

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870626

研究課題名(和文)カルコパイライト構造化合物の高熱電特性機構の解明と新規環境調和型材料への展開

研究課題名(英文)Clarification of high-thermoelectric properties of chalcopyrite tellurides and suggestion of environmentally-friendly materials with good performance

研究代表者

小菅 厚子(KOSUGA, ATSUKO)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：30379143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、申請者ら着目しているカルコパイライト構造化合物の高熱電特性発現機構を解明し、そこで得た知見を基に、構成元素を環境負荷の低い元素に置き換え、さらに熱電特性を高効率化させる事を目標とした。最終的には、環境負荷の低い熱電材料として、Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>を選定し、320-720 Kでの熱電特性を評価した。この材料は、大気中でも不活性雰囲気中と変わらぬ熱電特性を示すことを明らかにした。しかしながら、高温下になるとデバイス作成時に電極材料となるPtとなんらかの反応を起こし、ZnS相が分離することから、デバイス作成時には、Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>とPtの間にバリア層が必要なことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is clarification of mechanism of high-thermoelectric properties of chalcopyrite tellurides and suggestion of better thermoelectric materials which are comprised of environmentally-friendly materials. As a results, the thermoelectric properties and stability of copper zinc tin sulfide (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) in air at 300-720 K are evaluated. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> is chemically stable in air and exhibited a maximum thermoelectric dimensionless figure of merit of 0.1 at 720 K, making it a promising candidate for the p-type leg of thermoelectric devices that operate in air. However, air annealing of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> with Pt paste induces macroscopic segregation of a ZnS-rich phase, which increases its electrical resistivity. Because Pt is considered a suitable junction material, a barrier material between Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Pt paste is needed to realize reliable thermoelectric devices.

研究分野：エネルギー材料工学

キーワード：熱電材料 カルコパイライト 熱的特性 電気的特性

### 1. 研究開始当初の背景

現在、わが国で消費される一次エネルギーの約70%が廃熱として捨てられている。こうした希薄な廃熱を電気として回収する技術が熱電発電技術である。熱電材料の性能は、無次元性能指数  $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$  で表され、 $ZT$  が大きい材料ほど高い発電効率を示す(ここで、 $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $T$  はそれぞれゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率、絶対温度)。これらのパラメータは、トレードオフの関係にあるため、 $ZT$  の高い熱電変換材料を開発する事は困難とされてきた。既存熱電変換材料としては、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{CoSb}_3$  系材料が  $ZT \sim 1$  (発電効率にして約10%程度)という実用化の目安となる高い性能を示す。しかし、これらはいずれも1960~1990年代に発見された材料であり、様々な理論的・実験的研究の蓄積が既にあり、性能の限界も見えてきている。さらに、ピスマス、鉛、テルル等の希少・毒性元素を含む事が、実用化の障壁となっている。したがって、環境負荷の低い元素からなる新しい熱電変換材料の開発が求められる。

ごく最近カルコパイライト構造を有するテルライド系化合物である  $\text{CuInTe}_2$ ,  $\text{AgGaTe}_2$ ,  $\text{CuGaTe}_2$  等が中温域(400 K ~ 800 K 程度)において  $ZT = 0.5 \sim 1.5$  の高い特性を示す事が報告されており [例えば、A. Kosuga et al., *APL* **100**, 042108 (2012); T. Plrdpring et al., *Adv. Mater.* **24**, 3622 (2012); A. Yusufu et al., *APL* **99**, 061902 (2012)], これらの化合物群が熱電材料として非常に高いポテンシャルを有する事が明らかにされてきた。

### 2. 研究の目的

本研究の一つ目の目的は、 $\text{CuInTe}_2$  を含むテルライド系カルコパイライト構造化合物の優れた熱電特性の起源を明らかにする事を目的に、結晶構造・バンド構造の観点からこの化合物を研究してみるということである。二つ目の目的は、テルライド系カルコパイライト構造化合物元素戦略の立場から改良し、環境負荷の低い元素から成る熱電材料を開発することである。本報告書では、二つ目の目的を達成する材料として  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  に着目し、この化合物の物性について調べた結果を特に詳細に報告する。

