

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」

平成 14 年度採択研究代表者

河本 邦仁

(名古屋大学大学院工学研究科 教授)

「ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製」

1. 研究実施の概要

我々の推進している「ナノブロックインテグレーション(NBI)」とは、量子効果が期待できるナノメートルオーダーの厚さからなる複数の機能ブロック(NB)を積層することにより、各NB機能の良いところ取りをして、熱電変換材料の高性能化の妨げとなっているトレードオフ(導電率 - Seebeck 係数 - 熱伝導率)を解消し、高性能酸化物熱電変換材料を設計・創製することである。NBIの手段として、下記に示す2通りのアプローチを行っている。一つは、既に酸化物熱電変換材料として知られるコバルト系層状酸化物を得るため、結晶自身がNBIされた“自然超格子”とみなし、これら材料の高性能化に向けた材料設計指針を結晶精密構造解析に基づいたNBへの変調ドーピングを実施してきた。もう一つは、NBを人工的に積層する人工超格子を用いるアプローチである。まず、NBIを行うための素材であるNB候補として Ti 系酸化物半導体を選択し、その性能を明らかにすることに注力した。具体的には、 SrTiO_3 や TiO_2 バルク単結晶及びエピタキシャル薄膜を用いた熱電特性の評価を行い、高機能NBの設計指針を明らかにした。特に①Nbドーピング SrTiO_3 で n 型酸化物最高の $ZT (= 0.37 @1000\text{K})$ を示す薄膜が作製できること、②薄膜/基板界面のキャリア濃度変調を施すことにより高い ZT が出せることを既に見出しており、人工NBIの基盤がようやく整ったと考えている。今後は、人工超格子を用いたNBIコンセプトの検証とバルク材料へのフィードバックを図る。また、上記NBIによる材料設計・創製と平行して、酸化物熱電変換デバイスの試作と評価を行ってきた。材料創製とは異なり、デバイス化は電極焼付け条件などのプロセス開発が課題だったが、試行錯誤の結果、携帯電話の充電さえも可能な7~270対の発電モジュールの試作に成功した。NBIによる高性能熱電変換材料創製後、速やかにデバイス化に移行する見通しがついた。

2. 研究実施内容

名大グループでは、全体の総括を担当するとともに、ナノブロックインテグレーションの構築指針の具体化、電子構造・結晶構造設計および材料探索を強力に推進する。第5年次までに得られた主な成果を列挙する。

【n 型】

① 二次元電子ガス (2DEG) 層を挿入した SrTiO_3 ($\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ界面及び

SrTiO₃:Nb/SrTiO₃ 人工超格子) 巨大 Seebeck 効果を発見。 [H. Ohta *et al.*, *Nature Materials* **6**, 129 (2007). 関連新聞発表：2007年1月22日付け朝日、読売、毎日、日経他] 2DEG 領域のみの熱電変換性能指数 ZT は 2.4 に達し、バルクの Bi₂Te₃ を上回る性能を実現した。

- ② Ti サイトの 20% を Nb で置換した SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ の熱電変換性能指数 ZT が 300K で 0.08、1000K で 0.37 に達することを報告 [S. Ohta *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 92108 (2005) / *J. Appl. Phys.* **97**, 34106 (2005) / *J. Ceram. Soc. Japan* **114**, 102 (2006)] 熱電変換材料としての SrTiO₃ の基本的な性質を明らかにした。
- ③ 層状構造を有する SrO(SrTiO₃)_{*n*} (*n* は自然数)セラミックスの高温熱電特性を報告 [H. Lee *et al.*, *J. Appl. Phys.* **100**, 63717 (2006).] 層状の結晶構造に起因する低い熱伝導率。問題は Ti 3d 軌道からなる伝導帯状態密度が小さく、大きな熱起電力が得られないこと。
- ④ Nb ドープした TiO₂ エピタキシャル薄膜の熱電特性を報告 [D. Kurita *et al.*, *J. Appl. Phys.* **100**, 96105 (2006).] Ti 3d 軌道からなる伝導帯状態密度と熱電特性の関係が明らかになった。
- ⑤ Nb ドープした CaTiO₃-SrTiO₃-BaTiO₃ 系固溶体の電子輸送特性は、結晶格子歪と密接に関係があり、キャリア輸送特性が優れる SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ に Ca や Ba を置換固溶させると結晶構造が乱れ、電子輸送特性が急激に悪化することを見出した [M. Yamamoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* in press] Ti 系酸化物熱電変換材料の材料設計指針として「立方晶を崩さない A サイト元素置換により、電子輸送特性に悪影響を与えることなく、熱伝導率だけ低下させる」を提案。

