



ミスフィット型層状硫化物を用いた 次世代ペルチェ材料の開発

(研究課題番号：15560582)

平成15年度—平成17年度 科学研究費補助金

(基盤研究(C))

研究成果報告書

平成18年3月

研究代表者 宮 崎 譲

(東北大学大学院工学研究科 助教授)

はしがき

本報告書は平成15年度—17年度 科学研究費補助金（基盤研究（C））の援助を受けて行われた研究『ミスフィット型層状硫化物を用いた次世代ペルチェ材料の開発』（課題番号 15560582）の成果をまとめたものである。

本研究において注目したミスフィット型層状硫化物 $[Ln_2S_2]_pNbS_2$ (Ln は希土類) は、2層岩塩型の $[Ln_2S_2]$ 部分構造と MoS_2 型(三角プリズム型)の配列をとる $[NbS_2]$ 部分構造が交互に積層した構造をとり、ある1つの結晶軸方向に非整合周期を有している。本研究により、 $Ln = Eu$ と Lu を除く希土類と Y を用いて $[Ln_2S_2]_pNbS_2$ 相が合成可能であること、および希土類のイオン半径により、 $[Ln_2S_2]_pNbS_2$ 相が異なる3種類の超空間群をとることが明らかにされた。イオン半径が大きい希土類 (La , Ce , Pr) では、両部分構造とも斜方晶の $Fm2m(p00)00s$ 相が生成し、 $Ln = Nd$ および Sm では、部分構造同士が $1/2$ シフトして積層した $Fm2m(p00)000$ 相が生成する。一方、小さいイオン半径を持つ $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ および Y では、両部分構造とも単斜晶の $F2(p0q)$ 相が生成する。このうち、 $Ln = Yb$ の化合物は、 $T = 300\text{ K}$ において、ゼーベック係数 $S = 60\text{ }\mu\text{VK}^{-1}$ 、抵抗率 $\rho = 1.4\text{ m}\Omega\text{cm}$ 、熱伝導率 $\kappa = 0.80\text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ を示し、この化合物系で最も高い熱電性能指数 $Z = 3.2 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ ($ZT \sim 0.1$) を示すことが明らかになった。 Z の値は、温度の上昇とともにさらに増大するが、使用可能な温度の上限および Z の最大値を見極めるまでには至らなかった。

今後の課題としては、 ZT のピークを室温近傍にシフトさせること、および同程度の性能を有する n 型化合物を合成することが挙げられる。後者に関しては、 NbS_2 層の代わりに CdI_2 型の TiS_2 層を用いることで実現可能であり、現在合成実験が進められている。前者に関しては種々の置換実験が行われており、今後の進展が待たれるところである。

なお、本報告書には、本課題の研究成果の他に、本研究代表者がこの3年間に進めてきた本課題に関連したミスフィット型化合物(コバルト酸化物複合結晶の熱電特性に関する研究、その他の熱電変換化合物に関する研究)の成果も併せて収録した。

これらの研究は、多くの研究協力者のおかげで進められたものであり、この場を借りて、心より感謝するとともに厚く御礼申し上げたい。

平成18年3月

研究代表者 宮崎 譲

研究組織

研究代表者：宮崎 譲 （東北大学大学院工学研究科 助教授）

主な研究協力者（敬称略）

東北大学大学院工学研究科

梶谷 剛、社本真一、足立 匡、小野泰弘、川野正一、黄 向陽、Shahnaz Begum、
石河龍二、三浦達朗、小川秀憲、鈴木洋介、山下祐司、長谷川裕毅、
五十嵐大、阿部大介、生出 嘉、阿部 広、萱場徳克、酒井英明

独立行政法人 物質・材料研究機構

小野田みつ子、山本昭二、内田正哉

日本原子力研究所東海研究所（現 独立行政法人 日本原子力研究開発機構）

石井慶信、森井幸生

東北大学金属材料研究所

後藤 孝、明石孝也、湯蓋邦夫

独立行政法人 産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門

舟橋良次

早稲田大学理工学部応用物理学科

寺崎一郎、岡田悟志

株式会社豊田中央研究所

谷 俊彦、杉山 純、板原 浩

University of Birmingham

Adrian J. Wright, Colin Greaves

交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
平成15年度	1,500,000	0	1,500,000
平成16年度	900,000	0	900,000
平成17年度	1,100,000	0	1,100,000
総計	3,500,000	0	3,500,000