### 3. 研究の方法

多結晶体の  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  は、単体元素を真空封入シアンール処理したインゴットを、粉末化し放電プラズマ焼結を施すことにより作製した。この試料について粉末X線回折測定及びリートベルト解析により結晶構造解析を行い、大気中及び不活性雰囲気中での熱電特性を評価した。

### 4. 研究成果

図1に、本研究で得られた  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の粉末X線回折パターンとリートベルト解析の

結果を示す。

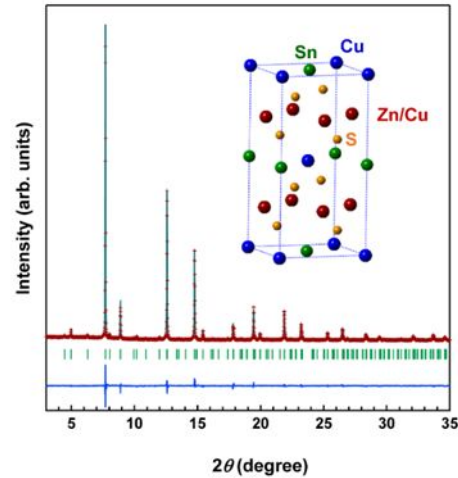


図1.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の粉末 X 線回折パターンとリートベルト解析結果。点線(赤)は、観測結果であり、実線(緑)はフィットしたデータである。緑の縦線は、ケセライト構造を有する  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  のブラッグピークである。測定に使った波長は、0.42049 Å である。挿入図は、ケセライト構造を持つ  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の結晶構造である。空間群は、 $I-42m$  であり、得られた格子定数は、 $a = 5.4343(18)$  Å,  $c = 10.8393(4)$  Å である。

図1より、本研究で得られた  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の X 線回折パターンはケセライト構造 [P. Bonazzi et al., *Can. Mineral.* **41**, 639 (2003)] と一致することから、本研究で得られた試料は、単相のケセライト構造を有する  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  と確認できた。

図2(a)(b)に、窒素気流下及び大気気流下での示差熱-熱重量同時測定(TG-DTA)の結果を示す。窒素気流下では、1170 K で吸熱反応とともに、急激な重量減少がみられる。 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ -ZnS の擬二元系状態図 [I.D.Olekseyuk et al., *J. Alloys Compd.* **368**, 135 (2004).] によると、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  は、1253 K で包晶反応により形成されるとあるが、この温度と一致していない。この原因については後ほど詳細に述べる。また、1000 K 程度で、構成元素の揮発に伴うと予測される重量減少がわずかではあるが観測されることから、この試料は窒素気流下中では、1000 K まで化学的に安定であることが確認できた。それに対し、大気中では 830 K 付近から重量増加がはじまり、920 K で発熱反応を伴う急激な重量増加が起こる。これは、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の酸化によるものと考えられる。830 K 以下では、重量増加も熱の出入りもみられないことから、大気中においてはこの試料は、830 K まで化学的に安定であることがわかった。

次に、図3(a),(b),(c)に電気抵抗率、ゼーベック係数、パワーファクタの結果を示す。空気中での  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の  $\rho$  と  $S$  は、ヘリウ

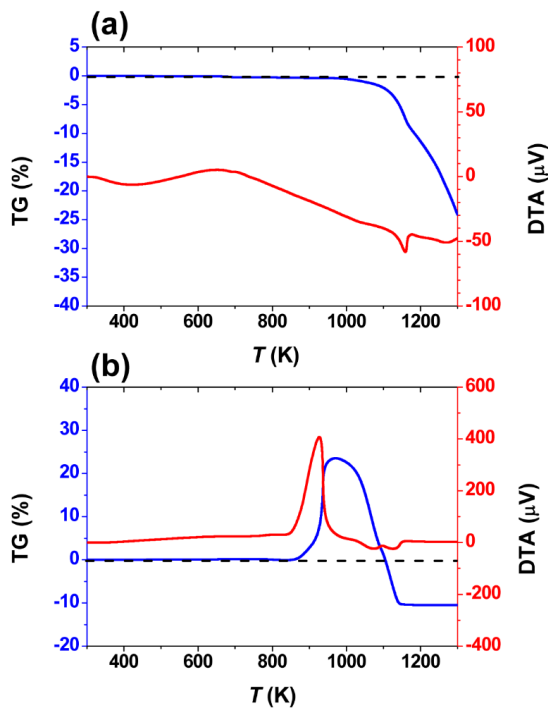


図 2 . (a)窒素気流下、(b)大気気流下での  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の TG-DTA カーブ .

