



受賞記念講演：第61回研究功績賞（2022年度）

新規機能性酸化物材料の創製

島川 祐一*

京都大学化学研究所, 〒611-0011 宇治市五ヶ庄.

Novel Functional Oxide Materials

Yuichi SHIMAKAWA*

Institute for Chemical research, Kyoto University, Gokasho, Uji 611-0011, Japan.

Received June 21, 2023; Revised July 5, 2023; Accepted July 6, 2023; J-STAGE Advance Published date: September 5, 2023

ABSTRACT

Transition-metal oxides show lots of interesting and useful properties. The wide variety of their crystal structures gives rise to various electronic structures, which lead to various chemical and physical properties. The author has been interested in such transition-metal oxides and is seeking new materials with novel functional properties. In this review article new functional properties found in A-site-ordered quadruple perovskite structure oxides with the unusually high-valence cations are highlighted. Negative thermal expansion was found in $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ at the intersite-charge-transfer transition temperature near room temperature. The property is useful for developing materials to compensate the normal positive thermal expansion. Significant latent heat was also found to be provided by the intersite-charge-transfer transition in $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$. The large latent heat is considered to be related with unusual first-order magnetic entropy change induced by the charge transition. The large entropy change can be utilized for thermal control through a caloric effect, which can make effective energy systems for thermal energy storage and refrigeration.

KEY WORDS

transition-metal oxides, functional properties, perovskite structure, negative thermal expansion, caloric effects

1 緒 言

現在の高度情報化社会は、シリコンを中心とする半導体を軸とする電子技術を基盤に発展してきた。しかしながら、電子制御による半導体機能を越えた革新的機能の開発が持続可能な社会の構築と将来の産業発展を目指す上で必要となっている。このような状況において、この数十年の間に高温超伝導、巨大電磁応答、可視光応答電荷結合（太陽電池）などの新現象が相次いで発見され、セラミックスを中心とする無機材料の物性には未知の優れた物質機能が未だ数多く隠れている可能性が示された。このような新規物性発現の舞台としてペロブスカイト構造遷移金属酸化物が注目されている。

ペロブスカイトはロシア・ウラル山脈で発見された鉱物 CaTiO_3 であり、ロシアの鉱物学者レフ ペロフスキー（Lev

Perovski）にちなんで命名された¹⁾。ここでは、 CaTiO_3 と同じ結晶構造を持つ一般的式 ABX_3 で表される化合物群を総称し、特に $X = \text{O}$ （酸素）である酸化物に注目する。ペロブスカイト構造酸化物には鉱物を含め既に多くの物質が知られており、その多様な物理的・化学的性質の幾つかは機能特性として広く応用されている。例えば、 BaTiO_3 は電子機器のコンデンサー材料であり、 LaCoO_3 は一酸化炭素の酸化触媒として工業的に使用されている。しかしながら、この物質群にはまだまだ未知の新物質が数多くあり、その中には新しい物性を見出す可能性があると考え、新物質と新規物性の開拓を進めてきた。

ペロブスカイト構造酸化物はその組成の自由度が非常に高いことが一つの大きな特徴である²⁾。単純ペロブスカイト構造 ABO_3 の A および B サイトのカチオンは、その一部または全てを他の元素で置換することができる。例えば、B サイトカチオンの半分を他の遷移金属カチオンで置換することで化学式 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ となる二重ペロブスカイトとなる。B カチオン

* Corresponding author, E-mail: shimak@scl.kyoto-u.ac.jp

本論文は CC BY-NC-ND ライセンスによって許諾されています。

ライセンスの内容を知りたい方は、

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja> でご確認ください。

の並び方には、ランダム（無秩序）の他に、岩塩状、層状、柱状が知られているが、岩塩型の秩序配列が最も一般的で比較的良く現れる^{3,4)}。一方で、Aサイトのカチオン秩序はBカチオン秩序よりもはるかに物質例が少ないが、その中で1:3に秩序配列した四重ペロブスカイト $AA'_3B_4O_{12}$ は非常に興味深い。 ABO_3 ペロブスカイト構造から BO_6 八面体が協同的に大きく傾き($a^+a^+a^+$)、本来12配位であったAサイトの3/4が互いに直交した平面4配位となり、 $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ 単位格子(a_p は単純ペロブスカイト構造の格子定数)を作る(Fig. 1)。この構造では平面4配位となったA'サイトにもCuやMnなどの遷移金属カチオンが入ることが大きな特徴であり、A'とBの2つの結晶サイトに入った価数可変な遷移金属イオンに起因した新しい物性が発現することが明らかとなってきた^{5,6)}。