研究発表

(1) 学術誌

- 1) Modulated structure of misfit-layered cobalt oxide $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_2\text{O}_4]_{0.63}\text{CoO}_2$
Yuzuru Miyazaki, Tatsuro Miura, Mitsuko Onoda, Masaya Uchida, Yoshinobu Ishii,
Yasuhiro Ono, Yukio Morii and Tsuyoshi Kajitani
Japanese Journal of Applied Physics, **42** (2003) 7467-7473.
- 2) $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x = 0.67\sim 0.75$) の結晶構造と輸送特性
小野泰弘、加藤信彦、石井慶信、宮崎 譲、梶谷 剛
粉体および粉末冶金、**50** (2003) 469-474.
- 3) 複合結晶 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$ の結晶構造と熱電特性
宮崎 譲、三浦達朗、小野泰弘、梶谷 剛
粉体および粉末冶金、**50** (2003) 475-479.
- 4) Thermoelectric property of ladder-type oxide $[(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_x[\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2]$
Shunsuke Tayama, Yuzuru Miyazaki and Tsuyoshi Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **29** (2004) 2767-2772.
- 5) Transport properties of undoped and Sb-doped half-Heusler compounds NbCoSn
Yasuhiro Ono, Shingo Inayama, Satoshi Yotsuhashi, Hideaki Adachi, Yuzuru Miyazaki
and Tsuyoshi Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **29** (2004) 2785-2788.
- 6) Thermoelectric properties of Ca-doped $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$
Yasuhiro Ono, Nobuhiko Kato, Yuzuru Miyazaki and Tsuyoshi Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **29** (2004) 2821-2824.
- 7) 大きな熱電能を持つミスフィット層状化合物 $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_p\text{CoO}_2$ の変調構造 (Review)
宮崎 譲
日本結晶学会誌、**46** (2004) 21-26.
- 8) Synthesis and magnetic properties of the quasi one-dimensional compound
 $\text{Ca}_{0.83}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$
Yuzuru Miyazaki
Journal of Solid State Chemistry, **177** (2004) 73-79.
- 9) Transport properties of Ca-doped $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$
Yasuhiro Ono, Nobuhiko Kato, Yuzuru Miyazaki and Tsuyoshi Kajitani
Journal of the Ceramic Society of Japan, **112** (2004) Suppl. PacRim5 Special Issue,
pp. S626-S628.
- 10) Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides
(Review)
Yuzuru Miyazaki
Solid State Ionics, **172/1-4** (2004) 463-467.

- 11) Modulated structure of misfit-layered cobalt oxide $[(\text{Ca}_{0.90}\text{Bi}_{0.10})_2(\text{Co}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{O}_3]_p\text{CoO}_2$
Yuzuru Miyazaki, Yousuke Suzuki, Mitsuko Onoda, Yoshinobu Ishii, Yukio Morii and Tsuyoshi Kajitani
Japanese Journal of Applied Physics, **43** (2004) 6252-6258.
- 12) Preparation and thermoelectric properties of misfit layered sulfide $[\text{Yb}_{1.90}\text{S}_2]_{0.62}\text{NbS}_2$
Yuzuru Miyazaki, Hidenori Ogawa and Tsuyoshi Kajitani
Japanese Journal of Applied Physics, **43** (2004) L1202-L1204.
- 13) Compounds and subsolidus phase relations in the $\text{CaO-Co}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ system
Yuzuru Miyazaki, Xiangyang Huang and Tsuyoshi Kajitani
Journal of Solid State Chemistry, **178** (2005) 2973-2979.
- 14) Synthesis and Thermoelectric Properties of Misfit Cobaltites,
 $[\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Co}_x\text{O}_4]_{\text{RS}}[\text{CoO}_2]_p$
Shahnaz Begum, Y. Ono, Y. Miyazaki, and T. Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **30** (2005) 495-497.
- 15) Bismuth Substitution Effect on the Structure and Thermoelectric Properties of $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$
Yuzuru Miyazaki, Yousuke Suzuki, Mitsuko Onoda, Yoshinobu Ishii, Yukio Morii and Tsuyoshi Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **30** (2005) 499-502.
- 16) Cold Neutron Inelastic Scattering Study for Co-121 and related Cobaltites
Tsuyoshi Kajitani, Yuzuru Miyazaki, Yasuhiro Ono, Ken-ichi Hamano, Shingo Inayama and Yuh-ki Hasegawa
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **30** (2005) 507-510.
- 17) Single Crystal Growth of $\beta\text{-Ca}_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.5$) by Flux Growth Technique
X. Y. Huang, Y. Miyazaki and T. Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **30** (2005) 511-513.
- 18) Crystal Structure of the Thermoelectric Compound $[\text{Bi}_{1.79}\text{Sr}_{1.98}\text{O}_y]_{0.63}[\text{RhO}_2]$
Kunio Yubuta, Satoshi Okada, Yuzuru Miyazaki, Ichiro Terasaki and Tsuyoshi Kajitani
Japanese Journal of Applied Physics, **44** (2005) 8557-8561.
- 19) Crystal structure of the misfit layered compound $[\text{Bi}_{1.69}\text{Ba}_{1.88}\text{O}_y]_{0.56}[\text{RhO}_2]$
Kunio Yubuta, Satoshi Okada, Yuzuru Miyazaki, Ichiro Terasaki and Tsuyoshi Kajitani
Japanese Journal of Applied Physics, in press.
- 20) Modulated Structure of $\text{Bi}_{2.49}\text{Sr}_{2.00}\text{Co}_{2.22}\text{O}_x$
K. Yubuta, S. Begum, Y. Ono, Y. Miyazaki and T. Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, accepted.