【*p* 型】

- ① R-SPE 法により Na_{0.8}CoO₂ エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功した [H. Ohta *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **5**, 25 (2005).]. 作製した薄膜はバルク単結晶と同等の熱電性能を示す。また、この薄膜は容易に基板から剥離することができ、例えばガラス基板上に転写することが可能である [H. Ohta *et al.*, *Adv. Mater.* **18**, 1649 (2006).].
- ② Na_{0.8}CoO₂ 薄膜を HNO₃-NaCl 水溶液処理することにより、4K で超伝導転移を起こす Na_{0.3}CoO₂·1.3H₂O エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功した [K. Sugiura *et al.*, *Inorg. Chem. (Commu.)* **45**, 1894 (2006).].
- ③ Na_{0.8}CoO₂ 薄膜の Na⁺ を Sr²⁺ にイオン交換することにより、Na_{0.8}CoO₂ よりも耐湿性に優れる Sr_{0.3}Na_{0.2}CoO₂ エピタキシャル薄膜の作製に成功した [K. Sugiura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 82109 (2006).].
- ④ Na_{0.8}CoO₂ 薄膜を Ca(OH)₂ 及び Ca(NO₃)₂ 粉末とともに加熱することにより Ca₃Co₄O₉ エピタキシャル薄膜の作製に成功した [K. Sugiura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 32111 (2006).]. 作製した薄膜は過去に報告された Ca₃Co₄O₉ 中最高の導電率を示した。

以上のように、名大グループでは高品質エピタキシャル薄膜を作製し、得られた薄膜の電子輸送特性から熱電材料の設計指針を立て、それをフィードバックして新たな材料探索に取り組んできた。最終年度は、①人工超格子、②二次元電子ガスをキーワードとして、例えば人工超格子として[(Ca,Sr,Ba)TiO₃ / SrTiO₃:Nb]、[TiO₂ / TiO₂:Nb]、[SrO(SrTiO₃)_n / SrTiO₃:Nb]の作製と評価を、二次元電子ガスの概念を応用した二次元ホールガスの作製を目指す。

また、秋田大学では、バルクのn型熱電酸化物材料を開発する観点から、ZnO/Al系とSrTiO₃/TiO₂系を取り上げ、サブミクロン以下の粒子からなる焼結体を形成し、熱伝導率を低減させることにより、熱電特性を向上させることを目指した。このために、本年度は希土類元素の添加とSPS焼結法の適用を図った。この結果、ZnO/Al系では、0.1 μm前後の粒径からなる焼結体を得られ、比較的低温域(<500℃)において、顕著な熱伝導率の低下を実現できたが、これより高温では、従来の焼結体より優れた特性を実現するには至らなかった。また、SrTiO₃/TiO₂系では、Laをドーピングすることで導電性が確保され、さらに、1300℃での焼結により、0.5 μm前後の粒子からなるモザイク状の複合組織が形成され、低温域で熱伝導率の明らかな低下を観測した。無次元性能指数は、0.15(800℃)が最高であった。TiO₂とSrTiO₃の界面に形成される二次元電子ガス系が高い熱電特性を示すことは、当グループでの研究により明らかにされており、今後この特長をどのようにバルク系に埋め込むか、さらに検討を進めたい。

