

平成 22 年 5 月 10 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760454  
 研究課題名 (和文) 計算的手法による層状酸化物熱電材料の物性発現機構の解明と材料設計  
 研究課題名 (英文) Mechanisms of thermoelectric properties of layered thermoelectric oxides investigated by computational approaches toward new materials design  
 研究代表者  
 吉矢 真人 (YOSHIYA MASATO)  
 大阪大学大学院・工学研究科・准教授  
 研究者番号：00399601

## 研究成果の概要 (和文)：

優れた性能指数を示す層状酸化物熱電材料を対象に、格子欠陥、特に電子欠陥も含めた点欠陥という観点から、その高い性能指数を実現している優れた電子的特性の起源を第一原理計算法により定量評価するとともに、低い熱伝導度の起源を摂動分子動力学法により定量評価した。その結果、既知の材料系の高性能指数の起源を初めて定量的に説明することが出来たと共に、新たな材料設計指針を示すことに成功した。

## 研究成果の概要 (英文)：

Targeting layered oxide thermoelectric materials that exhibit excellent figures of merit, origins of the high figure of merit, i.e., excellent electronic properties and low thermal conductivity were quantitatively investigated by first principles calculations and perturbed molecular dynamics, respectively, from viewpoint of lattice defects, especially point defects including electronic defects. As a result, the origins of the high figure of merit of existing thermoelectric oxides are successfully elucidated from viewpoints of the point defects. Furthermore, guidelines for new materials development are provided.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：①熱電材料 ②代替エネルギー ③計算材料科学 ④格子欠陥 ⑤酸化物

## 1. 研究開始当初の背景

Terasaki らの発見以来の研究により、高温酸化雰囲気下で化学的にも安定な酸化物、特に層状酸化物熱電材料が、実用化の目安とな

る 1 を越える性能指数を高温において示すことが明らかにされてきた。しかしながらそれらの酸化物は、セレンディピティによる発見に負うところが大きく、確固たる材料開発

指針或いは新規材料探索指針の欠如から、更なる高性能指数を示す新材料の発見には至っていなかった。これは、高性能指数を実現する各種の優れた物性の起源が十分に明らかにされていないためと言える。性能指数を決める物性のうち電子的物性に関しては、酸化物超伝導体などからの類推によりその優れた特性の起源についての議論がなされてきた。しかしながらこれらの層状酸化物熱電材料の多数多種類存在する格子欠陥、特に点欠陥の役割については全くと言って良いほど触れられていない。他方、高性能指数を実現するためのもう一方の必要条件である低熱伝導度については、金属や半導体を対象に構築された従来の熱伝導理論を全く異なる化学結合や多種多様な結晶構造を有する酸化物に応用することがきわめて困難であるため、ほとんど解っていないという状況であった。特に点欠陥の役割は重要であることは予測されるものの、巨視的層構造を原子層に当てはめた議論がなされた程度のみで、定量的議論には至っていなかった。更に、重要な役割を果たすと容易に想像できる酸化物中の各種点欠陥を高度に制御しその特性への影響を実験により定量的に評価することは現実的には困難を極める。このため、定量評価が可能な計算材料科学的手法により、優れた熱電変換特性の起源を明らかにすることが望まれていた。しかし現実には計算モデル中でも尚、点欠陥は多数多種類共存するためその解析は容易でない。それを可能にするためには、本研究で行った、計算機実験において点欠陥の意図的導入による差分評価を行うことが必要であった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  に代表される層状酸化物熱電材料を対象に、主に点欠陥という観点から、第一原理計算法及び摂動分子動力学法という計算材料科学的手法による数値解析並びに計算機実験を通して、高熱電変換効率を実現する、それぞれ優れた電子的特性の起源及び低熱伝導度の起源を定量的に明らかにすることで新規材料開発に必要な知見を得ると共に、新規材料探索及び設計の指針を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