21) Superspace description to the crystal structure of $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$

D. Igarashi, Y. Miyazaki, K. Yubuta and T. Kajitani
Chemistry of Materials, submitted.

22) 層状コバルト酸化物の結晶構造と熱電特性 (Review)

宮崎 譲、舟橋良次
日本セラミックス協会学術論文誌、印刷中。

(2) 国際会議プロシーディングス

1) Phonon DOS of filled skutterudite, $\text{Ba}_{0.1}\text{CoSb}_3$

T. Kajitani, Y. Ono, Y. Miyazaki, M. Sluiter, L. Chen, T. Goto and Y. Kawazoe
Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT 2003),
(August 18-22, 2003, Herault, France), IEEE, 2004, p. 81-84.

2) Effect of 3d-transition metal substitution on the thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxide $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$

Y. Miyazaki, Y. Suzuki, T. Miura, Y. Ono and T. Kajitani
Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT 2003),
(August 18-22, 2003, Herault, France), IEEE, 2004, p. 203-206.

3) Preparation and thermoelectric properties of oxygen-deficient misfit layered cobaltite $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_p\text{CoO}_2$

Y. Miyazaki, Y. Suzuki and T. Kajitani
Proceedings of the 23rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2004),
(July 25-29, 2004, Adelaide, Australia), IEEE, (2005) #129 (3 pages).

4) Preparation and thermoelectric properties of misfit layered sulfides $[\text{Ln}_2\text{S}_2]_p\text{NbS}_2$

Y. Miyazaki, H. Ogawa and T. Kajitani
Proceedings of the 23rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2004),
(July 25-29, 2004, Adelaide, Australia), IEEE, (2005) #081 (3 pages).

5) Modulated Structure of $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{2.0}\text{Rh}_{1.6}\text{O}_x$

Kunio Yubuta, Satoshi Okada, Yuzuru Miyazaki, Ichiro Terasaki and Tsuyoshi Kajitani
Proceedings of the Fourth China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-4), (October 23-26, 2005, Chengdu, China), in press.

6) Static and Dynamic Characteristics of Thermoelectric Ceramics

Tsuyoshi Kajitani, Yuzuru Miyazaki, Yasuhiro Ono, Shahnaz Begum and Kunio Yubuta
Proceedings of the Fourth China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-4), (October 23-26, 2005, Chengdu, China), in press.