早大グループは、ナノブロック・インテグレーションの物理的基礎を明らかにすることを主な目的とし、新たに2種類の層状コバルト酸化物の単結晶の合成に成功した。これで本グループが所有する層状コバルト酸化物の単結晶試料は5種類となり、そのシステムティックスを調べた。その結果、ミスフィット比と熱起電力、抵抗率、ホール効果が関連していることがわかり、ミスフィットがこの系の重要な制御パラメータであることを実験的に明らかにした。また今年度の新しい成果として、層状コバルト酸化物の非線形伝導の発見がある。この系の抵抗率は100K以下で急速に増大するが、その増大は大きな電流印加によって押さえられることがわかった。その大きさは最大で1000倍程度に達する。さらにホール係数の電流依存性を観測したところ、大きな電流によってキャリア濃度が増大していることがわかった。産総研グループから供給されたウィスカー結晶、名大グループから供給された高品質薄膜でも同様の大きな非線形性を確認した。これは新しいタイプの熱電素子の可能性を秘めた発見であり、今後の発展が期待できる。

産総研グループ

1. コンビナトリアル酸化物厚膜の改質と性能視覚表示ソフトの開発

ゾルゲル法を用いたコンビナトリアル合成技術における問題は、焼結性の良い試料を作製する場合、均質な厚膜が得られず、基板から剥離やひび割れなどにより、ゼーベック係数の高速評価が困難になってしまうことであった。昨年度はアルミナ基板をジルコニア基板に変更することで、この問題がある程度解決できることを報告した。さらなる膜質の向上を目指し、紫外線照射により表面改質を行った基板上で厚膜試料を合成した。その結果、紫外線照射による表面改質は試料の膜質を改善するために有効であった。さらに、相図上での組成の自動計算及び組成と特性の関係をビジュアル化するためのソフトウェアを開発し、データ解析のスピードを向上できた。

2. p-型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n-型 CaMnO_3 系 π 型モジュールの作製と発電特性

p 型及び n 型素子として $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ と $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 組成を有する焼結体を、前者はホットプレス焼結により、後者は冷間静水加圧後、大気圧焼結により作製した。断面が約 5mm 角、高さが 4.5mm となるよう酸化物素子を切り出した。これらの素子と酸化物を混合した銀ペースト及び銀シートを用い 8 対の発電モジュールを作製した。今回は高温部のみアルミナ基板を有するハーフスケルトンタイプのモジュールを作製した。モジュールの基板側を 400~1000°C で加熱し、反対側を水冷板で冷却した。高温側温度が 624°C、低温側温度が 58.8°C の時、開放電圧と最大出力はそれぞれ 1V と 171mW となった。この温度条件での内部抵抗は 1.5Ω となった。この数値は各素子の抵抗率から計算されるものよりも 5 倍高い値となった。これは、Mn-113 素子の破損が原因であることが分かった。Mn-113 素子の破損は高温側温度が 250°C に達するまでに起こっていた。各酸化物材料の機械強度を評価した。その結果、Mn-113 の機械強度が Co-349 と比べ半分以下しかないことが分かった。このため、発電時の加熱により Mn-113 素子内に亀裂が入り、モジュールの発電性能低下を引き起こしていることが分かった。

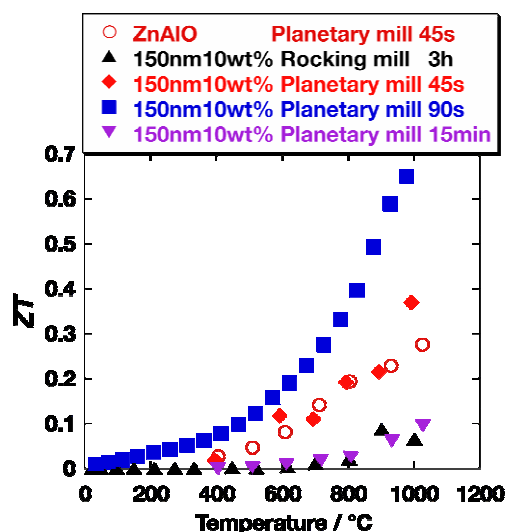
3. $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ 系 n 型材料の熱電特性

これまで高性能 n 型酸化物材料の開発のため、電気抵抗率の高い CaMnO_3 の Ca^{2+} サイトを RE^{3+} (RE=Yb, Tb, Nd, Ho) で置換し、高性能化を試みてきた。その結果、よりイオン半径が小さく重い希土類元素で Ca サイトを置換した方が、電気抵抗率と熱伝導率を同時に改善できる事がわかった。そこで、本研究では、Ca サイトを Lu で置換した $\text{Ca}_{1-x}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ (x=0.025, 0.05, 0.1) 系材料を作製し、室温~約 1000 K での熱電特性を評価した。その結果、電気伝導率が著しく向上し、x=0.1 の試料で約 1000 K において、出力密度として 0.5 [mW/mK²] の値が得られた。

4. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 及び $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 系粉末の触媒活性

p 型の熱電材料として研究が進む $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (Co-326) 及び $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Co-349) 粉末の CO、CH₄ 酸化触媒および NO_x 還元触媒としての活性を調べた。どちらの粉末においても Ca サイトを Ba で置換し、さらに Pt や Pd を微量添加することで酸化触媒としての活性が向上した。特に Co-326 相で高い活性が見られた。一方、どちらの酸化物においても NO_x 還元触媒としての活性は低かった。

九大グループでは、ナノブロックインテグレーションによる新規酸化物熱電材料創製の究極目標のひとつである電子系とフォノン系の独立制御の実現に向けて、一次粒子自体あるいはその内部にナノ構造を作り込む = built-in extrinsic nanostructure の実現と、それによる非従来型の熱電物性の発現を検討している。今年度の主な成果として、(1) ナノボイド構造制御による選択的フォノン散乱を指向した ZnO 系酸化物の熱電性能向上について、ナノボイド形成剤 VFA (Void Forming Agent) として用いる 100nm オーダーのポリマー微粒子の短時間均一混合に成功した結果、1000°Cにおいて $ZT \sim 0.5$ 以上がコンスタントに得られ、最高で $ZT = 0.65$ を達成した。従来の n 型酸化物に比べて 2 倍以上の ZT 値であり、実用的なバルク材料の性能を大幅に向上できる画期的な技術として期待できる。現時点ではフォノン散乱のみの選択的増強は実現していないが、条件の最適化により熱伝導率の減少率が導電率の減少率を上回ることが明らかになり、ナノボイド構造によるフォノン選択散乱の実現可能性が示された。また、ナノボイド構造による熱電能の増強現象については、低エネルギー欠陥によるキャリアのエネルギーフィルタリングの可能性が示唆されている。(2) SrCoO₃ 系ペロブスカイトの酸素イオン副格子のランダム化と熱物性の関係を詳細に検討した結果、秩序-無秩序構造相転移に伴って熱拡散率が完全に可逆的に増減をすることを明らかにし、アニオン副格子を利用した新たな熱電材料設計指針が示唆された。また、従来の相図には記載されていない高温域での秩序相の再出現を見出した。(3) 擬一次元的結晶構造を持つ Ca₃Co₂O₆ 系酸化物への Ho ドーピングを層状ミスフィット構造の Ca₃Co₄O₉ 系酸化物多結晶体に適用した結果、同様に高温での熱電特性が大幅に向上し、最高で $ZT = 0.37$ が得られた。(4) カウンターカチオンとして K⁺ や R₄N⁺ を含む Mn 水溶液を +1.0V vs. Ag/AgCl の条件で定電位電解酸化を行うことにより、白金電極基板上に層状 Mn 酸化物の c 軸配向薄膜を得た。この層状 Mn 酸化物の骨格構造は MnO₆ 八面体が稜共有した 2 次元 MnO₂ 層で、層状 Co 酸化物の CoO₂ 層と構造的に同一である。さらに界面活性剤共存下で同様に電解酸化を行うことにより、層間隔 3nm のマンガ氧化物超格子薄膜を得ることに成功した。今後 Co 酸化物超格子薄膜の合成と熱電物性評価を行う予定。



東北大グループ

高分解能電子顕微鏡観察と EPMA などによる精密な化学分析を同時に行い、Bu-(Sr,Ba)-Rh-O 系と Bu-Sr-Co-O 系の結晶構造解析を行っている。その結果、これらの化合物に於ける Rh と Co の平均形式価数はほぼ 3.3+であることが判明し、小椎八重の予測した熱電性能の式が適用できることが分かった。分析の過程で、これらの化合物には過剰酸素があることも判明したが、結晶構造のどこに過剰酸素があるのか、決定的な情報は未