既存の層状酸化物熱電材料として、高い高性能指数を示すことが知られており、かつ広範な研究がなされており実験データも比較的多くある  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  をモデル材料として採り挙げた。この材料は Na 含有量が合成方法により変化し、 $x$  は 0 と 1 の間を取り、 $x$  がおよそ 0.6 程度の時に性能指数が最も高くなることが知られている。その高性能指数の起源を明らかにするため、基底状態での結晶構造及

び原子配列が知られている  $x=0.5$  のものを採り挙げ、Na 含有量、言い換えれば Na 空孔導入量と諸物性の相関との相関を明らかにするため、比較のため  $x=0.1$ 、すなわち Na 空孔を伴わないものを比較対象とした。

性能指数を決定づける諸物性のうち、電子的諸特性を生み出す電子状態と、熱的特性を決定づける熱伝導度に分けて、材料科学的手法による定量評価を行った。

電子状態の定量評価は、電子を直接的に取り扱う第一原理計算により行った。具体的には、化学結合に殆ど関与しない内殻電子をポテンシャル化する、第一原理擬ポテンシャル法を用いて電子状態計算を行った。従来の様々な理論/実験による報告によりこの材料は電子相関が比較的強いことが知られているが、交換相関相互作用項としては一般化勾配近似の枠組み内で取り扱った。電子相関は厳密に取り扱われていないものの、この枠組みで十分に結晶構造及び原子配列を精度よく再現した。また、この枠組み内で得られた結果から得られた理解は、強い電子相関を理解する礎となり、電子相関の効果は本研究の理解を補足する形で容易に理解できることから、上で述べたような一般化勾配近似の枠組みに留めた。

多数多種類共存する点欠陥の電子状態への影響を定量評価するに際し、本研究では、 $\text{NaCoO}_2$  並びに  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  に 1 種類 1 つだけの電子的欠陥を含む点欠陥を導入し、点欠陥導入前後での電子状態変化、特にその点欠陥形成エネルギー及び電荷分布の変化の定量評価を行った。

熱伝導度の定量評価は、高統計精度を得るためには比較的大きなスーパーセルを用いて原子の振動の長時間平均を取る必要があるため、高精度ではあるが計算時間が膨大となる第一原理計算ではなく、古典分子動力学法を用いた。この際、第一原理計算に較べて余分に原子間相互作用ポテンシャルが必要になるが、第一原理計算の結果を再現するようにそれを決定することで、間接的に計算制度を保証した。分子動力学法を用いての熱伝導度の計算方法は、大別して 3 種類報告されているが、本研究の研究代表者により過去に開発された摂動分子動力学法を用いて熱伝導度の計算を行った。この方法では多の方法に較べて短時間の計算にてより高統計精度の計算が出来るため材料科学分野の研究に向いているのみならず、豊富な付随する解析手法により、実験では知り得ない情報、例えば全体の熱伝導度への各原子種の寄与、を定量的に恣意性なく解析することが可能になる。

この手法を用いて、熱伝導度に影響を与える各因子を個別に取り出す仮想的計算機実験を行うことで、熱伝導支配因子を個別に評

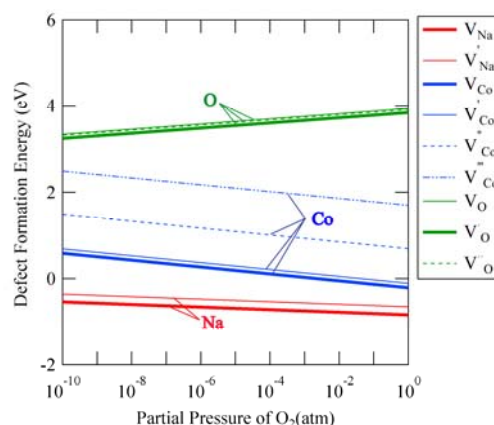
価し、低熱伝導化達成のための必要条件を定量的に評価した。また、類似の化合物  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  並びに  $\text{K}_x\text{CoO}_2$  と比較検討し、更に上に述べた仮想的計算機実験により、イオン種が変化した時の影響を、イオン半径の変化による効果とイオンの質量変化による効果に分けて定量解析し、新材料設計に対する指針を得るための重要な知見を得た。