(3) 出版物

1) 層状コバルト酸化物系 -II

宮崎 譲、舟橋良次
環境調和型新材料シリーズ「熱電変換材料」、(社) 日本セラミックス協会・日本熱電学会編、日刊工業新聞社 2. 2 章。

(4) □頭発表

国際会議

- 1) Preparation, crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides (Invited)
Y. Miyazaki
XVth International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS), Kyoto, 2003.
- 2) Phonon DOS of filled skutterudite, $\text{Ba}_{0.1}\text{CoSb}_3$
T. Kajitani, Y. Ono, Y. Miyazaki, M. Sluiter, L. Chen, T. Goto and Y. Kawazoe
22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT 2003), 2003, Herault, France.
- 3) Effect of 3d-transition metal substitution on the thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxide $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$
Y. Miyazaki, Y. Suzuki, T. Miura, Y. Ono and T. Kajitani
22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT 2003), 2003, Herault, France.
- 4) Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit layered cobalt oxide $[(\text{Bi}_{1-\delta}\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{O}_4]_p\text{CoO}_2$
Y. Miyazaki, Y. Suzuki, Y. Ono and T. Kajitani
The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim 5), 2003, Nagoya, Japan.
- 5) Synthesis and transport properties of Ca doped $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$
Y. Ono, N. Kato, Y. Miyazaki and T. Kajitani
The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim 5), 2003, Nagoya, Japan.
- 6) Thermoelectric property of ladder-type oxide $[(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_n[\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2]$ (Invited)
S. Tayama, Y. Miyazaki and T. Kajitani
The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM), 2003, Yokohama, Japan.
- 7) Transport properties of undoped and Sb-doped half-Heusler compounds NbCoSn
Y. Ono, S. Inayama, H. Adachi, S. Yotsuhashi, Y. Miyazaki and T. Kajitani
The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM), 2003, Yokohama, Japan.
- 8) Thermoelectric properties of Ca-doped $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$
Y. Ono, N. Kato, Y. Miyazaki and T. Kajitani
The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM), 2003, Yokohama, Japan.
- 9) Effect of Sb-doping on electric transport properties of Co-based half-Heusler compound
Y. Ono, S. Inayama, H. Adachi, S. Yotsuhashi, Y. Miyazaki and T. Kajitani
2003 Materials Research Society Fall Meeting, 2003, Boston MA, USA.

- 10) **Structural variety and physical properties of layered cobaltites (Invited)**
Y. Miyazaki
10th International Workshop on Chemical Designing and Processing of High- T_c
Superconductors and Related Materials (Chem-HTSC X), 2004, Yokohama, Japan.

- 11) **Preparation and thermoelectric properties of oxygen-deficient misfit layered cobaltite $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_p\text{CoO}_2$**
Y. Miyazaki, Y. Suzuki and T. Kajitani
23rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2004), 2004, Adelaide, Australia.

- 12) **Preparation and thermoelectric properties of misfit layered sulfides $[\text{Ln}_2\text{S}_2]_p\text{NbS}_2$**
Y. Miyazaki, H. Ogawa and T. Kajitani
23rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2004), 2004, Adelaide, Australia.

- 13) **Powder Diffraction from Composite Crystal Containing Stacking Faults**
M. Onoda, Y. Miyazaki, T. Kajitani and Y. Gotoh
XX Congress of the International Union of Crystallography, 2004, Florence, Italy.

- 14) **$\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{O}_6\text{CO}_3$: A structure variant of the Ruddlesden-Popper phase " $\text{Sr}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ "**
Y. Miyazaki, A. J. Wright, C. Greaves and T. Kajitani
International Conference on Perovskites – Properties and Potential Applications,
2005, Duebendorf, Switzerland.

- 15) **Crystal structure and high temperature thermoelectric properties of Bi- M -Co-O ($M = \text{Sr}, \text{Ca}$) misfit layered cobaltites**
S. Begum, Y. Ono, K. Yubuta, Y. Miyazaki and T. Kajitani
The 6th Pacific Rim Conference on ceramic and glass technology (PacRim 6),
2005, Kapalua, Maui, USA.

- 16) **High temperature thermoelectric properties of $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_2\text{O}_4]_{0.63}\text{CoO}_2$ and partial substitution at Ca-site**
X. Huang, Y. Miyazaki and T. Kajitani
The 6th Pacific Rim Conference on ceramic and glass technology (PacRim 6),
2005, Kapalua, Maui, USA.

- 17) **Thermogravimetric study and high-temperature thermoelectric properties of misfit-layered cobalt oxides $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_{3-\delta}]_p\text{CoO}_2$ with $x \leq 0.20$**
Y. Miyazaki, Y. Oide, Y. Suzuki and T. Kajitani,
The 6th Pacific Rim Conference on ceramic and glass technology (PacRim 6),
2005, Kapalua, Maui, USA.

- 18) **Static and dynamic characteristics of thermoelectric ceramics (Invited)**
T. Kajitani, Y. Miyazaki, Y. Ono, S. Begum and K. Yubuta
The Fourth China International Conference on high-performance ceramics (CICC-4),
2005, Chengdu, Sichuan, China.

