The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	層状酸化物熱電材料の微視的なフォノン熱伝導支配機構に関する研究
Author(s)	多田, 昌浩
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/787
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

層状酸化物熱電材料の
微視的なフォノン熱伝導支配機構に関する研究

2011 年

多田 昌浩

目次

第 1 章　序論 1
1.1　熱電変換材料 1
1.2　熱電変換材料の歴史と層状酸化物熱電変換材料の位置づけ 2
1.3　Na_xCoO_2 について 3
1.4　酸化物における熱伝導度の重要性 5
1.5　熱伝導度の歴史 6
1.6　熱伝導度の理論について 6
1.7　目的 9
1.8　本論文の構成 9
第 2 章　計算方法 11
2.1　分子動力学法 11
2.2　数値計算 11
2.3　三次元周期的境界条件 13
2.4　アンサンブル 13
2.5　温度制御と圧力制御 13
2.6　摂動分子動力学法 15
第 3 章　Na_xCoO_2 の結晶構造及び原子間相互作用の決定と原子の振動の解析 19
3.1　緒言 19
3.2　方法 20
3.2.1.　Buckingham 型ポテンシャル関数 20
3.2.2.　結晶構造 20
3.2.3.　弾性定数 21
3.2.4.　変数のフィッティング 21
3.2.5.　熱膨張係数の計算 22
3.2.6.　動的状態における Na サイトの判別 22
3.3　結果及び考察 24
3.3.1.　結晶構造の決定 24
3.3.2.　格子定数 24
3.3.3.　弾性定数 25
3.3.4.　Co の電荷の決定 27
3.3.5.　ポテンシャル変数の決定 27
3.3.6.　格子振動の様子 30
3.3.7.　$Na_{0.5}CoO_2$ の動的状態における結晶構造 32
3.3.8.　熱膨張係数 34

3.3.9. 原子の位置の平均自乗変位 37
3.3.10. 原子の振動の振幅の解析 39
3.3.11. 動的状態での原子間距離の変化 40
3.3.12. Co の電荷分布の違いによる振動への影響 41
3.4 結言 43
第 4 章 Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度の解析 45
4.1 緒言 45
4.2 方法 45
4.2.1. 摂動の規模 45
4.2.2. 組成依存性の評価 48
4.2.3. $NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ の比較 48
4.2.4. Na と Na 空孔を平均化した仮想的な Na 層 49
4.2.5. $Co^{3.5+}$-O^{2-}の原子間ポテンシャル 49
4.2.6. 二元系酸化物のフォノン熱伝導度解析方向 49
4.2.7. フォノンの平均自由行程の計算 51
4.2.8. 比熱の計算 52
4.2.9. フォノンの群速度の計算 52
4.3 結果及び考察 52
4.3.1. フォノン熱伝導度の温度依存性 52
4.3.2. Na サイトの充填率のフォノン熱伝導度に対する影響 58
4.3.3. 相の違いによる影響 61
4.3.4. Na 配置及び Co 電荷分布の規則性による影響 64
4.3.5. 二元系酸化物との比較 67
4.3.6. 空孔のない Na_xCoO_2 を用いた仮想実験 68
4.3.7. Co の電荷の混在のない $Na_{0.5}CoO_2$ を用いた仮想実験 69
4.4 結言 70
第 5 章 層の二次元性によるフォノン熱伝導度制御指針 71
5.1 緒言 71
5.2 方法 71
5.2.1. Li_xCoO_2，K_xCoO_2 モデルの作成 71
5.2.2. Na_xCoO_2 と Li_xCoO_2，K_xCoO_2 の比較 72
5.2.3. 質量を変化させた Na_xCoO_2 モデル 72
5.2.4. 格子定数を変化させた Na_xCoO_2 モデル 72
5.2.5. M_xCoO_2 の M 層に Na と Li，K が混在する構造 73
5.3 結果及び考察 73
5.3.1. $LiCoO_2$，$KCoO_2$ の結晶構造 73

5.3.2. Li-O，K-O の原子間ポテンシャルの決定 74
5.3.3. Li_xCoO_2，K_xCoO_2 のフォノン熱伝導度 76
5.3.4. 質量を変化させた Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度変化 78
5.3.5. 格子定数を変化させた Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度変化 79
5.3.6. M_xCoO_2 の M 層に Na と Li，K が混在した場合の影響 82
5.4 結言 84
第 6 章 Na の電荷の影響による CoO_2 層のひずみがフォノン熱伝導度に及ぼす影響 85
6.1 緒言 85
6.2 方法 85
6.2.1. $Ca_{0.5}CoO_2$ の構造 85
6.2.2. Na サイト充填率 0.25 の場合の構造 86
6.2.3. Co の電荷分布を一様にした Na_xCoO_2 と Ca_xCoO_2 の構造 87
6.3 結果及び考察 87
6.3.1. $Ca_{0.5}CoO_2$ の構造の決定 87
6.3.2. Ca-O 原子間ポテンシャルの決定 89
6.3.3. $Ca_{0.25}CoO_2$，$Na_{0.25}CoO_2$ の構造 91
6.3.4. Ca_xCoO_2 のフォノン熱伝導度 92
6.3.5. Co 電荷を一様にした Ca_xCoO_2，Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度の比較 94
6.4 結言 98
第 7 章 総括 99
参考文献 105
謝辞 111
研究業績 113

第1章　序論

1.1　熱電変換材料

熱電変換材料は，材料中に生じる温度差を利用し起電力を生じる Seebeck 効果や，その反対に材料中に電流を流すことで温度差を発生させる Peltier 効果を利用し, 発電や冷却に利用される材料である[1.1-3]．熱電変換材料による発電は材料自身の持つ特性を利用したものであり, ガスタービンなどの機械的駆動部がないためにメンテナンスフリーであり, 小型軽量で形状の自由度も高いため熱エネルギーを有効に利用できる場所に設置できるという利点がある[1.2]．また，熱エネルギーという持続的なエネルギーから直接電気エネルギーへの変換が可能である. エネルギー問題が大きく取り上げられている現在，太陽光発電やバイオ燃料などのさまざまな発電方法が検討されているが，多くの発電ではエネルギーを排熱として損失してしまうことは避けられない. 熱電変換材料はその放棄されてしまうエネルギーを利用して再発電することができる. さらに発電の際に従来の発電方法で問題になっている有害物質を排出しないため環境負荷の少ない発電方法である[1.1, 2, 4-7]．しかしながら，現在の熱電変換材料の持つ変換効率は発電に利用する熱エネルギーに対して 10 %程度[1.4]であり，火力発電での 40 %程度，太陽光発電での 20 %程度の変換効率と比較しても小さい．そこで，発電コストに見合う特性を得るために，新しいアプローチからの更なる性能の向上が必要である.

熱電変換材料のエネルギーの変換効率η_{local}は温度差を持つ材料の高温側からの入力となる熱流をQ_{h}とし，それにより得られる発電出力をPとすると

$$\eta_{\mathrm{local}} = P/Q_{\mathrm{h}}$$

と表せる．ここで，高温部での入力Q_{h}について熱伝導による熱流，Peltier 効果による吸熱，Joule 発熱を考慮し，出力P側では Seebeck 効果による起電力と材料の電気抵抗を考慮し，式を書き換えると

$$\eta_{\mathrm{local}} = \eta_{\mathrm{Calnot}}/\{\frac{S^2\sigma}{\kappa}T_{\mathrm{h}} + (1+R_{\mathrm{m}}) - \frac{1}{2\eta_{\mathrm{Calnot}}}\}\cdot\ R_{\mathrm{m}}/(1+R_{\mathrm{m}})^2$$

となる[1.8]．ここでSは Seebeck 係数を表す．σはここでは電気伝導度のうち，電子により伝搬されるものを表し，本論文ではこれを電子伝導度と呼ぶ．κは熱伝導度を表している. またR_{m}は高温部, 低温部の電気抵抗をそれぞれ R_{h}, R_{c} としたときのそれらの比, R_{c} / R_{h} を表している．また，η_{Calnot}は高温部，低温部の温度をそれぞれT_{h}，T_{c}とした場

合の$(T_\mathrm{h}-T_\mathrm{c})/T_\mathrm{h}$の Calnot 効率を表している．このとき，この熱電変換材料の効率を最大にするR_mを考えると，そのときの最大効率は

$$\eta_\mathrm{local}=\eta_\mathrm{Calnot}\left(\sqrt{1+\frac{S^2\sigma}{\kappa}\bar{T}}-1\right)/\left(\sqrt{1+\frac{S^2\sigma}{\kappa}\bar{T}}+T_\mathrm{c}/T_h\right)$$

となる[1.1, 8, 9]．ここで$\overline{T}$は高温部と低温部の温度の平均 $(T_\mathrm{h}+T_\mathrm{c})/2$である．この熱電効率の式に出てくる $S^2\sigma/\kappa$が，熱電材料の性能指数 (figure of merit) Z として知られており，無次元化のため動作温度 T を乗した ZT が熱電変換材料の性能を定量的に表す無次元性能指数として広く利用されている．また，そのうちの電子的特性を表す部分である $S^2\sigma$は出力因子 (power facter)と呼ばれている．熱電変換材料の性能指数 Z は，大きな熱起電力を生み出すために大きな Seebeck 係数が必要であり，大きな電力を得るために大きな電子伝導度が，そして一定の温度差を保つために小さい熱伝導度が，それぞれ要求されることを意味している．出力因子では Seebeck 係数が性能指数に対して自乗で影響するため，過去の熱電変換材料の研究では主に材料の電子特性に着目したものが多く，その結果大きな出力因子度を持つ材料が報告されてきた．大きな出力因子を持つ材料について，さらに性能指数を向上させるためにはもう一つの因子である熱伝導度を改善する必要がある．出力因子が大きくなったため，性能指数の式に対する熱伝導度の重要性も大きくなっている．熱の伝導には格子振動によって伝わる熱の伝導（フォノン熱伝導）と電子の移動により伝わる熱の伝導があり，それらの和として熱伝導度が表されるが，後述するように電子による熱の伝導を低下させることは電子伝導度を低下させることに直接つながるため，性能指数の観点から不利である．そこで熱電変換材料では熱伝導度のうちのフォノン熱伝導度をいかに小さくするかが重要である．このように表される ZT を熱電変換材料の性能の指標とし，実用化のためには $ZT > 1$ (Calnot 効率に対する 30 %程度[1.10])が目安とされてきた．電子特性に着目した研究において様々な理論的な指針が示され，現在研究レベルでは $ZT = 1$ を大きく上回る材料の報告もされている[1.2]が，開発コスト面や作製の困難さから，一般用途での利用としてはまだ普及しているとは言えない状況である[1.8].

1.2　熱電変換材料の歴史と層状酸化物熱電変換材料の位置づけ

熱電変換については 1800 年代にはその性質が発見されマクロには理解されていた．その後 1930 年代末ごろから 20 年かけてミクロな観点でも解析が行われ，最初は金属や Bi, Sb 単体元素などの単体元素の熱電効果から発展し，熱電半導体である Bi_2Te_3や PbTe, ZnSb などの金属間化合物が高い熱電性能を示すことが発見され，現在でも主力材料と

なっている[1.2, 10]．1990 年代に入ると MSb_3 (M = Co，Rh，Ir)などに代表されるスクッテルダイト構造を持つ材料が，高い性能指数を持つことが報告された[1.1, 2, 8, 11]．この材料では原子レベルでの結晶構造の特徴により, rattling 効果と呼ばれる原子の特異な振動を利用して小さい熱伝導度を実現している. また同じ時期に同じく結晶構造に特徴のある層状酸化物 Na_xCoO_2 が高い熱電特性を持つことが報告された[1.12]．金属酸化物はそれまで, 狭いバンド幅を持つ強いイオン特性が電子の局在化の原因となりキャリア易動度が上がらず，熱電変換材料としてはパフォーマンスが低いと考えられてきた．しかし酸化物はもともと動作環境となる高温大気中での構造的, 化学的な安定性を持ち, 耐酸化性が優れているため, 高温での熱電変換材料として金属合金系よりも優れた点を持っている[1.2, 5]．また，構成する原子からも現在主流である Bi-Te 系合金などに比べコストが低いメリットがある．この発見の後，Ca-Co-O 系などのミスフィット構造を有して更に高い性能指数をもつ層状酸化物熱電変換材料へも発展している．

1.3　Na_xCoO_2 について

1997 年に高 power factor が Terasaki らにより発見された層状酸化物 Na_xCoO_2 は p 型熱電変換材料として特に 700 K 程度の高温環境で高い性能を示すことが報告されており，近年注目を集めている[1.12, 13]．その結晶構造は実験的に明らかにされており，稜共有して二次元的に広がる CoO_6 八面体で構成されている CoO_2 層の間に Na からなる層が挟まれ，互いに積層した結晶構造を有しており，$x < 1$ で Na 層にその割合に応じた Na 空孔を有している．また，CoO_2 層の積層の相対的な位置関係の違いにより，複数の相が実験により報告されており，x の値により相が $0.5 < x < 0.7$ でγ相，$0.55 < x < 0.6$ でβ相，$0.9 < x < 1.0$ でα相と変化することが報告されている[1.14-16]．α相の結晶構造をもつ $NaCoO_2$ 及びγ相の結晶構造を持つ $Na_{0.5}CoO_2$ の模式図を Fig. 1.1，Fig. 1.2 に示す．

この層状酸化物の持つ大きい Seebeck 係数や電子伝導度についてはこれまでに様々な温度域での実験[1.15, 17] や第一原理計算を用いた理論的な実験[1.18-20]など，多様な研究が行われてきた. その中で CoO_2 層内の Co がもつ 3d 軌道の電子に強い電子-電子相関があり，キャリアである正孔の濃度が非常に高く，それがキャリアの移動度の低さを補い，高電子伝導度を発現させているという機構が報告されている[1.12, 21]．また Seebeck 係数に関しては，強相関電子系において Co の持つ電荷が 4 価から 3 価へと変化しながら，正孔がホッピングされることにより運ばれると考え，二種類の Co のスピン・軌道縮退度の差からエントロピーの流れが生じ，巨大な熱起電力となって観測されると言われている[1.22].

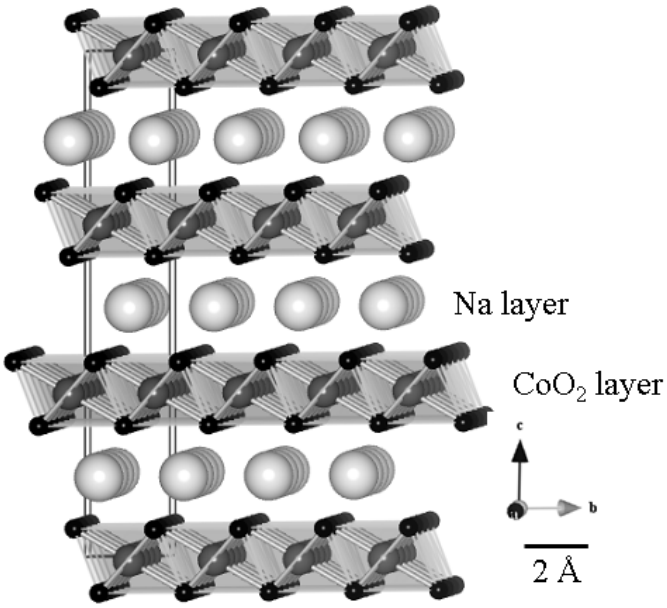


Fig. 1.1. α相 $NaCoO_2$ の結晶構造
図は層平行方向に単位格子を 4 倍に積み重ねたもの．角度の格子定数は$\alpha = \beta = 90$，γ=120 の hexagonal 構造である．

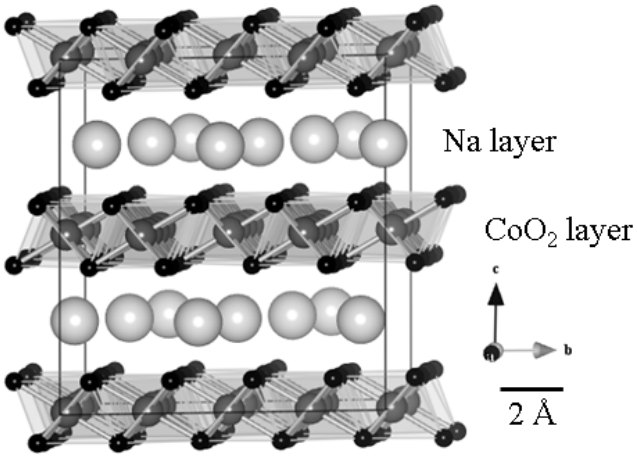


Fig. 1.2. γ相 $Na_{0.5}CoO_2$ の結晶構造
図は層平行方向に単位格子を 4 倍に積み重ねたものを角度の格子定数$\alpha = \beta = 90$，γ=120 の hexagonal 構造になるように格子を取り直したもの．

これらの報告から層状酸化物の持つ大きい Seebeck 係数や電子伝導度については CoO_2 層の Co の持つ電子の状態により担われていることが分かる．また，第一原理計算を用いた理論面からの解析を通して，Na 層のサイト占有状態が Co^{3+} と Co^{4+} の分布に影響を与えることが報告されている[1.23]．しかし，熱電変換の性能を決めるもう一つの因子である熱伝導度については知見が限られている現状がある．単結晶での熱伝導度の測定実験[1.24-27]は，比熱と熱拡散率からの算出[1.24]や，Harman 法による測定[1.25]などさまざまな方法で行われている．これらの結果から，Na_xCoO_2 では熱伝導度のうちのフォノン熱伝導度が，電子により運ばれる熱伝導度に比べ 5 倍ほど大きく支配的であることが報告されている[1.28-31]．また，フォノンモードについては Raman 分光法を用いて解析されている[1.32]．しかし，Na_xCoO_2 における詳細な熱伝導機構は明らかにされておらず，どのようにすればフォノン熱伝導度を制御できるのかという指針が得られていないのが現状である．さらに，一般的に Na 層の持つ空孔がフォノン熱伝導度の低下を担っており，Na 層が断熱層として働くためであると言われている[1.1]ものの，Na 空孔とフォノン熱伝導度の関係を詳細に研究した報告は未だになされていない．また Na_xCoO_2 の各層は原子レベルでの異相界面とみなすこともでき，異相界面と熱伝導度の関係についても興味が持たれる．本研究ではこの Na_xCoO_2 を対象として研究を行った．

1.4　酸化物における熱伝導度の重要性

熱伝導度はさまざまな機能性材料の持つ特性を決定する，基礎的であり重要な性質の一つである[1.33, 34]．近年においては，機能性酸化物の発展とその小型化に伴い，特に酸化物における熱伝導度の重要性が高まっている[1.35, 36]．以下は，たくさんある中のほんの数例でしかないが，集積回路中の MOSFET や，そのセラミックスパッケージでは放熱のために大きい熱伝導度が必要とされている．その一方で，高温中で利用されるガスタービンや，航空機のエンジンの部品などで用いられているサーマルバリアコーティングには小さい熱伝導度が要求されている[1.37]．また，前述した熱電変換材料でも大きい温度差を維持するために小さい熱伝導度を持つことが要求されている．酸化物はこれらの高温大気中で使用される機能性材料として広く活躍しており，機能性酸化物の持つ熱伝導度がその性能に直接かかわる因子となっている．これら酸化物のもつどのような因子が材料の熱伝導度を決定しているのかを明らかにし，その制御指針を得ることが，熱電変換材料だけでなくこれら多くの機能性酸化物においても求められている．しかしながら酸化物における熱伝導のメカニズムは原子レベルの格子振動によるフォノン熱伝導が支配的になる場合が多く，未だにその決定機構が明らかになっておらず，このことがこれら機能性材料の更なる性能向上や発展の妨げとなっている．

1.5　熱伝導度の歴史

フォノン熱伝導度に関しては 1950 年代に，おもに Si や Ge の実験値と比較しながら Klemens [1.38] や Callaway [1.39]らによってフォノンの緩和時間，すなわちフォノンの自由行程を用いた理論が立てられた．また，Berman は実際の測定を通してフォノン散乱過程の議論を行い[1.40]，これらの理論は数十 K の低温におけるフォノン熱伝導の様子をよく説明した．さらに Holland は縦波と横波の両方のフォノンを考慮し，Si と Ge について 1000 K でもよく一致する理論を立てた [1.41]．しかしながらこれらのこれまでの熱伝導理論は金属，半金属，半導体，またはアルカリハライドについて提案されたものであり，酸化物まではカバーされておらず，これらの理論を酸化物に直接適用することはできない場合がある．例えば，質量の重い原子を置換することはこれまでの理論においては熱伝導度を低下させる[1.38, 42]と考えられているが，金属酸化物においては多くの場合この予測に従わないことが報告されている [1.43-45]．このような金属酸化物の特異性の原因は様々考えられ，フォノン熱伝導に影響を与える原子間の結合の独特さや結晶構造の複雑さが起因しているとも考えられるが，確たる説明は未だになされていない．

また，熱伝導度と材料の二次元性との関わりについては，ナノスケールの薄膜材料において熱伝導度が Fourier の法則に従わずにサイズ依存性をもって変化することが知られている[1.46]．これはフォノンの平均自由行程の観点から，界面による散乱の影響により説明がされているが，究極の薄膜であるグラフェンやグラフェンが重なったグラファイトの場合はその説明とは逆の傾向が見られ，グラフェンシートの枚数が少なくなるほど熱伝導度が上昇する結果が得られている[1.47]．グラファイトは原子レベルの層状構造を持つ点で Na_xCoO_2 との共通点があるが，グラファイトは各層が分子間力で結合しているだけであり，電子を介して結合している Na_xCoO_2 とは結合状態が全く異なる．また，Na_xCoO_2 が持ち合わせている，異相界面(面欠陥)や空孔(点欠陥)の熱伝導度に対する影響についてもさまざまな研究が行われている．これらの原子レベルの結晶構造や振動の詳細を知るためには，計算的手法を用いたフォノン熱伝導度の解析が有効である．

1.6　熱伝導度の理論について

Fourier の法則では，単位時間に単位面積を流れる熱流，すなわち熱流束密度$\boldsymbol{J}$は温度勾配∇Tに比例し，熱伝導度κはその比例定数として現れる[1.33, 35].

$$\boldsymbol{J} = -\kappa \nabla T$$

前述したとおり，固体材料中の熱伝導は伝導電子によって伝わる熱の伝導と，格子振動により伝わるフォノン熱伝導の二つのプロセスに分けられる．電子による熱伝導$\kappa_{\mathrm{electron}}$については，固体中の自由電子論のもと，温度勾配と電場を持つ定常状態で電子の Boltzmann 方程式から温度勾配と熱流束密度を求め, Fourier の法則に代入することで表すことができる[1.35].

$$\kappa_{\mathrm{electron}} = \frac{1}{T}\left(K_2 - \frac{K_1^2}{K_0}\right)$$

$$K_n = -\frac{1}{3}\int (\boldsymbol{v_k})^2\, \tau(\boldsymbol{k})(E_{\boldsymbol{k}} - E_{\mathrm{F}})^n \frac{\partial f_{\boldsymbol{k}}^0}{\partial E_{\boldsymbol{k}}} d\boldsymbol{k}$$

$$f_{\boldsymbol{k}}^0 = 1/\exp\left(\frac{E_{\boldsymbol{k}} - E_{\mathrm{F}}}{\mathrm{k_B}T}\right)$$

ここでτは緩和時間，$\boldsymbol{v_k}$は電子の速度，E_{F}はフェルミエネルギー，$E_{\boldsymbol{k}}$は波数ベクトル$\boldsymbol{k}$を持つ電子のエネルギーを表す．ここで，$\partial f_{\boldsymbol{k}}^0/\partial E_{\boldsymbol{k}}$を，フェルミエネルギーでの delta 関数と近似を通して，以下の Wiedemann-Franz 則が理論的に導かれ[1.35, 48]，電子伝導度σから電子による熱伝導度$\kappa_{\mathrm{electron}}$が評価できる．

$$\frac{\kappa_{\mathrm{electron}}}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\mathrm{k_B}}{e}\right)^2$$

ここでeは電気素量を表す．前述したがこの式でも見られるとおり，電子による熱の伝導と電子伝導度は直接関わっており, 電子による熱の伝導の低下はそのまま電子伝導度の低下を意味している．

また，フォノン熱伝導度は気体の分子運動論から比熱C，フォノンの群速度v，フォノンの平均自由行程lの積として表される[1.35, 49].

$$\kappa = \frac{1}{3}Cvl$$

極低温環境下ではフォノン-フォノン相互作用が小さいためフォノンの平均自由行程が試料の寸法と同程度の大きさとなり, フォノン熱伝導度の決定には比熱が支配的になる．低温での比熱は Debye 近似に基づいた解析や, 現在では調和近似のもとで第一原理計算から求められるフォノンの状態密度により決定される[1.50, 51]．一方，デバイ温度以上

の温度領域では逆に比熱は Dulong-Petit の法則に従い一定となるが，フォノンの数が増えフォノン-フォノン相互作用の頻度が増加し平均自由行程が短くなる[1.52]ため，熱伝導度の決定ではフォノンの平均自由行程が支配的になる．フォノン-フォノン相互作用を考慮するためには格子振動の非調和性を考慮する必要があるので, 調和近似に基づいた第一原理計算など, ボトムアップ的な方法では高温域のフォノン熱伝導度の解析をすることはできない. そこで本論文ではフォノンを直接的に取り扱わない解析手法を用いる．

その手法として，分子動力学法を用いた解析が挙げられる．分子動力学法を用いたフォノン熱伝導度の解析には大きく三種類あり，直接法，平衡分子動力学法，摂動分子動力学法と呼ばれている[1.50]．どの手法においても，フォノン状態などから熱伝導を求めるのではなく, 系における振動の結果としてのフォノン熱伝導度を取得しているという特徴がある．直接法は基本的に実験と同じ方法であり，系に熱流を与えて温度勾配を作り出し，それらを測定し熱伝導度を求める．平衡分子動力学法は平衡状態に達した系から，以下の Irving-Kirwood の式[1.53]によりまずは熱流束密度 $\boldsymbol{J}$を求める．

$$\boldsymbol{J}(t) = \frac{1}{V}\left(\sum_{i=1}^{N} e_i \dot{\boldsymbol{r}}_i + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \boldsymbol{r}_{ij}\left(f_{ij}\dot{\boldsymbol{r}}_{ij}\right)\right)$$

$$e_i = \frac{1}{2}m_i \boldsymbol{r}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\phi\left(\boldsymbol{r}_{ij}\right) - \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} e_j$$

ここでϕ は原子i，原子j間のポテンシャル，Vは体積，$\boldsymbol{r}_i$，m_iは原子iの位置，質量をそれぞれ表す．この式から，熱流束密度が分子動力学法で得られる原子の質量，位置，運動量，力，ポテンシャルエネルギーから計算できることが分かる．そしてこの熱流束密度$\boldsymbol{J}$の時間に対する揺らぎから搖動散逸定理に基づいて Green-Kubo の式[1.54, 55]によりフォノン熱伝導度を求める．求めるフォノン熱伝導度κ_{phonon}の方向における熱流束密度を$J_{\mathrm{direction}}$として以下の式で求められる．

$$\kappa_{\mathrm{phonon}} = \frac{V}{\mathrm{k_B}T^2}\int_0^{\infty}\langle J_{\mathrm{direction}}(\tau)J_{\mathrm{direction}}(0)\rangle d\tau$$

これら二つの手法においては, 直接法においてはセルサイズを十分に大きくしなくてはフォノン散乱を過剰に見積もってしまい, セルサイズを大きくすると計算コストが高くなってしまうという問題があり, 平衡分子動力学法においては酸化物のような Coulomb 相互作用が重要な結晶系では Green-Kubo の式が有する積分の収束に時間がかかり，長時間のシミュレーションが必要になるという問題がある[1.50].

そこで，これらの手法の有する問題を持たない，もう一つの手法であるの摂動分子動力学法が酸化物のフォノン熱伝導度の解析には有効である[1.50, 56]．摂動分子動力学法は後の章で詳細を述べるので，ここでは簡単に概要を述べるにとどめる．摂動分子動力学法は Ciccotti ら[1.57]が提案し，さらに Evans[1.58]や Gillan と Dixon[1.59]が単純な単元素 Lennard-Jones 流体に対して開発し，さらに Yoshiya らにより Coulomb 系で問題となる Ewald 法による計算を回避するよう応用[1.56]された手法である．他の手法に比べて熱ノイズが少なく，Green-Kubo の式の積分計算を行わずに済むため計算コストも低い特徴があり，酸化物でも熱伝導度の計算が可能である[1.56]．さらに系を構成する原子それぞれが, 求められたフォノン熱伝導度に寄与している割合を部分熱伝導度として個別に解析することが可能であり，原子レベルでの熱伝導度解析に非常に有効である．

1.7　目的

酸化物の中では比較的高い熱電性能を持つことが知られており, 更なる性能向上が期待されている層状酸化物熱電変換材料のフォノン熱伝導度を決定する支配因子を明らかにすることを目的とする．

材料特性についての基礎的な情報を得るためには, 対象とする材料は多くの因子を持たない単純な構造が望まれる．さらに過去の研究から構造や電子特性について知見が多く得られている, 本研究では解析の第一歩として層状酸化物のうち Na_xCoO_2 を対象とした．Na_xCoO_2 の有限温度でのフォノン熱伝導度や結晶構造について摂動分子動力学法を中心とした理論計算や計算機実験を用いて原子レベルからの解析を行い, また他の系との比較を通じてフォノン熱伝導度の変化の要因とその制御指針の提案を目指す．

1.8　本論文の構成

第 1 章「序論」では熱電変換材料及び熱伝導度を中心とする本研究の背景，目的について述べ，本論文の構成について示した．

第 2 章「計算方法」では本論文全体に関わる計算方法について説明する．

第 3 章「Na_xCoO_2 の結晶構造及び原子間相互作用の決定と原子の振動の解析」では有限温度における解析の基礎となる, 静的状態での結晶構造及び原子間相互作用についての解析と検討を行う. 有限温度の分子動力学法で用いる Na_xCoO_2 の結晶構造及び原子間相互作用の決定を通して，結晶構造の安定性についても考察する．また，決定された結晶構造及び原子間相互作用を用いて有限温度での原子の振動の解析を行う．

第 4 章「Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度の解析」では Na_xCoO_2 の分子動力学計算，フォ

ノン熱伝導度計算を通じて，特に Na 空孔と各層の役割について考察し，フォノン熱伝導度の変化の要因や，Na_xCoO_2 の高い熱電特性の発現機構を明らかにする．

第 5 章「層の二次元性によるフォノン熱伝導度制御指針」では第 4 章で得られた知見をもとに，同じアルカリ金属であり周期表において Na の上下にある Li，K で構成される層状酸化物 Li_xCoO_2 及び K_xCoO_2 との比較を通じ，CoO_2 層に挟まれた層のイオン半径，質量の変化によるフォノン熱伝導度への影響を解析し，知見の一般性とフォノン熱伝導度の制御指針について考察する．

第 6 章「Na の電荷の影響による CoO_2 層のひずみがフォノン熱伝導度に及ぼす影響」では前章までの内容を受け，Na と同程度のイオン半径を持ちながら異なる電荷をもつ Ca で構成される Ca_xCoO_2 との比較を通じ，構成原子の電荷の変化と，それによる結晶構造の微視的な変化によるフォノン熱伝導度への影響について考察する．

第 7 章「総括」では上記の各章の結果・考察についてまとめ，総括とする．

第2章　計算方法

2.1　分子動力学法

本研究では微視的観点の有限温度における振動の解析に分子動力学法を用いた．分子動力学法は原子を質点とみなし，ある時刻での構成原子の位置の関数として記述される原子間ポテンシャルから計算される各原子に作用する力について，ある座標と運動量を初期値として Newton の運動方程式を解くことにより，各原子の位置と運動量の時間変化を計算する方法である．Newton の運動方程式は，原子iの運動量，質量，位置をそれぞれ$\boldsymbol{p}_i$，m_i，$\boldsymbol{r}_i$，原子iに作用する力を$\boldsymbol{F}_i$として，以下の関係で表される．

$$\frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt} = \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}$$

$$\frac{d\boldsymbol{p}_i}{dt} = \boldsymbol{F}_i$$

$\boldsymbol{F}_i$は原子iが周りの原子から受ける力の和であり，原子i，原子j間に作用する力$\boldsymbol{F}_{ij}$は，原子間ポテンシャルϕ_{ij}から導かれるエネルギーを，以下のように相対位置ベクトル$\boldsymbol{r}_{ij}$で微分することにより求まる．

$$\boldsymbol{F}_i = \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \boldsymbol{r}_{ij}}$$

よって，ある時刻 tでの原子の位置と運動量が分かれば，時間Δtで差分化された運動方程式を解くことにより時刻 $t+\Delta t$ での位置と運動量が決まる．そしてその位置関係での各原子間の相互作用から原子 i に作用する力を計算し，時刻 $t+\Delta t$での運動量が決まる．これをすべての原子について繰り返していくことにより，各原子の状態の時間発展が求まる．以上が分子動力学法の基本的な流れであり，この手法を利用して各原子における格子振動を計算することができる[2.1].

2.2　数値計算

分子動力学法では多数の原子からなる力学系の運動方程式を差分方程式で近似して数値積分し，原子の位置と運動量の時間変化を求める．数値積分にあたっては精度よく

できるだけ効率のよい積分が求められる. 分子動力学法では基本的な差分法として予測子-修正子法，さらにこれを改良した Gear 法，Verlet 法などがあるが，本研究では五段階 Gear 法を用いて数値解析を行った.

Gear 法は予測子-修正子法を基にしている[2.2]. 予測子-修正子法は過去数ステップの情報をもとに，まず次の時刻における値の予測値を求める．Gear 法では，ある時刻t_0から時間差分Δt経過した時刻$t_0+\Delta t$での座標$\boldsymbol{r}$の予測値r_pをその時刻t_0周りで Taylor 展開を利用することにより，以下の式で予測する.

$$r_p(t_0+\Delta t)=r(t_0)+\frac{dr}{dt}\Big|_{t=t_0}\Delta t+\frac{d^2r}{dt^2}\Big|_{t=t_0}\frac{(\Delta t)^2}{2}+\cdots$$

その予測値r_pを用いてこの微分方程式の形から修正量を計算し，次の時刻における最終的な修正値r_cを以下の式で定める.

$$r_c^{(n)}(t0+\Delta t)=r_p^{(n)}(t+\Delta t)+C_n\left(f\left(r_p(t_0+\Delta t)\right)-r_p(t_0+\Delta t)\right)$$

ここで，$f(r)$は用いるr_pの Taylor 展開における微分方程式の階数 kにより，d^kr/dt^kで表される関数である．r_pの Taylor 展開の式において過去n step の値を用いて積分値を求めるとき, それをn段階法と呼ぶ. Table 2.1 に本研究で用いた五段階法におけるC_nを示す. こうして得られたr_cが時刻$t_0+\Delta t$でのrの値，及びその高次微分となる[2.3].

Table 2.1. 五段階法における k 階の微分方程式での C_n の値

k	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
1	251/720	1	11/12	1/3	1/24
2	19/120	3/4	1	1/2	1/12

2.3　三次元周期的境界条件

原子レベル計算の際，現在の計算機の性能では，例えば数モルの材料中に存在するAvogadro 数オーダー(10^{23} 個オーダー)の非常に多数の原子を独立にすべて取り扱うことは不可能である. 現在の計算機で扱うことの出来る原子数は手法にもよるが通常数百から数百万個であり, 物質のマクロな性質を知るためには限られた原子数で精度の良い解析手法が必要となる．そこで，本研究では三次元周期境界条件を用いて近似した．三次元周期境界条件は，計算で扱う基本となる一つのセルの，三次元の境界の外でも基本セルが繰り返されていると考え，これらのイメージセルを周期的に配置することで，仮想的に空間を原子が満たすバルクとしての物質を扱うことが出来る．このとき，イメージセル内の原子は基本セル内の原子と同じ運動をすることになる. これにより基本セルの境界から飛び出した原子は, 基本セルの反対側の境界の同じ相対位置から同じ速度で取込まれ, 基本セル全体の物理量は保存される. また, 原子間相互作用を考慮する際にも，この三次元周期境界条件を考えることでバルク状態に近い計算を行うが, 無限の原子間の相互作用を取り扱うことはできない．しかし，原子間の Coulomb 相互作用以外の相互作用は原子間距離が大きくなるに従い急激に小さくなるため, 指定した距離以上に離れた原子間については相互作用を無視して計算を行なうという cut off 距離を設定し, これを解決する．本研究では分子動力学法において，この cut off 距離を 10 Å とした.

2.4　アンサンブル

分子動力学法ではアンサンブルと呼ばれる統計的集団を規定して計算が行われる. アンサンブルの主なものには NEV アンサンブル(Microcanonical ensemble，原子数・内部エネルギー・体積一定)，NVT アンサンブル(Canonical ensemble，原子数・体積・温度一定)，NTP アンサンブル(原子数・温度・圧力一定)などがある．本研究ではアンサンブルの選択は計算目的に応じて使い分けた．系の平衡体積を求める際には，解析したい温度において圧力一定で体積を変動させる NTP アンサンブルを用いた．また，熱流束密度の計算には体積，格子定数の揺らぎを無視でき，計算コストの低い NTV アンサンブルを用いた.

2.5　温度制御と圧力制御

本研究では分子動力学計算及びフォノン熱伝導度の計算は，NTP アンサンブルや NTV アンサンブルのもと，温度一定の環境で行う．しかし，分子動力学法では各原子

の受ける力が原子間の相互作用に限られるため，系は閉じた状態であり，系の外とのエネルギーのやり取りには温度，圧力の制御を行わなければならない．

本研究では温度制御には速度 scaling 法と Nosé-Hoover 法[2.4, 5]を用いた. 分子動力学法での温度Tは統計熱力学の関係から以下の式で表される．

$$T = \frac{2}{N_f \mathrm{k_B}} \sum_i \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_i} = \frac{2}{3\mathrm{k_B}} \sum_i \frac{m_i \boldsymbol{v}_i^2}{2}$$

ここでN_fは原子の持つ自由度，$\mathrm{k_B}$はボルツマン定数，m_i，p_i，v_iはそれぞれ原子iの質量，運動量，速度である．ここで定義された温度Tを設定したい温度T_{ex}となるように制御する．速度 scaling 法はこの方法では適当な時間刻み毎に$T = T_{\mathrm{ex}}$となるように，原子の速度v_iを適した速度v_{ex}に scaling する．この方法は直感的であり，温度制御を簡単に行なえる一方，系の全運動エネルギーが係数によって直接調整されてしまうため，保存量であるはずのハミルトニアンが保存されない．しかし，短時間で系を特定の温度に変化させるような，粗い安定化計算には有効である．一方，Nosé-Hoover 法では対象とする系の他に自由度 1 の仮想的な熱浴を考える．この熱浴を位置，運動量，質量を持つ仮想的な原子と考え，摩擦力を通じて熱を交換することで設定温度 T_{ex} に保つように制御する. この手法では仮想的な熱浴原子まで含めた拡張系全体のハミルトニアンは保存され，Canonical ensemble を実現することが可能になる．ここで熱浴の質量 Q が小さすぎると厳しい温度制御となり自然な温度制御ができず, 大きすぎると緩やかな制御となり収束に時間がかかるため，適切に設定する必要がある．

また，圧力制御の手法としては Anderson の方法[2.6]がある．Anderson の方法も Nosé-Hoover 同様に仮想的な原子を考える. Anderson の方法では仮想原子との衝突により圧力を一定に制御し，Nosé-Hoover 法同様に拡張系全体のハミルトニアンは保存される．ここで，圧力制御の場合も仮想原子の質量を適切に設定する必要がある．この手法を発展させて結晶の相転移を可能にした Parrinello-Rahman 法があり，本研究では Parrinello-Rahman 法を使用する[2.7].