このAサイト秩序四重ペロブスカイト構造酸化物の示す重要な機能特性は、2000年代の $CaCu_3Ti_4O_{12}$ での巨大誘電率^{7,8)}の発見から始まり、 $CaMn_3Mn_4O_{12}$ でのマルチフェロイック（強磁性強誘電）特性⁹⁾や $(La,Bi)Cu_3Mn_4O_{12}$ での磁気抵抗効果^{10,11)}などがある。さらに最近になって、筆者を中心とする研究グループでは、Aサイト秩序四重ペロブスカイト構造Fe酸化物において温度誘起サイト間電荷移動という新規な現象により、負熱膨張と熱量効果の新しい機能特性を発見した^{12,13)}。ここでは、このAサイト秩序四重ペロブスカイト構造酸化物に焦点をあて、 $NdCu_3Fe_4O_{12}$ をモデル物質として、この物質群で見出され新たな機能特性について概観する。

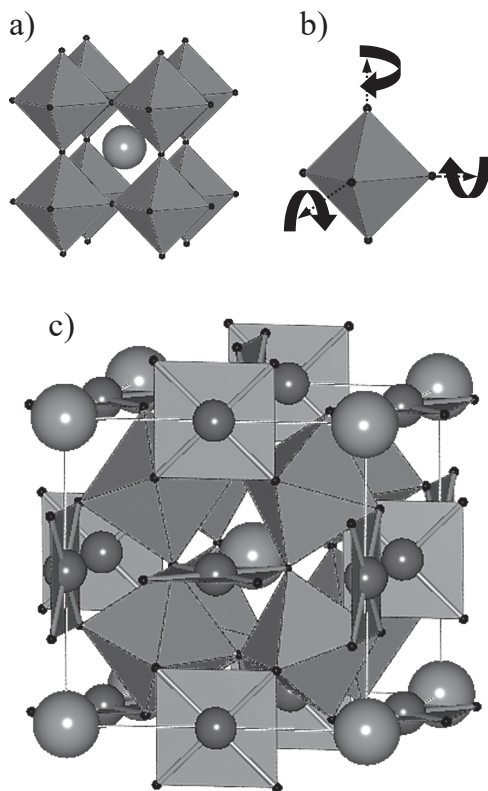


Fig. 1 Schematic drawings of a) simple ABO_3 perovskite structure, b) $a^+a^+a^+$ tilt of BO_6 octahedron, and c) $AA'_3B_4O_{12}$ A-site ordered quadruple perovskite structure.

2 実 験

Aサイト秩序四重ペロブスカイト構造酸化物は $CaCu_3Ti_4O_{12}$ のように常温下での固相反応により合成できるものもあるが、多くは高压法により合成される^{6,14)}。原料となる酸化物や硝酸塩を構成カチオンが定比となるように秤量した後、水溶液中で混合し乾燥させた粉末を仮焼して酸化物とする。この仮焼酸化物を酸化剤である $KClO_4$ と混合して金カプセルに入れ、グラファイトヒータとともに、パイロフィライト圧媒体で高压セルを作成する。6つのアンビルが設置されたキュービック型高压発生装置を用いて高温高压下でセルを熱処理し、その後急冷することで試料を合成する。得られた試料は蒸留水で洗浄することで残ったKClを除去して単相の試料を得ることができる。