#### 4. 研究成果

第一段階として高熱電変換効率を実現する物性因子の1つである電子状態への点欠陥の影響の定量評価を行った。はじめに、様々な荷電状態を持つ構成イオン種の空孔形成エネルギーを評価した。空孔形成エネルギーの評価には標準状態の家庭が必要であるが、2元系酸化物である  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  を標準状態と仮定して、酸素分圧の関数及びフェルミエネルギーの関数として空孔形成エネルギーの計算を行った。その後、実際の熱電材料の使用環境と考えられる大気圧に酸素分圧を仮定し、いずれもフェルミエネルギーが荷電子帯上端に一致すると仮定して、様々な荷電状態を持つ構成イオン種の空孔エネルギーの計算を行った。

まず Na 空孔が元々存在しない  $\text{NaCoO}_2$  の場合について空孔形成エネルギーを比較すると、O の空孔形成エネルギーは非常に高く、酸素空孔の形成はエネルギー的に非常に不利であることが解った。他方、Na 空孔の形成エネルギーは負の値を示しており、Na 空孔が非常に容易に形成されうることを示している。これはこの  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  では、Na が定比( $x=1$ )からずれて容易に Na 量が 1 より少なくなることを裏付けている。空孔形成について定量的に議論するためには、空孔を残して系から取り出されたイオン種がどのような状態で存在しうるかの終状態を考えなければならない。今回 Na に関しては  $\text{Na}_2\text{O}$  を標準状態として仮定しているため、この負の空孔形成エネルギーは  $\text{Na}_2\text{O}$  が容易に形成されることを意味する。しかしながら  $\text{Na}_2\text{O}$  の析出・晶出のためには酸素空孔を形成して  $\text{NaCoO}_2$  の結晶の束縛から逃れた O が必要となる。上で述べたように酸素空孔の形成エネルギーは非常に高いため、大気と接触のある試料の最表面を除いて  $\text{Na}_2\text{O}$  が形成されるとは考え難い。他の標準状態について考えを広げてみると、Na ガスとして存在する場合には僅かな形成エネルギーの増加で済み、今回計算では考慮されていない固体から気体に変化した際のエントロピー変化を考慮すれば、十分容易に生じうると考えられる。すなわち、形成エネルギーが非常に低く負の値を示す Na 空孔形成は、最初は試料表面において気化することで実現され、試料内部では Na 空孔を介した試料表面への Na の拡散を伴って生じるもの

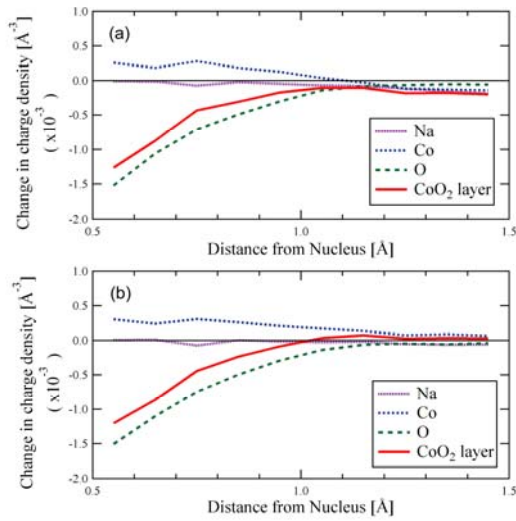
と考えられる。最後に Co イオンの空孔形成エネルギーは Na より高い値を示した。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  以外の標準状態も考慮した結果、酸化物の形成、すなわち酸素を伴う場合には上に述べた理由により生じ難く、金属 Co や気体 Co への変態もエネルギー障壁が高いために起こり難いと考えられる。従って全般的に見れば、Na イオン空孔は非常に容易に形成されるものの、Co イオン空孔や O イオン空孔は形成され難いことが解った。この Na と Co の挙動の違いは、金属 Na と金属 Co の平衡蒸気圧が何桁も違うことから容易に理解しうるものである。