Table 2.2 に本研究で用いた Nosé-Hoover 法の温度制御の熱浴の仮想質量，Parrinello-Rahman 法の圧力制御の仮想質量の例を示す. 様々な値で分子動力学計算を行い，内部エネルギーの時間変化が安定し，収束が早いものを選択した．これらの値を基準に体積や温度の変化に応じて調整し用いた．

Table 2.2. 温度制御・圧力制御に用いた仮想質量
体積が約 20 Å × 20 Å × 30 Å，温度が 300 K の場合の値．N_A は Avogadro 数．

温度制御[×500/N_A]	3
圧力制御[×500/N_A]	13.7957

2.6 摂動分子動力学法

本研究でフォノン熱伝導度は摂動分子動力学法を用いて計算する．この手法は，以下のような摂動項を加えた Newton の運動方程式に基づいて計算される．

$$\frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt} = \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}$$

$$\frac{d\boldsymbol{p}_i}{dt} = \boldsymbol{F}_i + \boldsymbol{D}_i \cdot \boldsymbol{F}_{\mathrm{ext}}$$

ここで原子iの運動量，質量，位置をそれぞれ$\boldsymbol{p}_i$，m_i，$\boldsymbol{r}_i$，原子iに作用する力を$\boldsymbol{F}_i$としている．摂動の大きさは微小であり，摂動による過剰なエネルギーは熱浴に即座に吸収されるため原子の運動には影響を与えない程度である．$\boldsymbol{D}_i$は2階のテンソルであり，$\boldsymbol{F}_{\mathrm{ext}}$はその摂動の規模を表し，線形応答の範囲内では$\boldsymbol{F}_{\mathrm{ext}}$の影響はフォノン熱伝導度を計算する際にキャンセルされ，熱ノイズの影響も抑制される．摂動を加えた系のハミルトニアンH_0の時間についての微分$\dot{H}_0$は以下のように表される．

$$\dot{H}_0 = \sum_i \left(\frac{\partial H_0}{\partial \boldsymbol{p}_i} \frac{\partial \boldsymbol{p}_i}{\partial t} + \frac{\partial H_0}{\partial \boldsymbol{r}_i} \frac{\partial \boldsymbol{r}_i}{\partial t} \right)$$

この式に摂動項を加えた Newton の運動方程式を代入し変形することで，以下の式が得られる．

$$\dot{H}_0 = \sum_i \left(\frac{\boldsymbol{p}_i \cdot (\boldsymbol{D}_i \cdot \boldsymbol{F}_{\mathrm{ext}})}{m_i} \right)$$

ここで$\boldsymbol{D}_i$は Kubo の線形応答理論及び揺動散逸定理に従い，系の摂動に対する応答が熱流束密度$\boldsymbol{J}$と$\boldsymbol{F}_{\mathrm{ext}}$の内積となるように決定され，以下の関係を持つ[2.1].

$$\dot{H}_0 = \sum_i \left(\frac{\boldsymbol{p}_i \cdot (\boldsymbol{D}_i \cdot \boldsymbol{F}_{\mathrm{ext}})}{m_i}\right) = \boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{F}_{\mathrm{ext}}$$

また，線形応答の範囲内では熱流束密度$\boldsymbol{J}$の平均$\langle \boldsymbol{J} \rangle_t$は平衡状態での熱流束密度の平均$\langle \boldsymbol{J} \rangle_0$を用いて以下の式で表すことができる.

$$\langle \boldsymbol{J} \rangle_t = \langle \boldsymbol{J} \rangle_0 + \frac{1}{\mathrm{k_B} T} \int_0^t \langle \boldsymbol{J}(\tau) \dot{H}_0(0) \rangle d\tau$$

ここで$\mathrm{k_B}$は Boltzmann 定数，Tは解析温度である．摂動を加えた系での$\dot{H}_0$を代入し，時間を無限大まで考慮すると，以下の式に変形できる.

$$\lim_{t \to \infty} \langle \boldsymbol{J} \rangle_t = \frac{\boldsymbol{F}_{\mathrm{ext}}}{\mathrm{k_B} T} \int_0^t \langle \boldsymbol{J}(\tau) \boldsymbol{J}(0) \rangle d\tau$$

熱流束密度の平均$\langle \boldsymbol{J} \rangle_0$は時間を無限大まで考慮すると 0 となる.

応答は摂動を与えた方向からのみ発生するので摂動を一軸方向にかけることでその方向のフォノン熱伝導度のみを測定することが可能である. たとえば第一軸にのみ摂動をかける場合，$\boldsymbol{F}_{\mathrm{ext}}$を次のように設定する.

$$\boldsymbol{F}_{\mathrm{ext}} = (F_{\mathrm{ext}}, 0, 0)$$

摂動を与えた方向におけるフォノン熱伝導度は Green-Kubo の式[2.8, 9]において，摂動を与えた方向の熱流束密度$J_{\mathrm{direction}}$から以下の式で表される.

$$\kappa_{\mathrm{phonon}} = \frac{V}{\mathrm{k_B} T^2} \int_0^\infty \langle J_{\mathrm{direction}}(\tau) J_{\mathrm{direction}}(0) \rangle d\tau$$

以上の関係より，この式に時間を無限大まで考慮した熱流束密度$\boldsymbol{J}$の平均$\langle \boldsymbol{J} \rangle_t$を代入し，フォノン熱伝導度は以下の式で表すことができる [2.10] .

$$\kappa_{\mathrm{phonon}} = \frac{V}{F_{\mathrm{ext}} T} \lim_{t \to \infty} \langle J_{\mathrm{direction}} \rangle_t$$

ここでTは温度，Vは体積であり$\langle J_{\mathrm{direction}}\rangle_t$は$F_{\mathrm{ext}}$が与えられている方向の熱流束密度のアンサンブル平均である．この熱流束密度は分子動力学法から得られる物理特性から算出することができる[2.11].

また，この手法により，特定の原子種からの応答のみを計算することで系のフォノン熱伝導度にその原子がどの程度寄与しているのかの割合を部分熱伝導度として見ることができる．部分熱伝導度はフォノン熱伝導度を計算する際に熱流束密度の和を各構成原子種のみに適応した際に得られるフォノン熱伝導度，あるいは各原子種のみに摂動を与えることで得られるフォノン熱伝導度に等しい．したがって，部分熱伝導度の全原子種に対する和は，その系におけるフォノン熱伝導度に等しくなる．

$$\kappa_{\mathrm{Na_xCoO_2}} = \frac{V}{F_{\mathrm{ext}}T}\sum_{i=\mathrm{Na,Co,O}} \lim_{t\to\infty}\langle J_{\mathrm{direction}}\rangle_t$$

この部分熱伝導度は協調振動している各モードに対する各原子の寄与分をそのモードの熱伝導への寄与分に分けて足し合わせたものに相当する．したがって，部分熱伝導度は得られたフォノン熱伝導度の値に各原子種がどれだけ寄与しているのかを定量的に示す．

第3章　Na_xCoO_2の結晶構造及び原子間相互作用の決定と原子の振動の解析

3.1　緒言

原子の運動の解析に用いる分子動力学法では，各時刻においてその時の結晶構造と原子間ポテンシャルから各原子に働く力を計算する．そのため，概して結晶構造と原子間ポテンシャルで原子の運動がすべて決まると言える．そこで，まずはこれら結晶構造と原子間ポテンシャルを決定する必要がある．

Na_xCoO_2の結晶構造は，過去に報告されている結晶構造を元に，さらに独自に第一原理計算を用いて系の全エネルギーが最小となる結晶構造を求め，分子動力学計算の初期構造とした．また原子間ポテンシャルについては，第一原理計算の擬ポテンシャル法を用いて何の恣意的な変数なく表すこともできる(量子分子動力学法)が，毎時刻原子間ポテンシャルを計算することは計算コストが高く，本研究で扱う原子数，解析時間を扱うことが難しい．また，第一原理計算では原子間ポテンシャルを表す際に調和近似を用いるため，特別な近似なしにはフォノン-フォノン相互作用を表すことができない．そこで本研究では分子動力学計算の際，原子間のポテンシャルエネルギーを原子間距離の関数で表す経験的ポテンシャル関数を用いた(古典分子動力学法)．原子間相互作用は二体間相互作用，三体間相互作用など自身以外のすべての原子間について考えられるが，ポテンシャル関数においては van der Waals 結合性やイオン結合性の場合，二体間相互作用で十分な精度を持つと言われており，関数型も求められている場合が多い．本研究では関数型として，イオン結合結晶をよく再現するとされている[3.1] Buckingham 型二体間ポテンシャル関数を採用した．

しかし，Na_xCoO_2の結晶構造を十分に再現する Buckingham 型二体間ポテンシャル関数の変数は報告されていなかったため，独自に求める必要があった．異符号の電荷をもつ原子の二体間ポテンシャル関数の主な形状は，エネルギー最小値をとる位置とその点における曲率において，最安定原子間距離，弾性定数によってそれぞれ決定される．そこで，第一原理計算を用いて求まる最安定結晶構造の格子定数，弾性定数に対して，フィッティングを行うことでそれぞれの原子間におけるポテンシャル変数を決定した．そして得られた結晶構造とポテンシャル変数と用いて分子動力学計算を行い，Na_xCoO_2の振動の解析を行った．本研究では Na 層のもつ空孔の影響を見るために Na 空孔を持たない $NaCoO_2$ と 50 %密度の Na 空孔を有する $Na_{0.5}CoO_2$ を対象として解析を行った．

3.2　方法

3.2.1.　Buckingham 型ポテンシャル関数

本研究で用いた Buckingham 型ポテンシャル関数は以下のような式で二体間の原子間ポテンシャルを表す.

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij}\exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

第一項は Coulomb ポテンシャルであり，第二項は原子間斥力のエネルギー，第三項は原子間引力のエネルギーをそれぞれ表している. 本研究では原子の電荷には有効電荷ではなく形式電荷を用いた. r_{ij}，ϕ_{ij}はそれぞれ原子i，原子j間の原子間距離とポテンシャルエネルギー，q_i，q_jはそれぞれ原子の電荷，A_{ij}，ρ_{ij}，C_{ij}は原子の組み合わせによって決まる変数である. これらの変数は実験データや非経験的計算により求められた物理定数を満たすように決定される．イオン結合性結晶で原子の相互作用を考える場合，金属イオン-金属イオン間相互作用については酸素イオンに比べ金属イオンの半径が小さく，距離が十分に離れていることや，金属イオンの波動関数の価電子帯への寄与が小さいことから無視できるものとした．そこで，本章では Na^{+}-O^{2-}，Co^{3+}-O^{2-}，Co^{4+}-O^{2-}について，ポテンシャル変数の決定を試みた．前述したように異符号の電荷をもつ原子の二体間ポテンシャル関数において, エネルギー最小値をとる最安定原子間距離について最安定結晶構造の格子定数を, またその点における曲率についてそれを表す弾性定数をフィッティングターゲットとした. そして非経験的計算である第一原理計算を用いてこれら最安定結晶構造の格子定数，弾性定数を求め，その結果に対してフィッティングを行うことでそれぞれの原子間におけるポテンシャル変数を決定した.

3.2.2.　結晶構造

第一原理計算は系の全原子について断熱近似，一電子近似のもとで Schrödinger 方程式を PAW 法[3.2]による第一原理擬ポテンシャル法を用いて数値解析的に解くことで，系の全エネルギーを求めた．その際，交換相関相互作用は J. P. Perdew，K. Burke，M. Ernzerhof[3.3] によって報告されている GGA (Generalized Gradient Correction Approximation)を用いて近似した. 計算には VASP コード[3.4-7]を用いた. 求められたエネルギーが最小となる格子定数, 原子の座標配置をもつ構造を最安定結晶構造として決定した．その際，組成は $NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$ を対象とし，それらについて過去に報告さ

れている結晶構造を初期構造とした．また，最安定となる相を確認や，相の違いによる結晶構造安定性の検討のために $NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$ についてα相，β相，γ相の結晶構造[3.8]をそれぞれ作成し，第一原理計算を行った．また，フィッティングを行う対象として使用した Na_2O，Co_3O_4 についても第一原理計算を行った．

3.2.3. 弾性定数

第一原理計算で求められた最安定結晶構造における，結晶格子ベクトル方向の弾性定数を求めた．弾性定数は体積変化率の関数である次式の Murnaghan の状態方程式を利用し，求めることができる．

$$E(V) = \frac{BV}{B\prime(B'-1)}\left[B'\left(1-\frac{V_0}{V}\right)+\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}-1\right]+E(V_0)$$

ここで，$E(V)$は体積Vにおける系の全エネルギー，Bは体積弾性定数，B'はその圧力微分，V_0は平衡格子定数での体積である．弾性ひずみとして格子定数を一軸方向に変化させたときの系全体のエネルギー変化を第一原理計算を用いて計算し，その一軸方向の変化に対する内部エネルギーの関係を求める．この関係が，Murnaghan の状態方程式に従うと仮定し，このとき状態方程式の体積弾性定数を変数とし，状態方程式のエネルギー変化が第一原理計算から得られたエネルギー変化と出来るだけ一致するように体積弾性定数をフィッティングし，得られた値を一軸ひずみを与えた方向の弾性定数とした．

3.2.4. 変数のフィッティング

第一原理計算により得られた結晶構造，弾性定数をもとに，それらを満足に再現するように Buckingham 型ポテンシャル関数における変数 A，ρ，Cを，酸素とそれぞれの原子の間について決定した．Na^{+}-O^{2-}，Co^{3+}-O^{2-}，Co^{4+}-O^{2-}について先に別の結晶構造に基づいて報告されている Buckingham 型ポテンシャル関数の変数 [3.9, 10]を参考に，第一原理計算で計算された最安定相の $NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$ の格子定数，弾性定数を再現するように決定した．また二元系酸化物 Na_2O，Co_3O_4 も同時に再現するように調整し，多少原子間距離が変化したとしてもそれぞれの原子の組み合わせにおける原子間相互作用から大きく外れないよう配慮した．このとき，フィッティングの際，O^{2-}-O^{2-}のポテンシャル関数の変数については Cherry ら[3.10]により報告されているものを使用した．Buckingham 型ポテンシャル関数を用いた系のエネルギー，格子定数と弾性定数の計算

は格子静力学法(GULP コード[3.11-13])を用いて行った.

3.2.5. 熱膨張係数の計算

経験的ポテンシャルである Buckingham 型ポテンシャル関数は，第一原理計算で用いられている調和近似では表せない非調和部を含んでいる. この非調和部により分子動力学法にて有限温度でのフォノン-フォノン相互作用や熱膨張を表すことができる．非調和部の効果を確認するために熱膨張係数の計算を行った．体積の変化を許す NTP アンサンブルにて分子動力学計算を様々な温度について行った．温度は 300 K から 1000 K までを 100 K 刻みにとり，それぞれの温度において分子動力学計算を行い，熱平衡状態での安定結晶構造の格子長，体積を求めた．熱膨張係数は格子長，体積の温度に対する変化について，最小二乗法を用いて線形近似し，その傾きを全温度の格子長，体積を平均したもので除して求めた.

3.2.6. 動的状態における Na サイトの判別

$Na_{0.5}CoO_2$ では大きく分けて二種類の Na サイトが存在する. 一つは上下の Co 層の Co 位置の直上，つまり Co と層平行方向座標（x，y 座標）は同じで z 座標が異なるサイトであり，もう一つは上下の Co 層を構成する Co 三角格子の重心位置の直上のサイトである．これらは上下で隣り合う二層の Co 層の CoO_6 八面体で考えると，それぞれ CoO_6 八面体と面共有する三角柱の重心位置のサイトと，CoO_6 八面体と稜共有する三角柱の重心位置のサイトである. $Na_{0.5}CoO_2$ の結晶構造ではこれらの二種類の Na サイトを同数ずつ規則的に占有することが報告されている[3.14]．分子動力学法で計算される動的状態において Na がこれらのサイトをどのようにとるのかを，各時刻における Na の位置から調べた．ある時刻における Na の位置から，最も近い Co との距離を求め，その距離がある長さ以内であればその Na は Co 直上のサイトに存在するとした．この考えは Na, Co は各層においてそれぞれ平行な同平面内に存在すると仮定している. このとき，Co の直上に Na が存在すれば，Na と最も近い Co との距離は Na 層の厚みの半分の長さとなるはずである．本節ではその Co 直上の位置から Na が同一平面内である程度ずれても Co 直上のサイトに存在するとし, Co 直上のサイトの範囲とそれ以外の範囲が同一平面内で同じ面積となるようにした．Co 直上のサイトの範囲の取り方を模式図として Fig. 3.1 に示す.

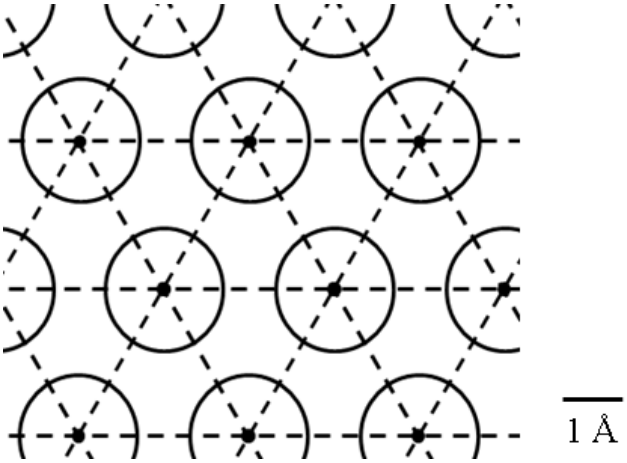


Fig. 3.1. Co 直上の Na サイトの範囲の取り方
層垂直方向から $Na_{0.5}CoO_2$ を Co が二次元的に広がる面を見た模式図を表している．Na，O は示していない．三角格子の交点位置の黒点が Co の位置である．Co 層の上の Na 層において Co からある一定の距離をとる位置を実線の円で表している．この平面内で円の面積の和とそれ以外の領域の面積が等しくなるように Co 直上サイトと考える範囲を決めた．

3.3　結果及び考察

3.3.1.　結晶構造の決定

$NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ については過去の研究において，それぞれ空間群 *R-3m* のα相，空間群 *Pmmn* のγ相を取ることが報告されている[3.14, 15]. これについて確認するため，α相，β相，γ相それぞれの構造について，第一原理計算を行い，形成エネルギーにより安定性を評価した．$NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$ の両材料について，すでに報告されている結晶構造[3.14, 15]を基にして，それぞれα相，β相，γ相の構造を組み立て，第一原理計算を用いてそれぞれの内部エネルギーを調べた. Table 3.1 に得られた一化学式あたりの形成エネルギーを示す.

Table 3.1. 相の違いによる内部エネルギーの比較 [kJ/mol]
第一原理計算により各相について計算した結果.

	$NaCoO_2$	$Na_{0.5}CoO_2$
α相	−2261.86	−2130.15
β相	−2211.37	−2130.16
γ相	−1921.92	−2137.01

この計算は電子のスピンの効果や Co の 3d 電子の強相関の影響を考慮に入れていない．しかし，それでも $NaCoO_2$ ではα相が，$Na_{0.5}CoO_2$ ではγ相が最も安定な結晶構造となり，この結果は報告されている結果[3.14-16]とも一致している．また，各相間のエネルギー差は特に $Na_{0.5}CoO_2$ においてごく僅かでしかないことが分かった．このことから，各構造の分類は絶対的なものではなく, 構造欠陥の導入などで相が容易に変化できると考えられる.

3.3.2.　格子定数

$NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$，そして二元系酸化物 Na_2O，Co_3O_4 について，第一原理計算で求めた最安定結晶構造の格子定数を Table 3.2 に示す.

Table 3.2. 第一原理計算により求めた格子定数
Na_xCoO_2 において格子長は hexagonal に変換したもので，a 軸，b 軸の長さ及び一つの Co 層中の Co 原子数を揃えてある．$NaCoO_2$ の unit cell の格子長はこの(1/4)×(1/4)×1，$Na_{0.5}CoO_2$ の unit cell の格子長はこの(1/2)×1×1 である．

	$NaCoO_2$	$Na_{0.5}CoO_2$	Na_2O	Co_3O_4
a [Å]	11.74	11.35	5.43	8.11
b [Å]	11.74	11.35	5.43	8.11
c [Å]	15.57	11.17	5.43	8.11
α [deg]	90.00	90.00	90.00	90.00
β [deg]	90.00	90.00	90.00	90.00
γ [deg]	120.0	120.0	90.00	90.00

第一原理計算により得られた Na_xCoO_2 の安定構造の格子定数は，電子線回折の実験により求められた結果 [3.14, 15]と差 1.6 %以下のよい一致を示した．

3.3.3. 弾性定数

弾性定数を求めるために得られた平衡格子定数の結晶構造に一軸ひずみを一定の割合で変化させながら与え，系のエネルギーの変化を調べた．この関係が 3.2.5 節の Murnaghan の状態方程式に従うように弾性定数のフィッティングを行い，得られた弾性定数を一軸ひずみを与えた方向の線弾性定数とした．ひずみに対するエネルギー変化と Murnaghan の状態方程式のフィッティングの例として $NaCoO_2$ の結果を Fig. 3.2 に示す．また得られた弾性定数を Table 3.3 に示す．この結果より，Na_xCoO_2 において弾性定数にも異方性が見られ，層垂直方向の弾性定数の値が小さいという結果が得られた．これは Na_xCoO_2 の層状構造の特徴を表していると考えられ，層が広がる層平行方向の弾性定数が大きいことから，それぞれの層内での原子間結合が層と層の間の結合と比較して剛性が大きいことを示している．

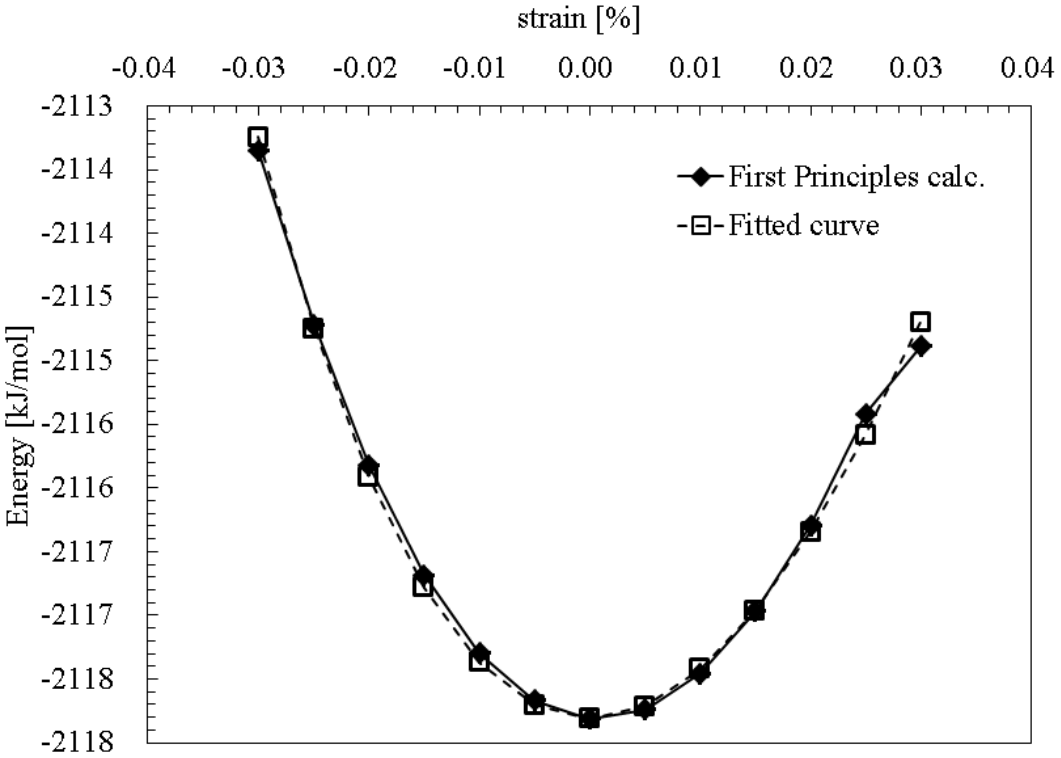


Fig. 3.2. $Na_{0.5}CoO_2$ の a 軸方向の弾性定数の決定

$Na_{0.5}CoO_2$ の結晶構造を hexagonal に変換し，a 軸にひずみを与えた場合のエネルギー変化を第一原理計算で求めたものを実線で表す．Murnaghan の状態方程式でフィッティングを行った結果を破線で表す．

Table 3.3. 弾性定数

構造の対称性から $NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$ では $C_{11} = C_{22}$．Na_2O，Co_3O_4 では $C_{11} = C_{22} = C_{33}$.

	$NaCoO_2$	$Na_{0.5}CoO_2$	Na_2O	Co_3O_4
層平行方向弾性定数C_{11} [GPa]	337.36	354.23	97.91	483.15
層垂直方向弾性定数C_{33} [GPa]	214.58	105.02	-	-

3.3.4. Co の電荷の決定

Na_xCoO_2 では，$x = 1$ の場合，Co の電荷は形式電荷ではすべて 3 価と考えることができる．しかし，$x < 1$ の場合，1 価の Na が減少したため，系の電気的中性を保つように Co の電荷が増加しそれを補う．第一原理計算では擬ポテンシャル法を用いており電子の分布は計算によって得られるため，$Na_{0.5}CoO_2$ においては Co の電荷を 3 価と 4 価に計算前に分ける必要はなかった．しかし，古典分子動力学計算を行う際にはポテンシャル関数を用いて原子間の相互作用を表すため，それぞれの原子の持つ電荷を個別に設定する必要がある．そこで，Co 原子のもつ電荷についてどの Co を 3 価，4 価とするかを，第一原理計算により得られた $Na_{0.5}CoO_2$ の最安定結晶構造での原子間距離を参考にして決定した．

$Na_{0.5}CoO_2$ で Co とその周りを八面体位置で囲む六個の酸素との原子間距離を，第一原理計算で得られた最安定結晶構造において測定し，それぞれの Co が自身の周りの O をどの程度引き寄せているのかを調べた．それぞれの CoO_6 八面体のもつ六つの Co-O 原子間距離の和をとると，和が 11.43 Å になる Co と 11.42 Å になる Co の二種類が同数ずつ存在した．本研究ではまず，この二種類を 3 価と 4 価の違いであると判断し，八面体位置六つの酸素との距離の和がより小さい Co を 4 価の電荷を持つ Co であると判断した．構造中の Co^{3+} と Co^{4+} の分布の様子を Fig. 3.3 に示す．この図から分かるように Co^{3+} と Co^{4+} は層平行方向に交互に規則的に配置されることが分かる．この方法は，Na 原子の位置を考慮していない．より正確に Co の電荷を決定する方法としては，Co 周りに存在する電子数を計測するなどの方法も考えられる．しかし本研究で用いた方法は，直感的に Co の電荷を振り分ける目安となる方法の一つであると考える．また，Co の電荷配置を変更した場合の影響についても 3.3.12 節で検討する．

3.3.5. ポテンシャル変数の決定

第一原理計算より得られた $NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$ 及び二元系酸化物 Na_2O，Co_3O_4 の結晶構造，弾性定数を再現するように決定した原子間相互作用を表すポテンシャル関数における変数 A，ρ，C を Table 3.4 に示す．また，このポテンシャル変数を用いて格子静力学法(GULP コード)を用いて再現した構造での格子定数，弾性定数，及びその再現性を Table 3.5 に示す．

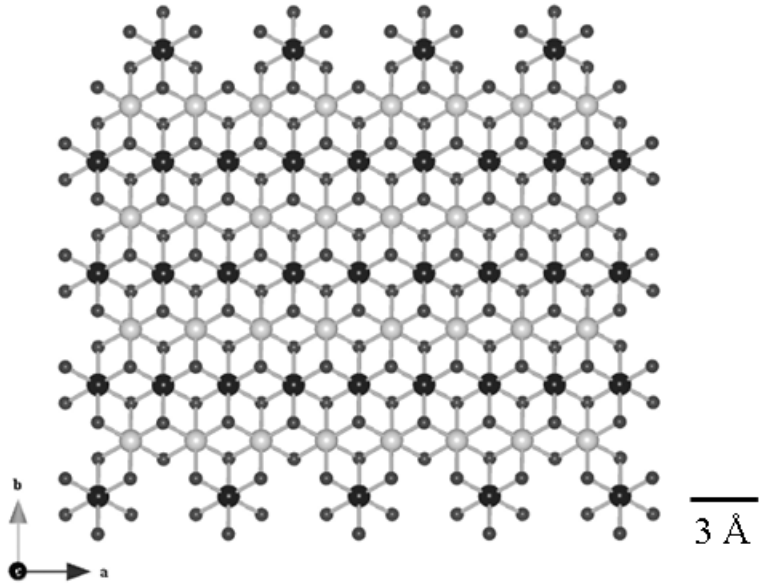


Fig. 3.3. Co^{3+}と Co^{4+}の分布
層垂直方向から CoO_2 層を見下ろす．白い球が Co^{3+}，同じ大きさの黒い球が Co^{4+}，黒く小さい球は O を表す．

Table 3.4. 決定されたポテンシャル関数パラメータ
O^{2-}-O^{2-}のポテンシャル関数の変数についてはCherryら[3.10]により報告されているものを使用している．

	A [eV]	ρ [Å]	C [eVÅ^6]
Na^{+}-O^{2-}	1225.0973	0.2934	0.0
Co^{3+}-O^{2-}	1329.82	0.3087	0.0
Co^{4+}-O^{2-}	1323.67	0.3095	0.0
O^{2-}-O^{2-}	22764.30	0.1490	43.0

Table 3.5. ポテンシャル関数で再現した格子定数，弾性定数と再現性
構造対称性から $NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$ では $a = b$，$C_{11} = C_{22}$．Na_2O，Co_3O_4 では $a = b = c$，$C_{11} = C_{22} = C_{33}$．比較 [%]は $(X' - X) / X \times 100$ で表す．X'はポテンシャル関数を用いて再現した値，X は第一原理計算により得られた値.

	$NaCoO_2$	$Na_{0.5}CoO_2$	Na_2O	Co_3O_4
a [Å]	11.77	11.50	5.26	8.19
比較 [%]	0.22	1.3	−3.1	0.96
c [Å]	15.65	11.14	-	-
比較 [%]	0.48	-0.28	-	-
C_{11} [GPa]	479	483	164	375
比較 [%]	42	37	67	-22
C_{33} [GPa]	292	72.7	-	-
比較 [%]	36	-31	-	-

この結果から分かるように，決定したポテンシャル変数を用いて計算を行った結果，イオンの価数として有効電荷ではなく形式電荷を使っているにも関わらず，格子定数については 1.3 %以下の誤差で $NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ を同時に良く再現しており，二元系酸化物においても結晶構造が異なるにも関わらず，格子定数差 3.1 %以下の良い一致を示すことがいることが分かる．一方で，弾性定数については Na_xCoO_2 においても差が 40 % 程度と格子定数ほど再現性は良くない．しかし，第一原理計算は格子定数ほど弾性定数の計算の精度は高くなく，本研究で求めたような経験的ポテンシャルを用いた場合，しばしば見られる現象である．この誤差は振動の振幅には 1/2 乗で効いてくるために弾性定数の+40 % の誤差は，振幅において 1.18 倍にしかならないため，本研究の目的に於いては十分満足な一致であるといえる．

得られたポテンシャル関数のうち，異符号の電荷をもつ原子間のポテンシャル関数の原子間距離との関係を Fig. 3.4 に示す.

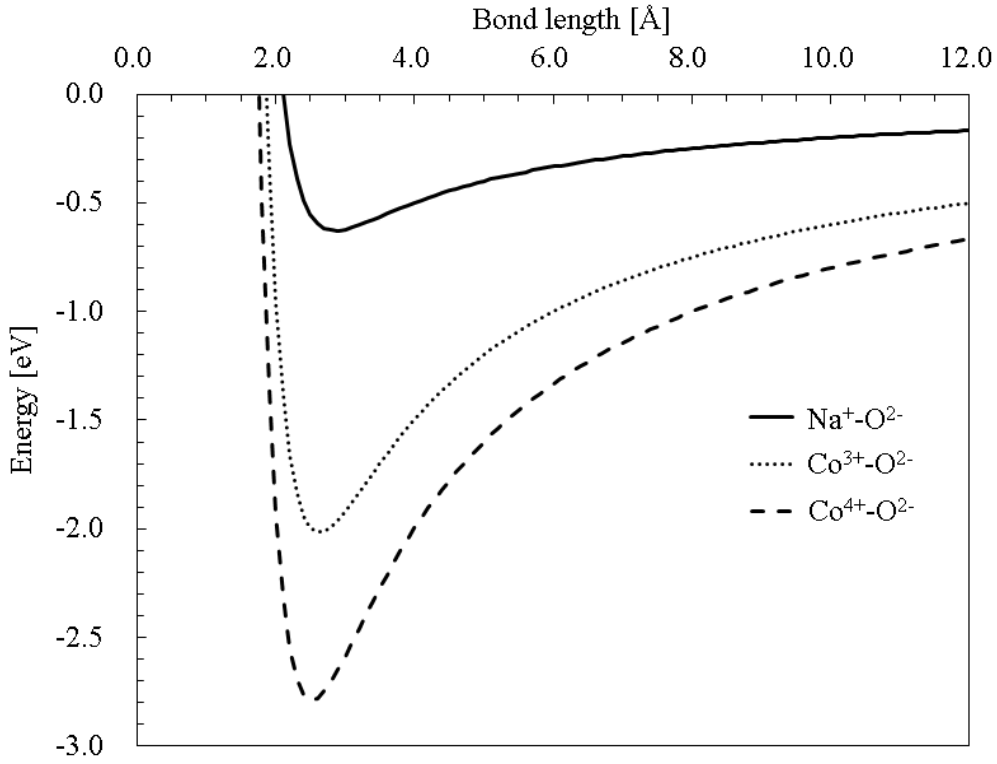


Fig. 3.4. Na^{+}-O^{2-}間，Co^{3+}-O^{2-}間，Co^{4+}-O^{2-}間のポテンシャル関数

この結果から，Na-O 間に比べ，Co-O 間の方が谷が深く，鋭利であることから，Co-O 間の結合が大きい凝集エネルギーを持ち，より強く結合していることが分かる．その影響が温度を与えた場合の振動の様子の違いに影響すると考えられる．

3.3.6. 格子振動の様子

決定されたポテンシャルパラメータを用いて $NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ で分子動力学計算を行った．熱平衡状態での原子の運動の様子を Fig. 3.5 に軌跡で示す．

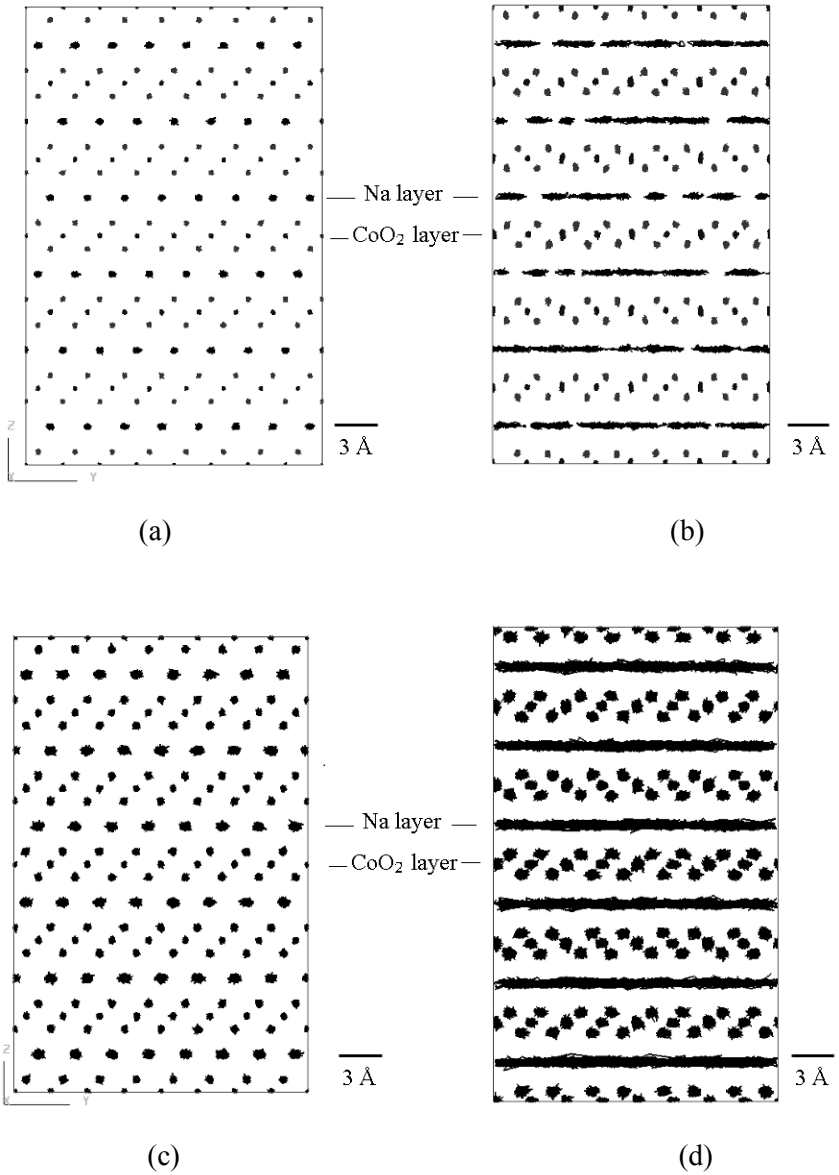


Fig. 3.5. 熱平衡状態での原子の運動の軌跡
(a) $NaCoO_2$，300K，(b) $Na_{0.5}CoO_2$，300K，(c) $NaCoO_2$，800K，
(d) $Na_{0.5}CoO_2$，800K．層平行方向から見ている．

両材料について 300 K，800 K のいずれの温度においても構造が大きく崩れることなく安定して振動していることが分かる．高温である 800 K において原子の振動の振幅が大きくなっている様子が分かる．また，空孔の存在しない $NaCoO_2$ ではいずれの原子も初期構造における各原子のサイトで振動しているのみであったが，Na 層に空孔を有する $Na_{0.5}CoO_2$ においては，Na 原子が層平行方向に空孔を介して移動している様子が見ら

れた．特に 800 K では Na 層が黒い一本の縞のようにみられるが，これは紙面奥行き方向に存在する Na 原子のサイト間の移動が現れているためであり, Na が液体のように規則性なく動いているわけではなく，サイト間を移動している様子が見られた．また，Co と O については $Na_{0.5}CoO_2$ においてもそのような移動は見られず，平衡位置を基準にして振動していることが分かった.

3.3.7. $Na_{0.5}CoO_2$ の動的状態における結晶構造

ここで，空孔を介した Na 原子の移動の見られた $Na_{0.5}CoO_2$ について，Na 原子がどのように移動していくのかについて，Na の位置の時間推移を解析した．3.2.6 節で述べたように，$Na_{0.5}CoO_2$ の初期構造では Na が c 軸で Co の直上に位置するものと，層平行面に広がる Co 三角格子の重心位置の直上に位置するものが同数，50 %ずつ存在する．有限温度の解析において，Na 原子の移動により，このサイトの取り方がどのように変化するのかについて調べた. 300 K における Co の直上に存在する Na の割合の時間変化を Fig. 3.6 に示す.