$NdCu_3Fe_4O_{12}$ は Nd_2O_3 、 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を原料として仮焼粉を合成し、これを1100°Cで9 GPaの圧力下で30分間熱処理することで合成した。試料はX線回折測定により相同定を行い、空間群 $Im\bar{3}$ の立方晶単相試料であることを確認した。また、回折パターンをリートベルト法による結晶構造解析^{15,16)}をすることで、設計通りのAサイトにNdとCuが1:3で秩序配列し、Bサイトには酸素が八面体6配位したFeが含まれた四重ペロブスカイト構造であることが確認された(Fig. 2)。

3 実験結果および考察

3.1 負熱膨張特性

$NdCu_3Fe_4O_{12}$ では、Feイオンが通常の価数状態よりも高い異常高原子価 $Fe^{3.75+}$ となっており、この異常高原子価状態の電子的な不安定を解消するために電荷転移が起こる¹⁷⁻¹⁹⁾。Aサイト秩序四重ペロブスカイト $NdCu_3Fe_4O_{12}$ ではA'サイ

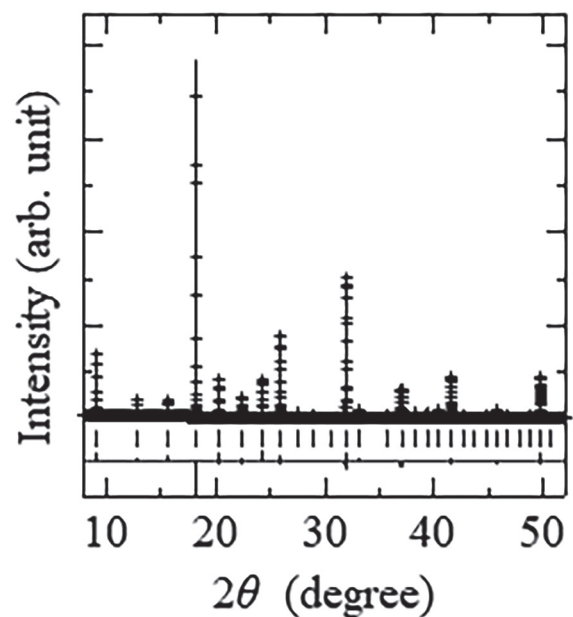


Fig. 2 Synchrotron X-ray diffraction pattern and the result of Rietveld structure refinement for $NdCu_3Fe_4O_{12}$ at 400 K. Vertical bars indicate the Bragg reflection peak positions. The bottom curve shows the difference between observed and calculated intensities.

トにも価数可変のCuイオンを含んでおり、異常高原子価Feイオンの不安定性はCuイオンとの間でサイト間電荷移動($3\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{3.75+} \rightarrow 3\text{Cu}^{3+} + 4\text{Fe}^{3+}$)によって解消される。実際に転移に起因するイオン価数の変化はメスbauer分光およびX線光電子分光実験により確認されている^{12,20}。

このサイト間電荷移動転移は約300 Kという室温近傍で起こるため、実生活の温度領域において機能特性として有用で特徴的な物性変化が現れる。まず、試料の温度が上がるこの相転移温度で格子体積が約1.7%と不連続に大きく変化する (Fig. 3 a)。一般的に固体材料は加熱されると構成する原