一方、より高い性能指数を示すことが知られている、Na 空孔を自発的に含む  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  の場合についても同様の定量評価を行ったが、結論としては  $\text{NaCoO}_2$  とほぼ似通っており、Na イオン空孔は Na の揮発により相対的に形成されやすいものの、Co イオン空孔や O 空孔は形成され難いことが明らかとなった。 $\text{NaCoO}_2$  と比較すると  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  の場合は、Na イオンの空孔形成エネルギーが正に大きかった。これは、合成の段階にて過剰に Na を添加しなければ、あるいは添加しても尚、Na 含有量が  $x=1$  より小さくなるという実験観測事実とも一致している。更に Na イオン空孔の形成、すなわち Na イオンの系からの除去と Na イオンの系への挿入の形成エネルギー変化を比較すると、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  の組成においては Na イオンの挿入の方がエネルギー的により安定であることが解った。このことは、熱力学的には  $x>0.5$  が最も安定であることを示している。

このように第一原理計算法による電子状態計算によりいずれの Na 含有量においても Na イオン空孔が最も形成されやすいことが明らかとなったが、その電子状態への影響の定量評価を次に行った。Na は  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  中ではほぼ完全にイオン化されていることが知られている。従って Na 含有量の低下を次の2段階に分けて、電子状態変化の定量評価を行った。すなわち(1)  $\text{Na}^+$  イオン空孔の形成、(2)

電気的中性保持のための電子の除去である。電子状態変化は各構成元素に局在した電子を厚さ 1 Å の球殻中の電子数の変化として定量評価した。

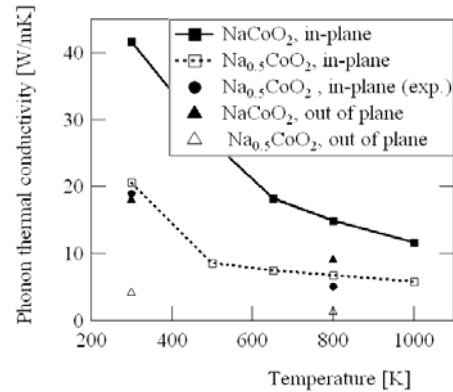


Na 空孔を含まない NaCoO<sub>2</sub> の場合には、Na<sup>+</sup> 空孔形成による電子状態変化は殆ど見られず、また電気的中性保持のための更なる電子の除去に際しても電子状態変化は殆ど見られなかった。このことはすなわち、Na<sup>+</sup> イオン除去に際し系に残された電子は Na 空孔に局在化しており、更なる電子除去の際には Na 空孔に局在化した電子が除去されたことを意味している。従って、Na 空孔は単なる材料中に出来た隙間ではなく、過剰な電子を蓄える貯蔵庫の役割を果たしていることを意味している。他方、*p* 型の熱電変換材料として高性能指数を示す Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> の場合には少々状況が異なり、Na<sup>+</sup> イオン空孔の形成に際して、Na<sup>+</sup> イオン周囲の Na 層には殆ど電子分布に変化は見られない一方で、近接の CoO<sub>2</sub> 層の電子数は、系に残された電子のために電子数が増加するのではなく、逆に電子数は減少していた。これは、形成された Na 空孔に電子が引き寄せられたことを意味している。逆に言えば、Na 空孔から CoO<sub>2</sub> 層へ、*p* 型熱電変換材料のキャリアである正孔が供給されたことを意味している。電気的中性保持のための更なる電子除去による電子分布の変化は非常に小さかった。これは、過剰な電子は Na 空孔に蓄えられていたことを示している。