- 19) Single crystal growth and electrical transport properties of β - Sr_xCoO_2 ($x \sim 0.5$)
X. Huang, Y. Miyazaki and T. Kajitani
The Fourth China International Conference on high-performance ceramics (CICC-4),
2005, Chengdu, Sichuan, China.
- 20) Modulated structure of $\text{Bi}_{1.6}\text{Sr}_{2.0}\text{Rh}_{1.6}\text{O}_x$
K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani
The Fourth China International Conference on high-performance ceramics (CICC-4),
2005, Chengdu, Sichuan, China.
- 21) Crystal structure and thermoelectric properties of ion-exchanged A_xCoO_2
($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)
Y. Miyazaki, Y. Hasegawa, D. Igarashi, X. Y. Huang and T. Kajitani
The Fourth China International Conference on high-performance ceramics (CICC-4),
2005, Chengdu, Sichuan, China.
- 22) Development of High-Performance Thermoelectric Oxides by Nano-Block
Integration (Invited)
Y. Miyazaki
2005' Qingdao International Forum on New Energy Materials and Technology
Application, 2005, Qindao, Shangtong, China.

国内会議

- 1) ミスフィット型コバルト酸化物の結晶構造と熱電特性 (Invited)
宮崎 譲
第5回層間化学コロキウム
日本化学会、2003年10月31日、田沢湖.
- 2) 電気化学法により Na 量を変化させた Na_xCoO_2 の構造と熱電特性 (I)
宮崎 譲、小野泰弘、梶谷 剛
第50回応用物理学関係連合講演会、2003、横浜.
- 3) γ - Na_xCoO_2 の熱電特性に関する Ca ドープ効果
小野泰弘、加藤信彦、宮崎 譲、梶谷 剛
第50回応用物理学関係連合講演会、2003、横浜.
- 4) Filled Skutterudite, Ba_xCoSb_3 のフォノン状態密度に対する Ba の添加効果
梶谷 剛、小野泰弘、宮崎 譲、M. Sluiter、川添良幸
第50回応用物理学関係連合講演会、2003、横浜.
- 5) ミスフィット型層状硫化物 $[\text{Ln}_2\text{S}_2]_x[\text{NbS}_2]$ の合成と熱電特性 (I)
小川秀憲、宮崎 譲、小野泰弘、梶谷 剛
第64回応用物理学会学術講演会、2003、福岡.
- 6) $(\text{NaCa}_x)_{0.70}\text{CoO}_2$ の相転移
小野泰弘、加藤信彦、宮崎 譲、梶谷 剛
第64回応用物理学会学術講演会、2003、福岡.

- 7) Sb をドーブしたハーフホイスラー型化合物 NbCoSn の輸送特性
小野泰弘、稲山伸悟、足立秀明、四橋聡史、宮崎 譲、梶谷 剛
第 64 回応用物理学会学術講演会、2003、福岡.
- 8) Rb をドーブした Na_xCoO_2 の高温熱電特性
本橋輝樹、G. Peleckis、M. Karppinen、山内尚雄、宮崎 譲、小野泰弘、
梶谷 剛
応用物理学会東北支部第 58 回学術講演会、2003、盛岡.
- 9) 複合結晶 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{Co}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ の構造と熱電特性
鈴木洋介、宮崎 譲、小野泰弘、梶谷 剛
応用物理学会東北支部第 58 回学術講演会、2003、盛岡.
- 10) ミスフィット型層状硫化物 $[\text{Ln}_2\text{S}_2]_x[\text{NbS}_2]$ の合成と熱電特性
小川秀憲、宮崎 譲、小野泰弘、梶谷 剛
応用物理学会東北支部第 58 回学術講演会、2003、盛岡.
- 11) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の光電子分光
平田 玄、溝川貴司、S. Lambert、C. Michel、鈴木洋介、宮崎 譲、梶谷 剛
日本物理学会第 58 回年会、2003、仙台.
- 12) 梯子格子型複合結晶 $[(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_3][(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2]_y$ の結晶構造
宮崎 譲、田山俊介、小野泰弘、梶谷 剛
第 1 回中性子によるセラミックス材料研究会、2003、つくば.
- 13) 酸化物複合結晶 $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_2\text{O}_x]_p[\text{CoO}_2]$ の結晶構造
宮崎 譲、三浦達朗、小野田みつ子、内田正哉、小野泰弘、石井慶信、
森井幸生、梶谷 剛
第 1 回中性子によるセラミックス材料研究会、2003、つくば.
- 14) 粉末中性子回折による酸化物複合結晶の構造解析 (Invited)
宮崎 譲
物構研研究会「第 3 回粉末回折法討論会：粉末法だからできること」
2004 年 12 月 1-2 日、つくば.
- 15) Bi をドーブした $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_p\text{CoO}_2$ の結晶構造と熱電特性
宮崎 譲、鈴木洋介、石井慶信、森井幸生、梶谷 剛
第 51 回応用物理学関係連合講演会、2004、八王子.
- 16) ミスフィット型層状硫化物 $[\text{Ln}_2\text{S}_2]_x[\text{NbS}_2]$ の合成と熱電特性 (II)
宮崎 譲、小川秀憲、石井慶信、森井幸生、梶谷 剛
第 65 回応用物理学会学術講演会、2004、仙台.
- 17) Bi 置換されたミスフィット型層状コバルト酸化物の結晶構造と熱電特性
宮崎 譲、鈴木洋介、小野田みつ子、石井慶信、森井幸生、梶谷 剛
日本セラミックス協会第 17 回秋季シンポジウム、2004、石川.