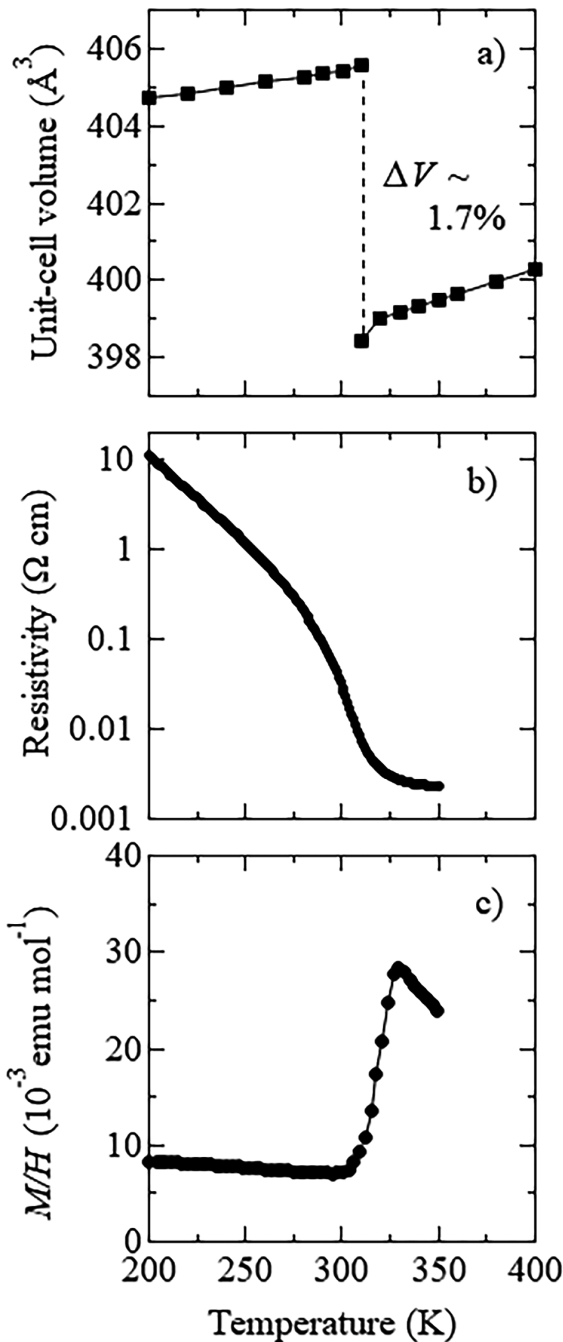


Fig. 3 Temperature dependences of a) unit-cell volume, b) resistivity, and c) magnetic susceptibility (M/H) of $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$.

子や分子の振動により原子（分子）間距離が大きくなるので、その格子体積も大きくなるのが普通であるが（正熱膨張）、 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ での変化は巨大な負熱膨張である。特に、近年では精密機器での正熱膨張を補償するための負熱膨張材料の開発が求められており、この特性は重要である²¹⁻²³。この相転移の前後では単位格子の空間群は $Im\bar{3}$ と変化せず、立方晶の格子定数のみが縮んでいる。これは、サイト間電荷移動転移によってFeとCuのイオン価数が変化した結果起こるイオンサイズの変化が主たる要因であることが定性的に示されている²⁴。等方的な負熱膨張が起こる非常に珍しい例である。

さらに、この転移温度では、電気抵抗や磁化率も1次転移的に不連続に変化する^{12,13}。電気抵抗は高温の金属的な伝導から低温では抵抗率の大きな絶縁体に変化し (Fig. 3 b)、磁化率のピークは低温での反強磁性状態への転移 (Fig. 3 c)を示している。これは、サイト間電荷移動転移により、FeおよびCuイオンの価数が不連続に変化することに伴う電子状態の変化に起因する。つまり、第一義的には異常高原子価に起因する電子状態の不安定性の解消が、同時にスピン系と格子系においても付随する大きな変化を誘発しており、この系では相転移において電子・スピン・格子が強く相関した物性変化が起こることを示している。この強い相関を利用すれば、例えば格子特性である負熱膨張機能を電場や磁場などの外場によって制御できるという全く新しい機能発現の可能性に繋がることを示している。

3.2 熱量効果

さらに最近になって、 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ では、サイト間電荷移動転移に伴い大きな潜熱が発生することが明らかとなった^{13,25}。転移による潜熱は 25.5 kJ kg^{-1} であり、そのエントロピー変化は $84.2 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ に達する大きなものである (Fig. 4)。このエントロピー変化は、室温近傍で巨大磁気熱量効果として報告されている $(\text{MnNiSi})_{0.62}(\text{FeSiGe})_{0.38}$ 合金のエントロピー変化 ($62 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)²⁶を超える大きなものであり、これを利用すれば熱制御に応用することができる。