μ雰囲気下でのデータとよく一致した。すなわち、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  は少なくとも測定時間内においては、300-720 K で化学的に安定であることを示している。また、過去に報告されている Cu リッチな組成の試料のデータ (図 3 中紺色の で表示) ともよく似た値を示した。具体的には、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の  $\rho$  は、温度上昇とともに 1.2 mΩm (303 K) から 0.57 mΩm (719 K) に減少した。 $S$  は、正の値をとり P 型の伝導を示し、99  $\mu\text{VK}^{-1}$  (322 K) から、256  $\mu\text{VK}^{-1}$  (706 K) に増加した。 $S^2\rho^{-1}$  は、温度上昇とともに増加し、706 K で、0.12  $\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$  に達した。

図 4(a)より、 $\kappa$  が温度上昇とともに減少し、289 K で 1.62 から 721 K で 0.82  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  となった。この値は、二つの異なる文献から報告されている Cu リッチな試料の値の間に位置する。したがって、図 3 で述べた電気的特性と同様、熱的特性も Cu リッチな試料と良く似た値を持つことがわかった。本研究で求めた電気的特性と熱的特性から熱電特性を示す  $ZT$  を評価すると、720 K で 0.1 を示し、過去に報告されている Cu リッチな試料の  $ZT$  とよく似た値を示すことがわかった。

続いて、実際の熱電モジュールとしての使用を想定した条件を模擬した実験を行った。大気中で  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  をある温度で一定時間 (673 K で 24 時間) 保持することで、長期間の熱処理に耐えられるかどうかを確かめた。図 5 に、673 K で試料を保持した場合の、 $\rho$  と重量の初期値からの増分を、横軸時間でプロットした。その結果、重量は 24 時間後もほ

