *et al.*, *J. Appl. Phys.* **100**, 114306 (2006).
- 12) C. Wang *et al.*, *Mat. Lett.* **64**, 2314-2316 (2010).
- 13) M. Takashiri *et al.*, *J. Appl. Phys.* **101**, 074301 (2007).
- 14) M. Uchino *et al.*, *J. Electronic Mater.* **42**, 1814-1819 (2013).
- 15) M. Kuwahara *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 6863-6864 (2007).
- 16) B. Qui *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 183107 (2010).
- 17) 實川仁美ら, 日本伝熱シンポジウム講演論文集, 1122 (2006).
- 18) R. Venkatasubramanian *et al.*, *Nature* **413**, 597-602 (2001).
- 19) S. M. Lee and D.G. Cahill, *J. Appl. Phys.* **81**, 2590-2595 (1997).
- 20) N. Taketoshi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1268-1271 (1999).
- 21) 日本熱物性学会編, ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック, 養賢堂 (2014).
- 22) 八田一郎ら, 最新熱測定, アグネ技術センター (2003).
- 23) S. Tanaka *et al.*, *Proc. of AJTEC2011*, AJTEC2011-44273 (2011).
- 24) C. Kittel, 第 6 版 固体物理学入門 (上), (宇野良清ら) 丸善 (1988).
- 25) J. Callaway, *Physical Review* **131**, 1046-1051 (1958).
- 26) C. Dames and G. Chen, *J. Appl. Phys.* **95**, 682-693 (2005).
- 27) 田中三郎ら, 熱物性 **24**, 94-100 (2010).
- 28) M. Kashiwagi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **98**, 023114 (2011).
- 29) T. Hirai *et al.*, *Adv. Macromol.* **42**, 8835-8843 (2009).
- 30) K. Kato *et al.*, *Adv. Mater. Inter.* **1**, 1300015 (2014).
- 31) K. Kato *et al.*, *J. Electronic Mater.* **43**, 1733-1739 (2014).
- 32) M. Takashiri *et al.*, *J. Alloy. Compd.* **462**, 351-355 (2008).
- 33) K. Kato *et al.*, *J. Electronic. Mater.* **42**, 1313-1318 (2013).