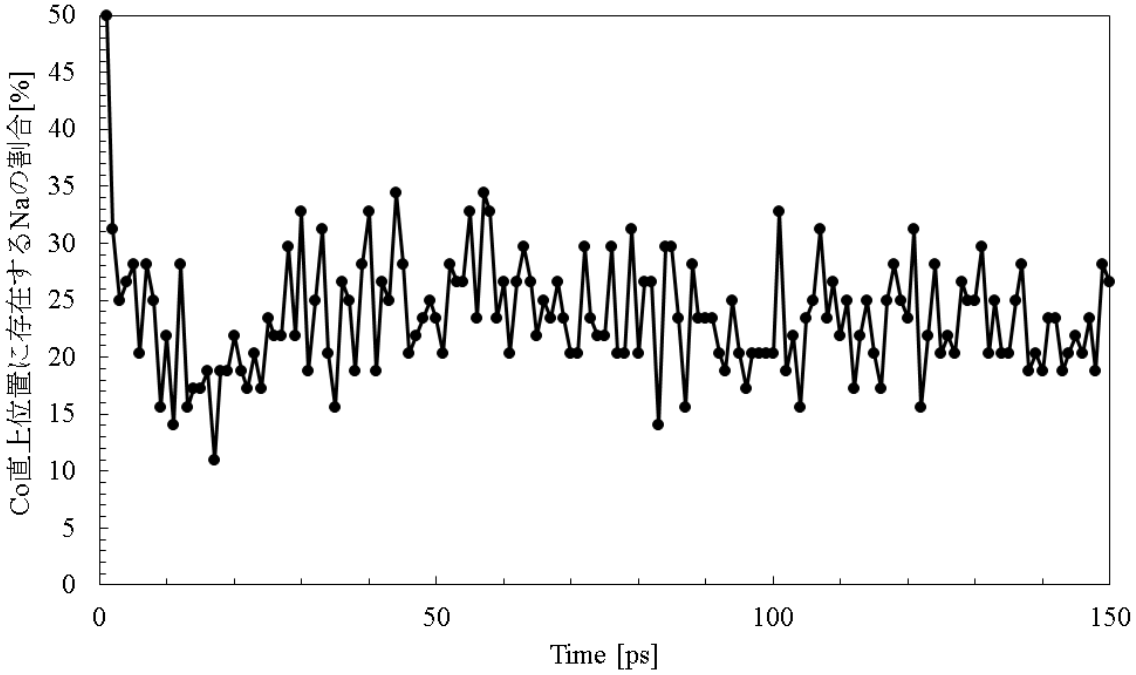


Fig. 3.6. $Na_{0.5}CoO_2$ における Co 直上サイトに存在する Na の割合
300 K における NTV アンサンブル．温度制御については 50 ps まで速度 scaling 法，それ以降は Nosé-Hoover 法で行っている.

計算開始時には前述したようにCo直上のNaサイトとCo三角格子の重心位置の直上のサイトが同数ずつ存在するため，Fig. 3.6 ではCo直上のサイトに存在するNaの割合が50 %である状態から始まっている．分子動力学計算が始まるとNaは空孔を介した移動を開始し，この結果から，主にCo三角格子の重心直上位置に移動していることが分かる．また，Na の取るサイトは時間とともに安定せず変化している様子が見られる．この結果は報告されている Na サイトとは異なる結果であるが，報告されている Na のサイト位置は 100 K での結果[3.17]である．分子動力学法で計算した各瞬間における Na の位置は電子線回折実験で得られる平均的な位置とは比較できない．また，本研究では形式電荷を用いているため, Coulomb 相互作用が大きく見積もられ Na-Co 間の反発が強まったことが影響した可能性がある．Co 直上位置のサイトに存在する Na のうちで，Co^{3+}の直上に存在するものと Co^{4+}の直上に存在するものの比を調べた．Co 直上サイトに存在する Na のうち Co^{3+}の直上に存在するものの割合の時間変化を Fig. 3.7 に示す．

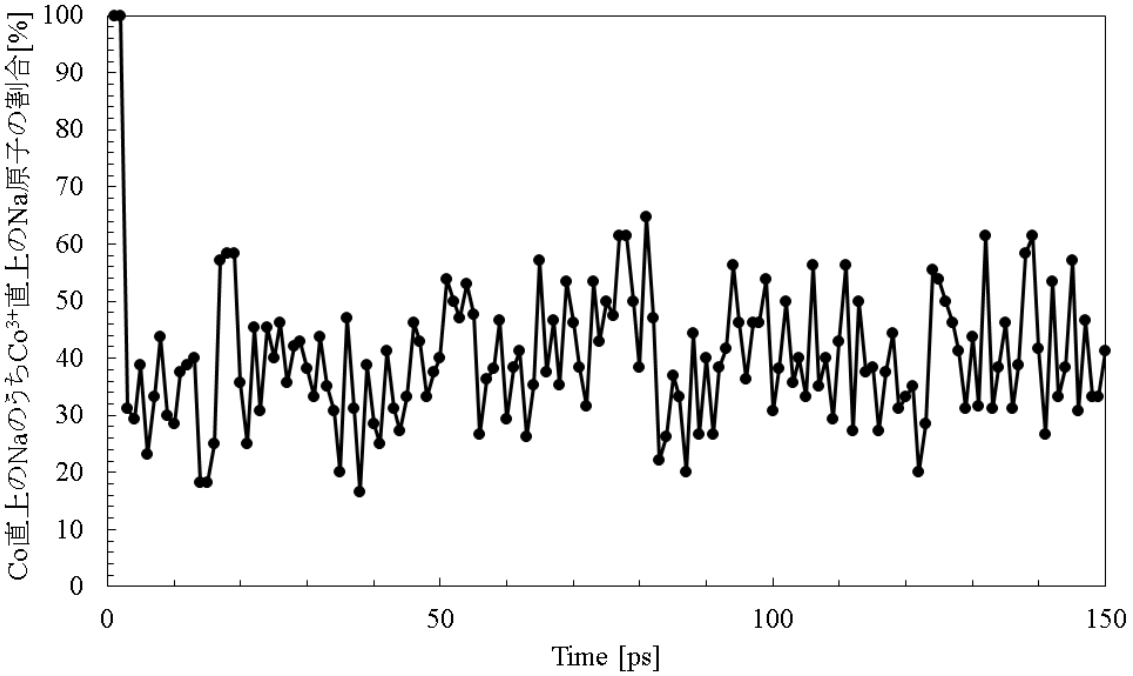


Fig. 3.7. $Na_{0.5}CoO_2$におけるCo^{3+}直上サイトに存在する Na の割合
300 K における NTV アンサンブル．温度制御については 50 ps まで速度 scaling 法，それ以降は Nosé-Hoover 法で行っている．

この結果より，Co 直上のサイトに存在する Na は主に Co^{4+}の直上に存在することが分かる．これは Na が 300 K の分子動力学計算では主に，より安定な Co 三角格子重心位置に移動し，その際，より Coulomb 反発の弱い Co^{3+}で主に構成される三角格子の重心位置を選択し，その他の Na 原子は主に他の Na との反発の少ない Co^{4+}の直上のサイトを取っていることが考えられる．本研究では 300 K の $Na_{0.5}CoO_2$ についてこのような Na サイトの移動を持つ系で解析を行った．

3.3.8. 熱膨張係数

本研究で定めた経験的ポテンシャル関数が, 原子間ポテンシャルの非調和部を十分に再現しているのかについて，熱膨張係数の解析を行い確認した．$NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ の温度変化に対する格子長及び体積の変化を Table 3.6 と Fig. 3.8 に示す．また，これらの結果から求めた層垂直方向，層平行方向の線膨張係数及び体積膨張係数を Table 3.7 に示す．

Table 3.6. 格子定数と体積の温度依存性

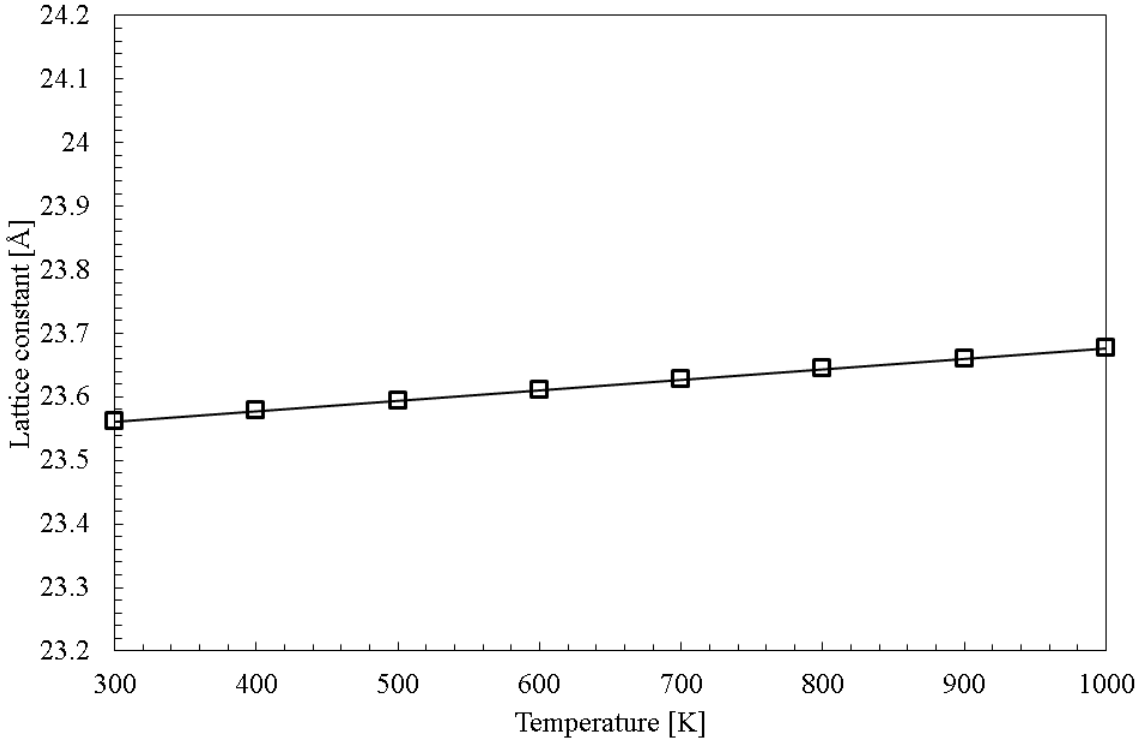
格子長は計算に用いた super cell の格子長である．

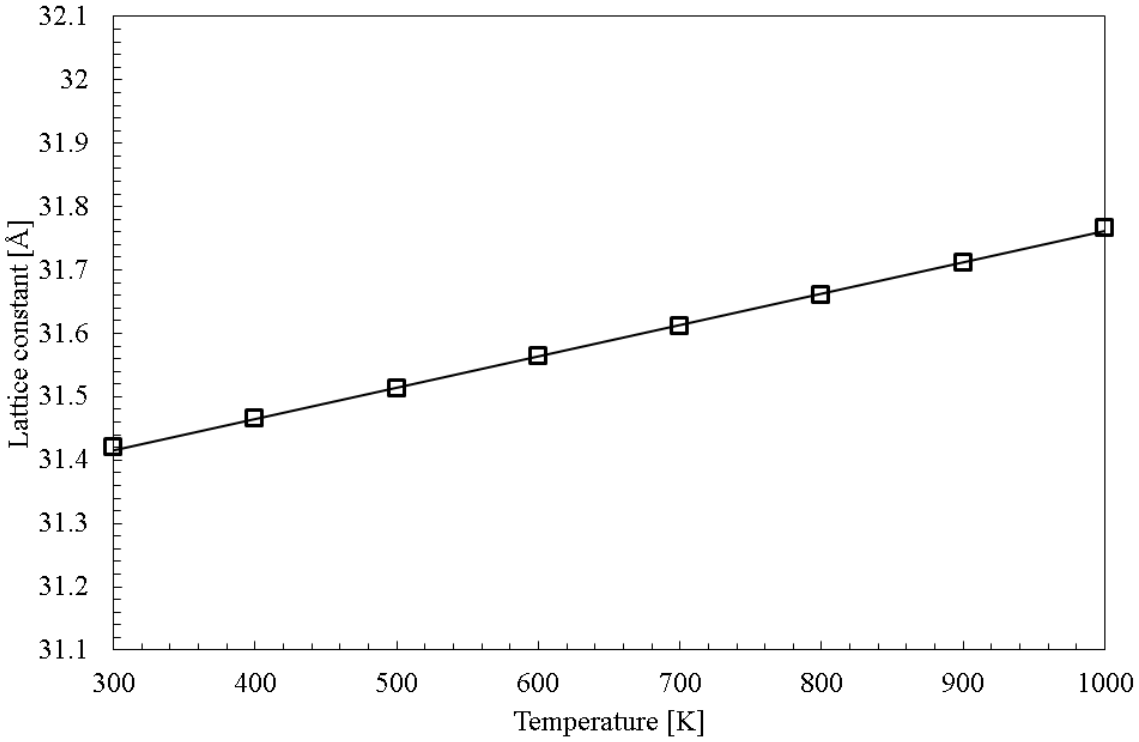
(a) $NaCoO_2$

温度[K]	300	400	500	600	700	800	900	1000
a [Å]	23.56	23.58	23.59	23.61	23.63	23.64	23.66	23.68
c [Å]	31.42	31.47	31.51	31.56	31.61	31.66	31.71	31.77
V [$\times 10^3$Å^3]	15.11	15.15	15.19	15.24	15.28	15.33	15.37	15.42

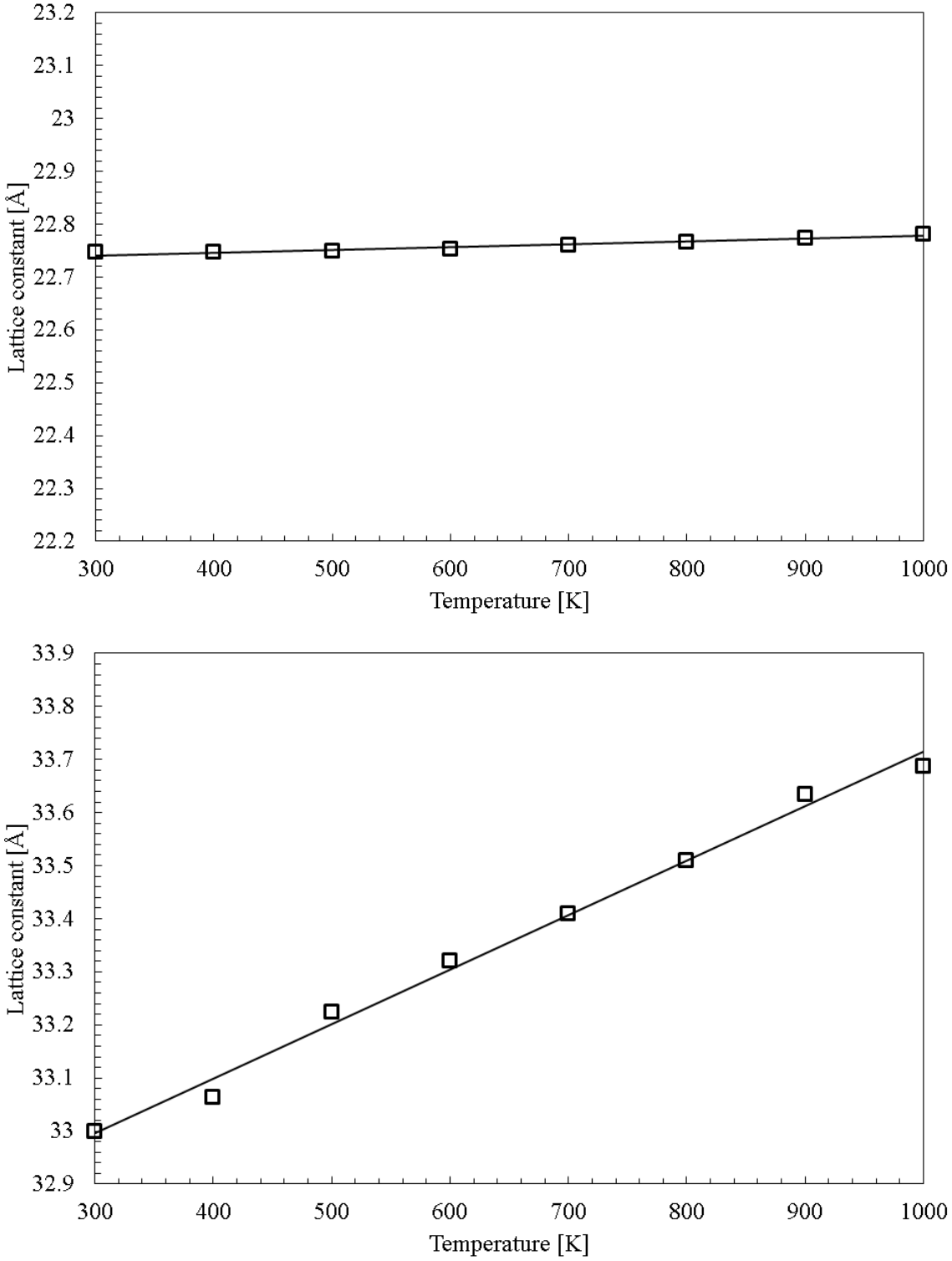
(b) $Na_{0.5}CoO_2$

温度[K]	300	400	500	600	700	800	900	1000
a [Å]	22.75	22.75	22.75	22.75	22.76	22.77	22.77	22.78
c [Å]	33.00	33.06	33.22	33.32	33.41	33.51	33.63	33.69
V [$\times 10^3$Å^3]	15.03	15.07	15.16	15.21	15.27	15.33	15.40	15.44





(a) $NaCoO_2$，層平行方向格子定数 a（上），層垂直方向格子定数 c（下）



(b) $Na_{0.5}CoO_2$，層平行方向格子定数 *a*（上），層垂直方向格子定数 *c*（下）

Fig. 3.8. 格子定数の温度依存性

格子長は計算に用いた super cell の格子長で示されている.

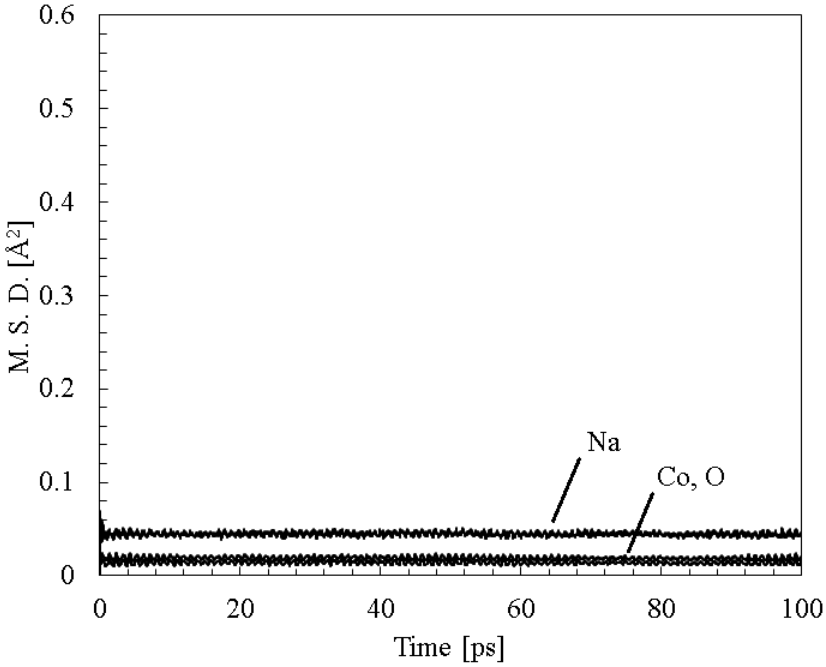
Table 3.7. $NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$ の熱膨張係数 [$\times 10^{-6}$ K^{-1}]

	$NaCoO_2$	$Na_{0.5}CoO_2$
層平行方向線膨張係数	6.97	2.30
層垂直方向線膨張係数	15.62	30.75
体積膨張係数	29.57	39.95

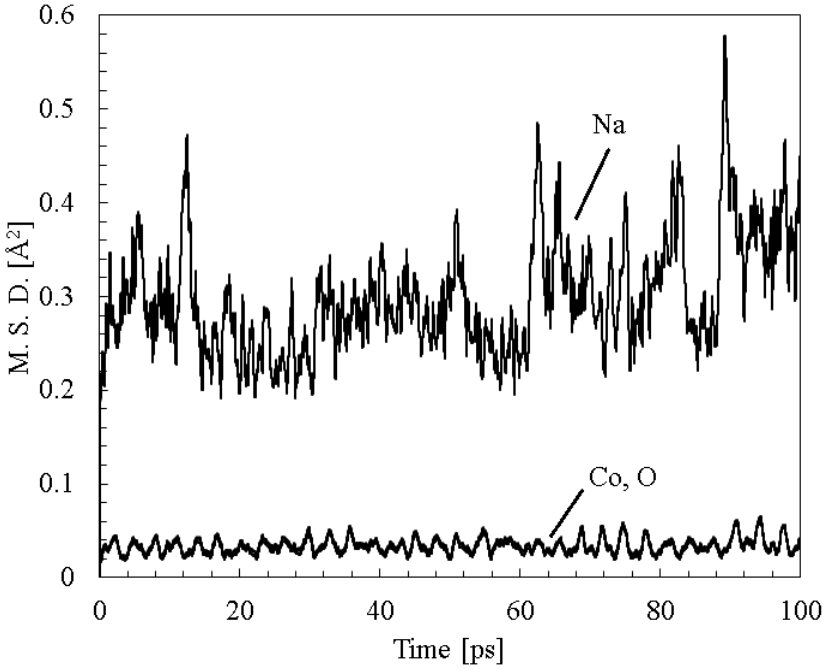
これらの熱膨張係数の結果は $Na_{0.75}CoO_2$ で求められた熱膨張係数の実験結果[3.18]とよい一致を示している. 熱膨張係数はポテンシャル関数の非調和部によって決定されている. 従って本研究で定めたポテンシャル変数は原子間ポテンシャルの非調和部についてもよく再現していると言える. この結果から，$NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ の両方において層垂直方向の格子定数が層平行方向の格子定数よりもより熱の影響を受けて変化することが分かる．これは CoO_6 八面体を構成する Co-O 間の強い結合が層平行方向の格子定数を変化を抑制し，比較的弱い結合をもつ Na-O 結合が層垂直方向の変化を抑制できなかったためであると考えられる. この線膨張係数の異方性は過去に報告されている実験の結果でも見られている[3.18-20].

3.3.9. 原子の位置の平均自乗変位

$NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ の構成原子 Na，Co，O の振動にどのような違いがあるのかについて，平均自乗変位 (Mean Square Displacement: M. S. D.)を指標として評価した．分子動力学計算により，300 K において熱平衡状態での原子の運動から解析した $NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ の平均自乗変位を Fig. 3.9 に示す．この結果から $NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ において，どの原子種も平均自乗変位が時間の増加に伴い上昇していく傾向は見られなかったため，どの原子も長期的にみて拡散せずに振動しており，構造が安定に保たれていることが分かる．また，$NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ のどちらの組成においても Na の平均自乗変位が Co，O に比べて大きかった．これは Na の振動の振幅が大きいことを示しており，他の原子との結合が比較的弱いためであると考えられる. $NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ で比較すると，$Na_{0.5}CoO_2$ の平均自乗変位が値の変化が大きく，振動が乱れている様子が見られ，これは Na 空孔が導入されたことにより, Na の振動だけでなく全体の振動が乱れている様子を表している. また, $Na_{0.5}CoO_2$ の Na の平均自乗変位が非常に大きくなっているが，これは軌跡でも見られたように Na 原子が空孔を介して移動できることと, Na が他の原子との結合が弱いためであると考えられる．一方で，Co と O の平均自乗変位はそれぞ



(a)$NaCoO_2$



(b)$Na_{0.5}CoO_2$

Fig. 3.9. 空孔の有無による平均自乗変位の比較
分子動力学法で計算した 300 K における結果．Co と O の平均自乗変位は時間に対する変化と値が近く，重なって一つの線のように見えている．

れの組成において非常に似通っており，両組成で 0.93 以上の相関係数を示した．それに対し Na と O の平均自乗変位の相関係数は $Na_{0.5}CoO_2$ で 0.10 ，$NaCoO_2$ で 0.54 であった．この結果は Co と O の振動が協調している，つまりそれぞれの CoO_2 層がまとまってそれ自体が一つの塊のように振動することを表していると考えられ，その傾向は Na 空孔が存在する状態でも変わらなかった．このことから，Na 空孔が導入された状態でも CoO_2 における高い電子特性は維持されると考えられる．

3.3.10. 原子の振動の振幅の解析

$NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ のそれぞれの構成原子の振動についてより詳細に検討するため原子の振動の振幅の解析を行った. 300 K 熱平衡状態における各原子の平均座標を求め，その位置からの変位の平均を振動の振幅と仮定して Table 3.8 にまとめる．また，高温時に振動がどのように変化するかを 800 K で比較した．この結果から 300 K よりも高温時の 800 K で原子の振動は大きくなっていること，また $NaCoO_2$ よりも $Na_{0.5}CoO_2$ で Co と O の原子の振動が大きくなっていることが分かる．また，両 Na サイト充填率の両温度においても Co と O の振幅はほぼ同じ値を示すことが分かった．これは 3.3.9 節の平均自乗変位の結果からも見られたように Co と O が協調して振動しているためであると考えられる．

Table 3.8. 各原子の振幅の平均 [Å]
分子動力学法で計算した 300 K における結果．$Na_{0.5}CoO_2$ の Na については，熱平衡時でも原子の位置が時間ごとに変化するため，この方法では振幅を計算することはできないため空欄とした．

	$NaCoO_2$		$Na_{0.5}CoO_2$	
	300 K	800 K	300 K	800 K
Na	0.137	0.241	-	-
Co	0.0727	0.126	0.134	0.226
O	0.0865	0.152	0.138	0.229

3.3.11. 動的状態での原子間距離の変化

Co と O が完全に協調して振動している場合, その原子間距離は変化しない. Table 3.9 に熱平衡状態での Co-O 原子間距離の時間偏差の原子平均を示す．ここで，時間変化に伴う Co-O 原子間距離の変化の指標として，Co-O 原子間距離の時間偏差を示した．その振動の規模として, 原子間距離の変化を原子間距離で除してその変化の割合をひずみ率として表した.

Table 3.9. Co-O の平均原子間距離とその時間偏差
分子動力学法で計算した 300 K における結果.

	$NaCoO_2$	$Na_{0.5}CoO_2$
原子間距離 L [Å]	1.78	1.92
時間偏差 ΔL [Å]	0.0424	0.0502
ひずみ率 $\Delta L/L$ [%]	2.38	2.62

この結果から時間偏差で表されている Co-O 原子間距離の変化は 3.3.10 節で見られた Co，O それぞれの自身の振動に比べて小さい．このことは Co と O の振動が協調していることを支持する．また，Na-O 原子間距離が，空孔が導入されることでどの程度変化するかを Co-O 間と同様に調べた．Table 3.10 にその結果を示す.

Table 3.10. Na-O の平均原子間距離とその時間偏差 at 300 K

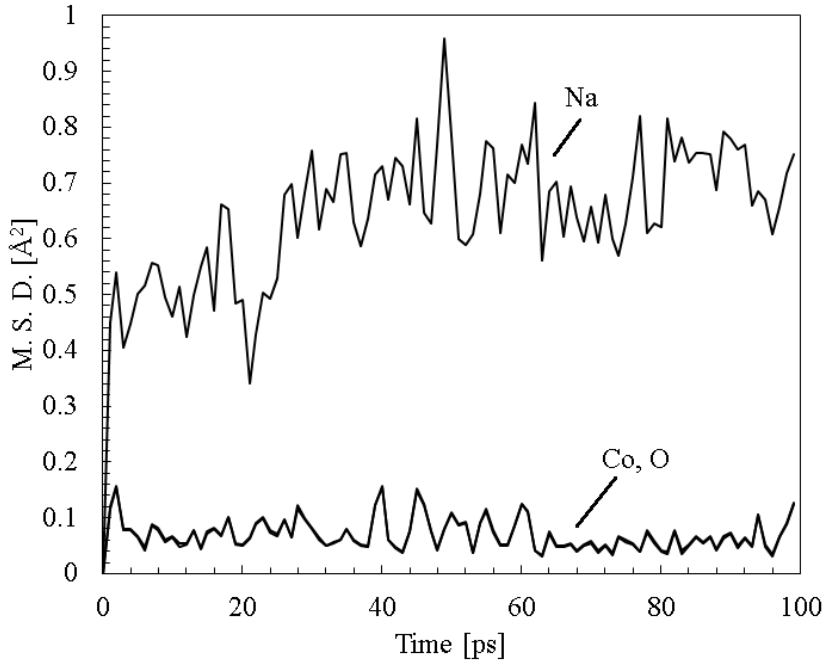
	$NaCoO_2$	$Na_{0.5}CoO_2$
原子間距離 L [Å]	2.43	2.92
時間偏差 ΔL [Å]	0.0908	0.184
ひずみ率 $\Delta L/L$ [%]	6.31	6.31

この結果より Na-O 間のひずみ率が空孔が導入されることで Co-O 間のひずみ率に比べ大きく変化していることが分かる．これはもともと Na-O 間の結合が Co-O よりも小さいこともあるが，空孔が導入されることで Na-O 間の距離が大きくなり，より相互作用が弱くなったためであると考えられる.

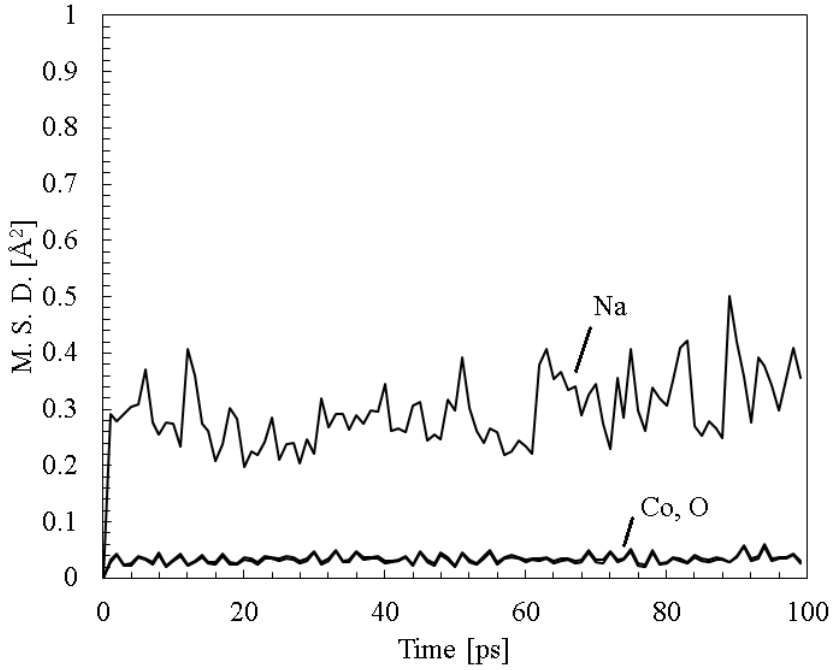
3.3.12. Co の電荷分布の違いによる振動への影響

第一原理計算で求めた $Na_{0.5}CoO_2$ の最安定結晶構造における Co-O 原子間距離の結果から決定した Co の電荷の分布は 3.3.4 節で示したように規則的であった．この Co の規則的な電荷分布が振動にどのような影響を与えるのかを調べるために，Co の電荷分布を不規則に配置した場合との比較を行った．Co の電荷分布が不規則な場合のモデルはどの Co が 3 価をとるのか 4 価を取るのかを乱数を用いてランダムに選択し，各 Co 層に Co^{3+} と Co^{4+} は同数存在するようにした．初期構造において Na の配置は第一原理計算により決定した最安定結晶構造と同じである．こうして作成した Co の電荷分布が不規則な $Na_{0.5}CoO_2$ において，分子動力学計算を 300 K において行い，振動の様子を平均自乗変位を用いて，Co の電荷分布が規則的な場合と比較を行った．Fig. 3.10 に平均自乗変位の結果を示す.

$Na_{0.5}CoO_2$ の Co の電荷分布が不規則になることで，特に Na の平均自乗変位が大きく変化していた．これは Co 層の電荷配置の影響を上下の Na の振動が特に大きく受けていることを表しており，その不規則な Co の電荷配置により Na の振動が乱されていると考えられる．また Co と O の平均自乗変位も Co の電荷分布が規則的な場合に比べ，若干乱れていることが分かった．これらの結果より，Co の電荷が不規則に分布している場合, Na の振動が大きく乱れ, さらに CoO_2 層の振動も不規則になったことが分かる．これらの振動の違いがフォノン熱伝導度にも影響すると考えられる.



(a) 不規則な Co の電荷分布を持つ $Na_{0.5}CoO_2$



(b) 規則的な Co の電荷分布を持つ $Na_{0.5}CoO_2$

Fig. 3.10. Co の電荷分布の規則性による平均自乗変位の比較
分子動力学法で計算した 300 K における結果．Co と O の平均自乗変位は時間に対する変化と値が近く，重なって一つの線のように見えている．

3.4　結言

第一原理計算を用いて決定した Na_xCoO_2 の結晶構造及び原子間相互作用を用いて，分子動力学計算により有限温度での原子の振動の解析を行った．Na_xCoO_2 の原子間相互作用を表す Buckingham 型ポテンシャル関数の変数を，第一原理計算により計算された格子定数，弾性定数を再現するように決定した．また，決定したポテンシャル変数を用いて分子動力学計算を行い原子の振動の解析を行い以下の成果を得た．

1. 第一原理計算からも $NaCoO_2$ ではα相が，$Na_{0.5}CoO_2$ ではγ相が安定であることが確認され，実験により報告されている知見と一致した．特に $Na_{0.5}CoO_2$ において，各相間のエネルギー差は 6.9 eV 以下とごく僅かでしかなかったため，構造欠陥の導入などで相が容易に変化できる可能性を有する．
2. 第一原理計算結果により評価された弾性特性には異方性が見られ，層垂直方向の弾性定数の方が小さいという結果が得られた．これは Na_xCoO_2 の層内での原子間結合が層と層の間の結合に対し剛であることを示している．
3. $Na_{0.5}CoO_2$ において，第一原理計算により決定した最安定結晶構造の Co-O 間距離から Co のもつ電荷を決定したところ，a 軸に沿って 3 価と 4 価が交互に現れる規則的な分布を持った．またこの規則性が振動にも影響し，フォノン熱伝導度へも影響すると考えられる．
4. 決定した原子間ポテンシャル関数の変数は $NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$ だけでなく二元系酸化物 Na_2O，Co_3O_4 の格子定数をも 3.1 %以下の誤差でよく再現した．また弾性定数についても有用な値を示した．分子動力学法において，高温でも計算は破綻することはなく，基本的な構造を維持したまま原子の振動を解析可能であった．
5. 原子の振動の解析から，$Na_{0.5}CoO_2$ では熱平衡状態でも Na 空孔を介して移動する様子が見られた．この移動により，Na は初期構造における CoO_6 八面体と稜共有する三角柱の重心位置と面共有する三角柱の重心位置を同数ずつ占める初期構造の状態とは異なり，Na は CoO_6 八面体と稜共有する三角柱の重心位置により多く存在することが分かった．Na の移動は液体のように自由に動き回る様子ではなく，基本的な構造を保ちつつ移動する様子が見られた．
6. 熱膨張係数は過去に $Na_{0.75}CoO_2$ で報告されている結果と良い一致を示し，本研究で定めた原子間ポテンシャルがフォノン-フォノン相互作用に影響する非調和部を再現できていることが確認できた．
7. Na 空孔の導入により Na の振動だけでなく Co や O の振動も影響を受けて乱れる様子が見られた．Na_xCoO_2 は各層が独立ではなく，互いに相互作用して振動していると考えられる．
8. Co と O は協調して振動している様子が見られ，この協調振動は $Na_{0.5}CoO_2$ におい

ても見られるため, Na空孔が導入された状態でもCoO_2層の相対的な構造は崩れず, この層の担う高い電子特性は維持されると考えられる.