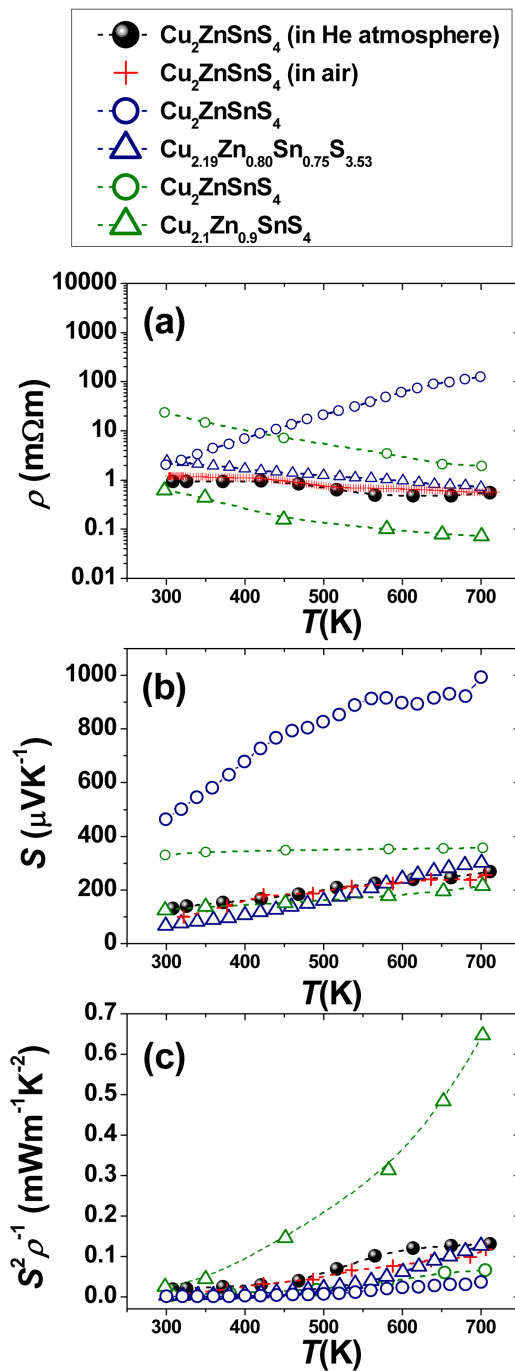


図 3 .  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の (a) 電気抵抗率  $\rho$ 、(b) ゼーベック係数  $S^2\rho^{-1}$ 、(c) パワーファクタ  $S^2\rho^{-1}$  の温度依存性 . [紺色のマークは H. Yang et al., *Nano Lett.* **12**, 540 (2012) の文献データ; 緑色のマークは X. Y. Shi et al, *APL* **94**, 122103 (2009) の文献データ]

ぼ変化しないのに対し、 $\rho$  は 24 時間で 6 % も増加する。したがって、TG-DTA では検知できないような変化が起こっていることが示唆された。まず、はじめに我々は、 $\rho$  の増大が、 $\rho$  を測定する際に使用した Pt ペーストが試料に拡散したか、その逆の反応が起きた可能性を考え、Pt ペーストをのせた  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

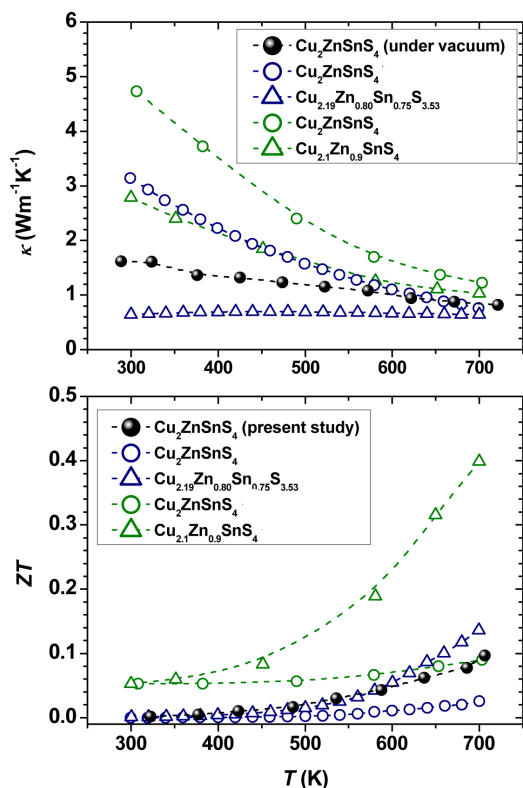


図 4.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の熱伝導率と無次元性能指数の温度依存性。[紺色のマークは H. Yang et al., *Nano Lett.* **12**, 540 (2012)の文献データ; 緑色のマークは X. Y. Shi et al, *APL* **94**, 122103 (2009)の文献データ]

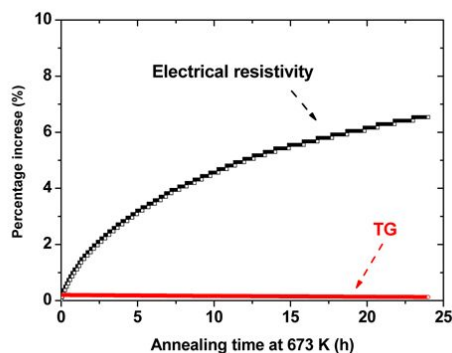


図 5. 673 K でアニール処理した際の、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の電気抵抗率  $\rho$  と重量 TG の時間変化 (初期値を 0 として、増加割合%を縦軸にプロットしている)