- 18) ミスフィット型層状硫化物 $[Ln_2S_2]_x[NbS_2]$ の合成と熱電特性 (II)
宮崎 譲、小川秀憲、梶谷 剛
第1回日本熱電学会学術講演会、2004、藤沢.
- 19) Bi で部分置換されたミスフィット型コバルト酸化物 $[Ca_2CoO_3]_pCoO_2$ の結晶構造
宮崎 譲、鈴木洋介、小野田みつ子、石井慶信、森井幸生、梶谷 剛
第1回日本熱電学会学術講演会、2004、藤沢.
- 20) Synthesis and Thermoelectric Properties of Misfit Cobaltites $[Bi_2M_{1-x}Co_xO_4]_{RS}[CoO_2]_p$
($M = Sr, Ba$)
S. Begum, Y. Ono, Y. Miyazaki and T. Kajitani
The 15th Symposium of the Materials Research Society of Japan (MRS-J), 2004.
- 21) Bismuth Substitution Effect on the Structure and Thermoelectric Properties of $[Ca_2CoO_3]_{0.62}CoO_2$
Y. Miyazaki, Y. Suzuki, M. Onoda, Y. Ishii, Y. Morii and T. Kajitani
The 15th Symposium of the Materials Research Society of Japan (MRS-J), 2004.
- 22) Cold Neutron Inelastic Scattering Study for Co-121 and Related Cobaltites
T. Kajitani, Y. Miyazaki, Y. Ono, K. Hamano, S. Inayama and Y. Hasegawa
The 15th Symposium of the Materials Research Society of Japan (MRS-J), 2004.
- 23) Single Crystal Growth of beta- Ca_xCoO_2 ($x \sim 0.5$) by Flux Growth Technique
X. Y. Huang, Y. Miyazaki and T. Kajitani
The 15th Symposium of the Materials Research Society of Japan (MRS-J), 2004.
- 24) 複合結晶の多彩な構造と機能 —銅酸化物とコバルト酸化物— (Invited)
宮崎 譲
東京工業大学応用セラミックス研究所 集中講義
2005 年 12 月 21-22 日、横浜.
- 25) イオン交換法により合成された γ - M_xCoO_2 ($M = Ca, Sr, Ba$) の結晶構造と物性 (I)
宮崎智史、宮崎 譲、梶谷 剛
第52回応用物理学関係連合講演会、2005、さいたま.
- 26) サファイア基板上に作製された Sr-Co-O 系薄膜の構造と熱電特性
山下祐司、宮崎 譲、梶谷 剛
第52回応用物理学関係連合講演会、2005、さいたま.
- 27) beta- Ca_xCoO_2 ($x = 0.5$) 単結晶の育成と輸送特性
黄 向陽、宮崎 譲、梶谷 剛
第52回応用物理学関係連合講演会、2005、さいたま.
- 28) 高分解能電子顕微鏡観察による Bi-Sr-Rh-O の結晶構造
湯蓋邦夫、岡田悟志、宮崎 譲、寺崎一郎、梶谷 剛
第52回応用物理学関係連合講演会、2005、さいたま.