第4章　Na_xCoO_2のフォノン熱伝導度の解析

4.1　緒言

第一原理計算を基に決定した結晶構造とポテンシャル関数を用いて摂動分子動力学法により Na_xCoO_2のフォノン熱伝導度の計算を行い，その変化と機構の解明を試みた．まずは Na サイトに空孔を持たず，Co はすべて 3 価の電荷を一様に持つ $NaCoO_2$と Na サイトに 50 %密度の空孔を持ち 3 価と 4 価の Co が同数混在し，それらが規則的に分布する $Na_{0.5}CoO_2$のフォノン熱伝導度の比較を中心に解析を行い，Na 空孔の影響，Co の電荷の混在の影響について議論した．フォノン熱伝導度の温度依存性や，$0.5 < x < 1$ の範囲でフォノン熱伝導度がどのように変化するのか Na サイト充填率の影響について解析し，その際，全体のフォノン熱伝導度だけでなく，各構成原子からのフォノン熱伝導度への寄与を表す部分熱伝導についても議論を行い，各層の役割について議論した．また，1.6 節でも述べたように，フォノン熱伝導度は気体の分子運動論により比熱，フォノンの群速度，フォノンの平均自由行程により表すことができる．これら三つの因子がどのようにフォノン熱伝導度の変化に影響しているのかについても解析を行った．また，$Na_{0.5}CoO_2$については Co の電荷分布や Na のサイト配置は第一原理計算により，規則的なものとして得られたが，有限温度環境下における実際の $Na_{0.5}CoO_2$においてこれらがどのような規則性を取るかは分からない．そこで不規則となった場合の影響についても比較し考察した．また，Na_xCoO_2は，Na，Co の酸化物であり特殊な構造を持つが，Na 層と CoO_2層を完全に分けて考え，特に CoO_2層についての議論などには単純な Co-O の二元系酸化物の理論を適応して考えられる場合がある．そこで，Na_xCoO_2と単純な Na，Co の二元系酸化物 Na_2O，及び CoO，Co_3O_4についてフォノン熱伝導度を計算し，どのように異なるのか比較した．

4.2　方法

4.2.1.　摂動の規模

フォノン熱伝導度の計算は第 2 章で示した摂動分子動力学法を用いて行った．摂動をある一軸方向に印加することで摂動の大きさに比例した大きさのその方向の熱流束密度が応答として得られる．摂動を印加した方向及び摂動を印加していない方向についての熱流束密度の摂動に対する応答を Fig. 4.1 にある時刻の瞬間的なフォノン熱伝導度を示す．

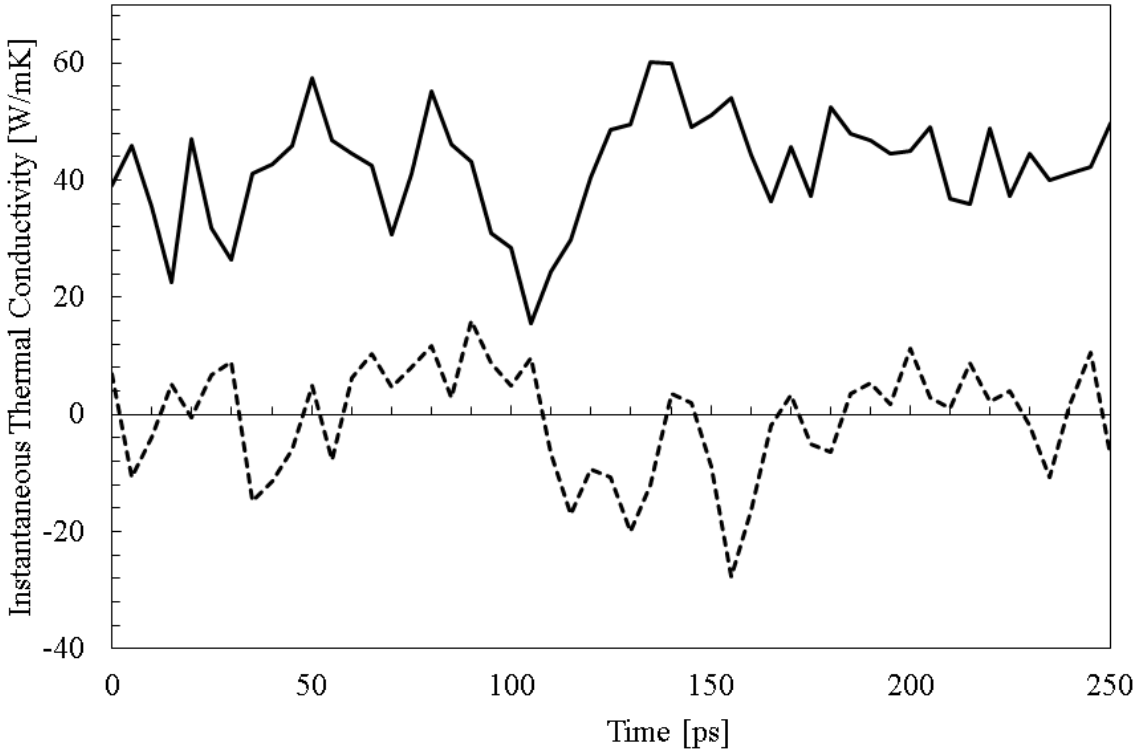


Fig. 4.1. 摂動の有無とフォノン熱伝導度と時間の関係
層平行方向に摂動を与えた300 Kでの$NaCoO_2$のフォノン熱伝導度の結果．実線が摂動を加えた方向のフォノン熱伝導度，破線が摂動を加えていない方向のフォノン熱伝導度を表す．

いずれの方向についても，熱流束密度の熱揺らぎに起因して振動が見られるが，摂動を与えていない方向に関してはその時間平均がほぼ0になるのに対して，摂動を与えている方向についての時間平均は30 W/mK程度の値を持つことが分かる．この熱流束密度をもとにフォノン熱伝導度を計算する．本研究では分子動力学法による原子位置の緩和計算ののち，摂動を与えた計算を300 psに相当する300,000 step行い，摂動を与えてからの50,000 stepを熱平衡状態に摂動が加わったことによるエネルギーの揺らぎの緩和時間とし，それ以降の250,000 stepのフォノン熱伝導度を平均し，その条件でのフォノン熱伝導度とした．

線形応答の範囲内では摂動の大きさに比例した熱流束密度が得られるため，フォノン熱伝導度の計算過程で摂動の大きさの影響はキャンセルされる．しかし，適切な範囲を超えた摂動を掛けると，線形応答の範囲を超え，適切な熱流束密度の値が得られない．摂動の大きさと熱伝導度及びその標準偏差の関係をFig. 4.2に示す．

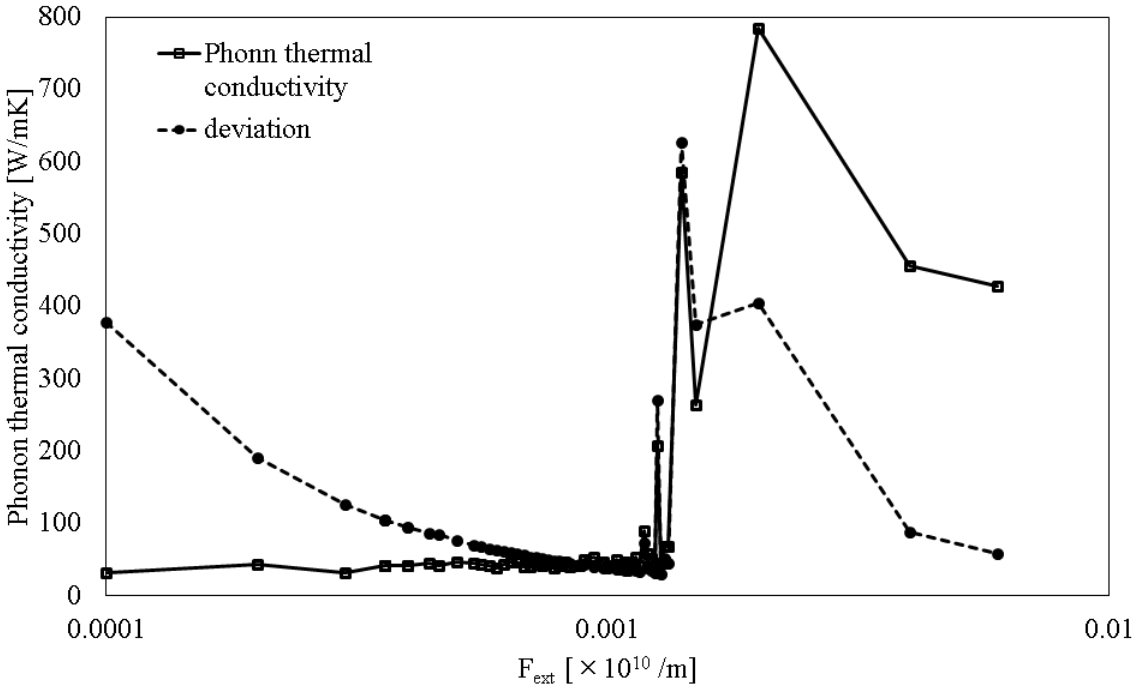


Fig. 4.2. 摂動の大きさと熱伝導度及びその標準偏差の関係
層平行方向に摂動を与えた 300 K での $NaCoO_2$ の結果.

図の $F_{ext} > 0.001\times10^{10}$ の領域に見られるように，計算されたフォノン熱伝導度に大きな変化が見られる．このとき原子の動きは，仮定した線型応答の範囲を超え，物理的な意味がなくなる．逆に図の $F_{ext} < 0.0005\times10^{10}$ の領域で見られるように，与えた摂動が小さすぎると熱伝導度の瞬間値の分散が大きくなり熱伝導度の統計誤差が大きくなる．このことより, 物理的意味を持ちかつ統計精度の高いフォノン熱伝導度を求めるためには，摂動の大きさが，フォノン熱伝導度の跳びが見られない範囲で大きいことが望まれることが分かる．本研究では，与えた摂動が線型応答範囲であることを確認することも含めて様々な摂動の大きさでフォノン熱伝導度を計算し, 線形応答範囲内でかつ分散の小さい 1 点を基準に，その 0.875 倍，0.75 倍，0.625 倍，0.5 倍など，複数の摂動の大きさを目安に選び, それぞれの大きさの摂動を与えた場合のフォノン熱伝導度の平均をその系でのフォノン熱伝導度として採用した.

4.2.2. 組成依存性の評価

Na サイト充填率について，Na_xCoO_2 の $x = 1$ から $x = 0.5$ の間でどのように変化するのかを調べるために，$x = 0.875$，$x = 0.75$，$x = 0.625$ の場合の Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度を調べた．$NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ では第一原理計算により結晶構造を決定したが，$x = 0.875$，$x = 0.75$，$x = 0.625$ では $NaCoO_2$ や $Na_{0.5}CoO_2$ からの Na サイト充填率の変化による比較を行うために，余計な差異となる要素を極力省き，$NaCoO_2$ や $Na_{0.5}CoO_2$ の結晶構造をもとにして結晶構造を決定した．3.3.1 節にも述べたように $NaCoO_2$ はα相であり $Na_{0.5}CoO_2$ はγ相であるため，$0.5 < x < 1$ の間で最安定相が変化すると思われる．組成依存性の評価の際には $NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$ の格子定数，CoO_2 層の原子配置は維持したまま，各 Na 層に含まれる Na 個数を変化させ，α相，γ相の両方を作成した．このとき，各 Na 層中で Na は乱数を用いてランダムに配置した．また，Na の個数の変化に伴い Co^{3+} と Co^{4+} の個数比が変化するが，Co 原子がどちらの電荷を取るかについても，乱数を用いてランダムに振り分けた．このとき，一つの組成でそれぞれの Co 層の持つ Co^{3+} と Co^{4+} の個数比は同じであるとした．これらに伴い，組成依存性の比較の際は $Na_{0.5}CoO_2$ についても Na 配置，Co の電荷分布を同様にそれぞれランダムに振り分けている．これらのランダム要素を持ったモデルを一つの組成に対し複数作製しそれぞれのモデルで計算されたフォノン熱伝導度の平均を取ることで Na 初期配置位置の影響の低減を図った．

4.2.3. $NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ の比較

$NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ の比較として，①α相の $NaCoO_2$ とγ相の $Na_{0.5}CoO_2$ という相の違い，②Na 層の空孔の物理的な有無の違い，③$x = 1$ で Co の電荷がすべて 3 価であった状態から，$x = 0.5$ で 1 価の Na が半分量失われたことによる電荷補正として Co の電荷が 3 価と 4 価の混在した状態になった違い，の三つの違いに着目し，その違いを個別に評価した．その際，計算機実験であるからこそ可能となる実際の材料としては作成が不可能な仮想的なモデルを利用した実験を用いて，特定の因子のみの影響の抽出を行った．①については相の変化の影響を見るためにγ相の結晶構造をもつ $NaCoO_2$，α相の結晶構造をもつ $Na_{0.5}CoO_2$ を作成し，フォノン熱伝導度を評価した．②については Na 層のサイトに物理的な空孔を持たない $Na_{0.5}CoO_2$ を作成し，フォノン熱伝導度を評価した．また，③については Co の電荷をすべて 3.5 価とし，Co の電荷の混在のない $Na_{0.5}CoO_2$ を作成し，フォノン熱伝導度を評価を試みた．

4.2.4. Na と Na 空孔を平均化した仮想的な Na 層

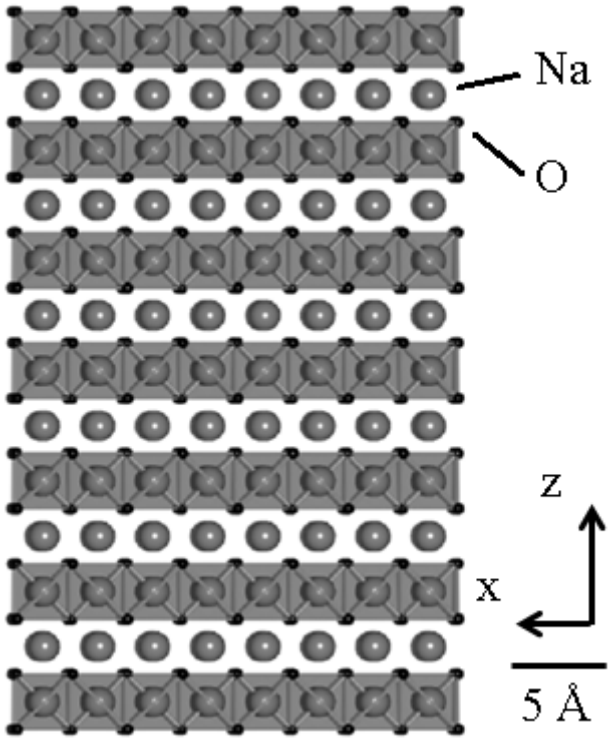
空孔の物理的な有無の違いの影響を見るために $NaCoO_2$ のように Na サイトがすべて占有された状態の，空孔を持たない $Na_{0.5}CoO_2$ を作成した．このとき，Na と Na 空孔を平均化した仮想的な Na 層を取り扱った．この仮想的な Na 層は，質量，電荷を Na の半分とし，他原子との二体間相互作用も半分になるように設定した仮想的な原子を $NaCoO_2$ と同じ個数有する．ここで用いた「半分の Na 原子」は完全に同じ座標に二つ存在すれば，周りの原子との相互作用は元の Na 原子と周囲の原子との相互作用に定量的に一致する．この仮想的な Na 層を利用した，Na 層に空孔を持たない $Na_{0.5}CoO_2$ において CoO_2 層の物理的状態，電子的状態はともに同じである．このように解析したい部分以外は比較するモデルと同じにすることで，Na サイトに物理的な空孔がないという点における影響のみを抽出できると考えた．

4.2.5. $Co^{3.5+}$-O^{2-}の原子間ポテンシャル

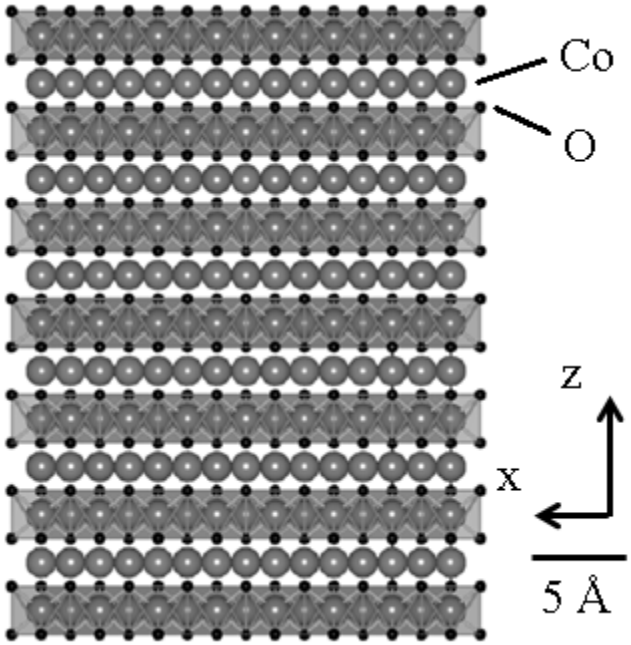
Co の電荷の 3 価，4 価の混在の影響を見るために，Co の電荷が混在ない $Na_{0.5}CoO_2$ について解析を試みた．Co の持つ電荷が二種類混在することなく，すべて 3.5 価を一様にとるモデルを考えた. $Co^{3.5+}$-O^{2-}の原子間ポテンシャルは, 3.3.5 節で決定した Co^{3+}-O^{2-} 間相互作用と Co^{4+}-O^{2-}間相互作用をあらわす Buckingham 型ポテンシャル関数の変数を相加平均することで，$Co^{3.5+}$-O^{2-}間相互作用として取り扱った．第一原理計算で決定した $Na_{0.5}CoO_2$ の最安定結晶構造をもとにし，Co の電荷と原子間相互作用のみを変化させ，Co の電荷の一様な $Na_{0.5}CoO_2$ を作成した．

4.2.6. 二元系酸化物のフォノン熱伝導度解析方向

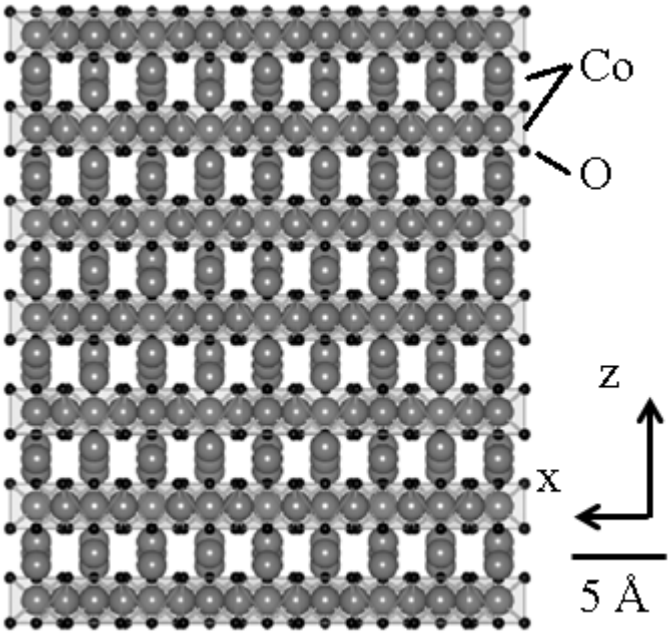
Na_xCoO_2 と二元系酸化物についてフォノン熱伝導度の比較を行うために Na_2O, CoO, Co_3O_4 のフォノン熱伝導度の計算を行った．層状酸化物である Na_xCoO_2 の層平行方向のフォノン熱伝導度との比較を行うために二元系酸化物でも，構成される Na，Co，O がそれぞれ層状に積み重なるように結晶方位を選び，再度 unit cell を定義しなおし，その層平行方向，層垂直方向に摂動を与え，フォノン熱伝導度を測定した．それぞれの構造について層平行方向から見た図を Fig. 4.3 に示す．



(a)Na_2O



(b)CoO



(c)Co_3O_4

Fig. 4.3.二元系酸化物の構造
紙面上下方向に O の層とカチオンの層が交互に積層するとみなせるように回転し，層平行方向から見ている．層状構造を強調するためカチオンを囲む O の八面体を層垂直方向に沿って交互に強調している．

4.2.7.　フォノンの平均自由行程の計算

フォノン熱伝導度の変化が，分子運動論に基づいて考えた場合に比熱，フォノンの群速度，フォノンの平均自由行程のどの要素による影響が大きいのか解析を行った．フォノンの平均自由行程は分子動力学法から直接求めることはできないが，1.6 節で述べた分子運動論に基づくフォノン熱伝導度，比熱，フォノンの群速度，フォノンの平均自由行程の関係を用いて，摂動分子動力学法を用いて計算されたフォノン熱伝導度と，分子動力学法で求められる比熱と，分散曲線の音響モードで Debye 近似から求まるフォノンの群速度から計算した．

4.2.8. 比熱の計算

比熱はそれぞれの系について，体積一定の条件下で温度変化に対する内部エネルギーの変化の割合として計算した．温度変化は基準となる温度と，そこから 2 %増減，5 %増減の五点とし，それぞれの温度で分子動力学計算を行い，熱平衡状態での内部エネルギーの計算を行った．300 K での定積比熱の計算に 285 K，294 K，300 K，306 K，315 K の環境で分子動力学計算を行い，それぞれの温度ので内部エネルギーを求め，その温度変化に対するの変化の割合を 300 K での定積比熱とした．

4.2.9. フォノンの群速度の計算

フォノンの群速度は，フォノンの分散曲線において音響モードのΓ点からの傾きから決定した．これは Debye 近似において低温極限において音響モードのフォノンの持つ周波数ωと波数 k が群速度を比例定数として比例関係になることを利用している[4.1]．フォノンの分散曲線は分子動力学法用いたものと同じ原子間ポテンシャルを使用し，0 K で格子静力学法(GULP コード)により計算した．フォノンの分散曲線の計算は層平行方向二軸(a 軸，b 軸)と層垂直方向一軸(c 軸)の三軸についてそれぞれ行った．それぞれの方向で音響モードと考えられる三つのモードの傾きからフォノンの群速度を求め，その平均をその方向のフォノンの群速度とした．それをさらに各方向について求まったフォノンの群速度を平均し，その系におけるフォノンの群速度とした．

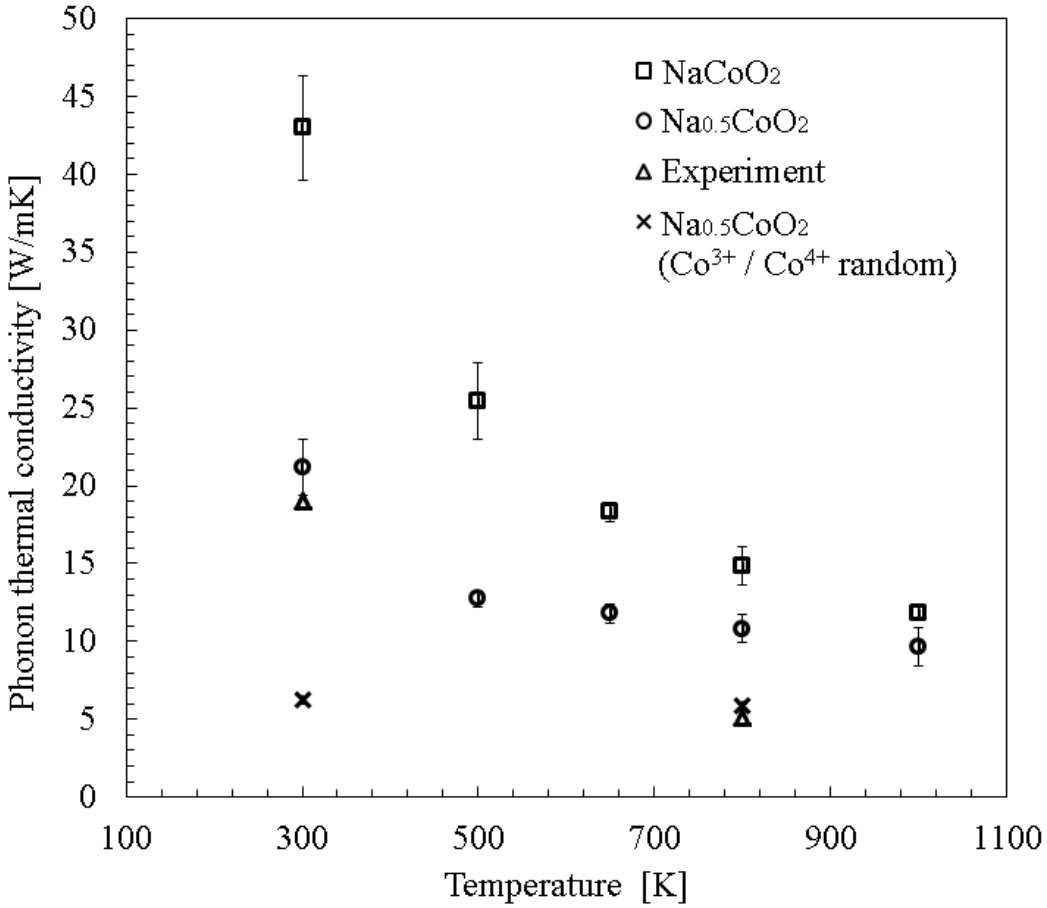
4.3 結果及び考察

4.3.1. フォノン熱伝導度の温度依存性

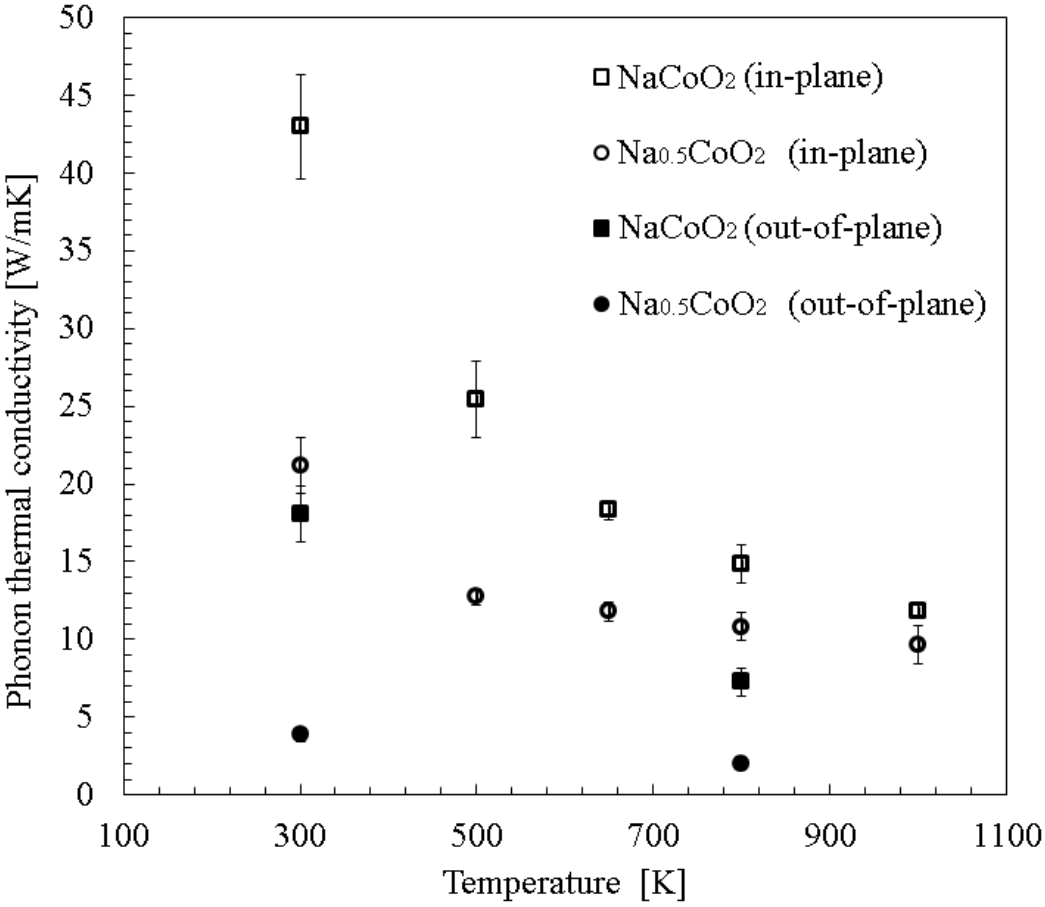
結晶構造は空孔の影響を見るために $NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ についてフォノン熱伝導度の計算を行った．これら両モデルについて層平行方向(a 軸方向)と層垂直方向(c 軸方向)それぞれのフォノン熱伝導度を解析し，その異方性を検討した．これらの初期の結晶構造は第一原理計算で得られた最安定結晶構造を用いた．また，$Na_{0.5}CoO_2$ について第一原理計算により求めた Co の持つ規則的な電荷分布の影響を見るために，Co の持つ電荷をランダムに分布させたモデルにおけるフォノン熱伝導度も計算した．このモデルにおいて，Co の電荷分布は乱数を用いて決定しランダムであるものの，一つの Co 層内において 3 価の Co と 4 価の Co が同数存在するように決定した．また，あるランダムな系での特有の電荷配置の影響をできるだけ排除するため，複数の種類のランダムな電荷配

置を持つ系を作成し，それぞれにおいて計算されたフォノン熱伝導度の平均を取ることで Co の電荷配置がランダムなモデルでのフォノン熱伝導度とした．

これら，第一原理計算により求めた最安定結晶構造をもとにした $NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$，および Co の電荷分布をランダムに配置した $Na_{0.5}CoO_2$ におけるフォノン熱伝導度とその温度の関係を Fig. 4.4 に示す．



(a) 層平行方向フォノン熱伝導度の比較



(b)層平行方向と層垂直方向のフォノン熱伝導度の比較

Fig. 4.4. フォノン熱伝導度の温度依存
(a)では空孔を持たない $NaCoO_2$ と空孔を持つ $Na_{0.5}CoO_2$ の比較を行い，さらに $Na_{0.5}CoO_2$ については Co の 3 価，4 価の分布が規則的な場合とランダムに配置した場合の結果を示す．実験値は Fujita[4.2]らの空孔を持つγ相の Na_xCoO_2 の単結晶における層平行方向フォノン熱伝導度を示す.

これらの結果よりすべての構造において, 温度上昇に伴いフォノン熱伝導度は低下していく様子が見られた．これは，フォノン理論及び，実験[4.2]により確認されている傾向と一致している．この温度上昇に伴うフォノン熱伝導度低下の原因は Umklapp 過程によるフォノン散乱によりフォノンの平均自由行程が短くなったためだと考えられる．フォノン散乱の起こる理由としては結晶の不完全性やフォノン同士の衝突が挙げられるが, Fig. 4.4 の場合は結晶の不完全性のない $NaCoO_2$ でもフォノン熱伝導度の減少が見られるため，温度上昇により原子の振動が大きくなり，Umklapp 過程 [4.3]により生じ

たフォノン散乱であると考えられる．これは本研究で定めた原子間相互作用を用いて，Na_xCoO_2 のような独特な結晶を持つ系においてもフォノン-フォノン相互作用をフォノン熱伝導度計算において適切に取り扱えていることを意味する．

また，Fig. 4.4 の(a)において実験値との比較として Fujita[4.2]らの単結晶における結果を示した．Fujita らの実験では試料の Na サイトの充填率の記載がなかったが，γ相の構造であることが報告されており, Na 層はエネルギーの不安定さから Na サイトから原子が抜けていき, 完全結晶の状態では存在が難しいことが確認されている [4.4]ことから，$Na_{0.5}CoO_2$ の結果の比較となると考える．

温度依存性における $Na_{0.5}CoO_2$ の結果では Na サイトの配置，Co の電荷分布をランダムに配置した場合のフォノン熱伝導度が Co の電荷が規則的に並んだ場合のフォノン熱伝導度よりも小さくなっている．この点について Co の電荷配置の規則性については 4.3.7 節で検討する．

また，Fig. 4.4 の(b)において層垂直方向のフォノン熱伝導度と層平行方向のフォノン熱伝導度を比較すると，どの温度においても層垂直方向のフォノン熱伝導度の方が小さかった. これは Na_xCoO_2 の層状構造を原子レベルの異相界面を持つと考えると界面による抵抗によるフォノン熱伝導度の低下であるとみなせ，直観に基づく予想と一致する．しかし，同じ原子レベルの層状構造を持つ材料であっても，直観に反し層垂直方向でフォノン熱伝導度が大きくなる例も Miyauchi らの研究により報告[4.5]されているため，これについては更なる検討が必要であると考える．本研究では，Na_xCoO_2 の電子伝導度が大きく, 熱電変換材料としての性能指数の観点で有利である層平行方向のフォノン熱伝導度に着目して以下議論を進めていく．

層平行方向それぞれの材料間のフォノン熱伝導度の違いをみると, いずれの温度においても $Na_{0.5}CoO_2$ のフォノン熱伝導度が $NaCoO_2$ のフォノン熱伝導度より小さくなっている．まず，$NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ の変化について，フォノン熱伝導度を気体の分子運動論から比熱，フォノンの群速度，フォノンの平均自由行程に分けて考え，その影響の解析を行った．300 K の $NaCoO_2$ と規則的な Co の電荷分布を持つ $Na_{0.5}CoO_2$ において計算された比熱，フォノンの群速度，フォノンの平均自由行程の寄与を Table 4.1 に示す．この結果において，まず比熱については下の Dulong-Petit の法則からの予測と一致し，大体同じ値を示した．

$$C = 3\,\mathrm{N_A}\,\mathrm{k_B}$$

ここでCは比熱で，$\mathrm{N_A}$は Avogadro 数，$\mathrm{k_B}$は Boltzmann 定数である．

Table 4.1. Na 空孔導入時の比熱 C，フォノンの群速度 v，フォノンの平均自由行程 l の変化

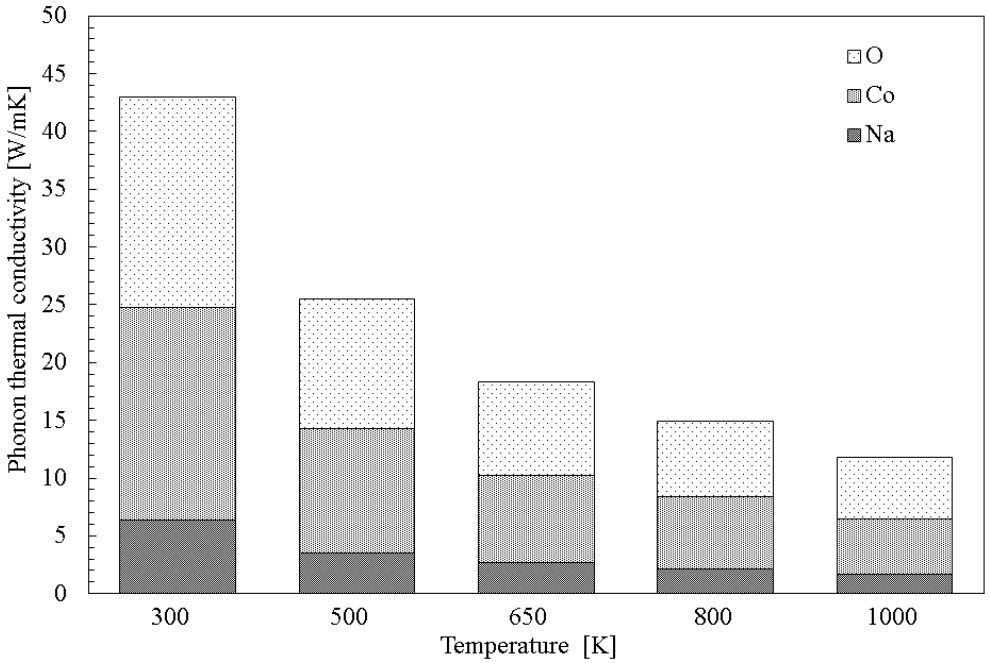
比熱 C は分子動力学法で計算した 300 K からの温度変化に対するエネルギー変化から求めた．フォノンの群速度 v は格子静力学法で求めたフォノンの分散曲線の音響モードの傾きから求めた．フォノン熱伝導度 κ は摂動分子動力学法で計算した 300 K における結果. フォノンの平均自由行程 l はそれらの結果から気体の分子運動論より求めた.

	C [J/(K mol)]	v [km/s]	l [Å]	κ [J/m K]
$NaCoO_2$	25.0	1.04	284	41.6
$Na_{0.5}CoO_2$	24.8	0.946	178	20.9
変化率[%]	−0.8	−9.18	−37.3	−49.8

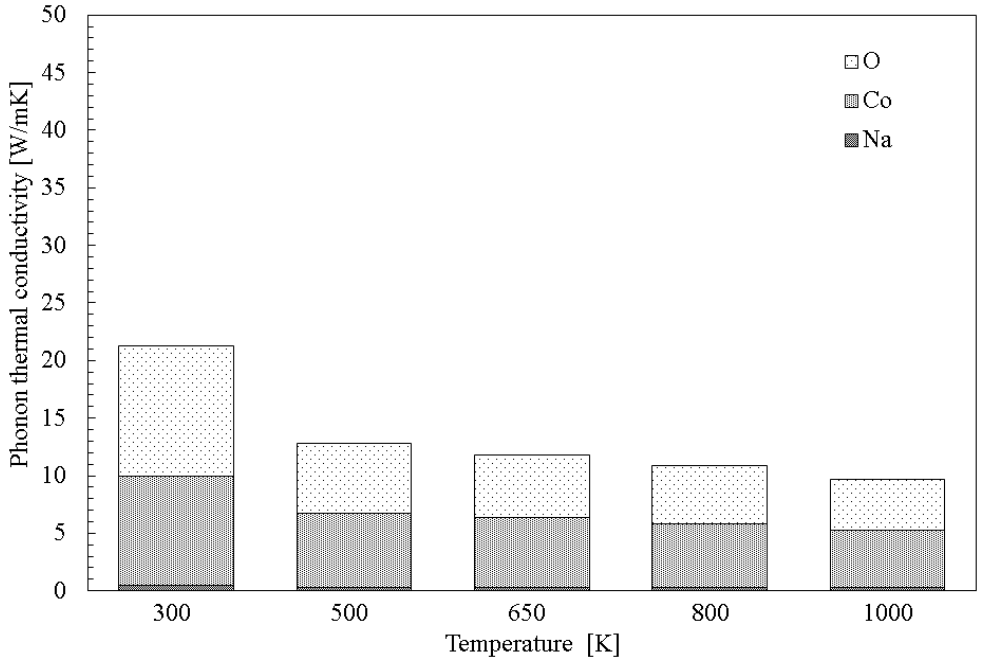
フォノンの群速度は金属での実験で報告されている値[4.5]とよい一致を示し，フォノンの平均自由行程の値は $CaCo_2O_4$ で報告されている値[4.6]と近い値を示した．この結果において，比熱とフォノンの群速度については $NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ で大体同じであり，$NaCoO_2$ から $Na_{0.5}CoO_2$ へのフォノン熱伝導度の低下は，比熱，フォノンの群速度の変化ではなく主にフォノンの平均自由行程が低下したためであると考えられる．このことについて従来の研究からは, Na 層に導入された原子空孔の存在により Na の配置がランダムになり，結晶の不完全性によるフォノン散乱が起こり Na 層のフォノンの平均自由行程が小さくなり，Na 層のフォノン熱伝導度が小さくなったためと考えられているが，3.3.9 節でも見られたとおり Na_xCoO_2 は各層が相互作用して振動しており，各層を完全に独立に考えるのは無理がある．

そこで, 全体のフォノン熱伝導への各原子の振動の寄与を部分熱伝導度という形で評価した．各原子についての部分熱伝導度と温度との関係を Fig. 4.5 に示す.

この結果からどちらの材料においてもフォノン熱伝導は Co と O による寄与が大部分を占めており，Na による寄与はわずかであることが分かった．エネルギー等分配の法則では，同じ環境下にある全原子は同量のエネルギーを持つとされているので，質量の関係が O < Na < Co である Na_xCoO_2 では，原子の速度はその逆の Co < Na < O であるはずだが，部分熱伝導度はその大小関係を受け継がなかった．このことは固体中では振動の状態が孤立原子とは大きく異なるためであると考える．実際，Na_xCoO_2 は層状構造をしており，Na と Co の配位環境は大きく異なる．このことが非常に小さい Na の部分熱伝導度の原因となっていると考えられる．



(a) $NaCoO_2$



(b) $Na_{0.5}CoO_2$

Fig. 4.5. Na_xCoO_2 部分熱伝導度の温度依存性
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度について各構成原子の振動の寄与を分けて表す.

さらに，それぞれの材料，温度における Co と O の寄与の比を Table 4.2 に示す.

Table 4.2. Co と O の部分熱伝導度の比
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度について O の部分熱伝導度を Co の部分熱伝導度で除した値を示す.

温度[K]	300	500	650	800	1000
$NaCoO_2$	0.99	1.04	1.08	1.05	1.11
$Na_{0.5}CoO_2$	1.18	0.92	0.89	0.89	0.88

この結果から，Co と O の寄与の比は，どちらの組成においても温度によらずほぼ一定に保たれることが分かる．これは，前に述べた Co と O の協調振動が原因であると考えられる．Co と O は協調して振動しているが，Na の振動はこれらとは異なる振動をしており，これにより単純に原子の質量から予想される原子の振動の速度では部分熱伝導度を解釈できないと考えられる．また，$Na_{0.5}CoO_2$ においては Na が空孔サイトを介して移動している様子が見て取れるため，この移動にエネルギーが消費され Na 層内の Na はそれぞれ異なる振動を持つと考えられる．また，3.3.10 節の各原子の振幅の結果との比較により，$Na_{0.5}CoO_2$ における Co，O の振動大きさは $NaCoO_2$ における Co，O の振動の大きさに比べ大きく，その結果 $Na_{0.5}CoO_2$ のフォノン熱伝導度は $NaCoO_2$ のフォノン熱伝導度よりも小さくなったと考えられる．つまり，Na 層のサイト充填率が変化したことにより，CoO_2 層の振動がその影響を受け，Na の振動によるフォノン熱伝導度が小さくなっただけでなく，CoO_2 層の振動によるフォノン熱伝導度が下げられ，このことが全体のフォノン熱伝導度の低下に繋がったと考えられる.