だ得ていない。また、これらの結晶は非整合周期を持った(3+1)次元ないし、(3+2)次元の複合結晶だが、基本格子にも単斜晶のものばかりでなく、三斜晶のものもあることが判明した。これらの酸化物の熱電性能と直接関係のない情報だが、均一で安定した試料作製には必要な知見である。

Na_xCoO_2 ($0.3 < x < 0.8$) 試料の結晶構造と物理的性質について丹念な研究を行い、興味深い結果を得た。即ち、 $\text{Na}_{0.5}$ 試料と $\text{Na}_{0.58}$ 試料は室温で単相となり、前者は 87K 以下で構造相転移を起こして Co の価数が b 軸に沿って、 $3.5 - \delta$ 、3.5、 $3.5 - \delta$ 、3.5 ($\delta \sim 0.3$) のストライプ秩序相となることを発見した。この試料はさらに 53K 以下で弱強磁性相へと変わることも分かった。 $\text{Na}_{0.58}$ 試料は 250K 前後の狭い温度範囲だけ Charge Ordered 相に変わる事が粉末中性子回折実験から分かったが Co の電荷状態については未だ結論を得ていない。

前年度に続いて CuCrO_2 系 delafossite 型化合物の熱電性能を研究し、Cr を Mg だけでなく、Ni でも同時に部分置換することにより、更に熱電性能が向上することが分かった。同時置換材は $\text{ZT}=0.08$ (1000K) に達し、昨年度の CuCrO_2 系の倍ほどの性能向上を図ることができた。delafossite 系化合物は一般的に熱伝導率が他の層状酸化物よりも二倍以上高く、これを下げることができれば、 CuCrO_2 系酸化物も $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 並みの熱電性能を示す可能性がある。Delafossite 系酸化物には CuFeO_2 もあり、熱電性能は CuCrO_2 系よりも優れているので、更に期待できる。この系の研究は継続中である。

小椎八重等は強相関電子系酸化物 β -パイロクロアの電子構造を精度良く計算することに成功し、磁性について議論した。また、磁気相関にフラストレートがある系の Hubbard モデルを作り、物理的性質を統一的に理解しようとした。

その他、BiTe 系、Sr-Co-O 系、La-Ca-Mn-O 系、化学修飾された V_2O_5 系等についても研究を行っている。

SPS 法で作られた高性能 ($\text{ZT}=0.4@1000\text{K}$) Co-121 (Ca349) P 型熱電ブロックの製造法について、H18 年 7 月 19 日に特許出願 (2006-197490) することができた。

3. 研究実施体制

(1)「名大」グループ

①研究者名

河本 邦仁 (名古屋大学 教授)

②研究項目

・ナノブロックインテグレーションの指針構築と結晶構造設計ならびに研究の統括

(2)「早大」グループ

①研究者名

寺崎 一郎 (早稲田大学理工学術院 教授)

②研究項目

- ・層状コバルト酸化物のミスフィット比と輸送現象の相関
- ・層状コバルト酸化物の非線形熱電効果
- ・ロジウム酸化物、イリジウム酸化物による熱電材料の設計

(3)「産総研」グループ

①研究者名

舟橋 良次 ((独)産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門 主任研究員)

②研究項目

- ・新規高性能熱電酸化物の探索と発電モジュールの作製

(4)「九大グループ」

①研究者名

大瀧 倫卓(九州大学 助教授)

②研究項目

- ・層状構造を構成するナノブロック層の機能抽出と非化学量論を精密制御した酸化物熱電材料の合成

(5)「東北大グループ」

①研究者名

梶谷 剛 (東北大学大学院工学研究科 教授)

②研究項目

- ・高分解能電子顕微鏡観察による変調構造を持った熱電半導体の構造評価
- ・放電プラズマ焼結法による高度に配向した層状コバルト酸化物の作成とその機械的強度の向上、電極材料の最適化。
- ・電気化学法による熱電性能の高い準安定酸化物相の創製。
- ・強相関電子系熱電半導体の性能評価に関する理論的アプローチ。

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

国際

- H. Ohta, A. Mizutani, K. Sugiura, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Surface Modification of Glass Substrate for Oxide Heteroepitaxy: Pastable Three-dimensionally Oriented Layered Oxide Thin Film", *Adv. Mater.* 18, 1649-1652 (2006).
- G. D. Zhan, J. D. Kuntz, A. K. Mukherjee, P. X. Zhu and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of carbon nanotube/ceramic nanocomposites", *Scripta Materialia*, **54**, 77-82 (2006).