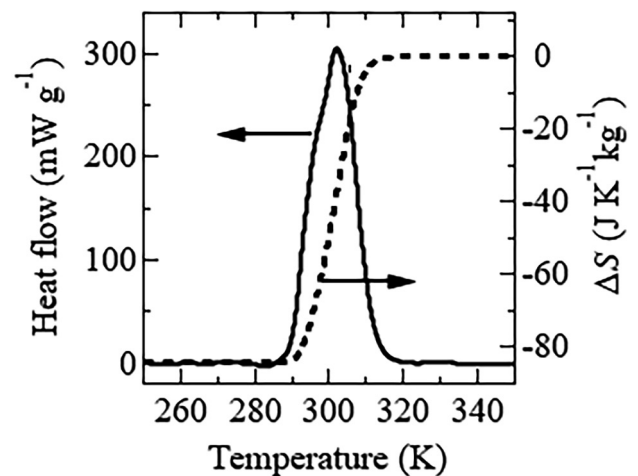


Fig. 4 DSC (differential scanning calorimetry) heat flow of $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (left axis) and corresponding entropy change ΔS referred to the value at 350 K (right axis).

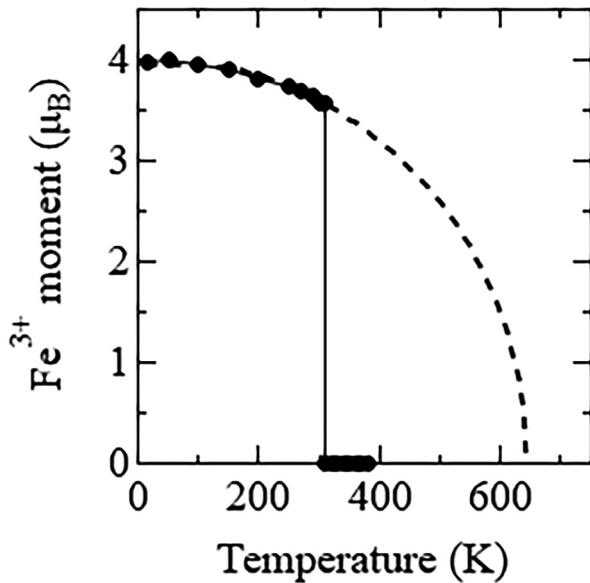


Fig. 5 Temperature dependence of refined Fe^{3+} magnetic moment in $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$. The fitting for the refined moments with an $S = 5/2$ Brillouin function is also shown in a dashed curve.

このようなサイト間電荷移動転移に伴う巨大なエントロピー変化は、電子 - スピン - 格子が強く相関した系での特異な磁気相転移と関係していることが中性子磁気構造解析から明らかとなった。 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ はサイト間電荷移動転移において同時に反強磁性転移を起こし、低温では電荷移動により生じた Fe^{3+} の磁気モーメントが隣接するサイトで反平行に配列する(G型反強磁性)^{27,28)}。この Fe^{3+} 磁気モーメントの温度変化は、Fig. 5に示すように1次の相転移であり、通常の磁気相互作用に基づく2次の磁気相転移による変化とは大きく異なっている²⁹⁾。実際に測定された磁気モーメントの温度変化をブリルアン関数を仮定してフィッティングすると、外挿された磁気転移温度は643 Kとなり、サイト間電荷移動転移によって起こる実際の磁気転移温度約300 Kよりもはるかに高い。仮に、 Fe^{3+} ($S = 5/2$)スピンの秩序-無秩序転移としてその磁気エントロピー変化を見積もると、 $R \ln(2S + 1) = 79 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ と計算され、これは熱測定で得られたエントロピー変化の90%以上となり、全エントロピー変化の大部分が磁気エントロピー変化で引き起こされている可能性を示唆する。つまり、本来は643 Kという高温から2次の磁気相転移によって徐々に変化するエントロピーがサイト間電荷移動転移で一気に変化しているように見えるのである。