を大気中でアニールした試料を用意し、Pt と試料の界面から  $30 \mu\text{m}$  を分析した。その結果、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  側には Pt が最大で 10 at.% の割合で拡散しており、Pt 側も、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の各構成元素が 10at.% 以内の割合で拡散していることがわかった。しかしながら、試料のサイズ ( $3 \times 3 \times 12 \text{ mm}^3$ ) に対して、双方から拡散している部分が少なすぎるため、この拡散が試料の  $\rho$  に影響を与えているとは考

えにくい。さらに我々は、この分析の最中に、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の構成元素である Cu, Zn, Sn, S の空間的分布が、Pt と  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の界面からの距離によらず、非常に大きいことに気がついた。

そこで約  $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  のサイズの三種類の焼結体を用意し、その表面を分析した。試料は 3 つであり、放電プラズマ焼結した試料 (Sample A)、A を 673 K で 72 時間大気中で熱処理した試料 (Sample B)、B の試料と同じ処理ではあるが、Pt ペーストを一部分につけた試料 (Sample C) を用意した。試料の観察前に既に、Sample C は肉眼でも明らかな色の違いがみられ、それは Pt ペーストを十分に削り取った後でもみられた。表面の元素分析の結果、Sample A と Sample B が均一であるのに対し、Sample C は暗いマトリックスの粒界に明るい相が析出していた。詳細な分析の結果、Sample C の明るい部分は、ZnS がリッチな組成になっていることが確認された。

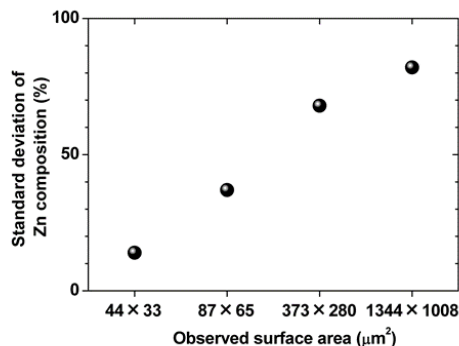


図 6. Zn 組成の標準偏差の観察表面積依存性

また図 6 に、観察表面の視野からランダムに 20 ポイント選び、組成分析を行った結果を基に算出した、Zn 組成の標準偏差の観察視野の面積依存性を示している。観察視野を小さくするにしたがって、標準偏差は小さくなり、Zn の組成のばらつきは小さくなっているが、 $44 \times 33 \mu\text{m}$  の観察視野でも 14% の Zn 組成の標準偏差をもっており、このサイズでも試料が複相になっていることが示唆される。このばらつきの大きさは、 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}-\text{ZnS}$  の状態図からも説明できる [I.D. Olekseyuk et al., *J. Alloys Compd.* **368**, 135 (2004)]。  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  は、 $\text{Cu}_2\text{SnS} + \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  と  $\text{ZnS} + \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の 2 相混合領域の間の、非常に狭い領域に存在する化合物であり、少しの組成のずれにより、ZnS,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_3$  などの不純物が形成される可能性がある。この結果を受けて、図 1 で行った結晶構造解析を、ZnS と  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の 2 相が存在するという仮定のもとやりなおすと、さらによりフィットが得

られた。したがって、この結果からも Sample A はそもそも複相であることが示唆された。複相になる原因としては、試料の溶融過程や、放電プラズマ焼結の過程が影響していると考えられるが、過去の報告でもこれらの手法が適用されていることから、これらの試料についても、我々と同様、複相になっている可能性が高い。現在のところ、Pt ペーストにより、なぜ ZnS のミクロンオーダーの分離が促されるかはわからないが、Pt は、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  と電極を接着させるペーストとしてはふさわしくないことがわかった。したがって、今後は Pt に変わる電極材料の選択や、Pt と  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の間にバリア層を形成するなど、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の劣化をふせぐ重要性があることを明らかにした。

#### 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 9 件; 主要な論文を抜粋)

“High-temperature Thermoelectric Properties and Thermal Stability in Air of Copper Zinc Tin Sulfide for the P-type Leg of Thermoelectric Devices”, Atsuko Kosuga, Mie Matsuzawa, Akito Horie, Tatsuro Ohmoto, and Ryoji Funahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 0618011-0618016 (2015).  
査読有

