

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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/787">https://hdl.handle.net/11094/787</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

【100】

氏名	多田昌浩
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第25491号
学位授与年月日	平成24年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科知能・機能創成工学専攻
学位論文名	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
論文審査委員	(主査) 准教授 吉矢 真人 (副査) 教授 中谷 彰宏 教授 安田 秀幸 教授 浅田 稔 教授 菅沼 克昭 教授 平田 勝弘 教授 南埜 宜俊

## 論文内容の要旨

本論文では環境負荷の少ない発電方法として知られる熱電材料における性能を決定する因子の一つであるフォノン熱伝導度の発現原理、制御手法を報告した。更なる熱電性能の向上には、高い熱電性能を実現している材料の特性発現の起源を明らかにする必要があり、酸化物の中で比較的高い熱電性能を持つ層状酸化物熱電材料の代表例である  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  を対象として、その理解が乏しく制御が確立されていないフォノン熱伝導度を決定する支配因子を、理論計算及び計算機実験を取り入れた定量的数値解析により、明らかにした。

第1章は序論であり目的と概要について述べた。

第2章では本論文で用いた計算方法について述べた。

第3章では第一原理計算を用いて決定した結晶構造及び原子間相互作用を報告した。さらに分子動力学法によ

り原子の振動について解析し、Na層とCoO<sub>2</sub>層の振動が相互作用していることを明らかにした。また、CoO<sub>2</sub>層の協調した振動についても指摘した。

第4章ではNa<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>の持つ層状構造とNa空孔に着目して摂動分子動力学法により解析し、CoO<sub>2</sub>層がフォノン熱伝導を主に担っていることを示した。また、Na空孔の導入によるCoO<sub>2</sub>層のフォノンの散乱はフォノン熱伝導度を低下させるが、CoO<sub>2</sub>層の協調した振動が維持されるため高い電子特性は維持される機構を示した。

第5章では第3章、第4章で得られた知見に基づき、Naのイオン半径、質量が段階的に変化した場合のフォノン熱伝導度の解析を試みた。その結果、空孔導入時のフォノン熱伝導度の変化や各原子の寄与の割合についてこの解析手法の汎用性を明確にした。また、イオン半径の異なる原子の置換による層間距離の変化とフォノン熱伝導度の関係を明らかにし、層間距離を利用したフォノン熱伝導度の制御手法を提案した。

第6章ではNaの電荷の変化とフォノン熱伝導度の関係を解析した。クーロン相互作用の変化の影響によるCoO<sub>2</sub>層の原子レベルのひずみがCoO<sub>2</sub>層の振動に影響し、フォノン熱伝導を変化させる機構を示した。

第7章は各章の結果、考察を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

熱電変換技術は新たな環境負荷の少ない発電方法として知られ、その性能向上が期待されている。更なる熱電性能の向上には、高い熱電性能を実現している材料の特性発現の起源を明らかにする必要がある。その中でも材料の電子的特性については理論・実験の両面から解析が行われ、その決定機構が明らかにされてきているが、もう一つの性能決定因子である熱伝導度については、特に酸化物についてはその機構がまた明らかにされておらず、新規高性能材料開発の指針を立てるのが困難な状況にある。本論文では熱電変換材料における性能決定因子の中でもフォノン熱伝導度の発現原理の解析、制御手法の報告を行っている。酸化物の中で比較的高い熱電性能を持つ層状酸化物熱電材料の代表例であるNa<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>を対象として、その理解が乏しく制御指針が確立されていないフォノン熱伝導度を決定する支配因子を、理論計算及び計算機実験を取り入れた定量的数値解析により、明らかにしている。

第2章では本論文で用いられている計算方法について、その背景にある理論から述べられている。

第3章では第一原理計算を用いて決定した結晶構造及び原子間相互作用を報告している。さらに分子動力学法により原子の振動について解析し、Na層とCoO<sub>2</sub>層の振動が相互作用していることを明らかにしている。また、CoO<sub>2</sub>層の協調した振動についても指摘がなされている。

第4章ではNa<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>の持つ層状構造とNa空孔に着目して、フォノン熱伝導度を摂動分子動力学法により解析し、CoO<sub>2</sub>層がフォノン熱伝導を主に担っていることを明らかにしている。また、Na空孔の導入によるCoO<sub>2</sub>層のフォノンの散乱はフォノン熱伝導度を低下させるが、CoO<sub>2</sub>層の協調した振動が維持されるため高い電子特性は維持されるというフォノン熱伝導の原子レベルでの機構を示している。

第5章では第3章、第4章で得られた知見に基づき、Naのイオン半径、質量が段階的に変化した場合のフォノン熱伝導度の解析を試みている。その結果、空孔導入時のフォノン熱伝導度の変化や各原子の寄与の割合についてこの解析手法の汎用性を明確にしている。また、イオン半径の異なる原子の置換による層間距離の変化とフォノン熱伝導度の関係を明らかにし、層間距離を利用したフォノン熱伝導度の制御手法を提案している。

第6章ではNaの電荷の変化とフォノン熱伝導度の関係を解析している。クーロン相互作用の変化の影響によるCoO<sub>2</sub>層の原子レベルのひずみがCoO<sub>2</sub>層の振動に影響し、フォノン熱伝導を変化させる機構を示している。

以上のように、本論文は原子レベルからフォノン熱伝導度の決定機構を明らかにし、材料を構成する各層の層間距離、層間のクーロン相互作用を用いたフォノン熱伝導度の制御指針について報告している。ここで得られた知見は層状酸化物の熱伝導制御及び熱電変換技術の向上に大きく貢献すると期待され、学術的意義は高い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。