4.3.2. Na サイトの充填率のフォノン熱伝導度に対する影響

$NaCoO_2$ から $Na_{0.5}CoO_2$ へ Na サイト充填率 x の値が小さくなることでフォノン熱伝導度が低下している様子が見られたが，$0.5 < x < 1$ の範囲でフォノン熱伝導度がどのように変化するのかを 4.2.2 節で示した Na の量と Co の電荷分布を変化させた $NaCoO_2$, $Na_{0.5}CoO_2$ を用いて調べた．それぞれのモデルで計算されたフォノン熱伝導度の結果を Fig. 4.6 に示す.

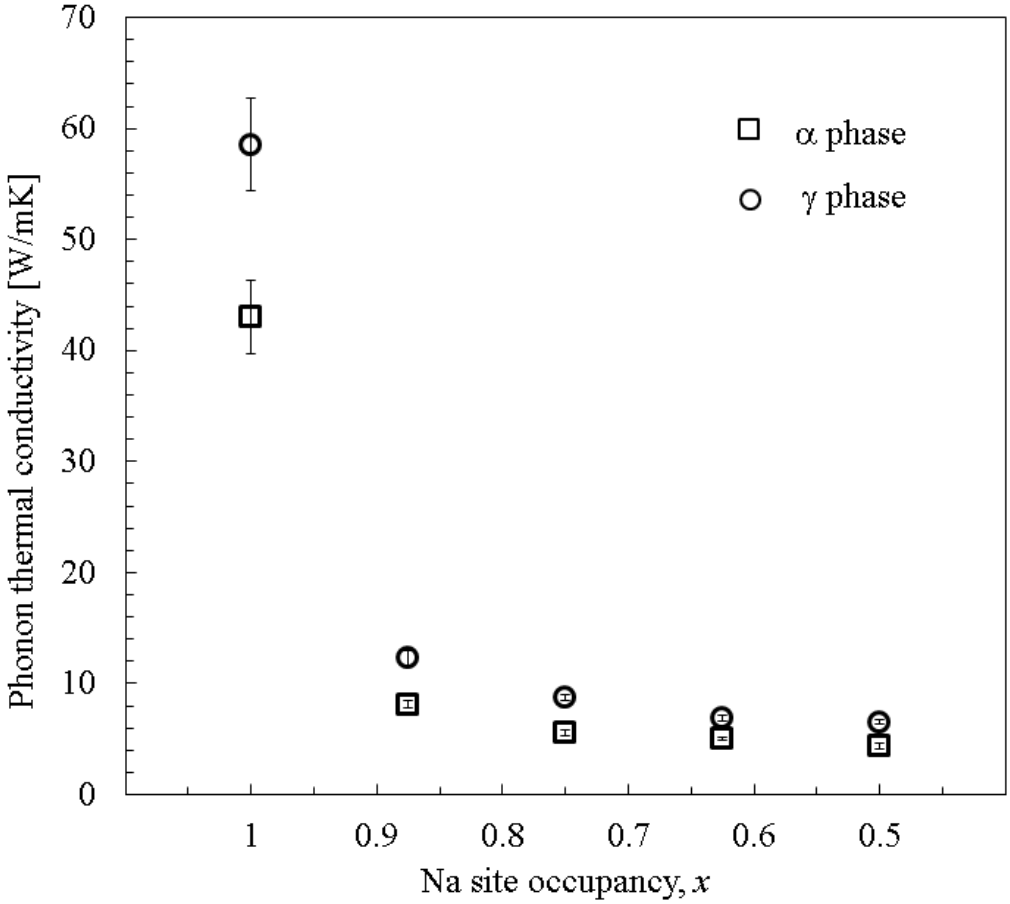
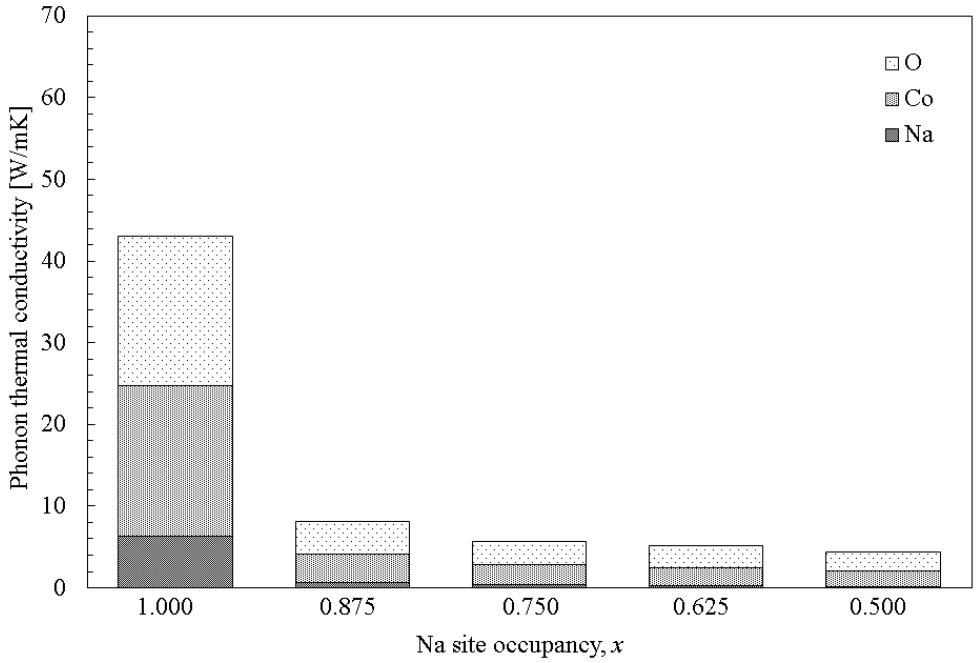


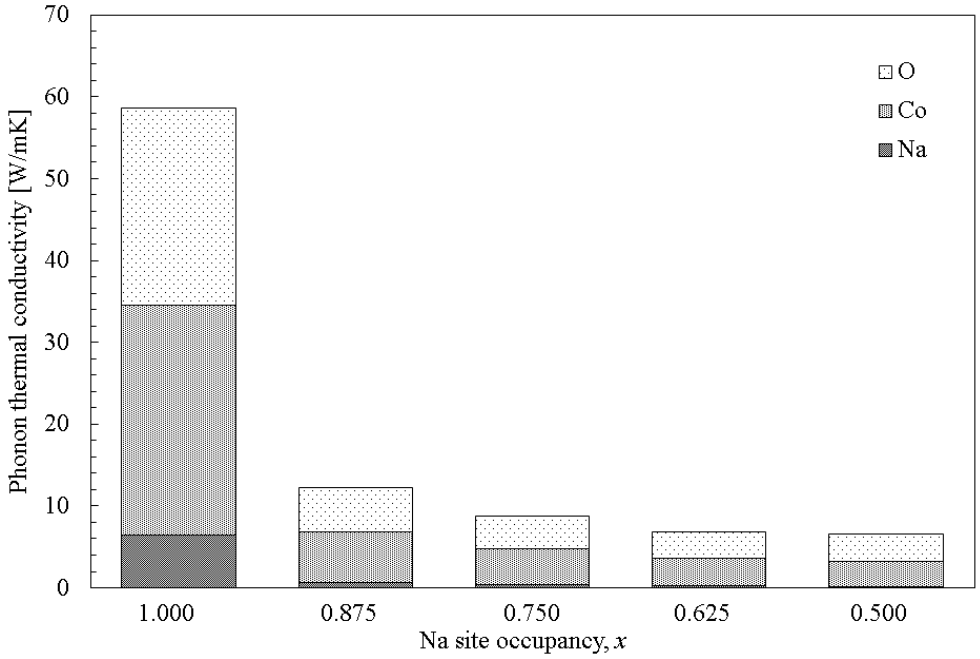
Fig. 4.6. フォノン熱伝導度の Na サイト充填率による比較
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度．Na_xCoO_2 の Na サイト充填率 x が 1，0.875，0.75，0.625，0.5 の場合について α相，γ相それぞれの場合について示す．

この結果から，Na サイト充填率の変化に対してフォノン熱伝導度の変化は直線的な比例関係ではなく，α相，γ相どちらの構造においても x が 1 よりも小さくなった時点でフォノン熱伝導度は大幅に低下することが分かった．これは $x < 1$ で規則性が失われたことがフォノン熱伝導度に大きく影響したためであると考えられる．

また，それぞれの結果について部分熱伝導度を Fig. 4.7 に示す．そのときの各組成における Co と O の寄与の比を Table 4.3 に示す．



(α) α相



(a) γ相

Fig. 4.7. Na サイト充填率の部分熱伝導度の変化
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度．Na_xCoO_2 の Na サイト充填率 x が 1，0.875，0.75，0.625，0.5 の場合について示す．

Table 4.3. Co の部分熱伝導度と O の部分熱伝導度の比
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度について O の部分熱伝導度を Co の部分熱伝導度で除した値を示す.

Naサイト充填率 x	1	0.875	0.75	0.625	0.5
α相	0.99	1.15	1.16	1.22	1.30
γ相	0.85	0.87	0.92	1.01	1.06

これらの結果でも，やはりフォノン熱伝導度はどの相，Na サイト充填率においても Co，O が大きく寄与しており，その比率はほぼ一定であることが分かる．また，Na による寄与はどの相，Na サイト充填率においても最小であり，Na の寄与の減少は Na サイト充填率の変化に対して比例的ではない，つまり，減少した Na 原子の個数分のフォノンが減少したことにより，全体のフォノン熱伝導度が減少したわけではなく，Na 自身はフォノン熱伝導度に多くは寄与していないが，その数が減ることにより Co と O の振動に影響を与え，そのフォノン熱伝導度を低下させていると考えられる．

また，構造の違いに着目すると，どの Na サイト充填率においてもα相がγ相より小さいフォノン熱伝導度の値をとっていることが分かる．これについては 4.3.3 節で検討する．

4.3.3. 相の違いによる影響

同じ Na サイト充填率でも，α相とγ相でフォノン熱伝導度に差が生じた．組成依存性の評価の際には初期構造としてα相に $NaCoO_2$ の最安定結晶構造，γ相に $Na_{0.5}CoO_2$ の最安定結晶構造を用いて，体積を固定しているため，層の重なり方の違いに加え，それぞれの格子定数にも違いがある．それぞれの構造の 300 K における格子定数及び体積を Table 4.4 に示す.

層垂直方向格子定数(c 軸方向)に違いがあるということは，層間距離や CoO_2 層の厚みに違いが生じている可能性がある．そこで，格子定数による影響があるかどうかを，各格子定数のみα相と同じにしたγ相の $NaCoO_2$ と，各格子定数のみをγ相と同じにしたα相の $Na_{0.5}CoO_2$ を作成し，フォノン熱伝導度を計算し，比較した．結果を Table 4.5 に示す.

Table 4.4. α相，γ相における格子定数と体積の違い
分子動力学法で計算した 300 K における結果．構造は orthorhombic であり，計算中で用いている super cell のサイズである．

	α相	γ相
a [Å]	23.6	22.7
b [Å]	20.4	20.0
c [Å]	31.4	33.1
V [$\times 10^3$Å^3]	15.11	15.06

Table 4.5. 体積と相とフォノン熱伝導度[W/mK]の関係
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

	$NaCoO_2$		$Na_{0.5}CoO_2$	
	α相	γ相	α相	γ相
α相の体積で固定	41.6	40.3	4.31	4.60
γ相の体積で固定	60.8	58.2	6.21	6.56

この結果より，格子定数，体積が同じ場合は相が異なっていてもほぼ同じフォノン熱伝導度の値をとることが分かった．このことから，α相とγ相における差は，層の積層状態の違いに由来するものではなく，α相，γ相の格子体積，あるいは格子定数の違いに起因していることが分かる．熱平衡状態における，α相の格子体積はγ相の体積よりも大きいが，層垂直方向(c 軸方向)の格子定数は小さくなっている．このことが層の厚みや層間距離に影響していると考えられる．そこで，300 K 熱的安定状態での構造から，α相，γ相の間で CoO_2 層の層厚み，層間距離にどのような違いがあるかを調べた．具体的な方法としては Fig. 4.8 のように CoO_2 層厚みを Co の上部にある O の c 軸座標と下部にある c 軸座標の差で求め，層間距離を 2 つの連続する CoO_2 層の間にどれだけの距離があるかで求めた．結果を Table 4.6 に示す.

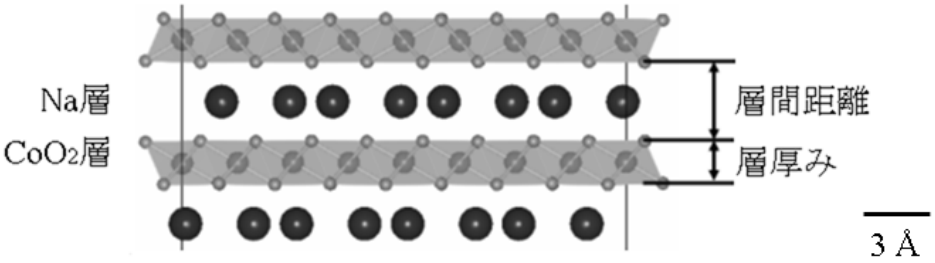


Fig. 4.8. CoO_2 層厚みと層間距離
$Na_{0.5}CoO_2$ の単位格子を層平行方向に 4 倍に重ねたものを
層平行方向から見ている.

Table 4.6. 相の変化による CoO_2 層厚み，層間距離の変化
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

	$NaCoO_2$		$Na_{0.5}CoO_2$	
	α相	γ相	α相	γ相
CoO_2層厚み[Å]	1.78	1.84	1.39	1.43
相間変化率	3.66 %増加→		←3.18 %減少	
CoO_2層間距離[Å]	3.46	3.67	3.85	4.08
相間変化率	6.04 %増加→		←5.56 %減少	
層厚み：層間距離	34:66	33:67	27:73	26:74

この結果より，構造が変化したときの変化率は層厚みと層間距離では違いがあり，どちらの材料においても層間距離の方が変化しやすいことが分かる．これは，Co-O 間の相互作用が Na-O 間に比べ強固であることからも分かる．これにより，α相ではγ相に比べ，主に層間距離が狭くなるため，Na 層と CoO_2 層の距離が近づき，フォノン熱伝導度に対し支配的な CoO_2 層が Na の振動の影響をより強く受け，フォノン熱伝導度の低下に繋がったと考えられる．このことが，α相とγ相の間のフォノン熱伝導度の違いの原因であると考えられる．

4.3.4. Na 配置及び Co 電荷分布の規則性による影響

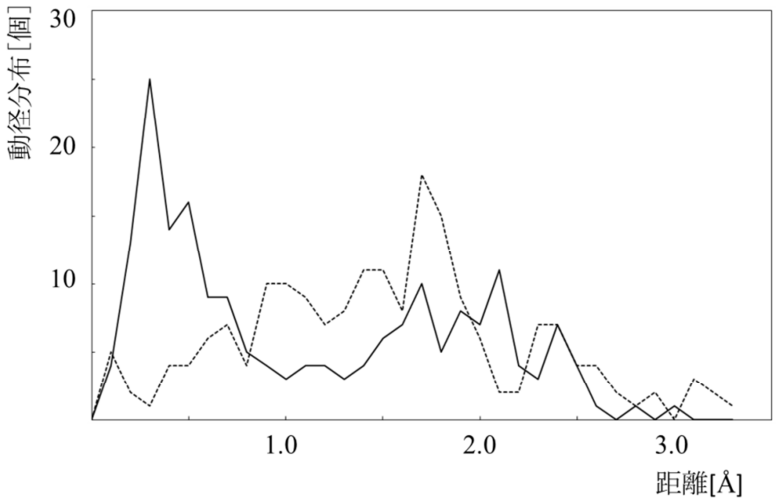
Co の電荷をランダムに振り分けた $Na_{0.5}CoO_2$ では，4.3.1 節で見られたようにもとの $Na_{0.5}CoO_2$ よりもフォノン熱伝導度が低下した．このとき，Co 層の電荷分布の不規則性の影響を受け，Na のとるサイトの配置も不規則になっている様子が見られた．このことについて, Na サイトの配置と Co の電荷振り分けのどちらのランダムさが原因なのかを，第一原理計算により決定した $Na_{0.5}CoO_2$ の最安定結晶構造における規則的な Na サイト配置，Co 電荷分布をもとに，Co の電荷配置はそのままに Na の初期配置を不規則に変化したモデルと, Na の初期配置はそのままに Co の電荷を不規則に振り分けたモデルを作成し，比較を行った．Table 4.7 に結果を示す.

Table 4.7. Na サイト配置，Co 電荷分布を不規則にした場合の影響
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

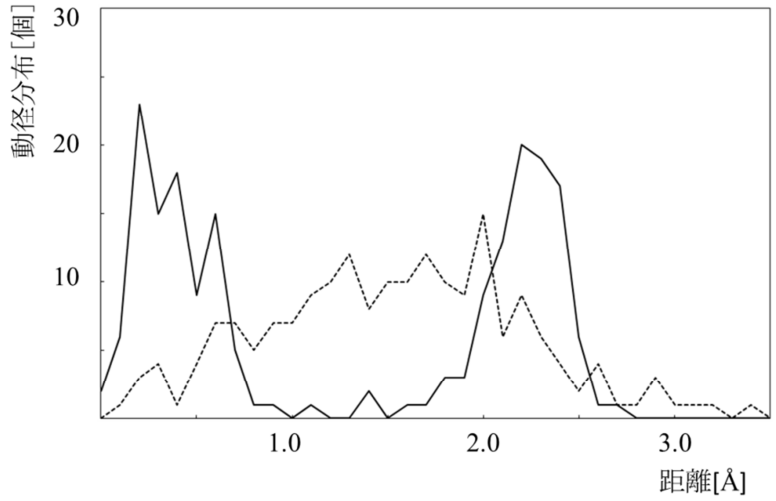
	Naサイト配置変更 $Na_{0.5}CoO_2$	Co電荷分布変更 $Na_{0.5}CoO_2$	Na, Co両方変更した $Na_{0.5}CoO_2$	参考 規則的な $Na_{0.5}CoO_2$
フォノン熱伝導度[W/mK]	16.5	5.81	6.56	21.2
Na部分熱伝導度[W/mK]	0.257	0.140	0.151	0.488
Co部分熱伝導度[W/mK]	8.27	2.75	3.15	9.49
O部分熱伝導度[W/mK]	8.00	2.92	3.26	11.2

この結果より，Co の電荷の振り分けを不規則にするとフォノン熱伝導度は電荷の分布が規則的な状態であった $Na_{0.5}CoO_2$ から大きく低下するが，Na 層の初期配置のみを不規則にした場合は，フォノン熱伝導度は Na の初期配置が規則的な $Na_{0.5}CoO_2$ から比較的変化しないことが分かった．これは，$Na_{0.5}CoO_2$ では Na は層内を安定な位置に空孔を介して移動できるため，初期座標が異なったとしても，熱平衡状態までに安定な位置まで移動し, 結果がほぼ変わらなかったと考えられる. 不規則に初期配置された Na の，初期状態と熱平衡状態での，規則的な Na 位置からの距離について Na-Na 二体動径分布関数を異なるランダム配置を初期構造とする二つの系について Fig. 4.9 に示す．初期状態では Na はランダムに配置されているので元の規則的な $Na_{0.5}CoO_2$ とは離れた位置にあるものも多いが，計算が進み，熱平衡状態では元の規則的な $Na_{0.5}CoO_2$ での Na の近くに，ランダムモデルでも Na が多く集まっていることが分かる．さらに，元の規則的な $Na_{0.5}CoO_2$ の近傍だけでなく, そこから約 2.5 Å の距離にも Na が集まっていることが

分かる．この長さは $NaCoO_2$ での Na の原子間距離，つまり Na サイト間距離とほぼ同じであるため，元の規則的な $Na_{0.5}CoO_2$ における Na サイトの空孔の影響であると考えられる．さらに，フォノン熱伝導度の低下が見られた Co の電荷分布を変化させた場合の影響について考える．これは，3.3.12 節で見られた Co の電荷分布の規則性と各原子の振動の結果からもみられるように，Co の電荷不規則性により，Na 層の振動が大きく乱され，それにより CoO_2 層の振動が影響をたためと考えられる．また，Co の電荷の分布にはもともと規則的な周期性があったが，電荷配置をランダムにしたことでこの周期性が失われ，その結果フォノンの平均自由行程が短くなり，Co および O の部分熱伝導度の低下に繋がったと考えられる．



(a) sample1



(b) sample2

Fig. 4.9. ランダムに配置した Na の規則配置の初期位置からの距離 $Na_{0.5}CoO_2$，300 K における結果．初期構造における結果を実線で表し，熱平衡状態における結果を破線で表す．Na をランダムに配置した 2 つの異なる初期構造についての結果を示す.

4.3.5. 二元系酸化物との比較

続いて，Na_xCoO_2 と二元系酸化物との比較を考える．Na_2O，及び CoO，Co_3O_4 について，各構成原子が層状に並ぶように回転させたモデルで計算された熱伝導度を Table 4.8 に示す．

Table 4.8. 二元系酸化物におけるフォノン熱伝導度
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度．各二元系酸化物についてカチオンと酸素が層状に並ぶように回転させた構造についての結果．

(a)層平行方向フォノン熱伝導度

	Na_2O	CoO	Co_3O_4
フォノン熱伝導度[W/mK]	14.3	54.2	47.1
Na部分熱伝導度[W/mK]	9.15	-	-
Co部分熱伝導度[W/mK]	-	28.2	23.0
O部分熱伝導度[W/mK]	5.10	26.0	24.1

(b)層垂直方向フォノン熱伝導度

	Na_2O	CoO	Co_3O_4
フォノン熱伝導度[W/mK]	14.1	50.4	48.5
Na部分熱伝導度[W/mK]	8.09	-	-
Co部分熱伝導度[W/mK]	-	26.5	23.5
O部分熱伝導度[W/mK]	6.00	23.9	25.0

これらの結果から，二元系酸化物における各原子の部分熱伝導度は $NaCoO_2$ の場合よりも大きく，これは Na_xCoO_2 が持つ層状構造が異相界面として働き，それを持たない二元系酸化物とは異なりフォノン熱伝導度を低下させていることを表していると考えられる．

ここで，これらの二元系酸化物のフォノン熱伝導度の結果から，それらの和として Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度を単純に概算した．簡単のために熱伝導度を電気伝導度と同様に考え，熱伝導度の逆数を電気抵抗率と同様に考えた．Na_xCoO_2 の層平行方向の伝導については各層が並列に並んでおり，二元系酸化物 Na_2O，CoO がそれぞれ伝導の方向に垂直な単位断面積を半分ずつ占めると考え，熱伝導度を以下の式で概算した．

$$\kappa_{\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2,\mathrm{h}} = \frac{\kappa_{\mathrm{Na}_2\mathrm{O},\mathrm{h}} + \kappa_{\mathrm{CoO},\mathrm{h}}}{2}$$

ここで$\kappa_{\mathrm{M,h}}$はモデル M の層平行方向のフォノン熱伝導度を表す．また，層垂直方向の伝導については各層が直列に並んでおり，二元系酸化物 Na_2O，CoO がそれぞれ伝導の方向の導体長さを半分ずつ占めると考え，熱伝導度を以下の式で概算した．

$$\kappa_{\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2,\mathrm{v}} = \frac{2\,\kappa_{\mathrm{Na}_2\mathrm{O},\mathrm{v}}\,\kappa_{\mathrm{CoO},\mathrm{v}}}{\kappa_{\mathrm{Na}_2\mathrm{O},\mathrm{v}} + \kappa_{\mathrm{CoO},\mathrm{v}}}$$

ここで$\kappa_{\mathrm{M,v}}$はモデル M の層垂直方向のフォノン熱伝導度を表す．この場合，Na_2O と CoO から概算されるフォノン熱伝導度は 300 K において層平行方向で 34.3 W/mK, 層垂直方向で 22.0 W/mK となる．これは一見大体よい一致にみられるが，部分熱伝導度を考慮するとこれらは一致しているとは言えない．さらに，構造についての違いを考えると，原子間距離においても，$Na_{0.5}CoO_2$ での最近接 Na-O 間，Co-O 間距離はそれぞれ，2.61Å ，1.81 Å であるのに対し，二元系酸化物では 2.40 Å ，1.67 Å と，両原子間距離で 8 %以上短い．これらの結果から Na_xCoO_2 では単純な二元系酸化物の考えを安易に適応することは難しく，特性の解析はこれらの二元系酸化物とは別にその特殊な二次元構造に留意して扱う必要があると考えられる．

4.3.6. 空孔のない Na_xCoO_2 を用いた仮想実験

$NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ の比較として，空孔の物理的な有無の違いの影響を見るために Na 層に「半分の Na 原子」を $NaCoO_2$ と同数有した，空孔を持たない $Na_{0.5}CoO_2$ を作成した．前章において第一原理計算により決定された Na 層に物理的な空孔を持つ $Na_{0.5}CoO_2$ と，4.2.4 節で作成した Na 層内に物理的な Na 空孔を持たない $Na_{0.5}CoO_2$ のフォノン熱伝導度を比較した結果を Table 4.9 に示す．

この結果により，空孔を持つ $Na_{0.5}CoO_2$ は $NaCoO_2$ に比べフォノン熱伝導度が低下しているが，空孔を持たない $Na_{0.5}CoO_2$ ではフォノン熱伝導度の低下が見られなかった．このことから，フォノン熱伝導度が低下したのは Na 層に物理的な空孔が存在したためであるということが分かる．Na 層に空孔が導入されることで，その空孔の存在という物理的な影響が上下の CoO_2 層のフォノンを散乱し，全体のフォノン熱伝導度が低下するという機構が考えられる．

Table 4.9. Na 空孔が物理的に存在することによる影響
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

	Na空孔を持つ $Na_{0.5}CoO_2$	Na空孔のない $Na_{0.5}CoO_2$	参考 $NaCoO_2$
フォノン熱伝導度[W/mK]	21.2	46.6	43.0
Na部分熱伝導度[W/mK]	0.487	3.36	6.32
Co部分熱伝導度[W/mK]	9.49	21.0	18.4
O部分熱伝導度[W/mK]	11.2	22.2	18.3

4.3.7. Co の電荷の混在のない $Na_{0.5}CoO_2$ を用いた仮想実験

Co の電荷が 3 価と 4 価に混在したことによる影響を見るために, Co 層がすべて $Co^{3.5+}$ で構成された，Co 層に電荷の混在のない $Na_{0.5}CoO_2$ を作成することを考えたが，分子動力学法で 300 K の解析を行った結果，このモデルでは CoO_2 層の八面体構造が崩れてしまい，有意な結果が得られなかった．構造が崩れた原因は現在報告されていない $Co^{3.5+}$-O^{2-}間の相互作用を Co^{3+}-O^{2-}間相互作用と Co^{4+}-O^{2-}間相互作用の単純な相加平均として取り扱ったのが原因であると考えられる．他にも Co^{3+}-O^{2-}間相互作用と Co^{4+}-O^{2-}間相互作用の間で，その偏りを変えながら $Co^{3.5+}$-O^{2-}間の相互作用を設定したが，どの場合も第一原理計算で決定した $Na_{0.5}CoO_2$ の構造を初期構造とした場合, 同じように CoO_2 層が八面体構造をとらなかった.

しかし，4.3.6 節での結果より Co の電荷状態が同じ場合においても，空孔を持つ $Na_{0.5}CoO_2$ と空孔を持たない仮想的に作成した $Na_{0.5}CoO_2$ は，CoO_2 層の状態はまったく同じであるのにも関わらず，Na 層の物理的な空孔が存在することで，フォノン熱伝導度に差が生じていることが確認できる．また，空孔を持たない仮想的に作成した $Na_{0.5}CoO_2$ と，$NaCoO_2$ では，Co の電荷状態に変化があるも関わらず同程度のフォノン熱伝導度を持つことが分かる．これらのことから，フォノン熱伝導度に影響を与えているのは Co の電荷の混在よりむしろ物理的な空孔の存在が大きいと考えられる.

4.4　結言

Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度の数値計算を行い，部分熱伝導度を用いた解析により空孔導入によるフォノン熱伝導度の低下の機構について検討した．また，仮想的なモデルを用いた実験を通し，Na_xCoO_2 中のどのような因子がフォノン熱伝導度の低下に大きく影響しているのかを検討した．

1. 温度の上昇に伴うフォノン熱伝導度の低下が見られ、本研究で用いた摂動分子動力学計算がフォノン-フォノン散乱を再現することが確認できた．
2. Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度は二元系酸化物の単純な足し合わせではなく，互いの層が相互作用する独自の振動の状態を持つことが確認できた．
3. $NaCoO_2$ が空孔を持つことで，大きくフォノン熱伝導度は大きく低下し，x の値が 1 から 0.5 の間では x の値に比例しないフォノン熱伝導度の減少が見られた．Na の配置規則性が失われることによると考えられる．
4. 気体の分子運動論に基づいた解析から，Na 空孔導入によるフォノン熱伝導度の減少は比熱やフォノンの群速度の影響よりも，フォノンの平均自由行程が減少することが大きく影響していることが明らかとなった．
5. 部分熱伝導度の解析により Na_xCoO_2 ではフォノン熱伝導の大部分は CoO_2 層により担われていることが分かった．
6. Na 空孔が導入されることでフォノン熱伝導を主に担っている CoO_2 層の振動が影響を受けてフォノン熱伝導度が減少することが分かった．その際，Co と O の部分熱伝導度の比が維持されたが，これは前章で見られた CoO_2 層で Co と O の協調振動を表すと考えられる．
7. Na と空孔を平均化した仮想的な Na 層を用いた空孔を持たない $Na_{0.5}CoO_2$ では，空孔を有する $Na_{0.5}CoO_2$ で見られた $NaCoO_2$ からのフォノン熱伝導度の低下が見られなかったことから，フォノン熱伝導度の Na 空孔導入によるフォノン熱伝導度の変化は電荷の混在の影響よりもむしろ Na サイトの空孔の物理的な存在による影響であると考えられる．
8. これらの結果より Na_xCoO_2 において，Na 層のサイト充填率 x の変化によりフォノン熱伝導度が減少するが，これは Na 層の持つ Na 空孔が物理的に上下のフォノン熱伝導に支配的な CoO_2 層の振動に影響し，フォノン散乱を引き起こしフォノンの平均自由行程が減少した結果であると考えられる．また，Na 空孔が導入され，フォノン熱伝導度が低下した状態でも CoO_2 層の協調した振動は維持されるため，CoO_2 層の持つ高い電子特性は維持されていると考えられ，これにより Na_xCoO_2 は高性能な熱電変換材料として低熱伝導度と高電子特性の両立を実現していると考えられる．

第5章　層の二次元性によるフォノン熱伝導度制御指針

5.1　緒言

前章で得られた Na_xCoO_2 がもつフォノン熱伝導度の機構が，Na_xCoO_2 特有のものであれば，今後他の系に応用することもできないため，一般的なフォノン熱伝導度の機構も明らかにならず，新たな熱電変換材料の開発指針を得ることもできない．また，他の系に応用できる場合，系のどのような変化により，フォノン熱伝導度がどのように変化するのかを系統的に明らかにすることで，さらなる高性能を持つ新たな熱電変換材料の開発指針を得るこができると考えた．前章で得られた知見として CoO_2 層がフォノン熱伝導に大きく寄与していることが分かった．そこで，本章ではまず，基本的な結晶構造はそのままに，Na_xCoO_2 の Na 層をすべて Li，K に置換した Li_xCoO_2，K_xCoO_2 を作成しフォノン熱伝導度の解析を行い，Na_xCoO_2 との比較を行った．これらの Li_xCoO_2，K_xCoO_2 は Na_xCoO_2 と同じように稜共有した CoO_6 八面体を持つ CoO_2 層とアルカリ金属層が交互に積層した構造を持つ．Li，K は周期表で Na の上下に存在し，同じアルカリ金属で 1 価の電荷を持ちながら，質量，イオン半径の異なる原子として，質量，イオン半径の段階的な変化について系統的な比較が行えると考えた．

また，さらなる低フォノン熱伝導度を実現する新規材料設計指針を見込み，M_xCoO_2 の M 層に二種類の原子が混在した場合のフォノン熱伝導度として，$Na_{0.5}CoO_2$ の少量の Na を Li，K で置換を行ったモデルで計算し，原子が混在する場合に層間距離はどのように変化するか，またそれに伴いフォノン熱伝導度はどう変化するのかについて解析を行った．

5.2　方法

5.2.1.　Li_xCoO_2，K_xCoO_2 モデルの作成

Li_xCoO_2，K_xCoO_2 のモデルは実際に報告されている結晶構造を用いることもできるが，本研究では Na_xCoO_2 の Na の質量の変化及びイオン半径の変化をみるために，できるだけ他の要素は同じであることが望まれる．そこで，3.3.1 節で第一原理計算により求められた $NaCoO_2$ 及び $Na_{0.5}CoO_2$ の結晶構造をもとに，Na を Li，K に置換して再度第一原理計算により構造最適化を行い，最安定結晶構造を決定した．その結果から，3.3.1 節と同様に格子定数と弾性定数を計算し，原子間ポテンシャルの決定の指標とした．

5.2.2. Na_xCoO_2 と Li_xCoO_2，K_xCoO_2 の比較

Li_xCoO_2 と K_xCoO_2 が持つ質量，イオン半径の違いの影響についてそれぞれどちらの要素がフォノン熱伝導度の変化に支配的であるのかについて，仮想的なモデルを利用した実験を用いて解析を行った．Na_xCoO_2 から Li_xCoO_2, K_xCoO_2 への変化について M_xCoO_2 の M 層の質量の変化の影響を見るために Na の質量だけを Li，K と同じに変更した Na_xCoO_2 を作成し，フォノン熱伝導度の計算を行った．また，イオン半径の違いを，層平行方向の格子定数と層垂直方向の格子定数の変化に分けて考え，層平行方向の格子定数だけを Li_xCoO_2, K_xCoO_2 と同じにした Na_xCoO_2 を作成しフォノン熱伝導度の計算を行い，層平行方向の格子定数変化によるフォノン熱伝導度の変化の影響を解析した．また，同様に層垂直方向の格子定数のみを Li_xCoO_2, K_xCoO_2 と同じにした Na_xCoO_2 を作成しフォノン熱伝導度の計算を行い，層垂直方向の格子定数変化によるフォノン熱伝導度の変化の影響を解析した．

5.2.3. 質量を変化させた Na_xCoO_2 モデル

Na_xCoO_2 において，格子定数は 300 K の Na_xCoO_2 のものに固定したまま，Na の質量を Li，K のものに変化させ，M_xCoO_2 の M 層の質量の変化がフォノン熱伝導度に及ぼす影響を解析するための仮想的なモデルを作成した．構造安定化計算，及びフォノン熱伝導度の計算は格子定数の変化の影響がでないよう NTV アンサンブルで行った．

5.2.4. 格子定数を変化させた Na_xCoO_2 モデル

Na_xCoO_2 において，Na の質量は Na から変化させず，格子定数を変化させた場合について解析を行うため，層垂直方向の格子定数は固定したまま，層平行方向の二軸(a 軸，b 軸)の格子定数を Li_xCoO_2，K_xCoO_2 のものと同じになるように変更した仮想的な Na_xCoO_2 のモデル，及び層平行方向の二軸の格子定数は固定したまま，層垂直方向の格子定数(c 軸)を Li_xCoO_2，K_xCoO_2 のものと同じになるように変更した仮想的な Na_xCoO_2 のモデルを作成した．ここで，K_xCoO_2 の層垂直方向の格子定数は Na_xCoO_2 において単純に代入するには大きすぎ，安定な結晶構造を維持することができなかった．そこで，層垂直方向の格子定数が大きくなった場合のモデルとしては，Na_xCoO_2 の層間距離の格子定数を Na_xCoO_2 の格子定数と K_xCoO_2 の格子定数の間の距離を 0.75 倍した長さを伸ばした格子定数とした．このように変化させた格子定数がもとの長さに戻らぬよう NTV アンサンブルで格子定数を固定して分子動力学計算を行った．

5.2.5. M_xCoO_2 の M 層に Na と Li，K が混在する構造

M_xCoO_2 の M 層に二種類の原子が混在する構造として，$Na_{0.5}CoO_2$ の構造をもとに Na 層に Li，K を 3.125 %置換，また 6.250 %置換したモデルを作成した．置換する Na サイトはランダムに決定し，ランダムさによる影響をなくすためにそれぞれの計算において三つの異なるモデルを作成し，フォノン熱伝導度を計算し，その平均をその組成でのフォノン熱伝導度とした．

5.3 結果及び考察

5.3.1. $LiCoO_2$，$KCoO_2$ の結晶構造

第一原理計算で求めた $LiCoO_2$，$KCoO_2$ の静的最安定結晶構造は，CoO_2 層の積層や占有されるアルカリ金属サイトは $NaCoO_2$ と同じであった．第一原理計算により求めた静的最安定結晶構造から得られた $LiCoO_2$，$KCoO_2$ の格子定数を $NaCoO_2$ の格子定数と比較して Table 5.1 に示す．

Table 5.1. $LiCoO_2$，$KCoO_2$ の静的構造での格子定数の比較
格子長は super cell のもの．unit cell の格子長は a 軸においてこの 1/4 である．

	$LiCoO_2$	←変化率 [%]	$NaCoO_2$	変化率→ [%]	$KCoO_2$
a [Å]	11.42	−2.73	11.74	3.18	12.11
c [Å]	14.00	−10.04	15.57	12.65	17.54

この結果より，格子定数は $LiCoO_2$，$NaCoO_2$，$KCoO_2$ とアルカリ金属の原子番号が大きくなるにつれて格子定数が段階的に大きくなっている様子が見られる．原子種が変化した場合やアルカリ金属空孔を導入した場合の層平行方向の格子定数の変化は層垂直方向の格子定数の変化に比較し非常に小さく，これは CoO_2 層の強い結合[5.1]によるものであると考えられる．その一方，層垂直方向の格子定数の変化は大きい．アルカリ金属種のイオン半径はの差は Li^+ と Na^+ の間で 0.28 Å，Na^+ と K^+ の間で 0.36 Å，の違いがある[5.2-34]．もしも層垂直方向の格子定数がイオン半径により決定されているとすると，Table 5.1 で示す super cell では三つのアルカリ金属層を有しているので，イオン半径の

差の 6 倍で異なることになり, Na_xCoO_2 の格子定数は Li_xCoO_2 に比べて 1.68 Å 大きくなり，K_xCoO_2 の格子定数は Na_xCoO_2 に比べて 2.16 Å 大きくなる．この単純な見積もりは Table 5.1 の結果と良い一致を示している．

また，この第一原理計算から求めた弾性定数を Table 5.2 に示す．

Table 5.2. 弾性定数

$LiCoO_2$，$KCoO_2$ について第一原理計算により計算された一軸ひずみに対するエネルギー変化と Murnaghan の状態方程式から計算した弾性定数.