このような固体における相転移での大きな潜熱(エントロピー変化)を熱制御に応用する手法として熱量効果がある。固体の熱量効果としては磁気熱量効果、電気熱量効果、圧力熱量効果の3つが代表的なものとして知られており、高効率な熱制御が可能となる³⁰⁻³⁴⁾。 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ での巨大なエントロピー変化は、圧力熱量効果を使って熱制御に利用できる。Fig. 6 a)に、0~510 MPaの圧力下におけるDTA (differential thermal analysis) 熱量変化 dq/dT を示す。圧力下では熱量変化のピークが低温へシフトしており、圧力を印加すること

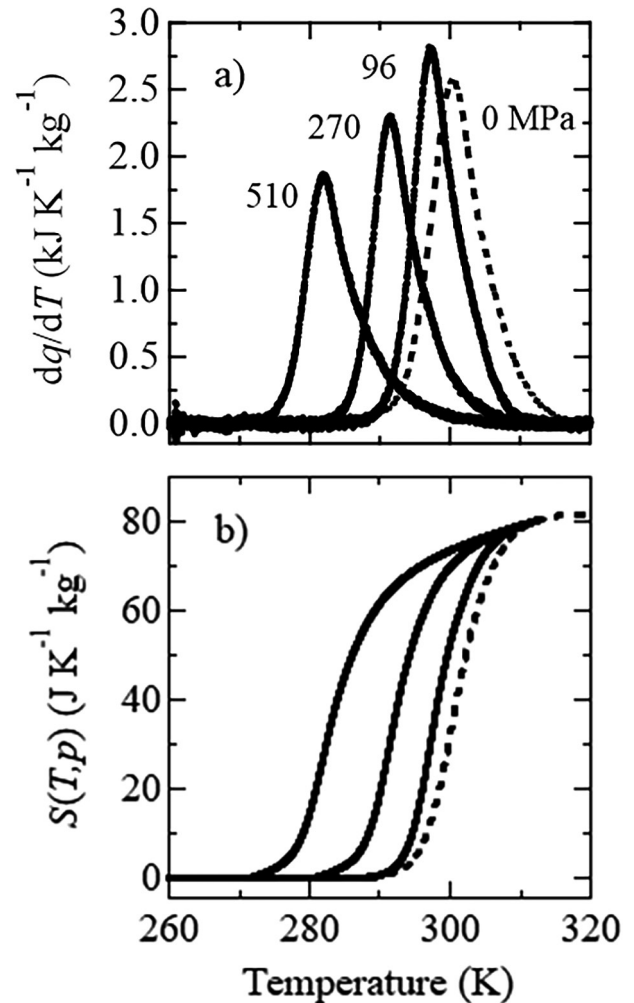


Fig. 6 a) Heat flow curves divided by cooling rate dq/dT and (b) corresponding entropy as functions of temperature of $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ under applied pressures of 0, 96, 270, and 510 MPa.

で熱制御が可能であることが示唆される。実際、Fig. 6 b)に示すエントロピー変化 $S(T, P)$ から等温エントロピー変化 ΔS_p を見積もると、510 MPaの圧力下では最大 $65.1 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ (294 K)になる。これは常圧下でのサイト間電荷移動遷移に伴う全エントロピー変化の77%に相当する。また、この時の断熱温度変化は13.7 Kに達する。つまり、 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のサイト間電荷移動転移は巨大な圧力熱量効果も引き起こすことがわかる。

$\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ では、磁気転移(=サイト間電荷移動転移)温度以下では Fe^{3+} の磁気モーメントが反平行となる反強磁性となるため、磁気エントロピー変化を主とする大きなエントロピー変化を磁場で制御することは出来ない。一方で、同じ構造の $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ では、異常高原子価 $\text{Cr}^{3.75+}$ イオンが電荷不均化($4\text{Cr}^{3.75+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{Cr}^{4+}$)転移を示すことで、低温ではA'サイトの Cu^{2+} とBサイトの Cr^{3+} および Cr^{4+} のフェリ磁性が発現する³⁵⁾。この系では、フェリ磁性転移温度が磁場を印加することで上昇し、それにより磁気熱量効果が観測される。さらに、 $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ では $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と同様の圧力熱量効果も観測され、この系でのエントロピー変化は磁場で