これらの Na 空孔形成時の電子状態変化の定量評価から、熱電変換材料の特性発現において、Na 空孔は単なる空乏領域ではなく、過剰な電子を貯蔵する役割と、CoO<sub>2</sub> 層にキャリアである正孔を供給する重要な役割を果たしていることを明らかにした。

第二段階として、高熱電変換効率を実現する物性因子の 1 つである低熱伝導化の起源

の定量評価を行った。この場合も同様に、高性能指数を示す組成域である Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> と比較のために Na 空孔が存在しない NaCoO<sub>2</sub> を採り挙げて熱伝導度の定量評価を行った。基底状態において前者は  $\gamma$  構造を有し後者は  $\alpha$  構造を有し、それぞれ CoO<sub>2</sub> 層中の CoO<sub>6</sub> 八面体の向きと積層関係が異なるが、この結晶構造の差による熱伝導度の差は非常に小さいことが予備検討により明らかとなっている。



はじめに、NaCoO<sub>2</sub> と Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> の熱伝導度の温度依存性を評価した。この際、熱伝導度は層間方向と層内方向の双方を評価した。いずれの組成の場合もいずれの方位においても、温度上昇と共に指数関数的な熱伝導度の現象が見られた。これは温度上昇と共にフォノン-フォノン散乱の頻度が上昇したため、平均自由行程が短くなり、結果として熱伝導が低くなるという、固体物理学の教科書に説明されている一般的な傾向である。Na 含有量について注目すると、Na 空孔が存在しない場合に比べて、Na 空孔が存在する場合は、面内方向、面間方向のいずれの場合も、熱伝導度が大きく低下した。同一組成にて面間方向と面内方向の熱伝導度を比較したところ、Na 層と CoO<sub>2</sub> 層の界面が連続して存在する面間方向の熱伝導度は、面内方向の熱伝導度より大きく低下した。面間方向は電子伝導度も小さく熱電変換に不向きであるため、以後は面内方向の熱伝導度のみに注目する。

理論計算により得られた熱伝導度と実験値を比較すると、実験値が文献に見られる Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> の場合には、低温においては Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> イオンの配置が Na 空孔の配置に従い規則化した場合のものと同程度一致を示す一方、高温においては Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> イオンの配置がランダムに配置した場合のものと同程度一致を示した。この Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> イオンの配置に関してはエントロピー項の役割を考えると理解でき、これらの実験値との一致は、実験では観測することが難しい Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> イオンの配置状態に関する情報を与えるものと考えられる。

Na 量減少による熱伝導度の低下をより詳

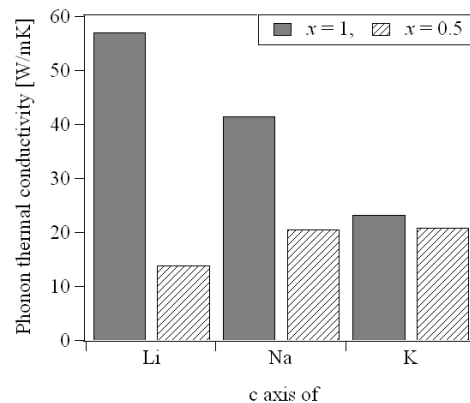
細に見るために、 $x$  を 0.1 刻みで 1 から 0.5 まで減少させたモデルを作成し熱伝導度を計算すると共に、各原子種の全体の熱伝導度への寄与を定量化する部分熱伝導度の解析も併せて行った。その結果、全熱伝導度は Na 量の減少に比例して減少するのではなく、僅かな量の Na の減少で急激に減少し、Na 減少量が増大すると共にその減少量は小さくなっていくことが解った。また、Na の部分熱伝導度は全熱伝導度に比例せず、僅かな量の Na 空孔の導入によりより急激に減少し、全熱伝導度は Na 減少量が非常に少ない場合を除いて、ほぼ Co と O 支配のフォノンにより決定されていることが解った。これは、熱伝導度低下の主要因たるフォノン散乱因子は Na 量の減少であるが、熱伝導度は Na ではなく Co と O の振動状態により決定されていることを意味している。また Co と O の寄与の比は Na 減少量によらずほぼ一定である事も併せて解った。これは Co と O は強調振動していることを意味しており、このことは高温においても電子伝導度が低下しないことの 1 つの要因であることを示唆している。