	$LiCoO_2$	$KCoO_2$
層平行方向弾性定数C_{11} [GPa]	373.51	277.46
層垂直方向弾性定数C_{33} [GPa]	215.62	232.61

層平行方向の弾性定数が層垂直方向の弾性定数よりも大きいという，Na_xCoO_2 の場合と同様の傾向が見られ，CoO_2 の強い結合と比較し，層垂直方向の結合は弱いと考えられる．

5.3.2. Li-O，K-O の原子間ポテンシャルの決定

第一原理計算で得られた $LiCoO_2$，$KCoO_2$ の格子定数，弾性定数をもとに，Li-O，K-O の原子間ポテンシャルを表す Buckingham 型ポテンシャル関数の変数を決定した．Li-O 間ポテンシャルについては他の系において報告[5.35]されている Buckingham 型ポテンシャル関数の変数で，第一原理計算により得られた Li_xCoO_2 の格子定数，弾性定数を満足に再現したため，そのまま採用した．K-O 間ポテンシャルについては K_xCoO_2 を安定に再現できるポテンシャル関数の変数がなかったため，第一原理計算で得られた K_xCoO_2 の格子定数，弾性定数をもとにフィッティングにより決定した．決定した変数を Table 5.3 に示す．また，その変数を用いた Buckingham ポテンシャル関数を用いて求めた結晶構造及び弾性定数の結果を，第一原理計算によって得られた値と比較して Table 5.4 に示す.

Table 5.3. 採用されたポテンシャル関数パラメータ
Li^{+}-O^{2-}の変数は Grimes[5.35]により報告されたもの

	A [eV]	ρ [Å]	C [eVÅ^6]
Li^{+}-O^{2-}	395.4	0.3937	0.0
K^{+}-O^{2-}	828.01	0.2793	0.0

Table 5.4. ポテンシャル関数で再現した格子定数, 弾性定数と再現性
構造対称性から $LiCoO_2$, $KCoO_2$ では $a = b$, $C_{11} = C_{22}$. 比較[%]は
$(X' - X) / X \times 100$ で表す. X'はポテンシャル関数を用いて再現した値,
X は第一原理計算により得られた値.

	$LiCoO_2$	$KCoO_2$
a [Å]	11.62	11.98
比較 [%]	1.8	-1.1
c [Å]	14.11	17.72
比較 [%]	0.72	1.0
C_{11} [GPa]	541	391
比較 [%]	45	45
C_{33} [GPa]	248	274
比較 [%]	15	18

格子定数について第一原理計算の結果との差が 2 %以内の良い一致を示した．また，弾性定数については Na_xCoO_2 の際と同じように 45 %程度の差が見られたが，これは 3.3.5 節でも述べたように第一原理計算は格子定数ほど弾性定数の計算の精度は高くないためであると考えられ，またこの誤差は振動の振幅において 1.20 倍程度にしかならないため，本研究の目的に於いては十分満足な一致であるといえる．

Fig. 5.1 に決定されたポテンシャル関数の原子間距離に対する関係を Na-O 間ポテンシャルとともに示す．

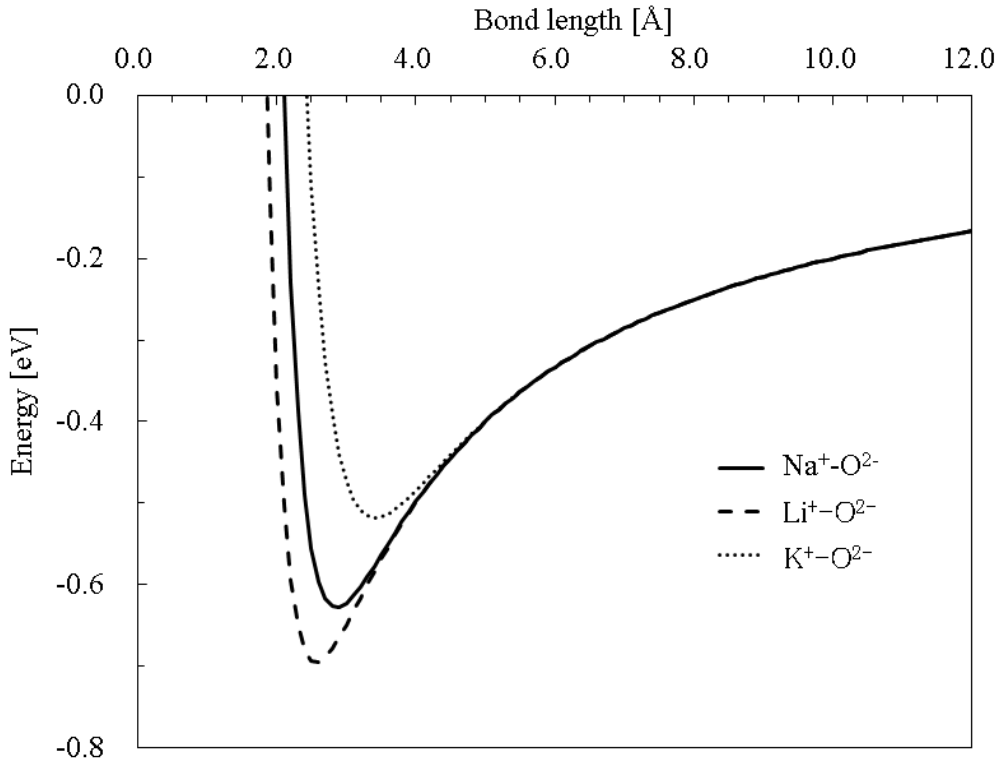


Fig. 5.1. Li^{+}-O^{2-}間，K^{+}-O^{2-}間のポテンシャル関数

この結果より Li，Na，K と原子番号が大きくなるにつれ，O との安定原子間距離が大きくなっていることが分かり，これがイオン半径の変化を表している．また，凝集エネルギーは Li，Na，K と原子番号が大きくなるにつれて小さくなっている．

5.3.3. Li_xCoO_2，K_xCoO_2 のフォノン熱伝導度

得られたポテンシャル関数をもとに Li_xCoO_2，Na_xCoO_2，K_xCoO_2 の $x = 1, 0.5$ の 300 K での層平行方向のフォノン熱伝導度, 及び各原子のフォノン熱伝導度への寄与の割合を部分熱伝導度として計算した結果を Fig. 5.2 に示す.

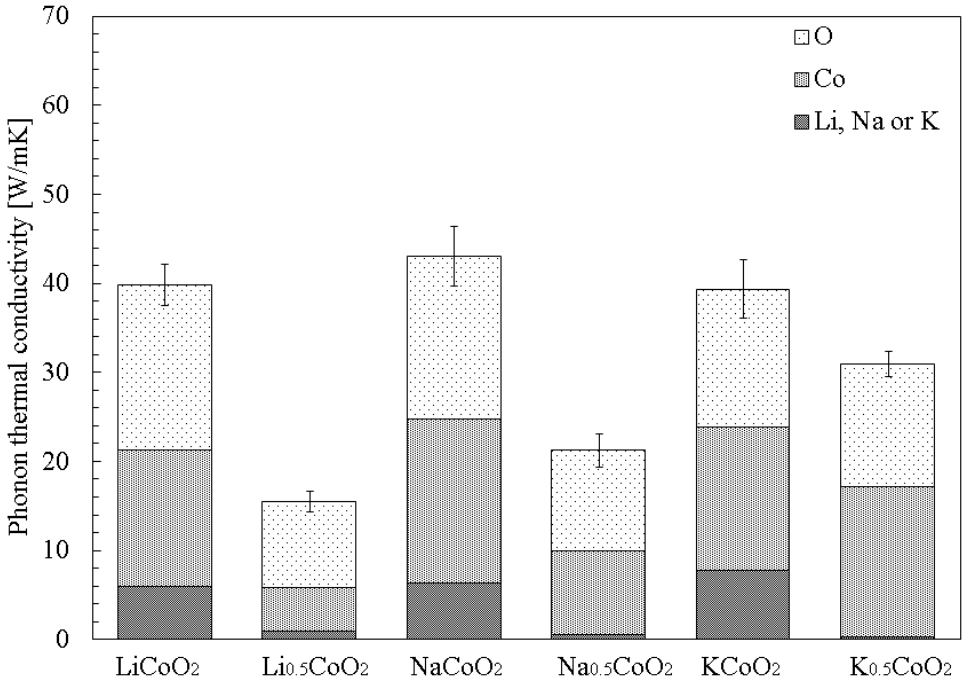


Fig. 5.2. Li_xCoO_2，K_xCoO_2，Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

この結果は $LiCoO_2$ で実験値と良い一致を示している[5.36]．Li_xCoO_2，K_xCoO_2 においても，Na_xCoO_2 フォノン熱伝導度の結果と同様にフォノン熱伝導度は主に Co と O により担われており，アルカリ金属によるフォノン熱伝導度への寄与は少ない．そして，これも Na_xCoO_2 の場合と同じようにアルカリ金属が空孔を持つモデルでアルカリ金属の寄与分だけでなく Co，O によるフォノン熱伝導度が低下しており，低下した後も Co と O のフォノン熱伝導度の寄与の比はあまり変化していない．これらのことから，Na_xCoO_2 で得られたフォノン熱伝導度と CoO_2 層の協調振動についての知見は, Na_xCoO_2 に限ったものではなく，他の系にも応用できるものであるといえる．つまり，Na_xCoO_2 の Na が Li や K だけでなく，より大きな原子であった場合にも同じ傾向を示すと考えられる.

また, アルカリ金属空孔を導入した時のフォノン熱伝導度の低下の程度に着目すると, Li_xCoO_2 で 61.1 %の減少，Na_xCoO_2 で 50.7 %の減少，K_xCoO_2 で 21.3 %の減少が見られた. アルカリ金属空孔導入によるフォノン熱伝導度の減少は熱エネルギーの主な伝導を担っている CoO_2 層のフォノン散乱の結果であると考えられる．M_xCoO_2 の M サイトの充填率 x が 1 の場合，Li_xCoO_2，Na_xCoO_2，K_xCoO_2 のフォノン熱伝導度の差はあまり大

きくないが，$x = 0.5$ の場合は Li_xCoO_2，Na_xCoO_2，K_xCoO_2 のフォノン熱伝導度の差は比較的大きく，段階的に変化した．この結果は Li，Na，K 空孔が CoO_2 層のフォノンに異なる度合いで影響しているためであると考えられる. 原子番号が大きくなるということは原子の質量やイオン半径が大きくなっていることを意味し, これらのどちらの要素がフォノン熱伝導度に大きく影響するのかを仮想的なモデルを利用した実験を用いて解析を行った.

5.3.4. 質量を変化させた Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度変化

Na_xCoO_2 において, Na の質量を Li, K の質量に変化させ, 格子定数は 300 K の Na_xCoO_2 のものに固定した仮想的なモデルを作成し，M_xCoO_2 の M 層の質量の変化がフォノン熱伝導度に及ぼす影響を解析する．Fig. 5.3 に，これらのモデルで $x = 1$ と $x = 0.5$ の 300 K でのフォノン熱伝導度の結果を示す.

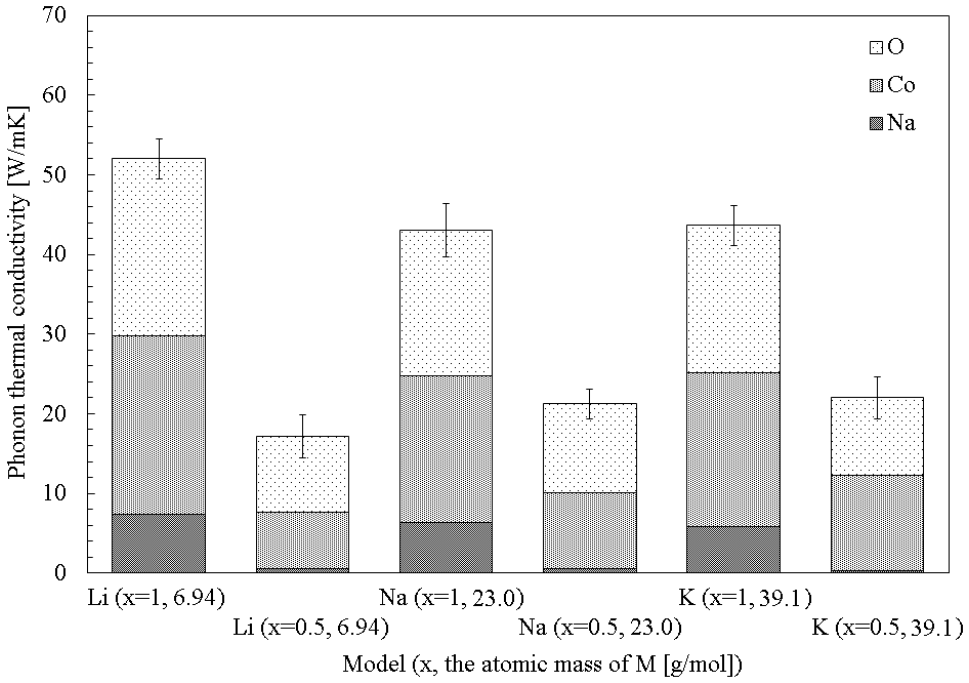


Fig. 5.3. Na_xCoO_2 の Na の質量を変化させた場合のフォノン熱伝導度
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

この結果より，M_xCoO_2 の M 原子の質量の変化に伴った段階的なフォノン熱伝導度の変化は見られなかった．図の中央にみられる，質量，格子定数の両方とも変化を与えていない Na_xCoO_2 では Na 空孔導入時のフォノン熱伝導度の変化は 50.3 %であったが，Na の質量を Li や K に変更した場合, Na 空孔導入時のフォノン熱伝導度の減少はそれぞれの場合で 67.0 %, 49.7 %であった. しかし, これらの変化は 5.3.3 節で見られた Li_xCoO_2, Na_xCoO_2, K_xCoO_2 においてのフォノン熱伝導度の変化に比べると小さい. つまり Li_xCoO_2, Na_xCoO_2, K_xCoO_2 の間で見られたフォノン熱伝導度の減少の程度の違いは M_xCoO_2 の M 原子の質量の変化とは異なる因子による影響が大きいと考えられる.

5.3.5. 格子定数を変化させた Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度変化

続いて，Na_xCoO_2 において，Na の質量は Na のまま変化させず，格子定数を変化させた場合について解析を行う．まずは層垂直方向の格子定数は固定したまま，層平行方向の二軸の格子定数を Li_xCoO_2, K_xCoO_2 のものと同じになるように変更した場合のフォノン熱伝導度を Fig. 5.4 に示す.

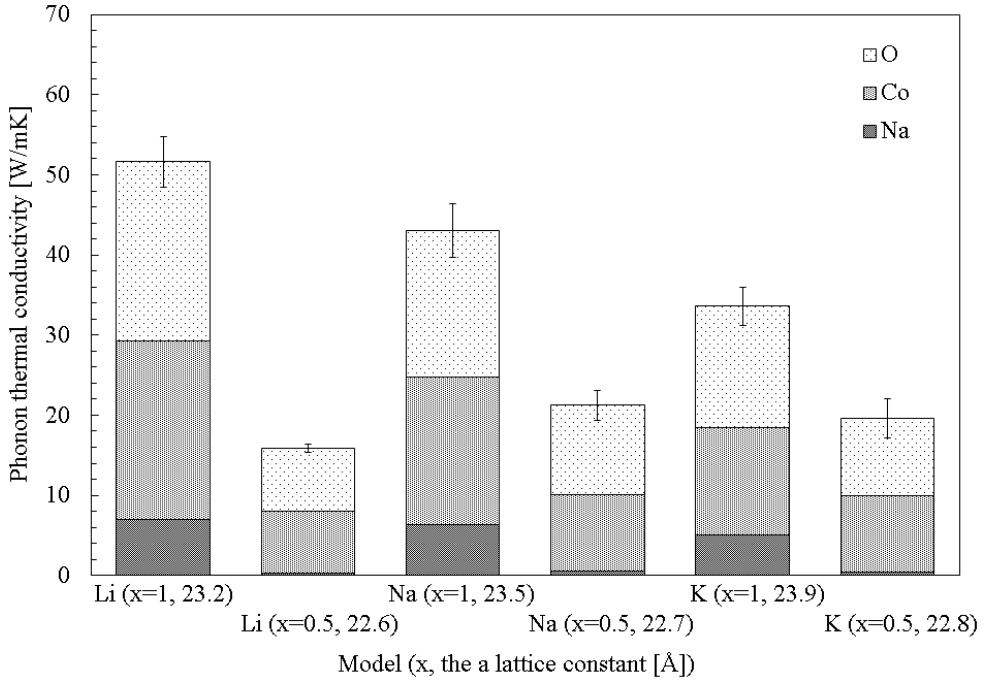


Fig. 5.4. c 軸格子定数を変化させた Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

Na サイト充填率 x が 1 の場合，フォノン熱伝導度は層平行方向の格子定数が大きくなるにつれて減少している様子が見られる．この格子定数の増加に伴うフォノン熱伝導度の減少は，フォノン熱伝導度に大きく影響している CoO_2 層の強い結合が変化したためであると考えられる．Na サイト充填率 x が 0.5 の場合は，フォノン熱伝導度の差は小さい．これは $x = 0.5$ の場合の格子定数の変化が $x = 1$ の場合よりも小さいためであると考えられる．Na 空孔を導入した際のフォノン熱伝導度の変化は，層平行方向の格子定数が Li_xCoO_2，Na_xCoO_2，K_xCoO_2 であった場合で比較すると，それぞれ 69.3 %，50.7 %，41.6 %減少していることが分かる．これらの減少は 5.3.4 節で見られたフォノン熱伝導度の変化に比べ大きいが，まだ 5.3.3 節で見られた Li_xCoO_2，Na_xCoO_2，K_xCoO_2 においてのフォノン熱伝導度の変化に比べると小さい．しかし，この減少は層平行方向の格子定数の変化で部分的に説明できると考えられる．

続いて，Na_xCoO_2 において，Na の質量は Na のまま変化させず，また層平行方向の格子定数は固定したまま，層垂直方向の格子定数を Li_xCoO_2，K_xCoO_2 のものと同じになるように変更した場合を考える．この時，熱平衡状態での各層の関係は，層間距離の格子定数の上昇に伴い同じ割合で広がるのではなく，CoO_2 層の層厚みの変化に比べ，層間距離が大きく広がることが分かった．c 軸の格子定数を変化した際の CoO_2 層厚みと CoO_2 層間距離の変化を Table 5.5 に示す. とこれはやはり CoO_2 層の強固な結合に比べ，アルカリ金属層の結合が弱いためであると考えられる. この条件でのフォノン熱伝導度を Fig. 5.5 に示す.

Table 5.5. 層垂直方向の格子定数が変化した場合の
CoO_2 層の層厚みと層間距離の変化
分子動力学で計算した 300 K における結果.

			$NaCoO_2$		
c 軸格子定数 [Å]	28.33	←9.8 %減少	31.42	10 %増加→	34.61
CoO_2層厚み[Å]	1.67	←6.2 %減少	1.78	3.9 %増加→	1.85
CoO_2層間距離[Å]	3.05	←12 %減少	3.46	13 %増加→	3.92

			$Na_{0.5}CoO_2$		
c 軸格子定数 [Å]	29.4	←11%減少	33.06	12 %増加→	37.0
CoO_2層厚み[Å]	1.39	←2.8%減少	1.43	1.4 %増加→	1.45
CoO_2層間距離[Å]	3.52	←14%減少	4.08	16 %増加→	4.73

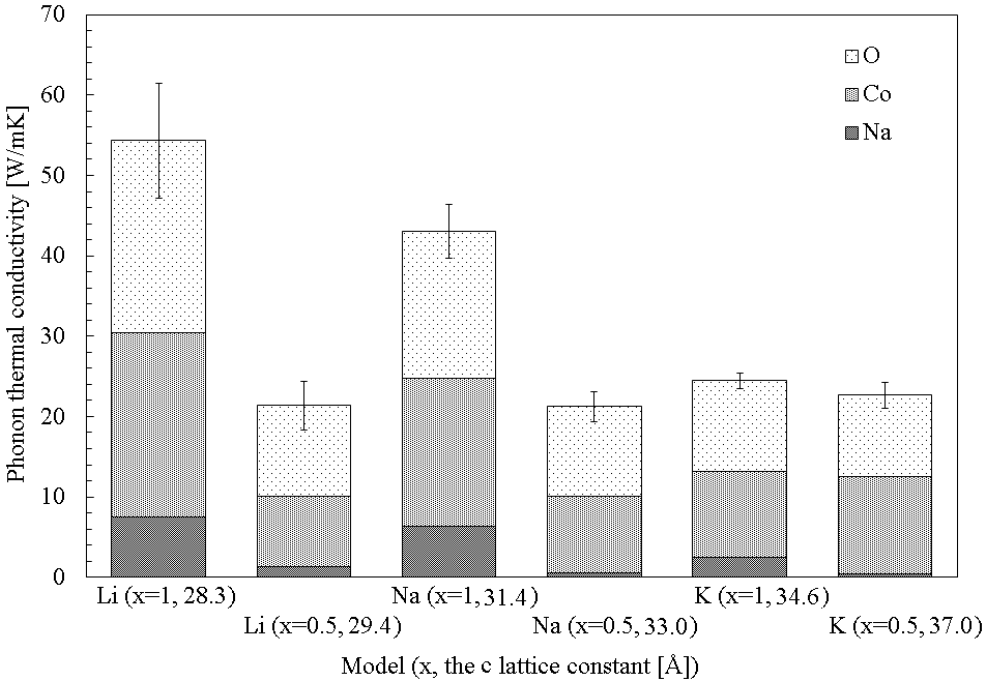


Fig. 5.5. Na_xCoO_2 の層垂直方向の格子定数を変化させた場合のフォノン熱伝導度
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

層平行方向の格子定数を変化させた場合と同様に Na サイト充填率 x が 1 の場合，フォノン熱伝導度は層垂直方向の格子定数が大きくなるにつれて大きく減少している様子が見られる．また，その反対に x が 0.5 の場合は層垂直方向の格子定数が増加するに伴いフォノン熱伝導度が上昇している傾向が見られたが，標準偏差の範囲内であり，有意な傾向かどうかは現段階では不明である．前者の $x = 1$ の場合のフォノン熱伝導度の減少は $NaCoO_2$ の層垂直方向の格子定数が大きくなることで各層の二次元性が上昇したためであると考えられる. フォノン熱伝導度を主に担っている CoO_2 層が上下の M 層との距離が離れ，層間の空間が大きくなり，CoO_2 層のフォノンの伝搬が影響を受け，より散乱されやすくなったと考えられる.

Na 空孔を導入した際の，フォノン熱伝導度の変化は，層垂直方向の格子定数が Li_xCoO_2，Na_xCoO_2，K_xCoO_2 であった場合の Na_xCoO_2 で比較すると，それぞれ 60.7 %，50.7 %，7.33 %減少しており，これらの変化の傾向は最も 5.3.3 節で見られた Li_xCoO_2，Na_xCoO_2，K_xCoO_2 においてのフォノン熱伝導度の変化と似ており，これは主に層垂直方向の格子定数の変化による効果が支配的であったことが明らかとなった．これは，層垂直方向の格子定数を大きくした場合は CoO_2 層の二次元性の上昇により，CoO_2 層のフォノンの二次元性も上昇し，上下の離れた距離にあるアルカリ金属層の空孔導入の影響が

CoO_2 層にあまり影響せず，サイト充填率 $x = 0.5$ の場合もフォノン熱伝導度があまり減少しなかったことによると考えられる．

Na_xCoO_2 において，Na の質量，層平行方向の格子定数，層垂直方向の格子定数を Li_xCoO_2，K_xCoO_2 のそれらを参考に変化させたモデルでの，Na 空孔導入時のフォノン熱伝導度の変化を Table 5.6 にまとめる．

Table 5.6. フォノン熱伝導度の空孔導入による減少率[%]の比較
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

	Li_xCoO_2	Na_xCoO_2	K_xCoO_2
Naを置換	−61.1	−50.7	−21.3
質量の変化	−67.0	−50.7	−49.7
層平行方向格子定数の変化	−69.3	−50.7	−41.6
層垂直方向格子定数の変化	−60.7	−50.7	−7.33

5.3.6. M_xCoO_2 の M 層に Na と Li，K が混在した場合の影響

Na 層に二種類の原子が混在する場合にフォノン熱伝導度がどのように変化するのか，また，その場合もフォノン熱伝導度の変化は層間距離により段階的に変化するのかについて解析を行った．少量の Na 層の Na をアルカリ金属 Li もしくは K に置換した，アルカリ金属層に二種類のアルカリ金属が混在した場合の $Na_xLi_yK_zCoO_2$ の格子定数の変化を Table 5.7 に示す．

層垂直方向の格子定数の変化をみると，M_xCoO_2 の M 層に二種類の原子が混在する場合，Na よりもイオン半径の大きな K が置換された場合，置換量の増加に伴い段階的に格子定数が増加する様子が見られ，また，Na よりもイオン半径が小さな Li を置換した場合は置換量の増加に伴い段階的に格子定数が減少する様子が見られた．

また，フォノン熱伝導度の結果を，$Na_{0.5}CoO_2$，$Li_{0.5}CoO_2$，$K_{0.5}CoO_2$ と比較して Fig. 5.6 に示す．

Table 5.7. アルカリ金属が混在した場合の格子定数の変化
300 K における結果．変化率は $Na_{0.5}CoO_2$ の格子長からの変化を表す．

	$Na_{0.4375}Li_{0.0625}CoO_2$	$Na_{0.46875}Li_{0.03125}CoO_2$	$Na_{0.46875}K_{0.03125}CoO_2$	$Na_{0.4375}K_{0.0625}CoO_2$
a [Å]	22.74	22.74	22.74	22.74
変化率[%]	+0.03%	+0.06 %	+0.03 %	+0.05 %
c [Å]	32.77	32.89	33.32	33.63
変化率[%]	−0.88 %	−0.52 %	+0.78 %	+1.72 %

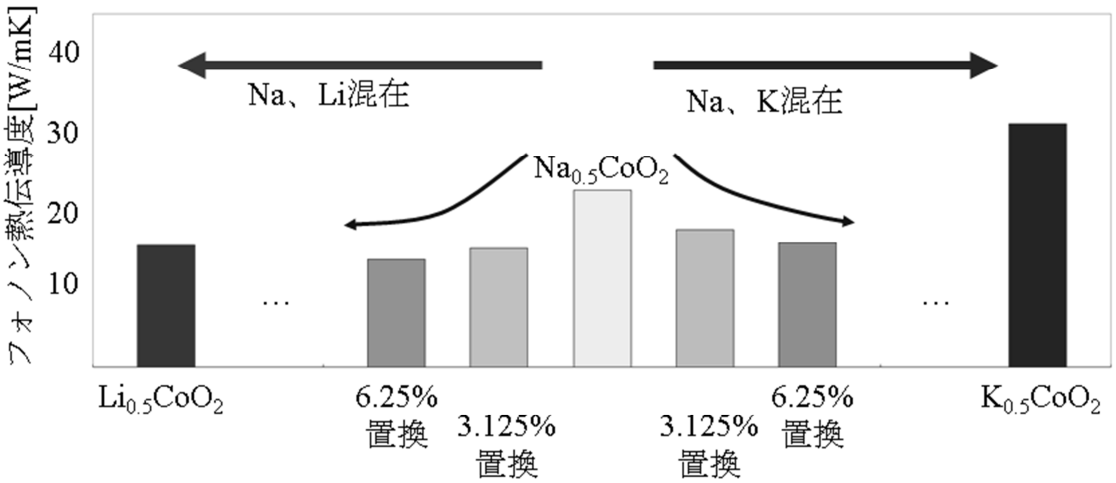


Fig. 5.6.アルカリ金属が混在した場合のフォノン熱伝導度
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

この結果より M_xCoO_2 の M 層に二種類のアルカリ金属が混在する場合，フォノン熱伝導度は，アルカリ金属が一種類の原子からなる場合よりも低下する様子が見られた．これは，サイズや質量の異なる原子が M 層に混在することで M 層の振動が乱れ，その影響が CoO_2 層のフォノンに影響したためであると考えられる．また，同じ置換量の Li 置換の場合と K 置換の場合で比較を行うと，置換されていない $Na_{0.5}CoO_2$ からのフォノン熱伝導度の減少の程度を比較すると層間距離が大きい方がフォノン熱伝導度の減少の程度が小さくなるという，5.3.3 節の全置換の場合で得られた知見と同じ傾向がここでも見られた．このことから，イオン半径，層間距離によるフォノン熱伝導度の変化の見積もりの汎用性が示唆される．

5.4　結言

フォノン熱伝導度に主に寄与しているCoO_2層の振動に影響を与えるNa層について，構成する原子の質量, イオン半径の変化の影響を見るためにLi_xCoO_2, K_xCoO_2とNa_xCoO_2との比較を行った．以下便宜上Li_xCoO_2，Na_xCoO_2，K_xCoO_2をまとめてM_xCoO_2と表し，MはLi，Na，Kを意味する．

1. M_xCoO_2はMのイオン半径に基づいて格子定数が段階的に変化し，特に層垂直方向についてその影響が大きかった．このことを受け，イオン半径の変化を格子定数変化として解析を行った．
2. 弾性定数について，Li_xCoO_2，K_xCoO_2でもNa_xCoO_2と同じように層垂直方向の弾性定数が層平行方向と比較し小さいという結果が得られた. Na_xCoO_2と同じくCoO_2層内部の結合が剛でM層とCoO_2層の間の結合が比較的弱いことを表していると考えられる．
3. 決定された原子間ポテンシャル関数はMの原子番号が大きくなるにつれ，イオン半径の変化と対応しOとの安定原子間距離が大きくなり，凝集エネルギーはMの原子番号が大きくなるにつれ，小さくなるという結果が得られた．
4. フォノン熱伝導度の計算結果より，第4章で見られたNa空孔導入時のNa_xCoO_2のフォノン熱伝度変化と部分熱伝導度の変化の傾向はLi_xCoO_2，K_xCoO_2でも同様に見られた．第4章で得られた知見はNa_xCoO_2特有のものではなく，Naが他の原子に置換された場合にも応用できると考えられる．
5. フォノン熱伝導度を比較すると, Mの原子番号が大きくなるにつれて空孔導入時のフォノン熱伝導度の減少の程度が小さくなった．更なる解析から，これはイオン半径の変化の影響により層間距離が広がりCoO_2層の二次元性が上昇し，上下のM層の影響を受けにくくなったことが主な原因であることが分かった．これにより，層間距離の制御によるフォノン熱伝導度の制御の可能性が示唆された．
6. Na_xCoO_2のNa層に少量のLi，Kを置換し，二種類の原子が混在したモデルによるフォノン熱伝導度の計算結果は, M層が一種類の原子で構成される場合のフォノン熱伝導度よりも減少した．このとき，LiとKで置換量が同じ場合について比較すると，Li_xCoO_2，Na_xCoO_2，K_xCoO_2のフォノン熱伝導度の比較から得られた知見と同じように，イオン半径が大きく層間距離の大きなKを置換した場合の方が，置換によるフォノン熱伝導度の減少の程度が小さいという結果が得られた．これにより，層間距離の制御によるフォノン熱伝導度の制御について，M層が二種類以上の場合でも応用可能であることが示唆された．

第6章　Na の電荷の影響による CoO_2 層のひずみがフォノン熱伝導度に及ぼす影響

6.1　緒言

第 5 章で Na_xCoO_2 をもとに，Na と同じ 1 価のイオンである Li，K を含む Li_xCoO_2，K_xCoO_2 との比較を通して，質量やイオン半径が変化した場合のフォノン熱伝導度の影響を解析した．本章ではイオン半径は Na と大きく変わらないが 2 価の電荷をもつ Ca を CoO_2 層間に含む Ca_xCoO_2 との比較を行うことで，Coulomb 相互作用が異なる場合の構造の変化とフォノン熱伝導度の変化を解析する．Na のイオン半径は配位数 6 のとき 1.16 Å であり，Ca のイオン半径は配位数 6 のとき 1.14 Å と報告されている[6.1-25].

Ca は 2 価の電荷を持つため, $Ca_{0.5}CoO_2$ で Co の電荷が $NaCoO_2$ と同じくすべて 3 価の状態をとる．そこで Ca_xCoO_2 に関して本章ではサイト充填率 x が 0.5 の場合と，そこからさらに空孔を導入した $x = 0.25$ の場合について行う. $Ca_{0.25}CoO_2$ の状態で Co の電荷が $Na_{0.5}CoO_2$ の場合と同じく 3 価と 4 価を同じ割合でとることになる. この解析を通して，Na サイトの充填率が 0.5 以下になった場合のフォノン熱伝導度についても知見が得られると考えられる.

また，Ca はミスフィット構造を持ち高い熱電性能を示す層状酸化物 $Ca_3Co_4O_9$ でも用いられており，今後の発展も期待して選択した．本研究ではミスフィット構造を持たない Na_xCoO_2 と同様の結晶構造について解析を行った.

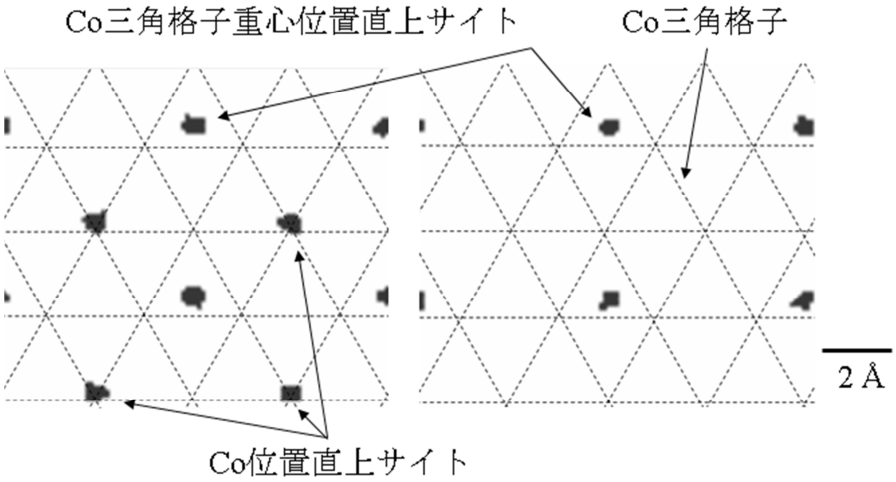
6.2　方法

6.2.1.　$Ca_{0.5}CoO_2$ の構造

$Ca_{0.5}CoO_2$ の結晶構造については $Na_{0.5}CoO_2$ と同様の結晶構造を持つことが報告されている[6.26]．本研究では $Ca_{0.5}CoO_2$ の結晶構造は第一原理計算で求めた $Na_{0.5}CoO_2$ の結晶構造をもとに，Na をすべて Ca に置換し，改めて第一原理計算を行い静的状態での最安定結晶構造を求めた．また，格子静力学計算，分子動力学計算を行う際，Co の電荷はすべて 3 価とした.

6.2.2.　Na サイト充填率 0.25 の場合の構造

$Na_{0.5}CoO_2$ の Na サイトは，3.2.6 節で述べたように Co 直上のサイトと Co の三角格子の重心位置の直上のサイトを同数とることが報告されている．$Na_{0.25}CoO_2$ の構造は，このうち Co 直上のサイトにある Na のみを取り除いて作成した[6.27]．この時，Co の電荷分布は格子静力学計算から, 系の内部エネルギーが小さくなるように決定した. また, $Ca_{0.25}CoO_2$ についても $Na_{0.25}CoO_2$ の配置をもとに Na を Ca に置換し，Co の電荷分布は再び格子静力学計算から，系の内部エネルギーが小さくなるように決定した．$x = 0.5$ の及び $x = 0.25$ の場合の Na サイトの位置について Fig. 6.1 に模式図を示す.



(a)$Na_{0.5}CoO_2$　　(b)$Na_{0.25}CoO_2$

Fig. 6.1. $Na_{0.5}CoO_2$ と $Na_{0.25}CoO_2$ の Na サイトの模式図
層垂直方向(c 軸方向)から見下ろしている. 三角格子の交点に Co が存在する．O は示していない.

6.2.3. Co の電荷分布を一様にした Na_xCoO_2 と Ca_xCoO_2 の構造

$Na_{0.5}CoO_2$，$Ca_{0.5}CoO_2$ では Co^{3+} と Co^{4+} の比はそれぞれ 1 : 1，1 : 0 であり，同じサイト充填率 x であっても $Na_{0.5}CoO_2$ では 2 種類の電荷が混在しているが，$Ca_{0.5}CoO_2$ では一様であるという差を持つ．このときの Co の電荷分布の違いによる影響をなくすために $Na_{0.5}CoO_2$ の Co の電荷をすべて 3.5 価の一様な電荷分布とした計算も行った．このとき CoO_2 層はγ相の結晶構造を持つとした．4.3.7 節で述べたように $Na_{0.5}CoO_2$ の Co の電荷をすべて 3.5 価の一様な電荷分布とした計算では CoO_2 層が CoO_6 八面体の構造を維持できなかったが，本章では Co の電荷が一様な状態で最も安定となる Na の配置を格子静力学法により求めることで，CoO_6 八面体の構造を保ち計算を行った．このようにして決定した Co 電荷分布の一様な $Na_{0.5}CoO_2$ の Na サイトと同じサイトに Ca を配置し，一様な 3 価の Co 電荷分布を持つ $Ca_{0.5}CoO_2$ を作成した．また M サイト充填率が 0.25 の場合も同様に，$Na_{0.25}CoO_2$ ではすべての Co が 3.75 価の一様な電荷分布を持つ状態で，安定な Na サイトを計算して構造を決定し，$Ca_{0.25}CoO_2$ ではその Na サイトに Ca を配置し，すべての Co が 3.5 価の一様な電荷分布を持つ構造を決定した．$Co^{3.5+}$-O^{2-} の原子間ポテンシャル，$Co^{3.75+}$-O^{2-} の原子間ポテンシャルは Co^{3+}-O^{2-} ，Co^{4+}-O^{2-} の原子間ポテンシャルのそれぞれ 1 : 1，1 : 2 の加重平均とした．

6.3 結果及び考察

6.3.1. $Ca_{0.5}CoO_2$ の構造の決定

$Na_{0.5}CoO_2$ の構造から Na を Ca に置換し，第一原理計算により求めた $Ca_{0.5}CoO_2$ 最安定結晶構造の格子定数の結果を $Na_{0.5}CoO_2$ の結果と比較して Table 6.1 に示す．

Table 6.1. $Ca_{0.5}CoO_2$ の静的構造での格子定数の比較

	$Na_{0.5}CoO_2$	変化率→ [%]	$Ca_{0.5}CoO_2$
a [Å]	11.35	1.34	11.50
c [Å]	11.17	−3.54	10.77

第一原理計算により得られた結果は，Ca サイト充填率は異なるが，実験により報告されている $Ca_{0.4}CoO_2$[6.28]や $Ca_{0.33}CoO_2$[6.29]の格子定数とよい一致を示した．この結果

から $Na_{0.5}CoO_2$ と $Ca_{0.5}CoO_2$ の格子定数はほとんど同じであることが分かる．これは Ca と Na のイオン半径がほぼ同じであることが原因であると考えられ，5.3.1 節の Li，K と置換した場合の知見とも合わせ，格子定数は M_xCoO_2 の M のイオン半径により段階的に変化すると考えられる．

ここで，$Ca_{0.5}CoO_2$ の CoO_2 層厚みと層間距離を $Na_{0.5}CoO_2$ の結果と比較して Table 6.2 に示す．

Table 6.2. $Ca_{0.5}CoO_2$ の静的構造での CoO_2 層厚み，層間距離の比較

	$Na_{0.5}CoO_2$		$Ca_{0.5}CoO_2$
CoO_2層厚み[Å]	1.94	3.2 %増加→	2.00
CoO_2層間距離[Å]	3.64	7.0 %減少→	3.39
合計[Å]	5.58	3.5 %減少→	5.39

この結果より，$Na_{0.5}CoO_2$ と $Ca_{0.5}CoO_2$ は格子定数では大きな差が見られなかったが内部の結晶構造をみると，CoO_2 層厚みと層間距離に違いがある．これは，$Ca_{0.5}CoO_2$ では 2 価の Ca と 3 価の Co を持ち，Ca 層がより CoO_2 層の酸素を Co から引き離す働きをするが，$Na_{0.5}CoO_2$ では 1 価の Na と，平均して 3.5 価の Co を持ち，Co が O を強く引き付けているためと考えられる．この結果から，$Ca_{0.5}CoO_2$ では $Na_{0.5}CoO_2$ よりも Ca 層厚みが狭くなっていることが分かる．

また，ポテンシャル変数の決定の際に指標として用いた，第一原理計算より求めた $Ca_{0.5}CoO_2$ の弾性定数を Table 6.3 に示す．

Table 6.3. 弾性定数

$Na_{0.5}CoO_2$，$Ca_{0.5}CoO_2$ について第一原理計算により計算された一軸ひずみに対するエネルギー変化と Murnaghan の状態方程式から計算した弾性定数．

	$Na_{0.5}CoO_2$	$Ca_{0.5}CoO_2$
層平行方向弾性定数C_{11} [GPa]	354.23	280.55
層垂直方向弾性定数C_{33} [GPa]	105.02	249.13

6.3.2. Ca-O 原子間ポテンシャルの決定

他の系について Grimes らにより報告[6.30]されている Ca-O 原子間ポテンシャルを表す変数を使い，第一原理計算により得られた $Ca_{0.5}CoO_2$ の最安定結晶構造の格子定数，弾性定数を再現することができたため，この変数をそのまま採用した．採用した変数を Table 6.4 に示す．Ca-O の Buckingham 型ポテンシャル関数の変数を決定した．Grimes らにより他の系について報告[6.30]されている Ca-O 原子間ポテンシャルを表す変数を使い，$Ca_{0.5}CoO_2$ の構造安定化を行った結果と第一原理計算によって得られた最安定結晶構造の比較を Table 6.5 に示す.