も圧力でも制御できるマルチ熱量効果を示すことも明らかとなっている^{25,36)}。巨大な熱特性をマルチな手法で制御できる重要な応用である。

4 結 言

新しい機能を有する新材料の開発において、ペロブスカイト構造遷移金属酸化物に注目した研究を行ってきた。特に、高圧法で合成されるAサイト秩序四重ペロブスカイト構造酸化物は温度誘起サイト間電荷移動遷移という新現象を発現し、この転移に伴う物性変化が負熱膨張や熱量効果という新規機能特性として活用できることをNdCu₃Fe₄O₁₂を例に紹介した。NdCu₃Fe₄O₁₂では異常高原子価状態にあるFe^{3.75+}イオンがその電子的不安定性を解消するためにサイト間電荷移動転移を起こし、低温ではCu³⁺とFe³⁺が安定化される。大きな負熱膨張特性はこのFeとCuの価数変化に伴うイオンのサイズ効果に起因する。また、サイト間電荷移動転移は同時に磁気転移を誘発するが、この特異な1次磁気相転移が大きな磁気エントロピー変化を引き起こす。この巨大なエントロピー変化は圧力熱量効果として熱制御に用いることが出来ることも実証した。これらの物質では、電荷、スピン、格子の自由度が強く相関しており、電子的不安定性を起源とする電荷転移に伴いスピンや格子の特性にも異常な変化が起こり、その変化は新規な機能特性として利用することができる。

謝 辞

粉体粉末冶金協会第61回研究功績賞の受賞にあたり、これまでの研究においてお世話になった多くの方々に深く御礼申し上げます。特に、本論文に記載した機能性酸化物材料に関する研究は主として京都大学化学研究所で行われたものです。Aサイト秩序四重ペロブスカイト構造酸化物に関する研究は修士課程に在籍していた高田和英氏の研究から始まり、負熱膨張は博士研究員だった龍有文氏が、熱量効果は修士・博士課程学生として在籍した小杉佳久氏を中心となり研究を進めた成果です。関連研究では化学研究所の菅大介、後藤真人、市川能也、齊藤高志、東正樹、高野幹夫の各氏に多大なご協力をいただきました。また、研究の一部は英国・エジンバラ大学J. Paul Attfield氏、および台湾・国立台湾大学Wei-Tin Chen氏を中心とするグループとの国際共同研究として行われたものです。国内外を含めた多くの共同研究者の方々にも改めて御礼申し上げます。

記載した研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金(19H05823, 20K20547, 20H00397, 22KK0075, 23H05457)、京都大学化学研究所国際共同利用・共同研究拠点事業、およびJST国際科学技術協力基盤整備事業AdCORP(JPMJKB2304)の支援を受けて行われました。

文 献

- 1) M. De Graef, M. E. McHenry: in *Structure of Materials* (Second Edition), Cambridge University Press (2012) p. 577.
- 2) Y. Shimakawa: in *Handbook of Solid State Chemistry*,