- 29) コバルト系熱電半導体の低エネルギー励起
梶谷 剛、宮崎 譲、小野泰弘、濱野健一、稲山伸悟、長谷川裕毅
第 52 回応用物理学関係連合講演会、2005、さいたま。
- 30) イオン交換法により合成された $A_x\text{CoO}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) の結晶構造と熱電特性
長谷川裕毅、湯蓋邦夫、宮崎 譲、梶谷 剛
応用物理学会第 60 回東北支部学術講演会、2005 年 12 月 8-9 日、秋田。
- 31) ミスフィット型コバルト酸化物の高温熱電特性
生田嘉、宮崎 譲、小野泰弘、梶谷剛
応用物理学会第 60 回東北支部学術講演会、2005 年 12 月 8-9 日、秋田。
- 32) 高分解能電子顕微鏡観察による $\text{Bi}_{1.8}\text{Ba}_{2.0}\text{Rh}_{1.9}\text{O}_x$ の結晶構造
湯蓋邦夫、岡田悟志、寺崎一郎、宮崎 譲、梶谷 剛
第 66 回応用物理学会学術講演会、2005、徳島。
- 33) コバルト酸化物の $\mu\text{SR X}$: $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$
杉山 純、野崎 洋、J. H. Brewer、E. J. Ansaldo、G. D. Morris、宮崎 譲、
黄 向陽、梶谷 剛
日本物理学会 2005 年秋季大会、2005、京田辺。
- 34) イオン交換法により合成された $A_x\text{CoO}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の結晶構造と熱電特性
宮崎 譲、長谷川裕毅、五十嵐 大、黄 向陽、梶谷 剛
日本セラミックス協会第 18 回秋季シンポジウム、2005、大阪。
- 35) Static and Dynamic Corrugation of Thermoelectric Cobaltites
T. Kajitani, Y. Miyazaki, Y. Ono, S. Begum and K. Yubuta
The 16th Symposium of the Materials Research Society of Japan (MRS-J), 2005.
- 36) Thermogravimetric study and high-temperature thermoelectric properties of
misfit-layered cobalt oxides $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_{3-\delta}]_p\text{CoO}_2$
Y. Miyazaki, Y. Oide, Y. Suzuki and T. Kajitani
The 16th Symposium of the Materials Research Society of Japan (MRS-J), 2005.
- 37) The thermoelectric properties of $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ textured ceramics
X. Huang, Y. Miyazaki and T. Kajitani
The 16th Symposium of the Materials Research Society of Japan (MRS-J), 2005.
- 38) Modulated structure of $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{2.0}\text{Rh}_{1.6}\text{O}_x$
K. Yubuta, S. Begum, Y. Ono, Y. Miyazaki and T. Kajitani
The 16th Symposium of the Materials Research Society of Japan (MRS-J), 2005.

発表論文

I. ミスフィット型層状硫化物に関する研究

- 1) Preparation and thermoelectric properties of misfit layered sulfide $[\text{Yb}_{1.90}\text{S}_2]_{0.62}\text{NbS}_2$
Yuzuru Miyazaki, Hidenori Ogawa and Tsuyoshi Kajitani
Japanese Journal of Applied Physics, **43** (2004) L1202-L1204. ----- 15
- 2) Preparation and thermoelectric properties of misfit layered sulfides $[\text{Ln}_2\text{S}_2]_p\text{NbS}_2$
Y. Miyazaki, H. Ogawa and T. Kajitani
Proceedings of the 23rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2004),
(July 25-29, 2004, Adelaide, Australia), IEEE, (2005) #081 (3 pages). ----- 18

II. 低次元コバルト酸化物に関する研究

- 1) Modulated structure of misfit-layered cobalt oxide $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_2\text{O}_4]_{0.63}\text{CoO}_2$
Yuzuru Miyazaki, Tatsuro Miura, Mitsuko Onoda, Masaya Uchida, Yoshinobu Ishii,
Yasuhiro Ono, Yukio Morii and Tsuyoshi Kajitani
Japanese Journal of Applied Physics, **42** (2003) 7467-7473. ----- 21
- 2) 複合結晶 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$ の結晶構造と熱電特性
宮崎 譲、三浦達朗、小野泰弘、梶谷 剛
粉体および粉末冶金、**50** (2003) 475-479. ----- 28
- 3) $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x = 0.67 \sim 0.75$) の結晶構造と輸送特性
小野泰弘、加藤信彦、石井慶信、宮崎 譲、梶谷 剛
粉体および粉末冶金、**50** (2003) 469-474. ----- 33
- 4) Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides
Yuzuru Miyazaki
Solid State Ionics, **172/1-4** (2004) 463-467. ----- 39
- 5) 大きな熱電能を持つミスフィット層状化合物 $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_p\text{CoO}_2$ の変調構造
宮崎 譲
日本結晶学会誌、**46** (2004) 21-26. ----- 44
- 6) Modulated structure of misfit-layered cobalt oxide $[(\text{Ca}_{0.90}\text{Bi}_{0.10})_2(\text{Co}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{O}_3]_p\text{CoO}_2$
Yuzuru Miyazaki, Yousuke Suzuki, Mitsuko Onoda, Yoshinobu Ishii, Yukio Morii and
Tsuyoshi Kajitani
Japanese Journal of Applied Physics, **43** (2004) 6252-6258. ----- 50
- 7) Thermoelectric properties of Ca-doped $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$
Yasuhiro Ono, Nobuhiko Kato, Yuzuru Miyazaki and Tsuyoshi Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **29** (2004) 2821-2824. ----- 57