Table 6.4. 採用されたポテンシャル関数パラメータ
Grimes ら[6.30]により他の系について報告されているもの.

	A [eV]	ρ [Å]	C [eVÅ^6]
Ca^{2+}-O^{2-}	1186.48	0.339	0.0

Table 6.5. ポテンシャル関数で再現した格子定数，弾性定数と再現性
構造対称性から $Ca_{0.5}CoO_2$ では $a = b$，$C_{11} = C_{22}$．比較 [%]は
$(X' - X) / X \times 100$ で表す. X'はポテンシャル関数を用いて再現した値.
X は第一原理計算により得られた値

	$Ca_{0.5}CoO_2$
a [Å]	11.64
比較 [%]	1.2
c [Å]	11.00
比較 [%]	2.2
C_{11} [GPa]	446
比較 [%]	59
C_{33} [GPa]	320
比較 [%]	28

この結果より，報告されているポテンシャル変数で最適化した結晶構造が第一原理計算により求めた格子定数を 2.2 %以下の差で再現している．また，弾性定数については層平行方向において 60 %程度の差が生じているが，これは振幅において 1.26 倍の差であり，第一原理計算においては弾性定数を小さく見積もるため，本研究の目的に於いては十分な値であるといえる．

決定した Ca-O 間ポテンシャルの原子間距離との関係を Fig. 6.2 に示す. この図に Na-O と Ca-O では最安定原子間距離にほとんど差がなく，凝集エネルギーに大きく差を持つという，各 Na，Ca の性質が現れている．

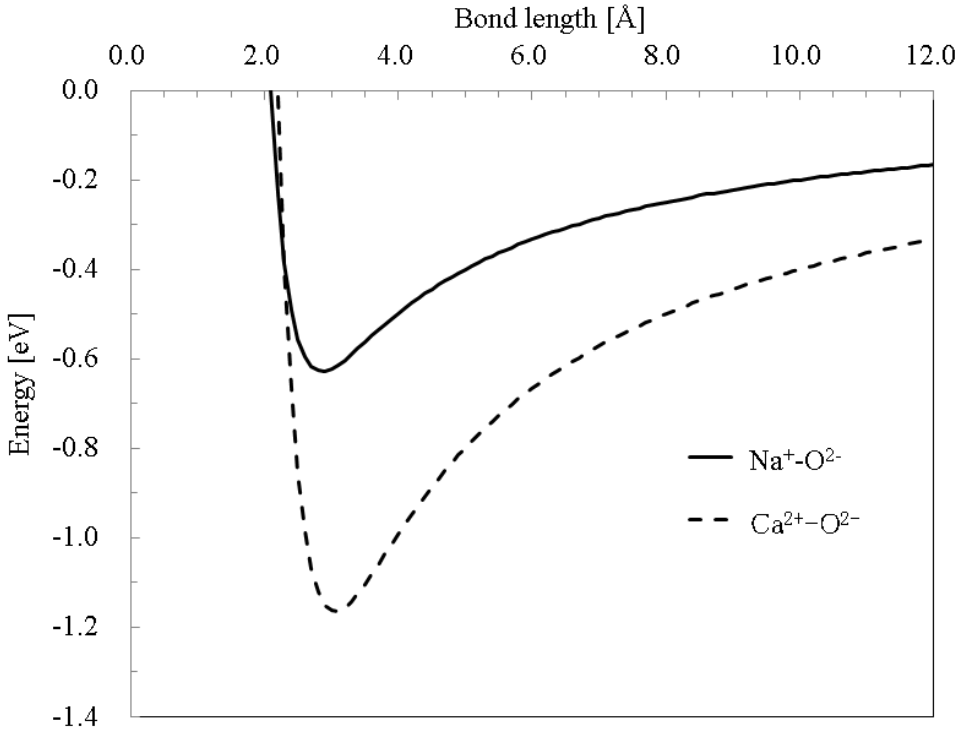
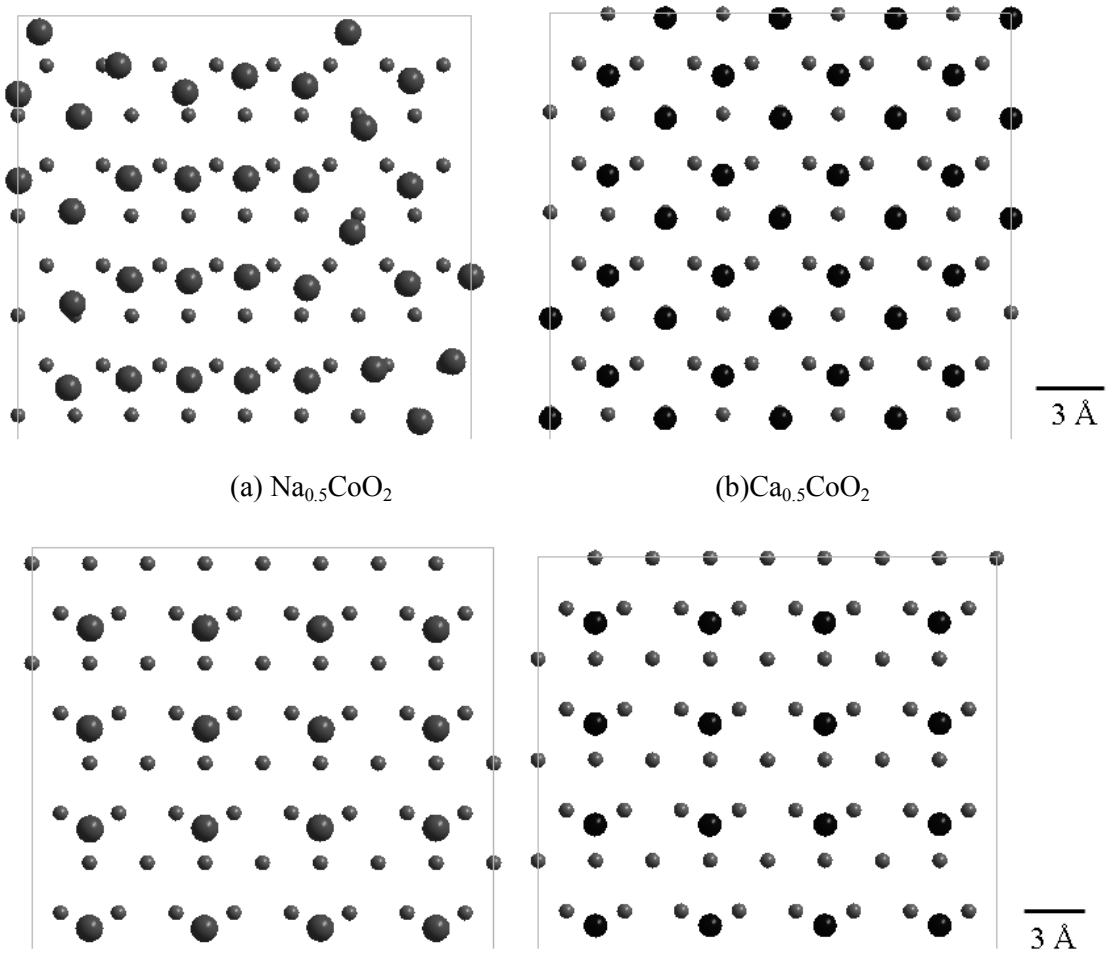


Fig. 6.2. Ca^{2+}-O^{2-}間のポテンシャル関数

6.3.3. $Ca_{0.25}CoO_2$，$Na_{0.25}CoO_2$ の構造

以上により決定した原子間ポテンシャルを用いて $Na_{0.5}CoO_2$，$Ca_{0.5}CoO_2$，$Na_{0.25}CoO_2$，$Ca_{0.25}CoO_2$ において分子動力学計算を行った．300 K における熱平衡状態での原子の時間平均位置の一部を Fig. 6.3 に示す.

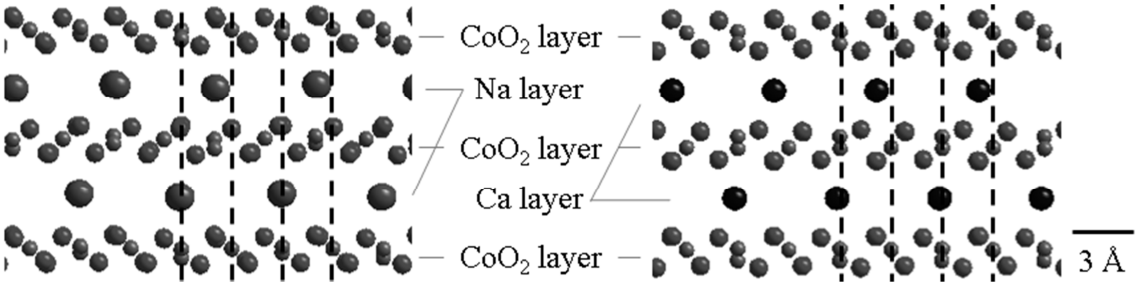


(a) $Na_{0.5}CoO_2$　(b)$Ca_{0.5}CoO_2$

(c) $Na_{0.25}CoO_2$　(d)$Ca_{0.25}CoO_2$

Fig. 6.3. 300 K における Na，Ca，Co 原子の平均位置
ある Na 層，Ca 層を層垂直方向(c 軸方向)から見ている．それぞれ Na 層，Ca 層の奥の Co 層の原子(小さい球)をともに示す．O は示していない.

この結果より，Na_xCoO_2，Ca_xCoO_2 では安定構造に違いが生じていることが分かる．M_xCoO_2 の M サイト充填率 $x = 0.5$ の場合，Na_xCoO_2 では Na が空孔を介して 300 K での安定サイトに移動する様子が見られたが，Ca_xCoO_2 では Ca のサイトを介した移動は見られず，初期構造の位置で振動し続けた．これは Ca_xCoO_2 では Ca 層が上下の O との結合が強く，移動しにくくなっていることによると考えられる．また，$x = 0.25$ の場合は層垂直方向から見た図では大きな違いは見られないが，$Na_{0.25}CoO_2$ において，CoO_2 層で Co が層垂直方向に同じ位置に並ぶγ相の結晶構造ではなく，CoO_2 層の層平行方向でのずれが生じている様子が見られた．このずれについて $x = 0.25$ の結晶構造の一部を層平行方向から見た図を Fig. 6.4 に示す．これは CoO_2 層の間をつなぐ M 層のサイト充填率が小さくなり，互いの層の積層の状態がγ相を保てなくなっているためであると考えられる．



(a) $Na_{0.25}CoO_2$　　(b) $Ca_{0.25}CoO_2$

Fig. 6.4. $Na_{0.25}CoO_2$ の 300K における CoO_2 層のずれ (yz 面)
ある Na 層, Ca 層, CoO_2 層を層平行方向(a 軸方向)から見ている．
(b) $Ca_{0.25}CoO_2$ ではγ相が維持され，破線上にみられるように Co は層間で一列に配置しているが，(a) $Na_{0.25}CoO_2$ では，図の中央の CoO_2 層で見られるように層平行方向にずれが生じていた．

6.3.4. Ca_xCoO_2 のフォノン熱伝導度

摂動分子動力学法で計算された Ca_xCoO_2 のフォノン熱伝導度の結果を Fig. 6.5 に示す．この結果で見られるように，M_xCoO_2 の M サイト充填率 $x = 0.25$ の時に $x = 0.5$ の場合よりもフォノン熱伝導度が大きくなる場合も見られた．

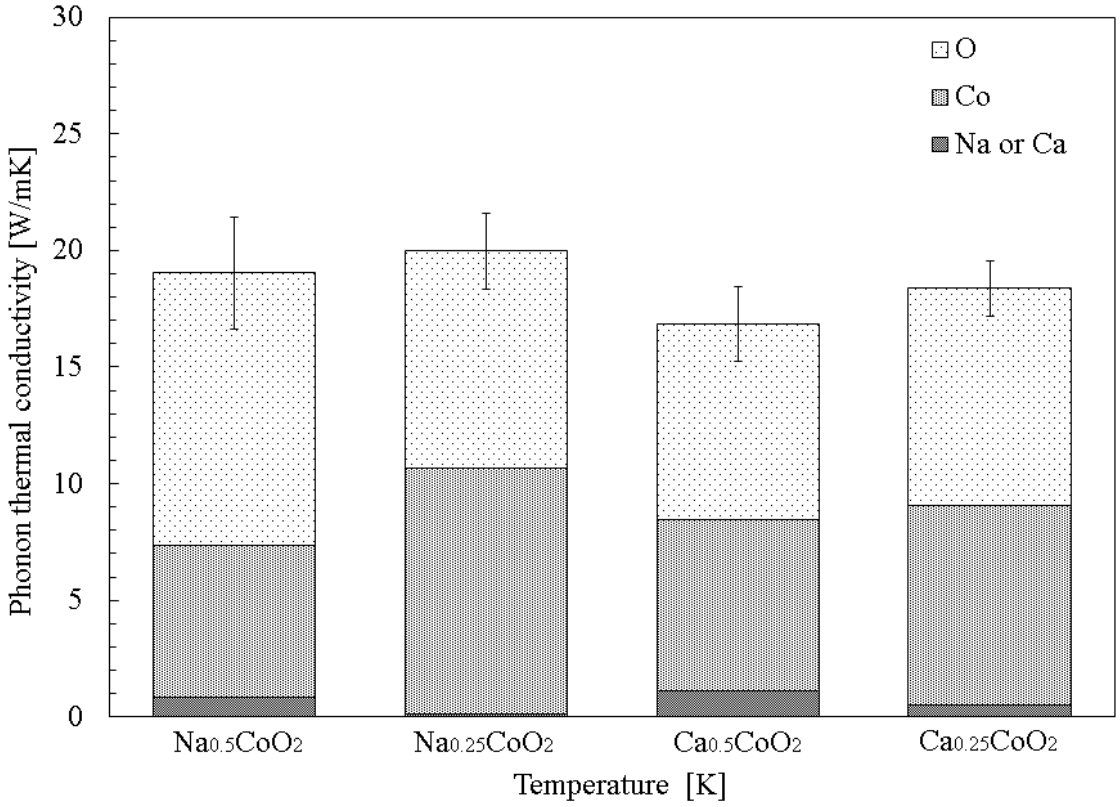


Fig. 6.5. Na_xCoO_2，Ca_xCoO_2 のフォノン熱伝導度
層平行方向の 300 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

この結果は 4.3.2 節の Na サイト充填率 $x = 1$ から $x = 0.5$ までのフォノン熱伝導度の減少傾向とは異なる．4.3.2 節の組成依存性の結果では Na サイトと Co の電荷分布はランダムとしていたが，本章の結果はそれぞれが規則的に配置されている．6.2.2 節で示したように M_xCoO_2 の M サイト充填率 x が 0.5 の場合では M は層垂直方向から見て Co の直上に位置するものと，Co からなる三角格子の重心位置の直上に位置するものが二種類同数ずつ存在する[6.31]が，M サイト充填率 x が 0.25 の場合ではその片方の種類の Ca がすべて失われている．この結果，すべての Ca が同様の環境に存在し，振動が規則的になり，フォノン熱伝導度が上昇した可能性がある．

Na_xCoO_2 と Ca_xCoO_2 では M_xCoO_2 と見た場合の M の電荷が異なることにより，同じ M サイト充填率であっても系の Co の持つ平均電荷が異なる．本研究で用いた分子動力学計算においては前述したように計算中に M の位置に対応して Co の電荷を変更していくことは行わない．本章で作成した Na_xCoO_2 と Ca_xCoO_2 は Co の電荷は 3 価と 4 価が混在する場合，規則的に分布するように Co^{3+} と Co^{4+} を並べたが，同じ M のサイト充填率で比較を行うとき，Co^{3+} と Co^{4+} の個数比と分布が異なる．この違いにより，M の安定位置

や CoO_2 層のずれなどの結晶構造の違い現れたと考えられる．これらは電荷の違いによる影響の一つとして考えられるが，Co 電荷分布の違い，M の安定サイトの違い，CoO_2 層のずれなど様々な違いを一度に含んでいるため，フォノン熱伝導度へどのような違いが影響しているのかを比較しにくいという問題がある．そこで，本研究では Na_xCoO_2 と Ca_xCoO_2 で，Co 電荷分布や M サイトの違いによらない，同じ M サイト充填率での，M 原子の電荷の差による影響の解析を試みた．

6.3.5. Co 電荷を一様にした Ca_xCoO_2，Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度の比較

$Na_{0.5}CoO_2$，$Ca_{0.5}CoO_2$，$Na_{0.25}CoO_2$，$Ca_{0.25}CoO_2$ のそれぞれにおいて，6.2.3 節で示したモデル内のすべての Co が同じ電荷をもつ条件で分子動力学計算を行った. Co の電荷を一様に 3.75 価とし，格子静力学計算で求めた安定な Na 配置を持つ $Na_{0.25}CoO_2$ の 300 K での結晶構造の一部を Fig. 6.6 に示す.

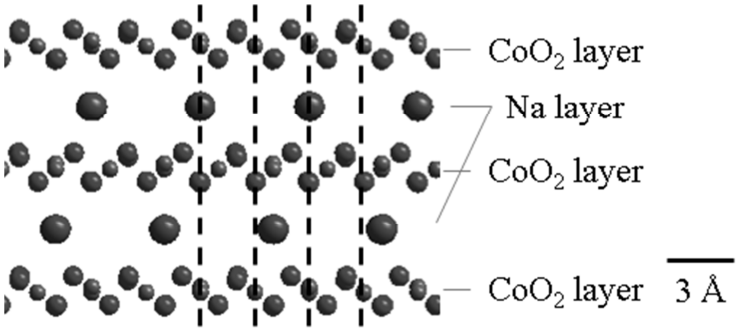


Fig. 6.6. 一様な Co 電荷を持つ $Na_{0.25}CoO_2$ の 300 K における CoO_2 層のずれ(yz 面)ある Na 層，CoO_2 層を層平行方向 (a 軸方向)から見ている.

$Na_{0.25}CoO_2$ では Co の電荷分布を一様にし，最安定な Na サイトをとる構造でも 300 K で CoO_2 層のずれが見られた．最初のうちはγ相の構造のまま振動しているが，ある時刻に CoO_2 層のずれを持つ，より安定な結晶構造に変化していることが分かる．その様子は Fig. 6.7 に示す分子動力学計算で得られた，$Na_{0.25}CoO_2$ の内部エネルギーの時間変化にも表れている.

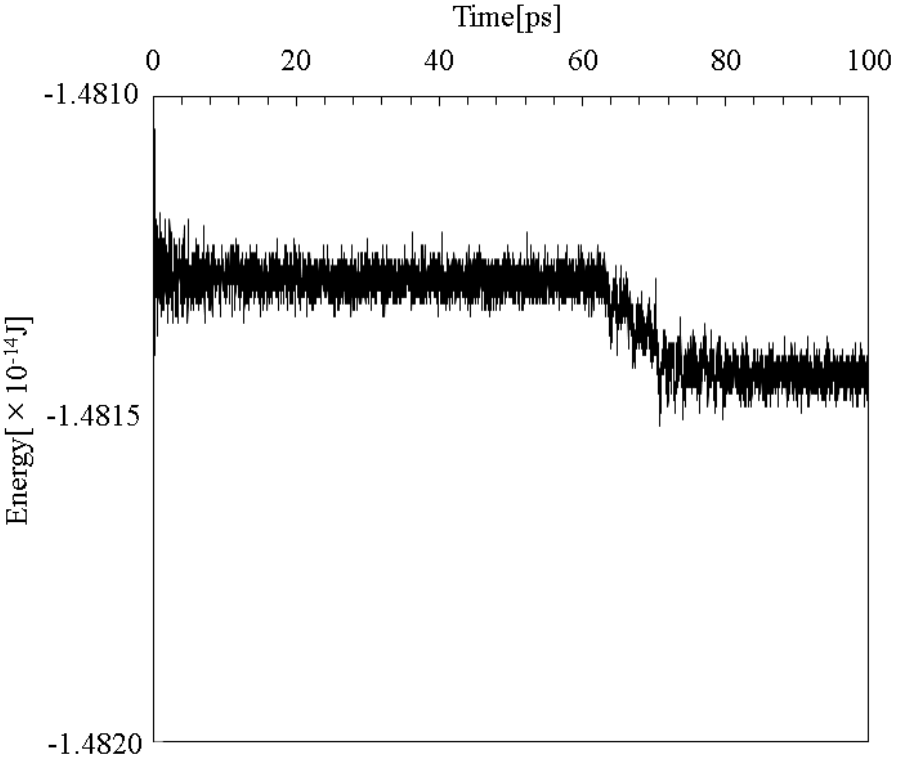


Fig. 6.7. 一様な Co 電荷を持つ $Na_{0.25}CoO_2$ の 300 K における内部エネルギーの時間変化
60 ps 付近でエネルギーが変化している.

CoO_2 層のずれの影響を考えずにフォノン熱伝導度の比較を行うために, 温度を 250 K として分子動力学計算を行ったところ，300 K で見られたような CoO_2 層のずれは見られず，フォノン熱伝導度解析に十分な時間，γ相の結晶構造をすべての組成で維持し，また空孔を介した原子の移動も見られなかった. そこで, 250 K で $Na_{0.5}CoO_2$ と $Ca_{0.5}CoO_2$, $Na_{0.25}CoO_2$ と $Ca_{0.25}CoO_2$ のフォノン熱伝導度の計算をそれぞれ行うことで，Co の電荷分布を一様にし，同様な M サイトをとる同 M サイト充填率の解析，比較を行うことが可能となると考えた.

この時の 250 K での熱平衡状態における格子定数, CoO_2 層厚み, 層間距離を Table 6.6 に示す.

Table 6.6. Na_xCoO_2，Ca_xCoO_2 の 250K での CoO_2 層厚み，層間距離

	$Na_{0.5}CoO_2$		$Ca_{0.5}CoO_2$
CoO_2層厚み[Å]	1.43	24 %増加→	1.77
CoO_2層間距離[Å]	3.95	8.3 %減少→	3.62
合計[Å]	5.38	0.19 %増加→	5.39

	$Na_{0.25}CoO_2$		$Ca_{0.25}CoO_2$
CoO_2層厚み[Å]	1.25	14 %増加→	1.43
CoO_2層間距離[Å]	4.30	4.5 %減少→	4.10
合計[Å]	5.55	0.21 %減少→	5.54

この結果から，250 K でも静的状態における結晶構造と同じく Na_xCoO_2 と Ca_xCoO_2 は格子定数では大きな差が見られず，CoO_2 層厚みと層間距離に違いを持っていることが分かった.

フォノン熱伝導度の結果を Fig. 6.8 に示す.

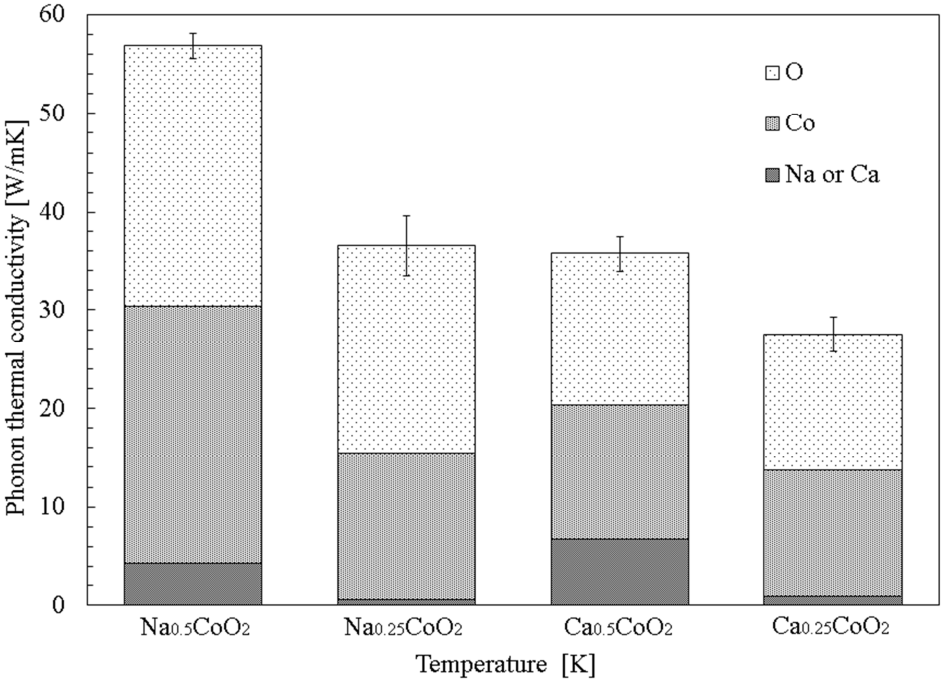


Fig. 6.8. Na_xCoO_2，Ca_xCoO_2 のフォノン熱伝導度
層平行方向の 250 K におけるフォノン熱伝導度の結果.

フォノン熱伝導度の結果をみると，フォノン熱伝導度は主に CoO_2 層により担われており, M 空孔導入によりフォノン熱伝導度が減少する様子がこれまでと同様に見られた. Na_xCoO_2 と Ca_xCoO_2 を比較すると，どちらの M サイト充填率においても全体的にフォノン熱伝導度は $Ca_{0.5}CoO_2$ の方が小さくなっている．これが M_xCoO_2 の M が持つ電荷の変化による，M サイト位置や Co の電荷分布の違い以外のフォノン熱伝導度への影響によるものであると考えられる. 部分熱伝導度を比較すると, M が持つ部分熱伝導度では Ca の方が Na よりも大きいが，Co，O の部分熱伝導度が小さいため，Ca_xCoO_2 のフォノン熱伝導度の方が小さくなっている．そこで，CoO_2 層の結晶構造に着目し，CoO_6 八面体の構造を解析した．Table 6.7 に CoO_2 層を構成する CoO_6 八面体のひずみについて，Co-O 間距離とそのばらつきを偏差として示す．また，偏差の基準をそろえるため，偏差を Co-O 間距離で除したものをともに示す.

Table 6.7. CoO_6 八面体のひずみ
分子動力学法で計算した 250 K における結果.

	$Na_{0.5}CoO_2$	$Ca_{0.5}CoO_2$	$Na_{0.25}CoO_2$	$Ca_{0.25}CoO_2$
Co-O距離[Å]	1.80	1.92	1.75	1.80
偏差[Å]	0.0136	0.0343	0.0166	0.0382
偏差/Co-O距離[%]	0.755	1.79	0.946	2.12

Ca_xCoO_2 では Na_xCoO_2 より八面体の Co-O 間距離のばらつきが大きくなった．これは Ca の持つ電荷が大きくなり，Ca と上下の Co との反発が強まり，また Ca が近接する O を引き付け，その結果 CoO_6 八面体のひずみを大きくしたと考えられる．このひずみが影響し，振動の規則性が乱れフォノン熱伝導が小さくなったと考えられる. M サイト充填率 x で比較すると $x = 0.25$ の場合でより Co-O のばらつきは大きくなっている．これは M 原子の濃度が薄まり，M の近くにある Co とそうでない Co，また M の近くにある O とそうでない O で引き付けられかたに違いが出たためであると考えられる.

6.4　結言

イオン半径がほぼ同じであり，電荷の異なる Na，Ca をそれぞれ有する Na_xCoO_2，Ca_xCoO_2 ($x = 0.5$，0.25)において，その電荷の違いによるフォノン熱伝導度への影響を解析した．以下便宜上 Na_xCoO_2，Ca_xCoO_2 をまとめて M_xCoO_2 と表し，M は Na，Ca を意味する．

1. Na_xCoO_2 と Ca_xCoO_2 は同程度の格子定数を持つが，CoO_2 層の層厚み，層間距離に違いがあり，Ca_xCoO_2 でより Ca 層が CoO_2 層の O を引き付ける構造を持つことが分かった．これは Na_xCoO_2 に比べ Ca_xCoO_2 の Ca 層がもつ電荷が大きく，さらにその増加した電荷を補うために Co の電荷が減少しているためであり，その両方が CoO_2 層の厚みの増加，Ca 層の厚みの減少の原因である．
2. 使用した Ca-O，Na-O の原子間ポテンシャル関数は，O との最安定原子間距離がほぼ同じであるが，凝集エネルギーに大きな差がある．これは各 Na，Ca のイオン半径が同程度であるという点と，異なる電荷をもつという性質を現している．
3. Na と Ca は異なる電荷をもつため，同じ M サイト充填率 x において異なる Co の平均電荷分布をもち，第一原理計算により得られた結晶構造をもとに 300 K で分子動力学計算を行うと，固定化された Co の電荷分布の差の影響を受け，M 原子の配置の差が生じた．また，$x = 0.25$ の場合，CoO_2 層がγ相の結晶構造を維持できずに層平行方向に相対的にずれる様子が見られた．
4. Na 層と Ca 層の CoO_2 層への Coulomb 相互作用の違いのみを見るために同じ M サイト配置で，Co 電荷分布も一様である構造で，CoO_2 層のずれを起こさないようにした 250 K でのフォノン熱伝導度の結果から，$x = 0.5$，$x = 0.25$ どちらの M サイト充填率においても Ca_xCoO_2 のフォノン熱伝導度が小さいという結果が得られた．結晶構造から CoO_2 層の持つ電荷分布や M サイト配置が同じであっても，Na や Co の持つ電荷の違いにより，CoO_2 層の CoO_6 八面体の Co-O 原子間距離にばらつきが生じ，CoO_6 八面体にひずみの大きさに差がみられ，この影響によりフォノン熱伝導度の差が生じたと考えられる．

第7章　総括

本研究では, 層状酸化物熱電変換材料 Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度を摂動分子動力学法を用いて解析した．酸化物におけるフォノン熱伝導の決定機構の知見を得るために, 仮想的なモデルとの比較を通して, 様々な特定の因子によるフォノン熱伝導度への影響を検討した．本研究で得られた結果をまとめると以下のとおりである.

第 1 章では, 本研究の背景として酸化物熱電変換材料の特徴と熱伝導度の重要性について概説し，本研究目的について述べた.

第 2 章では，本研究で全般にわたり用いた計算手法について概説した.

第 3 章では, 第一原理計算を用いて決定した Na_xCoO_2 の結晶構造及び原子間相互作用を用いて，分子動力学計算により有限温度での原子の振動の解析を行った．Na_xCoO_2 の原子間相互作用を表す Buckingham 型ポテンシャル関数の変数を，第一原理計算により計算された格子定数，弾性定数を再現するように決定した．また，決定したポテンシャル変数を用いて分子動力学計算を行い原子の振動の解析を行い以下の成果を得た.

1. 第一原理計算からも $NaCoO_2$ ではα相が, $Na_{0.5}CoO_2$ ではγ相が安定であることが確認され，実験により報告されている知見と一致した．特に $Na_{0.5}CoO_2$ において，各相間のエネルギー差は 6.9 eV 以下とごく僅かでしかなかったため, 構造欠陥の導入などで相が容易に変化できる可能性を有する.
2. 第一原理計算結果により評価された弾性特性には異方性が見られ, 層垂直方向の弾性定数の方が小さいという結果が得られた. これは Na_xCoO_2 の層内での原子間結合が層と層の間の結合に対し剛であることを示している.
3. $Na_{0.5}CoO_2$ において, 第一原理計算により決定した最安定結晶構造の Co-O 間距離から Co のもつ電荷を決定したところ，a 軸に沿って 3 価と 4 価が交互に現れる規則的な分布を持った．またこの規則性が振動にも影響し，フォノン熱伝導度へも影響すると考えられる.
4. 決定した原子間ポテンシャル関数の変数は $NaCoO_2$，$Na_{0.5}CoO_2$ だけでなく二元系酸化物 Na_2O，Co_3O_4 の格子定数をも 3.1 %以下の誤差でよく再現した．また弾性定数についても有用な値を示した．分子動力学法において，高温でも計算は破綻することはなく，基本的な構造を維持したまま原子の振動を解析可能であった.
5. 原子の振動の解析から，$Na_{0.5}CoO_2$ では熱平衡状態でも Na 空孔を介して移動する様子が見られた．この移動により，Na は初期構造における CoO_6 八面体と稜共有する三角柱の重心位置と面共有する三角柱の重心位置を同数ずつ占める初期構造の状態とは異なり, Na は CoO_6 八面体と稜共有する三角柱の重心位置により多く存在

することが分かった．Na の移動は液体のように自由に動き回る様子ではなく，基本的な構造を保ちつつ移動する様子が見られた．

6. 熱膨張係数は過去に $Na_{0.75}CoO_2$ で報告されている結果と良い一致を示し，本研究で定めた原子間ポテンシャルがフォノン-フォノン相互作用に影響する非調和部を再現できていることが確認できた．
7. Na 空孔の導入により Na の振動だけでなく Co や O の振動も影響を受けて乱れる様子が見られた．Na_xCoO_2 は各層が独立ではなく，互いに相互作用して振動していると考えられる．
8. Co と O は協調して振動している様子が見られ, この協調振動は $Na_{0.5}CoO_2$ においても見られるため, Na 空孔が導入された状態でも CoO_2 層の相対的な構造は崩れず, この層の担う高い電子特性は維持されると考えられる．

第 4 章では Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度の数値計算を行い, 部分熱伝導度を用いた解析により空孔導入によるフォノン熱伝導度の低下の機構について検討した．また，仮想的なモデルを用いた実験を通し，Na_xCoO_2 中のどのような因子がフォノン熱伝導度の低下に大きく影響しているのかを検討した．

1. 温度の上昇に伴うフォノン熱伝導度の低下が見られ、本研究で用いた摂動分子動力学計算がフォノン-フォノン散乱を再現することが確認できた．
2. Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度は二元系酸化物の単純な足し合わせではなく，互いの層が相互作用する独自の振動の状態を持つことが確認できた．
3. $NaCoO_2$ が空孔を持つことで，大きくフォノン熱伝導度は大きく低下し，x の値が 1 から 0.5 の間では x の値に比例しないフォノン熱伝導度の減少が見られた．Na の配置規則性が失われることによると考えられる．
4. 気体の分子運動論に基づいた解析から，Na 空孔導入によるフォノン熱伝導度の減少は比熱やフォノンの群速度の影響よりも，フォノンの平均自由行程が減少することが大きく影響していることが明らかとなった．
5. 部分熱伝導度の解析により Na_xCoO_2 ではフォノン熱伝導の大部分は CoO_2 層により担われていることが分かった．
6. Na 空孔が導入されることでフォノン熱伝導を主に担っている CoO_2 層の振動が影響を受けてフォノン熱伝導度が減少することが分かった．その際，Co と O の部分熱伝導度の比が維持されたが，これは前章で見られた CoO_2 層で Co と O の協調振動を表すと考えられる．
7. Na と空孔を平均化した仮想的な Na 層を用いた空孔を持たない $Na_{0.5}CoO_2$ では，空孔を有する $Na_{0.5}CoO_2$ で見られた $NaCoO_2$ からのフォノン熱伝導度の低下が見られなかったことから，フォノン熱伝導度の Na 空孔導入によるフォノン熱伝導度の変化は電荷の混在の影響よりもむしろ Na サイトの空孔の物理的な存在による影響

であると考えられる．

8. これらの結果より Na_xCoO_2 において，Na 層のサイト充填率 x の変化によりフォノン熱伝導度が減少するが，これは Na 層の持つ Na 空孔が物理的に上下のフォノン熱伝導に支配的な CoO_2 層の振動に影響し，フォノン散乱を引き起こしフォノンの平均自由行程が減少した結果であると考えられる．また，Na 空孔が導入され，フォノン熱伝導度が低下した状態でも CoO_2 層の協調した振動は維持されるため，CoO_2 層の持つ高い電子特性は維持されていると考えられ，これにより Na_xCoO_2 は高性能な熱電変換材料として低熱伝導度と高電子特性の両立を実現していると考えられる．

第 5 章ではフォノン熱伝導度に主に寄与している CoO_2 層の振動に影響を与える Na 層について，構成する原子の質量，イオン半径の変化の影響を見るために Li_xCoO_2，K_xCoO_2 と Na_xCoO_2 との比較を行った．以下便宜上 Li_xCoO_2，Na_xCoO_2，K_xCoO_2 をまとめて M_xCoO_2 と表し，M は Li，Na，K を意味する．

1. M_xCoO_2 は M のイオン半径に基づいて格子定数が段階的に変化し，特に層垂直方向についてその影響が大きかった．このことを受け，イオン半径の変化を格子定数変化として解析を行った．
2. 弾性定数について，Li_xCoO_2，K_xCoO_2 でも Na_xCoO_2 と同じように層垂直方向の弾性定数が層平行方向と比較し小さいという結果が得られた．Na_xCoO_2 と同じく CoO_2 層内部の結合が剛で M 層と CoO_2 層の間の結合が比較的弱いことを表していると考えられる．
3. 決定された原子間ポテンシャル関数は M の原子番号が大きくなるにつれ，イオン半径の変化と対応し O との安定原子間距離が大きくなり，凝集エネルギーは M の原子番号が大きくなるにつれ，小さくなるという結果が得られた．
4. フォノン熱伝導度の計算結果より，第 4 章で見られた Na 空孔導入時の Na_xCoO_2 のフォノン熱伝度変化と部分熱伝導度の変化の傾向は Li_xCoO_2，K_xCoO_2 でも同様に見られた．第 4 章で得られた知見は Na_xCoO_2 特有のものではなく，Na が他の原子に置換された場合にも応用できると考えられる．
5. フォノン熱伝導度を比較すると，M の原子番号が大きくなるにつれて空孔導入時のフォノン熱伝導度の減少の程度が小さくなった．更なる解析から，これはイオン半径の変化の影響により層間距離が広がり CoO_2 層の二次元性が上昇し，上下の M 層の影響を受けにくくなったことが主な原因であることが分かった．これにより，層間距離の制御によるフォノン熱伝導度の制御の可能性が示唆された．
6. Na_xCoO_2 の Na 層に少量の Li，K を置換し，二種類の原子が混在したモデルによるフォノン熱伝導度の計算結果は，M 層が一種類の原子で構成される場合のフォノン熱伝導度よりも減少した．このとき，Li と K で置換量が同じ場合について比較

すると，Li_xCoO_2，Na_xCoO_2，K_xCoO_2 のフォノン熱伝導度の比較から得られた知見と同じように，イオン半径が大きく層間距離の大きな K を置換した場合の方が，置換によるフォノン熱伝導度の減少の程度が小さいという結果が得られた．これにより，層間距離の制御によるフォノン熱伝導度の制御について，M 層が二種類以上の場合でも応用可能であることが示唆された．

第 6 章ではイオン半径がほぼ同じであり，電荷の異なる Na，Ca をそれぞれ有する Na_xCoO_2，Ca_xCoO_2 において，その電荷の違いによるフォノン熱伝導度への影響を解析した．以下便宜上 Na_xCoO_2，Ca_xCoO_2 をまとめて M_xCoO_2 と表し，M は Na，Ca を意味する．

1. Na_xCoO_2 と Ca_xCoO_2 は同程度の格子定数を持つが，CoO_2 層の層厚み，層間距離に違いがあり，Ca_xCoO_2 でより Ca 層が CoO_2 層の O を引き付ける構造を持つことが分かった．これは Na_xCoO_2 に比べ Ca_xCoO_2 の Ca 層がもつ電荷が大きく，さらにその増加した電荷を補うために Co の電荷が減少しているためであり，その両方が CoO_2 層の厚みの増加，Ca 層の厚みの減少の原因である．
2. 使用した Ca-O，Na-O の原子間ポテンシャル関数は，O との最安定原子間距離がほぼ同じであるが，凝集エネルギーに大きな差がある．これは各 Na，Ca のイオン半径が同程度であるという点と，異なる電荷をもつという性質を現している．
3. Na と Ca は異なる電荷をもつため，同じ M サイト充填率 x において異なる Co の平均電荷分布をもち，第一原理計算により得られた結晶構造をもとに 300 K で分子動力学計算を行うと，固定化された Co の電荷分布の差の影響を受け，M 原子の配置の差が生じた．また，$x = 0.25$ の場合，CoO_2 層がγ相の結晶構造を維持できずに層平行方向に相対的にずれる様子が見られた．
4. Na 層と Ca 層の CoO_2 層への Coulomb 相互作用の違いのみを見るために同じ M サイト配置で，Co 電荷分布も一様である構造で，CoO_2 層のずれを起こさないようにした 250 K でのフォノン熱伝導度の結果から，$x = 0.5$，$x = 0.25$ どちらの M サイト充填率においても Ca_xCoO_2 のフォノン熱伝導度が小さいという結果が得られた．結晶構造から CoO_2 層の持つ電荷分布や M サイト配置が同じであっても，Na や Co の持つ電荷の違いにより，CoO_2 層の CoO_6 八面体の Co-O 原子間距離にばらつきが生じ，CoO_6 八面体にひずみの大きさに差がみられ，この影響によりフォノン熱伝導度の差が生じたと考えられる．

これらの結果から，層状酸化物熱電変換材料 M_xCoO_2 のフォノン熱伝導度について，熱エネルギーは主に CoO_2 層で伝導し，M 空孔の導入による CoO_2 層への物理的な影響が CoO_2 層の振動のフォノンの平均自由行程を短くし，フォノン熱伝導度が減少するという機構が明らかとなった．この材料における CoO_2 層の協調した振動は，空孔が導入

された後も維持されるため，CoO_2 層の担う高い電子特性は維持されたままフォノン熱伝導度を下げることができ，高い熱電特性を持つという熱電特性に関する機構も考えられる．また，この M 空孔によるフォノン熱伝導度の減少の程度は，層間距離が変化することにより段階的に変化し，層間距離によるフォノン熱伝導度の制御指針が示唆された．この結果から，高い性能指数を持つ層 Co 酸化物熱電変換材料について，さらに M 空孔を導入した際の熱伝導度の低下の程度を大きくするためには CoO_2 層の間の層を構成する原子の半径を小さくするなどし，CoO_2 層間距離を近づけることが有効であると考えられる．さらに M 層の電荷が変化した場合には M や Co が上下の O を引き付ける強さが変化し，M サイト配置や Co 電荷分布が同じであっても CoO_2 層を構成する CoO_6 八面体のひずみに影響することが分かった．熱電変換材料としての性能を下げるほど電子特性を低下させない範囲で M 層の電荷を大きくし，CoO_6 八面体をひずませることによりフォノン熱伝導度の低下を図ることができると考えられる．

参考文献

第一章

[1.1] D. M. Rowe, “Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano”, CRC Press (2005).