Na 量が減少した際の詳細を見てみると、Na は  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  中ではイオン化されており  $\text{Na}^+$  イオンとして抜けるため、系全体が負に帯電する。電気的中性を保持するため、この結果として  $\text{Co}^{3+}$  イオンの一部が  $\text{Co}^{4+}$  イオンに価数を変化させる。従って、Na 量の減少に伴う熱伝導度の低下は、Na 空孔の導入か Co イオンの価数変化に伴う価数混在か或いは両方が原因である可能性がある。更なる低熱伝導化への指針を得るため、これらのうちいずれの因子が熱伝導度低下に最も重要な役割を果たしているのかを、仮想的計算機実験を駆使して定量評価した。その結果、Co イオンの価数混在の影響よりも Na 空孔導入による原子の振動状態の変化がより大きく低熱伝導化に寄与していることが明らかになった。

更なる低熱伝導化への指針を得るため、対象モデル材料である  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  を、類似の結晶構造を有する  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  および  $\text{K}_x\text{CoO}_2$  と比較した。いずれの化合物においてもアルカリ金属量が減少すると共に熱伝導度は低下した。その低下の度合いは  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$  であった。

これらの化合物においてアルカリ金属種が変化することにより、熱伝導度に影響を与える 2 つの因子が変化する。それは、イオン半径の変化に伴う格子定数の変化とアルカリ金属イオン種の質量変化である。いずれがより大きな影響を与えるかを明らかにするために、質量のみ或いは格子定数のみを変化させた仮想的計算機実験を行った。その結果、アルカリ金属イオン種の質量変化による熱伝導度変化はそれほど小さくなく、格子定数、特に層間隔の変化が熱伝導度に大きな影響を及ぼしていることが解った。すなわち、層

間隔が大きいと、アルカリ金属イオン層と主に熱伝導を担っている  $\text{CoO}_2$  層の間隔が大きくなるためフォノンの二次元性が増し、アルカリ金属層におけるカチオン空孔の存在が  $\text{CoO}_2$  層のフォノンを散乱することが難しくなる。逆に層間隔が短いとアルカリ金属層の空孔による  $\text{CoO}_2$  層のフォノン散乱が効力を発揮し、結果として熱伝導度が大きく下がるということがわかった。



以上の  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  をモデル材料として採り挙げた Na 空孔の存在による電子状態の変化及び熱伝導度への影響の定量評価を行った結果、Na 空孔は単なる空領域ではなく、熱電特性発現に大きな役割を果たしていることが解った。また、熱電特性を決定する電子的特性と熱伝導特性のバランスを崩さないようにしながら更に特性を向上させるためには、Na 空孔の特性を保持したまま層間隔を短くすることで、特性向上が図れることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. T. Okabayashi, M. Tada, M. Yoshiya, "Mechanism of point defect formation in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  by first principle calculation with GGA+U", *AMTC Lett.*, **2** (2010) in press. 査読有
2. M. Tada, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Numerical Analyses on Realization of Low Thermal Conductivity without Degrading High Electronic Conductivity in  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ ", *AMTC Lett.*, **2** (2010) in press. 査読有
3. M. Tada, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Derivation of Interatomic Potentials from Ab-initio Calculations for Molecular Dynamics Simulations of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **2** (2010) in press. 査読有
4. M. Tada, M. Yoshiya, H. Yasuda, "Effect of Ionic Radius and Resultant Two-Dimensionality of Phonons on Thermal