**DOI:** 10.7567/JJAP.54.061801

“Room-Temperature Pressure Induced Nanostructural  $\text{CuInTe}_2$  Thermoelectric Material with Low Thermal Conductivity”, Atsuko Kosuga\*, Kouhei Umekage, Mie Matsuzawa, Yasuhiro Sakamoto, and Ikuya Yamada, *Inorg. Chem.* **53**, 6844-6849 (2014). (June 10, 2014) 査読有

**DOI:** 10.1021/ic500688d

” Effect of Mixed Grain Sizes on the Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$ ”, Tsubasa Fukui, Mie Matsuzawa, Ryoji Funahashi, and Atsuko Kosuga\*, *J. Electro. Mater.* **43**(6), 1548-1553 (2014) (June 2014) 査読有

**DOI:** 10.1007/s11664-013-2778-6

” Microstructure and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Pd}$  nanocomposite prepared by electroless plating”, Atsuko Kosuga\*, Kazuyo Tsuchiya, and Mie Matsuzawa, *J. Alloys Compd.* **568**, 118-123 (2013). (August 2013) 査読有

**DOI:**

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.026>

[学会発表](計 37 件; 主要な発表を抜粋)

“Novel Thermoelectric Materials and Applications”, (Keynote), Atsuko Kosuga

Sakon Nakhon Rajabhat University International Conference 2015 (SNRU-IC 2015), Sakon Nakhon Rajabhat University, Sakon Nakhon, Thailand, July 24(Fri), 2015.

“Analysis of thermoelectric transport of  $\text{CuGaTe}_2$  prepared by room-temperature high-pressure synthesis: experimental and theoretical study”, Yosuke Fujii, Shyu Miyae, Hiroki Funashima, Hiroshi Katayama-Yoshida, Ikuya Yamada, Atsuko Kosuga, The 34<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics (ICT2015), International Congress Center Dresden, Dresden, Germany, June 28(Sun)-July 2 (Thu), 2015.

“Pressure-mediated Control of Structure and Transport Property in Nanostructured Thermoelectric Bulk Chalcopyrite”, Atsuko Kosuga\*, Kouhei Umekage, Yosuke Fujii, Akito Horie, Mie Matsuzawa, Yasuhiro Sakamoto, and Ikuya Yamada, *The 15<sup>th</sup> IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014)*, Fukuoka University, Fukuoka, Japan, August 24-30, 2014

“Nanoscale Domain Disorder Induced by High Pressure Treatment at Room Temperature in Thermoelectric Bulk  $\text{CuInTe}_2$  Matrix” (Invited), Atsuko Kosuga, Kouhei Umekage, Mie Matsuzawa, Yasuhiro Sakamoto, and Ikuya Yamada The 4<sup>th</sup> international Workshop on Thermoelectrics, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, July 4-6, 2013

“Effect of Mixed Grain Sizes on the Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$ ”

Tsubasa Fukui, Mie Matsuzawa, Ryoji Funahashi, and Atsuko Kosuga The 4<sup>th</sup> international Workshop on Thermoelectrics, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, July 4-6, 2013

“Pressure-mediated control of nanoscale-domain structures in thermoelectric chalcogenides as a new route to optimize thermoelectric performance”, Atsuko Kosuga, Yasuhiro Sakamoto, and Ikuya Yamada, The 32<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics (ICT2013), Kobe International Conference Center, Kobe, Japan, June 30(Sun)-July 4 (Thu), 2013.

“Effect of mixed grain sizes on the thermoelectric properties of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$ ” Tsubasa Fukui, Mie Matsuzawa, Ryoji Funahashi, and Atsuko

Kosuga, The 32<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics (ICT2013), Kobe International Conference, Center, Kobe, Japan, June 30(Sun)-July4 (Thu), 2013.

“Remarkable reduction of lattice thermal conductivity in thermoelectric chalcopyrites by high pressure treatment”, Kouhei Umekage, Ikuya Yamada, Yasuhiro Sakamoto, and Atsuko Kosuga, The 32<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics (ICT2013), Kobe International Conference Center, Kobe, Japan, June 30(Sun)-July 4(Thu), 2013.