[1.2] 日本セラミックス協会・日本熱電学会（編），「熱電変換材料」，日刊工業新聞社 (2005).

[1.3] B. H. キャレン，「熱力学および統計物理入門」，吉岡書店, 1998.

[1.4] D. M. Gruen, P. Bruno, R. Arenal, J. Routbort, D. Singh, and M. Xie, *J. Appl. Phys.***105**, 073710 (2009).

[1.5] Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, W. Su, and X. Liu, *J. Appl. Phys.***107**, 033708 (2010).

[1.6] T. A. Costi and V. Zlatić, *Phys. Rev. B* **81**, 235127 (2010).

[1.7] L. Zhang, M. Du, and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **81**, 075117 (2010).

[1.8] 梶川武信（編），「熱電変換技術ハンドブック」, NTS (2008).

[1.9] D. W. Bruce, D. O'Hare, and R. I. Walton (Editor), “Functional Oxides”, Wiley (2010).

[1.10] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, “Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments”, Springer Berlin Heidelberg (2001).

[1.11] L. D. Hicks, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).

[1.12] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).

[1.13] M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y. Wang, M. L. Foo, S. Watauchi, R. A. Pascal, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Nat. Mater*. **5**, 537 (2006).

[1.14] C. Fouassiera, G. Matejkaa, J. Reaua, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **6**, 532 (1973).

[1.15] C. Delmas, J. Braconnier, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* **3-4**, 165 (1981).

[1.16] M. Ito, T. Nagira, Y. Oda, S. Katsuyama, K. Majima, and H. Nagai, *Mater. Trans.* **43**, 601 (2002).

[1.17] S. P. Bayrakci, I. Mirebeau, P. Bourges, Y. Sidis, M. Enderle, J. Mesot, D. P. Chen, C. T. Lin, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157205 (2005).

[1.18] K. W. Lee, J. Kunes, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **70**, 045104 (2004).

[1.19] Y. S. Meng, Y. Hinuma, and G. Ceder, *J. Chem Phys.* **128**, 104708 (2008).

[1.20] Z. Li, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, *Phys. Rev. B* **71**, 024502 (2005).

[1.21] T. Kawata, Y. Iguchi, T. Itoh, T. Takahara, and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **60**, 10584 (1999).

[1.22] W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **62**, 6869 (2000).

[1.23] Y. S. Meng, A. Van der Ven, M. K. Y. Chan, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **72**, 172103 (2005).

[1.24] K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4644 (2001).

[1.25] A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa, T. Fujii, and I. Terasaki, *J. Appl. Phys.* **96**, 931 (2004).
[1.26] B. C. Sales, R. Jin, K. A. Affholter, P. Khalifah, G. M. Veith, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **70**, 174419 (2004).
[1.27] M. L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. W. Zandbergen, T. He, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 247001 (2004).
[1.28] K. Takahata, Y. Iguchi, D. Tanaka, T. Itoh, and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **61**, 12551 (2000).
[1.29] I. Matsubara, Y. Zhou, T. Takeuchi, R. Hunahashi, M. Shikano, N. Murayama, W. shin, and N. Izu, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **111**, 238 (2003).
[1.30] X. Tang, K. Aaron, J. He, and T. M. Tritt, *Phys. Status Solidi.* **a205**, 1152 (2008).
[1.31] L. Bin, L. Ying, F. Shi-Ping, and C. Wei-Yeu, *Commun. Theor. Phys.* **46**, 171 (2006).
[1.32] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, R. L. Meng, Y. Y. Sun, J. Cmaidalka, and C. W. Chu, *Physica C* **402**, 239 (2004).
[1.33] J. E. Parrott, and A. D. Stuches, "Thermal Conductivity of Solids", Pion Limited, London (1975).
[1.34] I. Terasaki, *Comprehensive semiconductor science and technology* **1**, 326 (2011).
[1.35] T. M. Tritt, "Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications (Physics of Solids and Liquids)", Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2010).
[1.36] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, and S. R. Phillpot, *J. Appl. Phys.* **93**, 793 (2003).
[1.37] 吉田豊信, 松原秀彰, 香川豊,「ナノコーティング―セラミックス・コーティング技術の新しい展開」, 技報堂出版 (2010).
[1.38] P. G. Klemens, *P. Phys. Soc. Lond. A* **68**, 1113 (1955).
[1.39] J. Callaway, *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959).
[1.40] R. Berman, F. E. Simon, and J. Wilks, *Nature* **168**, 277 (1951).
[1.41] M. G. Holland, *Phys. Rev.* **132**, 2641 (1963).
[1.42] A. W. Lawson, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 155 (1957).
[1.43] M. Sera, S. Shamoto, M. Sato, I. Watanabe, S. Nakashima, and K. Kumagai, *Solid State Commun.* **74**, 951 (1990).
[1.44] M. Tada, M. Yoshiya, and H. Yasuda, *J. Electron. Mater.* **39**, 1439 (2010).
[1.45] M. Yoshiya, *Key Eng. Mater.*, in preparation.
[1.46] J. R. Lukes, D. Y. Li, X. G. Liang, and C. L. Tien, *J. Heat Trans.-T. ASME* **122**, 536 (2000).
[1.47] S. Ghosh, W. Bao, D. L. Nika, S. Subrina, E. P. Pokatilov, C. N. Lau, and A. A. Balandin, *Nat. Mater*. **9,** 555 (2010).
[1.48] N. W. Ashcroft, and N. D. Marmin, "Solid State Physics", Saunders, Philadelphia, (1976).

[1.49] R. P. Tye (Editor), “Thermal Conductivity”, Academic press, London and New York (1969).
[1.50] 吉矢真人, 「まてりあ」**45**, p670 (2006).
[1.51] P. Piekarz, K. Parlinski, P. T. Jochym, A. M. Oles, J. P. Sanchez, and J. Rebizant, *Phys. Rev. B* **72**, 014521 (2005).
[1.52] C. キッテル, 「固体物理学入門」, 丸善 (1998).
[1.53] J. H. Irving, and J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **18**, 817 (1950).
[1.54] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn* **12**, 570 (1957).
[1.55] M. S. Green, *J. Chem. Phys.* **19**, 1036 (1951).
[1.56] M. Yoshiya, A. Harada, M. Takeuchi, K. Matsunaga, and H. Matsubara, *Mol. Simulat.* **30**, 953 (2004).
[1.57] G. Ciccotti, G. Jacucci, and I. R. Macdonald, *J. Stat. Phys.* **21**, 1 (1979).
[1.58] D. J. Evans, *Phys. Lett.* **91A**, 457 (1982).
[1.59] M. J. Gillan, and M. Dixon, *J. Phys, C; Solid State* **16**, 869 (1983).

第二章

[2.1] M. Yoshiya, A. Harada, M. Takeuchi, K. Matsunaga, and H. Matsubara, *Mol. Simulat.* **30**, 953 (2004).
[2.2] 上田顯, 「分子シミュレーション」, 裳華房 (2003).
[2.3] Fujitsu, 「分子動力学ソフト WinMasphyc2.0 ユーザーズガイド」, Fujitsu (2001).
[2.4] S. Nosè, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
[2.5] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **31**, 1695 (1985).
[2.6] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
[2.7] M. Parrinello, and A. Rahman, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
[2.8] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn* **12**, 570 (1957).
[2.9] M. S. Green, *J. Chem. Phys.* **19**, 1036 (1951).
[2.10] M. Yoshiya, A. Harada, M. Takeuchi, K. Matsunaga, and H. Matsubara, *Mol. Simulat.* **30**, 953 (2004).
[2.11] J. H. Irving, and J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **18**, 817 (1950).

第三章

[3.1] 上田顯, 「分子シミュレーション」, 裳華房 (2003).
[3.2] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
[3.3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
[3.4] G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
[3.5] G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49,** 14251 (1994).

[3.6] G. Kresse, and J. Furthmuller, *Comp. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
[3.7] G. Kresse, and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
[3.8] M. Ito, T. Nagira, Y. Oda, S. Katsuyama, K. Majima, and H. Nagai, *Mater. Trans.* **43**, 601 (2002).
[3.9] D. J. Blinks, and R. W. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2370 (1993).
[3.10] M. Cherry, M. S. Islam, and C. R. A. Catlow, *J. Solid State Chem.* **118**, 125 (1995).
[3.11] J. D. Gale, *J. Chem. Soc. Faraday T.* **93**, 629 (1997).
[3.12] J. D. Gale, *Philos. Mag. B* **73**, 3 (1996).
[3.13] J. D. Gale, and A.L. Rohl, *Mol. Simulat.* **29**, 291 (2003).
[3.14] Q. Huang, M. L. Foo, J. W. Lynn, H. W. Zandbergen, G. Lawes, Y. Wang, B. H. Toby, A. P. Ramirez, N. P. Ong, and R. J. Cava, *J. Phys.: Condens. Mat.* **16**, 5803 (2004).
[3.15] Y. Takahashi, Y. Gotoh, and J. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **172**, 22 (2003).
[3.16] C. Fouassiera, G. Matejkaa, J. M. Reaua, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **6**, 532 (1973).
[3.17] H. W. Zandbergen, M. Foo, Q. Xu, V. Kumar, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **70**, 024101 (2004).
[3.18] Q. Huang, M. L. Foo, J. W. Lynn, H. W. Zandbergen, G. Lawes, Y. Wang, B. H. Toby, A. P. Ramirez, N. P. Ong, and R. J. Cava, *J. Phys.: Condens. Mat.* **16**, 1831 (2004).
[3.19] F. Rivadulla, J. S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **68**, 075108 (2003).
[3.20] C. A. M. dos Santos, J. J. Neumeier, Yi-Kuo Yu, R. K. Bollinger, R. Jin, D. Mandrus, and B. C. Sales, *Phys. Rev. B* **74**, 132402 (2006).

第四章

[4.1] M. T. Dove, “Introduction to Lattice Dynamics”, Cambridge University Press, (1993).
[4.2] K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys*. **40**, 4644 (2001).
[4.3] C. キッテル, 「固体物理学入門」, 丸善 (1998).
[4.4] M. Yoshiya, T. Okabayashi, M. Tada, and C. A. J. Fisher, *J. Electron. Mater.* **39**, 1681 (2010).
[4.5] Y. Miyauchi, M. Tada, M. Yoshiya, and H. Yasuda, *Proceedings of International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society*, **1**, 147 (2011).
[4.5] M. Tada, M. Yoshiya, T. Nagira, and H. Yasuda, in preparation.
[4.6] K. Takahata, and I. Terasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 763 (2002).

第五章

[5.1] Y. Takahashi, Y. Gotoh, and J. Akimoto, *J. Solid State Chem.*, **172**, 22 (2003).
[5.2] R. D. Shannon, and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).

[5.3] S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1685 (1967).
[5.4] S. C. Abrahams, and H. J. Williams, *J. Chem. Phys.* **39**, 2923 (1963).
[5.5] S. C. Abrahams, *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 997 (1966).
[5.6] S. C. Abrahams, *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1693 (1967).
[5.7] H. Bode, and E.Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **264**, 144 (1951).
[5.8] G. Brunton, *Acta Crystallogr.* **21**, 814 (1966).
[5.9] G. Brunton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 1631 (1967).
[5.10] J. H. Burns, *Acta Crystallogr.* **15**, 1098 (1962).
[5.11] J. H. Burns, *Inorg. Chem.* **4**, 881 (1965).
[5.12] F. Cannillo, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **21**, 200 (1966).
[5.13] D. E. C. Corbridge, *Acta Crystallogr.* **13**, 263 (1960).
[5.14] D. T. Cromer, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **22**, 182 (1967).
[5.15] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **17**, 672 (1964).
[5.16] L. D. Dyer, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1499 (1954).
[5.17] J. Galy, and A. Hardy, *Acta Crystallogr.* **19**, 432 (1965).
[5.18] S. Geller, and J.L.Ourand, *Acta Crystallogr.* **13**, 325 (1960).
[5.19] R. F. Giese Jr., *Science* **154**, 1453 (1966).
[5.20] R. Hoppe, and H. Sabrowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **339**, 144 (1965).
[5.21] P. Kierkegaard, *Ark. Kemi* **16**, 553 (1962).
[5.22] M. Marezio, and J. P. Remeila, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1277 (1965).
[5.23] R. R. McDonald, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **17**, 1104 (1964).
[5.24] M. Narezio, and J. P. Remezka, *J. Chem. Phys.* **44**, 3143 (I966).
[5.25] H. M. Ondik, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **14**, 555 (1961).
[5.26] B. D. Sharma, *Acta Crystallogr.* **18**, 818 (1965).
[5.27] E. Stanley, *Acta Crystallogr.* **9**, 897 (1956).
[5.28] R. Weiss, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **20**, 534 (1966).
[5.29] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", John Wiley & Sons Inc, New York (1963).
[5.30] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **7**, 783 (1954).
[5.31] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **7**, 792 (1954).
[5.32] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **2**, 390 (1949).
[5.33] A. Zalkin, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **17**, 1408 (1964).
[5.34] G. E. Ziegler, *Z. Kristallogr*. **94**, 491 (1936).
[5.35] D. J. Binks, and R. W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2370 (1993).
[5.36] M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y. Wang, M.L. Foo, S. Watauchi, R.A. Pascal Jr, R.J. Cava, and N.P. Ong, *Nat. Mater*. **5**, 537 (2006).

第六章

[6.1] R. D. Shannon, and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).

[6.2] M. J. Buerger, *Z. Kristallogr*. **108,** 248 (1956).

[6.3] J. H. Burns, *Inorg. Chem.* **4**, 881 (1965).

[6.4] J. R. Clark, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **15**, 207 (1962).

[6.5] D. E. C. Corbridge, *Acta Crystallogr.* **13**, 263 (1960).

[6.6] D. T. Cromer, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **22**, 182 (1967).

[6.7] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **17**, 672 (1964).

[6.8] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **17**, 685 (1964).

[6.9] L. D. Dyer, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1499 (1954).

[6.10] J. A. Gard, and H. F. W. Taylor, *Acta Crystallogr.* **13**, 785 (1966).

[6.11] R. F. Giese Jr., *Science* **154**, 1453 (1966).

[6.12] L. A. Harris, and H. L. Yakel, *Acta Crystallogr.* **20**, 295 (1966).

[6.13] T. Ito, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **5**, 209 (1952).

[6.14] P. Kierkegaard, *Ark. Kemi* **16**, 553 (1962).

[6.15] R. R. McDonald, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **17**, 1104 (1964).

[6.16] H. M. Ondik, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **14**, 555 (1961).

[6.17] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **20**, 508 (1966).

[6.18] B. D. Sharma, *Acta Crystallogr.* **18**, 818 (1965).

[6.19] D. K. Smith, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **18**, 787 (1965).

[6.20] H. Steinfink, and F. J. Sans, *Am. Mineral.* **44**, 679 (1959).

[6.21] Y. Takeuchi, and G. Donnay, *Acta Crystallogr.* **12**, 465 (1959).

[6.22] R. Weiss, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **20**, 534 (1966).

[6.23] R. W. G. Wyckoff, “Crystal Structures”, John Wiley & Sons Inc, New York (1963).

[6.24] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **2**, 390 (1949).

[6.25] A. Zalkin, *et al.*, *Acta Crystallogr.* **17**, 1408 (1964).

[6.26] R. Huang, T. Mizoguchi, K. Sugiura, H. Ohta, K. Koumoto, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 181907 (2008).

[6.27] G. J. Shu, and F. C. Chou, *Phys. Rev. B* **78**, 052101 (2008).

[6.28] H. X. Yang, Y. G. Shi, X. Liu, R. J. Xiao, H. F. Tian, and J. Q. Li, *Phys. Rev. B* **73**, 014109 (2006).

[6.29] K. Sugiura, H. Ohta, Y. Ishida, R. Huang, T. Saito, Y. Ikuhara, K. Nomura, H. Hosono, and K. Koumoto, *Appl. Phys. Express* **2**, 035503 (2009).

[6.30] M. O. Zacate, and R. W. Grimes, *J. Mater. Sci.* **34**, 445 (1999).

[6.31] Q. Huang, M. L. Foo, J. W. Lynn, H. W. Zandbergen, G. Lawes, Y. Wang, B. H. Toby, A. P. Ramirez, N. P. Ong, and R. J. Cava, *J. Phys.: Condens. Mat.* **16**, 5803 (2004).

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始有益な御指導，御鞭撻をいただきました大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 吉矢真人准教授に心より謝意を申し上げます.

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり有益な御指導，御鞭撻をいただきました大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 安田秀幸教授に心より謝意を申し上げます.

本論文の作成に当たり，有益な御指導，御助言をいただきました大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 中谷彰宏教授に心より謝意を申し上げます.

本研究を進めるにあたり，有益な御助言を頂きました大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 柳楽知也助教に心より謝意を申し上げます.

本研究を進めるにあたり，御指導，御助言をいただきました数々の研究者の皆様に心より謝意を申し上げます。

最後に本研究を進めるにあたり，研究活動全般において数々の御支援，御激励をいただきました大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 計算材料設計・創成研究室，ならびに材料プロセス・デバイス研究室の皆様に心より感謝いたします.

研究業績

査読付き論文

1. M. Tada, Y. Miyauchi, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Effect of Coulombic interaction between layers on lattice thermal conductivity in Na_xCoO_2", *AMTC Lett.* **3**, submitted (2012).
2. Y. Miyauchi, M. Tada, M. Yoshiya, S. Harada, K. Tanaka, H. Yasuda, H. Inui, "Anisotropy of lattice thermal conduction in TiO_{2-x} with high density of planar defects by atomistic simulations", *AMTC Lett.* **3**, submitted (2012).
3. M. Tada, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Numerical analyses on realization of low thermal conductivity without degrading high electronic conductivity in $Na_{0.5}CoO_2$", *AMTC Lett.* **2**, 190-191 (2010).
4. T. Okabayashi, M. Tada, M. Yoshiya, "Mechanism of point defect formation in Na_xCoO_2 by first principle calculation with GGA+U", *AMTC Lett.* **2**, 184-185 (2010).
5. Y. Koashi, M. Yoshiya, M. Tada, Y. Yoshizawa, H. Yasuda, "Local phonon thermal conductivity in the vicinity of Σ5(310)/[001] symmetric tilt grain boundary in ZrO_2", *AMTC Lett.* **2**, 20-21 (2010).
6. M. Tada, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Derivation of interatomic potentials from *ab-initio* calculations for molecular dynamics simulations of Na_xCoO_2", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **35** [2], 205-208 (2010).
7. M. Tada, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Effect of ionic radius and resultant two-dimensionality of phonons on thermal conductivity in M_xCoO_2 (M = Li, Na, K) by perturbed molecular dynamics", *J. Electron. Mater.* **39** [9], 1439-1445 (2010).
8. M. Yoshiya, T. Okabayashi, M. Tada, and C. A. J. Fisher, "A first-principles study of the role of Na vacancies in the thermoelectricity of Na_xCoO_2", *J. Electron. Mater.* **39** [9], 1681-1686 (2010).
9. M. Tada, M. Yoshiya, T. Nagira, H. Yasuda, "Effects of Na vacancies on phonon thermal conductivity of Na_xCoO_2: A perturbed molecular dynamics study", *AMTC Lett.* **1**, 166-167 (2008).
10. T. Okabayashi, M. Tada, M. Yoshiya, "Analysis of point defect formation in Na_xCoO_2 by first principle calculation", *AMTC Lett.* **1**, 168-169 (2008).

国際学会プロシーディングス

1. M. Tada, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Analyses of phonon thermal conductivity and structure in a layered oxide thermoelectric material Na_xCoO_2", *Proceedings of International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society* [2], 143-144 (2011).
2. Y. Miyauchi, M. Tada, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Thermal Conductivity of Thermoelectric Oxides with Nano-Interfaces", *Proceedings of International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society* [1], 147-148 (2011).
3. M. Yoshiya, M. Tada, and T. Nagira, "Thermal conduction in $NaCoO_2$ and $Na_{0.5}CoO_2$ by perturbed molecular dynamics", *Proceedings of International Symposium of Nano-Thermoelectrics*, 49-52 (2007).

査読無し論文

1. M. Tada, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Effects of cation layers on phonon thermal conduction in Na_xCoO_2", *Proc. Conf. Comp. Eng. Sci*. (計算工学講演会論文集) **15**, 623-624 (2010).
2. T. Okabayashi, M. Tada, M. Yoshiya, "Point defects formation energy and analysis of electronic state in Na_xCoO_2 by first principles GGA+U method", *Proc. Conf. Comp. Eng. Sci.*(計算工学講演会論文集) **15**, 621-622 (2010).
3. T. Okabayashi, M. Tada, M. Yoshiya, "First principle calculations of various point defects formation in Na_xCoO_2", *Proc. Conf. Comp. Eng. Sci.* (計算工学講演会論文集) **13**, 569-570 (2008).
4. M. Tada, M. Yoshiya, and T. Nagira, "Theoretical calculation of thermal conductivity of Na_xCoO_2 by perturbed molecular dynamics", *Proc. Conf. Comp. Eng. Sci.* (計算工学講演会論文集) **12**, 425-426 (2007).

口頭発表

1. 宮内洋平, 多田昌浩, 吉矢真人, 原田俊太, 田中克志, 安田秀幸, 乾晴行,「シア面を内包するマグネリ相酸化チタンにおける原子配列とフォノン熱伝導度の相関関係」, 第 20 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜情報文化センター, 横浜, 2011/12/19-21.

2. 多田昌浩, 吉矢真人, 安田秀幸, 「Na_xCoO_2 の Na 空孔導入時のフォノン熱伝導度変化の制御にむけて」, 第 4 回格子欠陥制御工学研究会, 那覇レクセンター, 那覇, 2011/11/10.
3. 多田昌浩, 宮内洋平, 吉矢真人, 安田秀幸, 「Na 層に着目した Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導度制御のための計算機実験」, 粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会, 大阪大学, 吹田, 2011/10/26.
4. 宮内洋平, 多田昌浩, 吉矢真人, 原田俊太, 田中克志, 安田秀幸, 乾晴行,「周期的面欠陥を含む magneli 相 TiO_{2-x} における原子配列と格子熱伝導度の低下との相関関係の解析」, 粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会, 大阪大学, 吹田, 2011/10/26.
5. 多田昌浩, 吉矢真人, 安田秀幸,「計算機実験を用いた層状酸化物 Na_xCoO_2 の熱伝導制御へのアプローチ」, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 北海道大学, 札幌, 2011/09/09.
6. 吉矢真人, 宮内洋平, 多田昌浩, 安田秀幸, 「シア構造内包 magneli 相 TiO_{2-x} の原子レベル熱伝導機構解析」, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 北海道大学, 札幌, 2011/09/09.
7. M. Yoshiya, Y. Miyauchi, M. Tada, H. Yasuda, "Atomistic mechanisms of thermal conduction in layered oxides" International Materials Research Congress 2011, Cancun, Mexico, 2011/08/14-19.
8. M. Yoshiya, M. Tada, Y. Miyauchi, H. Yasuda, "Atomistic mechanism governing thermal conduction in layerd thermoelectric oxides" International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (Thermec' 2011) Quebec, Canada, 2011/08/01-05.
9. M. Yoshiya, M. Tada, H. Yasuda, "Atomistic analyses on thermal conduction in layered oxide thermoelectric materials by perturbed molecular dynamics" MRS 2011 Spring Meeting, San Francisco, The United States of America, 2011/04/25-29.
10. 多田昌浩, 吉矢真人, 安田秀幸, 「Na_xCoO_2 におけるカチオン層のフォノン熱伝導機構に対する影響」, 第 20 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜情報文化センター, 横浜, 2010/12/20-22.
11. M. Tada, M. Yoshiya and H. Yasuda, "Correlations between cation layers in layered thermoelectric materials and their phonon thermal conductivity by molecular dynamics", The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM7), Cairns, Australia, 2010/08/01-06.
12. M. Yoshiya, T. Okabayashi, M. Tada, "Point defects and their role on thermoelectricity of Na_xCoO_2 by first principles calculation", The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM7), Cairns, Australia, 2010/08/01-06.

13. 多田昌浩, 吉矢真人, 安田秀幸, 「Na_xCoO_2におけるカチオン層の状態がフォノン熱伝導機構に及ぼす影響の解析」, 日本計算工学会第 15 回計算工学講演会, 九州大学, 福岡, 2010/05/28.
14. 岡林貴浩, 多田昌浩, 吉矢真人, 「GGA+U 法を用いた第一原理計算による Na_xCoO_2 の点欠陥形成エネルギーと電子状態解析」, 日本計算工学会第 15 回計算工学講演会, 九州大学, 福岡, 2010/05/28.
15. 多田昌浩, 吉矢真人, 安田秀幸, 「Li_xCoO_2, K_xCoO_2 との比較による Na_xCoO_2 の格子熱伝導機構の解明」, 日本金属学会 2010 年春季講演大会, 筑波大学, つくば, 2010/03/29.
16. 多田昌浩, 吉矢真人, 安田秀幸, 「層状酸化物におけるカチオン空孔のフォノン熱伝導機構に対する影響の解析」, 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜情報文化センター, 横浜, 2009/12/08.
17. 吉矢真人, 岡林貴浩, 多田昌浩, 「Na_xCoO_2における点欠陥の形成及びその電子状態に与える影響の第一原理計算による定量解析」, 粉体粉末冶金協会平成 21 年度秋季大会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2009/10/27.
18. M. Yoshiya, T. Okabayashi, M. Tada, "Roles of Na vacancies on electronic properties of Na_xCoO_2: A first principles computational study", 28th International Conference / 7th European Conference on Thermoelectrics (ICT/ECT2009), Freiburg, Germany, 2009/07/26-30.
19. M. Tada, T. Okabayashi and M. Yoshiya, "Effect of Na layer state to phonon thermal conductivity of Na_xCoO_2: A perturbed molecular dynamics study", The 9th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (9th CMCEE), Shanghai, China, 2008/11/10-14.
20. T. Okabayashi, M. Tada, and M. Yoshiya, "Formation energy of point defects and resulting modification of electronic structure in Na_xCoO_2", The 9th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (9th CMCEE), Shanghai, China, 2008/11/10-14.
21. M. Yoshiya, M. Tada, T. Nagira, and H. Yasuda, "Detailed mechanism of thermal conduction in Na_xCoO_2", International Union of Materials Research Society - International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), Nagoya, Japan, 2008/11/09-13.
22. M. Yoshiya, T. Okabayashi, M. Tada, T. Nagira, H. Yasuda, "Roles of Na vacancy on lowering lattice thermal conductivity in Na_xCoO_2", Materials Science and Technology 2008 Conference and Exhibition (MS&T'08), Pittsburgh, USA, 2008/10/05-09.
23. 多田昌浩, 柳楽知也, 安田秀幸, 吉矢真人, 「Na 層の状態が酸化物熱電変換材料 Na_xCoO_2 のフォノン熱伝導に及ぼす影響」, 日本金属学会 2008 年秋期講演大会, 熊本大学, 熊本, 2008/09/23-25.

24. 吉矢真人, 多田昌浩, 安田秀幸, 柳楽知也, 「層状酸化物熱電材料 Na_xCoO_2 の熱伝導機構の詳細」, 第 5 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2008) , 早稲田大学, 東京, 2008/08/22.
25. 岡林貴浩, 多田昌浩, 吉矢真人,「第一原理計算による層状酸化物熱電材料 Na_xCoO_2 における点欠陥形成エネルギーと電子状態変化」, 第 5 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2008) , 早稲田大学, 東京, 2008/08/22.
26. 岡林貴浩, 多田昌浩, 吉矢真人,「酸化物熱電材料 Na_xCoO_2 における種々の点欠陥の第一原理計算」, 日本計算工学会第 13 回計算工学講演会, 仙台市民会館, 仙台, 2008/05/21.
27. 多田昌浩, 吉矢真人, 柳楽知也, 安田秀幸, 「Na 空孔が酸化物熱電材料 Na_xCoO_2 の物性発現に及ぼす影響」, 日本金属学会 2008 年春期講演大会, 武蔵工業大学, 東京, 2008/03/26-28.
28. M. Tada, M. Yoshiya, T. Nagira, and H. Yasuda, "Molecular dynamics of Na_xCoO_2 using potential parameters derived from first principles calculations", 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Shanghai, China, 2007/11/12-14.
29. M. Yoshiya, M. Tada, T. Nagira, and H. Yasuda, "Atomistic mechanism of thermal conduction in Na_xCoO_2: A perturbed molecular dynamics study", 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Shanghai, China, 2007/11/12-14.
30. 多田昌浩, 吉矢真人, 柳楽知也, 「第一原理計算及び分子動力学法計算を用いた Na_xCoO_2 における原子間結合状態の解明」, 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム, 名古屋工業大学, 名古屋, 2007/09/12-14.
31. 吉矢真人, 多田昌浩, 柳楽知也,「Na_xCoO_2 の熱伝導度の理論計算及び数値解析」, 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム, 名古屋工業大学, 名古屋, 2007/09/12-14.
32. 吉矢真人, 多田昌浩, 柳楽知也, 「摂動分子動力学法による $NaCoO_2$ 及び $Na_{0.5}CoO_2$ の熱伝導度解析」, 日本金属学会 2007 年秋季講演大会, 岐阜大学, 岐阜, 2007/09/19-21.
33. 多田昌浩, 吉矢真人, 柳楽知也,「摂動分子動力学法による Na_xCoO_2 の熱伝導度の理論計算」, 日本計算工学会第 12 回計算工学講演会, オリンピック記念センター, 東京, 2007/05/23.

ポスター発表

1. M. Tada, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Analyses of phonon thermal conductivity and structure in a layered oxide thermoelectric material Na_xCoO_2", The International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society Eco-materials and Eco-innovation for Global Sustainability (ECO-MATES 2011), Osaka, Japan, 2011/11/28-30.
2. 多田昌浩, 吉矢真人, 安田秀幸, 「Na_xCoO_2 中の Na のイオン半径・電荷変化のフォノン熱伝導度に対する影響」, 日本金属学会 2011 年秋期講演大会, 沖縄コンベンションセンター, 宜野湾, 2011/11/07.
3. 宮内洋平, 多田昌浩, 吉矢真人, 安田秀幸, 原田俊太, 田中克志, 乾晴行,「周期的面欠陥を有する magneli 相 TiO_{2-x} の結晶構造と格子熱伝導度低下の関連性評価」, 日本金属学会 2011 年秋期講演大会, 沖縄コンベンションセンター, 宜野湾, 2011/11/07.
4. 多田昌浩, 「Na_xCoO_2 の層間の結合力のフォノン熱伝導度への影響」, 機能元素のナノ材料科学第 4 回若手の会, 師崎荘, 南知多, 2011/09/27.
5. 多田昌浩, 吉矢真人, 安田秀幸, 「Na_xCoO_2 の Na 層変化のフォノン熱伝導への影響解明への計算機実験を用いたアプローチ」, 日本セラミックス協会第 6 回関西支部学術講演会, イーグレ姫路, 姫路, 2011/07/29.
6. 岡林貴浩, 多田昌浩, 吉矢真人,「第一原理計算を用いた熱電変換材料 Na_xCoO_2 の点欠陥導入時の解析」, 機能元素のナノ材料科学第 3 回若手の会, レスパール藤ヶ鳴, 岡山, 2010/07/30.
7. M. Tada, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Numerical analyses on realization of low thermal conductivity without degrading high electronic conductivity in $Na_{0.5}CoO_2$", The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC2), Nagoya, Japan, 2010/06/24-26.
8. Y. Koashi, M. Yoshiya, M. Tada, Y. Yoshizawa, H. Yasuda, "Local phonon thermal conductivity in the vicinity of Σ5 (310)/[001] symmetric tilt grain boundary in ZrO_2", The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC2), Nagoya, Japan, 2010/06/24-26.
9. T. Okabayashi, M. Tada, M. Yohiya, "Mechanism of point defect formation in Na_xCoO_2 by first principle calculation with GGA+U", The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC2), Nagoya, Japan, 2010/06/24-26.
10. 岡林貴浩, 多田昌浩, 吉矢真人, 「GGA を用いた第一原理計算による $NaCoO_2$ と $Na_{0.5}CoO_2$ 内の Na 空孔形成の解析」, 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜情報文化センター, 横浜, 2009/12/07-09.

11. M. Tada, M. Yoshiya, T. Nagira, H. Yasuda "Roles of Na vacancies on phonon thermal conductivity properties of Na_xCoO_2; perturbed molecular dynamics study", 28th International Conference / 7th European Conference on Thermoelectrics (ICT/ECT2009), Freiburg, Germany, 2009/07/26-30.
12. 多田昌浩, 岡林貴浩, 吉矢真人,「計算手法による層状熱電材料のフォノン熱伝導特性の解析」, 機能元素のナノ材料科学第 2 回若手の会, 京都大学, 京都, 2009/07/23.
13. 岡林貴浩, 多田昌浩, 吉矢真人,「第一原理計算による熱電変換材料 Na_xCoO_2 の空孔導入過程の解明」, 機能元素のナノ材料科学第 2 回若手の会, 京都大学, 京都, 2009/07/23.
14. M. Tada, M. Yoshiya, T. Nagira, H. Yasuda, "Effects of Na vacancies on phonon thermal conductivity of Na_xCoO_2: A perturbed molecular dynamics study", The 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC1), Nagoya, Japan, 2008/06/29-30.
15. T. Okabayashi, M. Tada, M. Yoshiya, "Analysis of point defect formation in Na_xCoO_2 by first principle calculation", The 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC1), Nagoya, Japan, 2008/06/29-30.
16. M. Yoshiya, M. Tada, and T. Nagira, "Thermal conduction in $NaCoO_2$ and $Na_{0.5}CoO_2$ by perturbed molecular dynamics", International Symposium on Nano-Thermoelectrics, Osaka, Japan, 2007/06/11-12.

受賞

1. 多田昌浩, 吉矢真人, 安田秀幸, 論文賞, グローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」2012/02/14.
2. 多田昌浩, 吉矢真人, 安田秀幸, 優秀ポスター賞, 日本金属学会 2011 年秋期講演大会, 2011/11/08.
3. 多田昌浩, 優秀講演発表賞, 粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会, 2011/10/28.
4. 多田昌浩, 質問大賞, 日本セラミックス協会第 6 回関西支部学術講演会, 2011/07/29.
5. 多田昌浩, 優秀発表賞, 機能元素のナノ材料科学第 2 回若手の会, 2009/07/23.