- 8) **Effect of 3d-transition metal substitution on the thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxide $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$**
Y. Miyazaki, Y. Suzuki, T. Miura, Y. Ono and T. Kajitani
Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT 2003),
(August 18-22, 2003, Herault, France), IEEE, 2004, p. 203-206. ----- 61
- 9) **Transport properties of Ca-doped $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$**
Yasuhiro Ono, Nobuhiko Kato, Yuzuru Miyazaki and Tsuyoshi Kajitani
Journal of the Ceramic Society of Japan, **112** (2004) Suppl. PacRim5 Special Issue,
pp. S626-S628. ----- 65
- 10) **Compounds and subsolidus phase relations in the $\text{CaO-Co}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ system**
Yuzuru Miyazaki, Xiangyang Huang and Tsuyoshi Kajitani
Journal of Solid State Chemistry, **178** (2005) 2973-2979. ----- 68
- 11) **Synthesis and Thermoelectric Properties of Misfit Cobaltites, $[\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4]_{\text{RS}}[\text{CoO}_2]_p$**
Shahnaz Begum, Y. Ono, Y. Miyazaki, and T. Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **30** (2005) 495-497. ----- 75
- 12) **Bismuth Substitution Effect on the Structure and Thermoelectric Properties of $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$**
Yuzuru Miyazaki, Yousuke Suzuki, Mitsuko Onoda, Yoshinobu Ishii, Yukio Morii
and Tsuyoshi Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **30** (2005) 499-502. ----- 78
- 13) **Cold Neutron Inelastic Scattering Study for Co-121 and related Cobaltites**
Tsuyoshi Kajitani, Yuzuru Miyazaki, Yasuhiro Ono, Ken-ichi Hamano, Shingo
Inayama and Yuh-ki Hasegawa
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **30** (2005) 507-510. ----- 82
- 14) **Single Crystal Growth of $\beta\text{-Ca}_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.5$) by Flux Growth Technique**
X. Y. Huang, Y. Miyazaki and T. Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **30** (2005) 511-513. ----- 86
- 15) **Preparation and thermoelectric properties of oxygen-deficient misfit layered cobaltite $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-d}]_p\text{CoO}_2$**
Y. Miyazaki, Y. Suzuki and T. Kajitani
Proceedings of the 23rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2004),
(July 25-29, 2004, Adelaide, Australia), IEEE, (2005) #129 (3 pages). ----- 89
- 16) **Superspace Approach to the Crystal Structure of $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$: A Commensurate Misfit-Layered Cobalt Oxide**
D. Igarashi, Y. Miyazaki, K. Yubuta and T. Kajitani
Chemistry of Materials, submitted. ----- 92

III. 熱電変換化合物に関する研究（コバルト酸化物以外）

- 1) Thermoelectric property of ladder-type oxide $[(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_y[\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2]$
Shunsuke Tayama, Yuzuru Miyazaki and Tsuyoshi Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **29** (2004) 2767-2772. ----- 104
- 2) Transport properties of undoped and Sb-doped half-Heusler compounds NbCoSn
Yasuhiro Ono, Shingo Inayama, Satoshi Yotsuhashi, Hideaki Adachi, Yuzuru Miyazaki
and Tsuyoshi Kajitani
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **29** (2004) 2785-2788. ----- 110
- 3) Phonon DOS of filled skutterudite, $\text{Ba}_{0.1}\text{CoSb}_3$
T. Kajitani, Y. Ono, Y. Miyazaki, M. Sluiter, L. Chen, T. Goto and Y. Kawazoe
Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT 2003),
(August 18-22, 2003, Herault, France), IEEE, 2004, p. 81-84. ----- 114
- 4) Crystal Structure of the Thermoelectric Compound $[\text{Bi}_{1.79}\text{Sr}_{1.98}\text{O}_y]_{0.63}[\text{RhO}_2]$
Kunio Yubuta, Satoshi Okada, Yuzuru Miyazaki, Ichiro Terasaki and Tsuyoshi Kajitani
Japanese Journal of Applied Physics, **44** (2005) 8557-8561. ----- 118

IV. 出版物

- 1) 層状コバルト酸化物系 -II
宮崎 譲、舟橋良次
環境調和型新材料シリーズ「熱電変換材料」、
(社) 日本セラミックス協会・日本
熱電学会編、日刊工業新聞社 2. 2 章. ----- 123

I. ミスフィット型層状硫化物に関する研究

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。