

層状 Co 酸化物における微視的熱伝導現象とその抑制機構

Microscopic Thermal Transport and its Suppression Mechanism

in Layered Cobalt Oxides

○藤井 進¹、吉矢 真人^{1,2} (1.大阪大工、2. ファインセラミックスセンター)

○Susumu Fujii¹, Masato Yoshiya^{1,2} (1.Osaka Univ., 2.Japan Fine Ceramics Center)

E-mail: susumu.fujii@ams.eng.osaka-u.ac.jp

Na_xCoO_2 や $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (図 1) に代表される層状 Co 酸化物群は、その高い熱電変換性能や耐酸化性から主に p 型熱電変換材料として注目を集めている。これらの材料は、共通する CoO_2 層の間に多様なブロック層 (Na 層、 Ca_2CoO_3 層等) を挟んだ層状構造をしており、この CoO_2 層に起因して高い熱電能、電子伝導度を持つことが知られている。一方、フォノン熱伝導度に関しても単結晶での熱伝導度測定が為されており、高温において極めて低い値を持つことが報告されている。しかし、その起源については、フォノン理論の解釈の難しさ、実験的に詳細に熱伝導現象を観測することの難しさにより定性的な説明に留まっており、電子特性に比べ理解が不足している。このことは、包括的な熱電性能特性の向上、新規材料設計を困難なものとしている。そこで本研究では、摂動分子動力学法という計算的アプローチを用い、層状 Co 酸化物群のフォノン熱伝導機構を物質・原子レベルで明らかにし、層状熱電変換材料のフォノン熱伝導制御指針を得ることを目的とした。

図 1 に示す $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{1.0}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ について系全体および層別のフォノン熱伝導度を計算したところ、以下の 2 点の知見が得られた。

- 1) 電子伝導と同様に、共通する CoO_2 層が主にフォノン熱伝導度を担っている。
- 2) その CoO_2 層のフォノン熱伝導度は、隣接する層に依存して大きく減少する。

つまり、フォノン熱伝導を担うのは CoO_2 層であるものの、その抑制に関しては CoO_2 層と隣接層の間の振動の相互作用が重要と言える。この層間の相互作用を理解するため、種々の振動特性を測定したところ、隣接層中に導入された非調和振動性が CoO_2 層の振動を散乱させていることが分かった。また、熱伝導抑制機構をより詳細に明らかにするため、層内・層を跨いだ波がどの程度熱伝導度に寄与しているのかを定量的に評価した。本発表では、これらの知見から得られた微視的な熱伝導現象とその抑制機構、類推されるフォノン熱伝導制御指針について議論する。

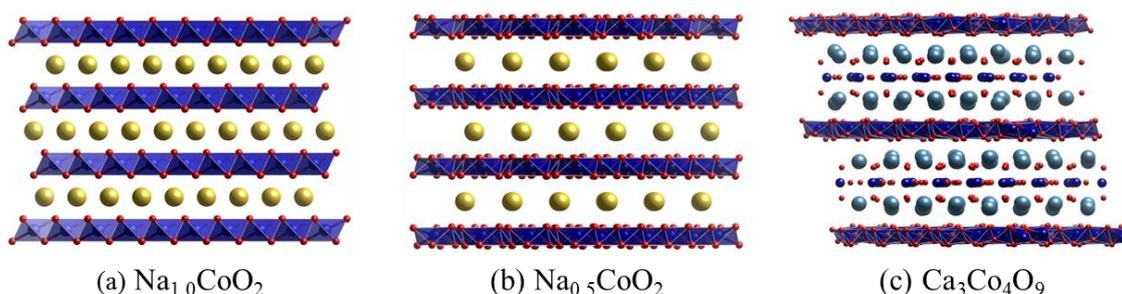


図 1 層状 Co 酸化物の結晶構造

黄が Na、薄青が Ca、濃青が Co、赤が O をそれぞれ表す。