- Wiley—VCH (2017) p. 221-250.
- 3) M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, K. R. Poeppelmeier: *Prog. Solid State Chem.*, **22** (1993) 197-233.
- 4) C. J. Howard, B. J. Kennedy, P. M. Woodward: *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. B*, **59** (2003) 463-471.
- 5) A. N. Vasil'ev, O. S. Volkova: *Low Temp. Phys.*, **39** (2007) 895-914.
- 6) Y. Shimakawa: *Inorg. Chem.*, **47** (2008) 8562-8570.
- 7) M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight: *J. Solid State Chem.*, **151** (2000) 323-325.
- 8) A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S. M. Shapiro: *Solid State Commun.*, **115** (2000) 217-220.
- 9) G. Zhang, S. Dong, Z. Yan, Y. Guo, Q. Zhang, S. Yunoki, E. Dagotto, J. -M. Liu: *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 174413/1-5.
- 10) J. A. Alonso, J. Sanchez-Benitez, A. De Andres, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez: *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2623-2625.
- 11) K. Takata, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Shimakawa: *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 024429/1-4.
- 12) Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka, Y. Shimakawa: *Nature*, **458** (2009) 60-63.
- 13) Y. Kosugi, M. Goto, Z. Tan, A. Fujita, T. Saito, T. Kamiyama, W.-T. Chen, Y.-C. Chuang, H.-S. Sheu, D. Kan, Y. Shimakawa: *Adv. Func. Mater.*, **31** (2021) 2009476/1-7.
- 14) T. Saito, Y. Shimakawa: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **62** (2015) 289-296.
- 15) H. M. Rietveld: *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969) 65-71.
- 16) F. Izumi, K. Momma: *Solid State Phenomena*, **130** (2007) 15-20.
- 17) Y. Shimakawa, M. Takano: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635** (2009) 1882-1889.
- 18) W. T. Chen, T. Saito, N. Hayashi, M. Takano, Y. Shimakawa: *Sci. Rep.*, **2** (2012) 449/1-6.
- 19) Y. Shimakawa: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48** (2015) 504006/1-13.
- 20) Y. -Y. Chin, H. -J. Lin, Z. Hu, Y. Shimakawa, C. -T. Chen: *Phys. B: Cond. Matter*, **568** (2019) 92-95.
- 21) G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T. H. K. Barron, N. L. Allan: *J. Phys. Condens. Matter*, **17** (2005) R217-R252.
- 22) M. Miller, C. W. Smith, D. S. Mackenzie, K. E. Evans: *J. Mater. Sci.*, **44** (2009) 5441-5451.
- 23) M. B. Jakubinek, C. A. Whitman, M. A. White: *J. Therm. Anal. Calorim.*, **99** (2010) 165-172.
- 24) Y. Shimakawa, M. Lufaso, P. M. Woodward: *APL Materials*, **6** (2018) 086106/1-8.
- 25) Y. Shimakawa, Y. Kosugi: *J. Mater. Chem. A*, **11** (2023) 12695-12702.
- 26) T. Samanta, P. Lloveras, A. U. Saleheen, D. L. Lepkowski, E. Kramer, I. Dubenko, P. W. Adams, D. P. Young, M. Barrio, J.

- L. Tamarit, N. Ali, S. Stadler: *Appl. Phys. Lett.*, **112** (2018) 021907/1-5.
- 27) M. Mizumaki, W. -T. Chen, T. Saito, I. Yamada, J. P. Attfield, Y. Shimakawa: *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 094418/1-4.
- 28) Y. Shimakawa, M. Mizumaki: *J. Phys. Cond. Matter*, **26** (2014) 473203/1-14.
- 29) W. T. Chen, Y. Long, T. Saito, J. P. Attfield, Y. Shimakawa: *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 7282-7286.
- 30) A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol: *Reports Prog. Phys.*, **68** (2005) 1479-1539.
- 31) M. Valant: *Prog. Mater. Sci.*, **57** (2012) 980-1009.
- 32) S. Fähler, U. K. Rößler, O. Kastner, J. Eckert, G. Eggeler, H. Emmerich, P. Entel, S. Müller, E. Quandt, K. Albe: *Energy Technol.*, **14** (2012) 10-19.
- 33) X. Moya, S. Kar-Narayan, N. D. Mathur: *Nat. Mater.*, **13** (2014) 439-450.
- 34) L. Mañosa, A. Planes: *Adv. Mater.*, **29** (2017) 1603607/1-25.
- 35) M. Etter, M. Isobe, H. Sakurai, A. Yaresko, R. E. Dinnebier, H. Takagi: *Phys. Rev. B*, **97** (2018) 195111/1-7.
- 36) Y. Kosugi, M. Goto, Z. Tan, D. Kan, M. Isobe, K. Yoshii, M. Mizumaki, A. Fujita, H. Takagi, Y. Shimakawa: *Sci. Rep.*, **11** (2021) 12682/1-8.