- Y. Masuda, Y. Hamada, W. S. Seo and K. Koumoto, "Exfoliation of Layers in Na_xCoO_2 ", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 1632-1638 (2006).
- N. V. Nong, M. Ohtaki, "High-temperature Thermoelectric Properties of Late Rare Earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ " *Transactions of Materials Research Society of Japan*, **31**(2), 399-402 (2006).
- H. Hirobe, M. Ohtaki, "Enhanced Phonon Scattering by Oxygen Defects in Metal Oxides" *Transactions of Materials Research Society of Japan*, **31**(2), 403-406 (2006).
- N. V. Nong, M. Ohtaki, "Power Factors of Late Rare Earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ Oxides" *Solid State Communications*, in press, available online 15 June 2006 (2006)
- T. T. Tran, K. Takubo, T. Mizokawa, W. Kobayashi, and I. Terasaki, "Electronic structure of $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ studied by x-ray photoemission spectroscopy", *Phys. Rev. B* **73** (2006) 193105 (4pages).
- T. Nakano and I. Terasaki, "Giant nonlinear conduction and thyristor-like negative derivative resistance in BaIrO_3 single crystals", *Phys. Rev. B* **73** (2006) 195106 (5 pages)
- R. Funahashi, M. Mikami, "A portable thermoelectric-power-generating module of composed of oxide devices, *Journal of Applied Physics*", Vol.99 No. 6, pp. 066117 (04. 2006.)
- R. Funahashi, T. Mihara, M. Mikami, S. Urata, "Thermoelectric Modules for High Temperature Waste Heat", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 886 pp. 493-498 (04. 2006)
- M. Mikami, K. Chong, Y. Miyazaki, T. Kajitani, T. Inoue, S. Sodeoka, and R. Funahashi, "Bi-Substitution Effects on Crystal Structure and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Single Crystals", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No.5A, pp. 4131-4136 (05. 2006)
- M. Mikami, N. Ando, E. Guilmeau, and R. Funahashi, "Effect of Bi Substitution on microstructure and Thermoelectric Properties of Polycrystalline $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$ ", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No.5A pp. 4152-5158 (05. 2006)
- J. Sugiyama, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, J.A. Chakhalian, H. Nozaki, H. Hazama, Y. Ono and T. Kajitani, "Spin state transition in Ca-doped $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ with the nominal Co valence below 3.16" *Solid State Comm.* **137** (2006) 36-40.
- K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani, "Crystal Structure of Misfit-Layered Compound $[\text{Bi}_{1.94}\text{Ba}_{1.83}\text{O}_y]_{0.56}[\text{RhO}_2]$ " *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**(2006) 179-185.
- K. Yubuta, S. Begum, Y. Ono, Y. Miyazaki and T. Kajitani, "Modulated Structure of the misfit layered Compound $[\text{Bi}_{2.08}\text{Sr}_{1.67}\text{O}_y]_{0.54}[\text{CoO}_2]$ " *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 4159-4164.
- T. Kajitani, Y. Miyazaki, Y. Ono, S. Begum and K. Yubuta, "Static and Dynamic Corrugation of Thermoelectric Cobaltites", *Trans. MRS-J31* (2006) 363-366.
- K. Yubuta, S. Begum, Y. Ono, Y. Miyazaki, "Shear-type Modulated Structure of $\text{Bi}_{2.49}\text{Sr}_{2.00}\text{Co}_{2.22}\text{O}_x$ ", *Trans. MRS-J31* (2006) 391-394.]
- K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "High electrical

conductivity of layered cobalt oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ epitaxial films grown by topotactic ion exchange method”, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 032111 (2006).

- W. Wunderlich and K. Koumoto, “Development of high-temperature thermoelectric materials based on SrTiO_3 -layered perovskites”, Volume 97, International Journal of Materials Research, Z Metallkd., (2006) pp. 657-662
- W. Kobayashi and I. Terasaki, “Transport properties of the thermoelectric layered cobalt oxide Pb-Sr-Co-O single crystals”, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 072109 (3pages).
- D. Flahaut, C. Goupil, S. Hebert, S. Lemonnier, J. Noudem, A. Maignan, and R. Funahashi, “Thermoelectric performances of perovskite transition-metal oxides at high temperature, Transactions of the Materials Research Society of Japan”, Vol. 31 No. 2, pp. 371-374 (06. 2006) (Proceedings)
- M. Hirai, T. Mihara, and R. Funahashi, Preparation of new thermoelectric materials by thin-film technology, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 31 No. 2, pp.395-398 (06. 2006) (Proceedings)
- Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani, ”Modulated structure of $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{2.0}\text{Rh}_{1.6}\text{O}_x$ ”, *Key Engineering Materials* **336-338** (2007) 818-821
- D. Flahaut, T. Mihara, R. Funahashi, N. Nabeshima, K. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, “Thermoelectrical properties of A-site substituted $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_x\text{MnO}_3$ system”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, 084911.1-081911.4 (2006)
- R. Funahashi, S. Urata, T. Mihara, N. Nabeshima, K. Iwasaki, “Power generation using oxide thermoelectric modules, *Advances in Science and Technology*”, Vol. 46, pp.158-167 (2006) (Proceedings)
- K-H. Lee, H. Ohta, S-W. Kim, and K. Koumoto, “Ruddlesden-Popper phase as thermoelectric oxides: Nb-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n=1, 2$)”, *J. Appl. Phys.* **100**, 063717 (2006).
- D. Kurita, S. Ohta, K. Sugiura,, H. Ohta and K. Koumoto, “Carrier generation and transport properties of heavily Nb-doped anatase TiO_2 epitaxial films at high-temperatures”, *J. Appl. Phys.* **100**, 096105 (2006).
- S. Begum, Y. Ono, H. Fujishiro, T. Kajitani “Interplay between structure and magnetic properties in a pervskite manganite”, *Physica B* **385-386** (2006) 53-56.
- K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani “High-resolution electron microscopy of thermoelectric compounds Bi-(Sr,Ba)-Rh-O ”, *Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics*, **25** (2006) 85-88.
- X. Y. Huang, Y. Miyazaki, K. Yubuta, Y. Oide and T. Kajitani “The thermoelectric properties of $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ textured ceramics”, *Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics*, **25** (2006) 89-91.
- Y. Ono, K. Satoh, T. Nozaki and T. Kajitani “Structural, magnetic and thermoelectric properties

- of Delafossite-type oxide, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$)”, Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics, **25** (2006) 92-96.
- Y. Ono, S. Inayama, H. Adachi and T. Kajitani “Thermoelectric properties of NbCoSn-based half-Heusler alloys”, Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics, **25** (2006) 124-127.
 - Y. Oide, Y. Miyazaki, Y. Ono, X.Y. Huang and T. Kajitani “Thermogravimetric Study and High-Temperature Thermoelectric Properties of $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{1-x}\text{A}_x)\text{O}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ”, Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics, **25** (2006) 402-405.
 - N. V. Nong, M. Ohtaki, “Thermoelectric Properties and Local Electronic Structure of Rare Earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ” *Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006)*, 2006, IEEE, pp.62-65.
 - M. Ohtaki, R. Hayashi, “Enhanced Thermoelectric Performance of Nanostructured ZnO: A possibility of Selective Phonon Scattering and Carrier Energy Filtering by Nanovoid Structure” *Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006)*, 2006, IEEE, pp.276-279.
 - T. Souma, M. Ohtaki, “Relation between Zn Content and Thermoelectric Properties of $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$ ($-0.12 \leq x \leq 0.12$)” *Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006)*, 2006, IEEE, pp.594-597.
 - T. Souma, M. Ohtaki, “Optimization of Synthesis Conditions for CoSb_3 Compounds Prepared by Sb Self-flux Method” *Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006)*, 2006, IEEE, pp.598-602.
 - T. Souma, M. Ohtaki, M. Shigeno, Y. Ohba, N. Nakamura, T. Shimozaki, “Fabrication and Power Generation Characteristics of $p\text{-NaCo}_2\text{O}_4/n\text{-ZnO}$ Oxide Thermoelectric Modules” *Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006)*, 2006, IEEE, pp.603-606.
 - H. Ohta, S-W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, “Giant Thermoelectric Seebeck Coefficient of a Two-dimensional Electron Gas in SrTiO_3 ”, *Nature Materials* **6**, 129 (2007).
 - M. Yamamoto, H. Ohta and K. Koumoto, “Thermoelectric phase diagram in a $\text{CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 072101 (2007).
 - W. Koshibae, H. Murata and S. Maekawa: “Theoretical study of the electronic structure in β -pyrochlore oxides”, *J. Mag. Mag. Mat.* **310** (2007) 1005-1007.
 - N. Bulut, W. Koshibae and S. Maekawa: “Magnetic correlations of the Hubbard model on frustrated lattices”, *J. Mag. Mag. Mat.* **310** (2007) 511-513.
 - Kunio Yubuta, Satoshi Okada, Yuzuru Miyazaki, Ichiro Terasaki and Tsuyoshi Kajitani: “Modulated Structure of $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{2.0}\text{Rh}_{1.6}\text{O}_x$ ”, *Key Eng. Mater.* **336-338** (2007) 818-821.

- Tsuyoshi Kajitani, Yuzuru Miyazaki, Yasuhiro Ono, Shahnaz Begum and Kunio Yubuta: “Static and Dynamic Characteristics of Thermoelectric Ceramics”, Key Eng. Mater. **336-338** (2007) 826-830.
- Dai Igarashi, Yuzuru Miyazaki, Kunio Yubuta and Tsuyoshi Kajitani: “Superspace Group Approach to the Crystal Structure of $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ ”, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 304-310.
- Kunio Yubuta, Yuh-ki Hasegawa, Yuzuru Miyazaki and Tsuyoshi Kajitani: “Crystal Structure of $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$ Compound Studied by High-Resolution Electron Microscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 712-715.
- Yasuhiro Ono, Ken-ichi Satoh, Tomohiro Nozaki and Tsuyoshi Kajitani: “Structural, Magnetic and Thermoelectric Properties of Delafossite-type Oxide, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$)”, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 1071-1075.
- S. Fujimoto, H. Kaibe, S. Sano and T. Kajitani: “Development of Transient Measurement Method for Investigating Thermoelectric Properties in High Temperature Region”, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 8805-8809.
- R. Funahashi, T. Mihara, S. Urata, and A. Kegasa, “Preparation and properties of thermoelectric pipe-type modules”, 2006 International Conference on Thermoelectrics, pp. 58-61 (2007) (Proceedings)
- S. Urata, R. Funahashi and T. Mihara, “Power generation of p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n-type CaMnO_3 module”, 2006 International Conference on Thermoelectrics, pp. 501-504 (2007) (Proceedings)
- D. Flahaut, R. Funahashi, K. Lee, H. Ohta, and K. Koumoto, “Effect of the Yb substitutions on the thermoelectric properties of CaMnO_3 ”, 2006 International Conference on Thermoelectrics pp. 103-106 (2007) (Proceedings)
- D. Flahaut and R. Funahashi, “Preparation of p-type materials thin-film by using buffer layer”, 2006 International Conference on Thermoelectrics, pp. 465-467 (2007) (Proceedings)
- E. Guilmeau, M. Pollet, D. Grebille, M. Hervieu, H. Muguerra, R. Cloots, M. Mikami, and R. Funahashi, “Nanoblock Coupling Effect in Iodine Intercalated $[\text{B}_{0.82}\text{CaO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1.69}$ Layered Cobaltite”, Inorganic Chemistry, Vol. 46, No. 6, pp.2124-2131 (2007)
- R. Funahashi, S. Urata, T. Mihara, N. Nabeshima, K. Iwasaki, "Power generation using oxide thermoelectric modules, Advances in Science and Technology, Vol. 46, pp.158-167 (2006)

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 2 件 (CREST 研究期間累積件数: 7 件)