「Cu含有カルコパイライト化合物の作製方法と結晶構造及び熱電特性の関係」藤井洋輔、小菅厚子、第十二回日本熱電学会学術講演会(TSJ2015)、2015年9月7日(月)–8日(火)、(於：九州大学筑紫地区総合研究棟)(福岡県春日市)

「AgGaTe<sub>2</sub>カルコパイライト構造化合物の高温安定性」堀江晃斗、小菅厚子、第十二回日本熱電学会学術講演会(TSJ2015)、2015年9月7日(月)–8日(火)、(於：九州大学筑紫地区総合研究棟)(福岡県春日市)

「Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>GaTe<sub>2</sub> 固溶体の室温高圧処理による構造と熱電特性への影響」藤井洋輔、山田幾也、小菅厚子、日本金属学会 2015年春季(第156回)講演大会、2015年3月18日(水)–20日(金)、(於：東京大学駒場Iキャンパス)(東京都目黒区)

「Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>の大気中での高温安定性と熱電特性」小菅厚子、松沢美恵、舟橋良次、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月11日(水)–14日(土)、(於：東海大学 湘南キャンパス)(神奈川県平塚市)

「CuGaTe<sub>2</sub>の格子歪みと熱伝導率の処理圧力依存性」藤井洋輔、山田幾也、小菅厚子、粉体粉末冶金協会平成26年秋季大会(第114回講演大会) 2014年10月29日–31日、(於：大阪大学コンベンションセンター)(大阪府吹田市)

「Zn<sub>0.03</sub>Cu<sub>0.97</sub>FeS<sub>2</sub>の高圧処理による熱電物性の変化」梅景康平、辻井直人、森孝雄、山田幾也、小菅厚子、第十一回日本熱電学会学術講演会(TSJ2014)、2014年9月29日–30日、(於：独立行政法人物質・材料研究機構)(茨城県つくば市)

「室温高圧処理によるAgGaTe<sub>2</sub>の構造と熱電特性の変化」堀江晃斗、阪本康弘、山田幾也、小菅厚子、第十一回日本熱電学会学術講演会(TSJ2014)、2014年9月29日–30日、(於：独立行政法人物質・材料研究機構)(茨城県つくば市)

「室温高圧処理によるAgGaTe<sub>2</sub>の構造と熱電特性の変化」堀江晃斗、山田幾也、小菅厚子、日本金属学会 2014年秋季(第155回)講演大会、2014年9月24日–26日、(於：名古屋大学東山キャンパス)(愛知県名古屋市)

「熱電材料 CuGaTe<sub>2</sub>の構造と熱伝導率の処理圧力依存性」藤井洋輔、山田幾也、小菅厚子、日本金属学会 2014年秋季(第155回)講演大会、2014年9月24日–26日、(於：名古屋大学東山キャンパス)(愛知県名古屋市)

「Ca<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> マイクロ/ナノコンポジット材料の熱電特性」福井つばさ、松沢美恵、舟橋良次、小菅厚子、日本金属学会 2012年秋季大会、2013年9月17日–19日、(於：金沢大学 角間キャンパス)(石川県金沢市)

〔図書〕(計2件)

小菅厚子、藤井洋輔、“ナノ構造制御バルク熱電材料の研究動向と課題”，熱電変換材料実用・活用を目指した設計と開発～材料技術/モジュール化/フレキシブル化/実用例～(情報機構), 249 (81-93), (2014).

R. Funahashi and A. Kosuga, “Naturally Nanostructured Thermoelectric Oxides” Thermoelectric Nanomaterials (Springer, Heidelberg), **182**, (353-363), (2013).  
[http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-37537-8\\_15](http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-37537-8_15)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.nanosq.21c.osakafu-u.ac.jp/ttsl\\_lab/a\\_kosuga/index.html](http://www.nanosq.21c.osakafu-u.ac.jp/ttsl_lab/a_kosuga/index.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小菅厚子 (KOSUGA Atsuko)  
大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師  
研究者番号：30379143

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし