The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	酸化物における微視的格子熱伝導機構とその制御指針：層状構造と結晶粒界
Author(s)	藤井, 進
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69559
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　藤井　進　　）	
論文題名	酸化物における微視的格子熱伝導機構とその制御指針：層状構造と結晶粒界

論文内容の要旨

本論文では，酸化物における格子熱伝導度の低下機構を原子レベル計算により明らかにし，その支配因子を報告した．格子熱伝導度の低下には，物質自体の特性と材料組織の両者が影響を及ぼす．そこで，第4章では前者を対象に熱電変換材料として期待される層状Co酸化物の格子熱伝導機構を，第5章では後者を対象に基礎的理解を目的としてMgO対称傾角粒界の格子熱伝導機構を解析した．

第1章では，研究全体の背景，目的について述べた．

第2章では，用いた計算手法について述べた．計算手順や独自に開発した手法についても記載した．

第3章では，第2章で述べた計算手法について，いくつかの例示を通して得られる結果について説明した．

第4章では，層状Co酸化物における格子熱伝導機構について，主に摂動分子動力学法を用いて解析した．

第一に，層状Co酸化物Na_xCoO_2と$Ca_3Co_4O_9$の計算モデルの作製，構造解析，格子熱伝導度の計算を行い，計算モデルが実験で報告されている構造や格子熱伝導を十分に再現することを確認した．また，Na空孔の導入によりNaが大きな振幅で振動するようになること，その結果としてNa_xCoO_2の格子熱伝導度が大きく低下することを示した．

第二に，層状Co酸化物Na_xCoO_2と$Ca_3Co_4O_9$の格子熱伝導機構について，摂動分子動力学法や振動モード解析により検討した．その結果，層状Co酸化物では共通するCoO_2層が多くの熱を輸送すること，そしてそのCoO_2層に隣接する層が変化すれば，CoO_2層の熱伝導度が間接的に低減されることが明らかになった．隣接層の振動を解析すると，Na_xCoO_2と$Ca_3Co_4O_9$で異なる種類の非調和的振動が観測され，これらが低熱伝導度の引金となっていることが示唆された．

第三に，$Ca_3Co_4O_9$における格子ミスフィットが格子熱伝導に及ぼす影響について，計算機実験により解析した．その結果，低格子熱伝導度の要因と考えられている結合歪み自体が与える影響は相対的に小さく，結合歪みにより生じる非調和振動が格子熱伝導を支配する決定的な因子であることが明示された．

第四に，層状Co酸化物$Ca_3Co_4O_9$について不純物添加モデルを作成し，格子熱伝導度を低下させるための手法について考察を行った．その結果，一般に低熱伝導化の手段として用いられる重元素添加があまり有効ではなく，イオン半径などの格子ミスフィットの程度や層間結合力に影響する因子が，格子熱伝導制御に重要であることが分かった．

第5章では，MgO対称傾角粒界について，主に摂動分子動力学法により解析した．

第一に，対象とした80種以上の対称傾角粒界モデルについて，その構造と粒界エネルギーなどの特徴量について記述した．また，実験で観測されているいくつかの粒界について，計算モデルと構造が一致することを確認した．

第二に，特定の対称傾角粒界に着目し，粒界面間隔が格子熱伝導度に与える影響(サイズ効果)や，粒界近傍の格子熱伝導度の異方性について解析した．その結果，結晶粒界が非常に広範囲で格子熱伝導に影響を及ぼすことや，粒界を跨ぐ方向だけではなく，粒界に平行な方向への格子熱伝導度も低減されることが分かった．また，粒界面間隔がnmオーダーまで低下した場合，その格子熱伝導機構が巨視的な現象を基にした推測から逸脱することも明らかになった．

第三に，種々の結晶粒界が格子熱伝導度に及ぼす影響について解析した．その結果，従来は同一と見做されることが多かった粒界による格子熱伝導度の低下度合いが，粒界によって大きく異なることが分かった．また，格子熱伝導度の傾角，粒界エネルギー，過剰体積依存性を解析したところ，特に過剰体積について大きな相関関係が現われた．この格子熱伝導度の過剰体積依存性について詳しく解析した結果，実際の格子熱伝導度の支配因子は粒界近傍における原子数密度であり，小傾角粒界と大傾角粒界では低熱伝導化機構が異なることが明らかになった．

第四に，粒界モデルの熱伝導度の周波数依存性を解析し，粒界によって散乱されるフォノンを解明することを試みた．その結果，どの粒界でも低周波数の音響フォノンが強く散乱されること，粒界間で散乱されるフォノンにあまり差が無いこと，ナノ粒界では中・高周波数の光学フォノンまで散乱されるため低熱伝導度となることが示された．

第6章では，研究全体を総括した．

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　藤井　進　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	准教授	吉矢　真人
	副 査	教授	浅田　稔
	副 査	教授	菅沼　克明
	副 査	教授	中谷　彰宏
	副 査	教授	平田　勝弘
	副 査	教授	南埜　宜俊

論文審査の結果の要旨

格子熱伝導度は多くの機能性材料に要求される物性であり，物質固有の特性のみならず様々な格子欠陥に影響される．これにより熱伝導度の設計の自由度が増す一方で，現象が複雑化し，機構の理解や制御指針の確立が困難となっている．本論文では，物質や格子欠陥の影響を定量的に評価可能な計算的手法を用いて，二つの材料を対象にその格子熱伝導機構を解明している．一つは，物質として低熱伝導度であり熱電変換材料として注目される層状 Co 酸化物である．もう一つは，格子欠陥の一つでありほぼ全ての実材料に含まれる結晶粒界(モデル材料：MgO)である．

層状 Co 酸化物における格子熱伝導機構解明に際しては，摂動分子動力学法により層状 Co 酸化物 Na_xCoO_2 と $Ca_3Co_4O_9$ の格子熱伝導を比較することで，層状 Co 酸化物では共通する CoO_2 層が主に格子熱伝導を担うこと，そして CoO_2 層に隣接する層が変化すれば，熱輸送を担う CoO_2 層の熱伝導度が間接的に低減されることを明らかにしている．また，格子熱伝導に影響を与える様々な因子について検討しており，隣接層中の非調和振動により低格子熱伝導性が生じることを示している．さらに，$Ca_3Co_4O_9$ 中の格子ミスフィットの程度を変化させた計算機実験により，格子熱伝導度を決定付ける非調和振動を引き起こすのは隣接層中の大きな結合歪みであり，隣接層中の結合歪みを増大させることにより，さらに熱伝導度を低くできることを提案している．加えて，不純物添加が格子熱伝導に与える影響についても検討し，一般に重要とされる原子量よりもイオン半径が格子熱伝導度に大きく影響することを明らかにしている．層状 Co 酸化物において電子伝導を担うのは共通する CoO_2 層である一方で，熱伝導度の低下はそれに隣接する層によって実現されることから，層状構造を利用した熱電物性の独立制御の可能性も示している．

MgO 対称傾角粒界における格子熱伝導機構解明に際しては，摂動分子動力学法により粒界面間隔の異なる粒界モデルにおいて熱伝導機構解析を行い，結晶粒界の影響が非常に広範囲に及ぶことや，粒界面間隔が nm オーダーの場合粒界のみならず粒内の熱伝導度も大きく低下することを明らかにしている．また，80 種以上の多様な対称傾角粒界について格子熱伝導度を評価しており，粒界による格子熱伝導度の低下度合いが，粒界の特徴に依存して大きく変化することを示している．さらに，格子熱伝導度と粒界の特徴を表す量との相関関係を解析し，過剰体積に特に強い相関が現れることを報告している．この過剰体積依存性に基づいて格子熱伝導機構の解析を行うことで，小傾角粒界と大傾角粒界ではその熱伝導機構に違いがあることや，粒界近傍における原子数密度が格子熱伝導度を決定付けることを明らかにしている．加えて，粒界における格子熱伝導度の周波数依存性も解析しており，対称傾角粒界では散乱されるフォノンに大きな差がないことも示している．これらの結果から，再結晶等の熱処理や配向制御により大傾角粒界を析出させれば低熱伝導度を実現できる可能性があるという材料設計指針を提案している．

以上のように、本論文は熱電変換材料の有力な候補である層状 Co 酸化物と格子欠陥の一つである結晶粒界についてその微視的な格子熱伝導機構を解明しており，その結果を基に物質と格子欠陥という両面から格子熱伝導度の制御指針も提案している．よってその学術的・工学的価値は高く，本論文は博士論文として価値あるものと認める。