- Conductivity in  $M_x\text{CoO}_2$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) by Perturbed Molecular Dynamics", *J. Electron. Mater.*, (2010) in press. 査読有
5. 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  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ", *J. Electron. Mater.*, (2010) in press. 査読有
  6. T. Okabayashi, M. Tada, M. Yoshiya, "Analysis of point defect formation in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  by first principle calculation", *AMTC Lett.*, **1** (2008) 168-169. 査読無
  7. M. Tada, M. Yoshiya, T. Nagira, H. Yasuda, "Effects of Na vacancies on phonon thermal conductivity of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ : A perturbed molecular dynamics study", *AMTC Lett.*, **1** (2008) 166-167. 査読無
  8. T. Okabayashi, M. Tada, M. Yoshiya, "First principle calculations of various point defects formation in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ", *Proc. Conf. Comp. Eng. Sci.*, **13** (2008), 569-570. 査読無

[学会発表] (計 17 件)

1. 多田昌浩、吉矢真人、安田秀幸、「 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{K}_x\text{CoO}_2$ との比較による $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の格子熱伝導機構の解明」、日本金属学会 2010 年春季大会、03/29/2010.
2. 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  $\text{NaCoO}_2$  と  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  内の Na 空孔形成の解析」、第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム、2009/12/08.
3. 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、2009/12/08.
4. 吉矢真人、岡林貴浩、多田昌浩、「 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  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、2009/10/27.
5. M. Tada, M. Yoshiya, T. Nagira, H. Yasuda, "Roles of Na vacancies on phonon thermal conductivity properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ : A perturbed molecular dynamics study", *ICT/ECT2009*, Jul/26-30, 2009.
6. M. Yoshiya, T. Okabayashi, M. Tada, "Roles of Na vacancies on electronic properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ : A first principles computational study", *ICT/ECT2009*, Jul/26-30, 2009.
7. 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、2009/7/23.
8. M. Yoshiya, M. Tada, T. Nagira, and H. Yasuda, "Detailed Mechanism of Thermal Conduction in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ", *IUMRS-ICA 2008*,

Nov./09-13/2008.

9. T. Okabayashi, M. Tada, and M. Yoshiya, "Formation Energy of point defects and resulting modification of electronic structure in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ", 2008CMCEE, 2008/11/10-14.
10. M. Tada, T. Okabayashi and M. Yoshiya, "Effect of Na layer state to phonon thermal conductivity of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ : A perturbed molecular dynamics study", 2008CMCEE, 2008/11/10-14.
11. M. Yoshiya, T. Okabayashi, M. Tada, T. Nagira, H. Yasuda, "Roles of Na vacancy on Lowering Lattice Thermal Conductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ", *MS&T'08*, 2008/10/05-09.
12. 多田昌浩、柳樂知也、安田秀幸、吉矢真人、「Na 層の状態が酸化物熱電変換材料  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  のフォノン熱伝導に及ぼす影響」、日本金属学会 2008 年秋期大会、2008/9/23-9/25.
13. 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  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  における点欠陥形成エネルギーと電子状態変化」、*TSJ2008*、2008/8/22
14. 吉矢真人、多田昌裕、安田秀幸、柳樂知也「層状酸化物熱電材料  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の熱伝導機構の詳細」、*TSJ2008*、2008/8/22
15. T. Okabayashi, M. Tada, M. Yoshiya, "Analysis of point defect formation in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  by first principle calculation", *AMTC1*, 2008/6/29-30.
16. M. Tada, M. Yoshiya, T. Nagira, H. Yasuda, "Effects of Na vacancies on phonon thermal conductivity of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ : A perturbed molecular dynamics study", *AMTC1*, 2008/6/29-30.
17. 岡林貴浩、多田昌浩、吉矢真人、「酸化物熱電材料  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  における種々の点欠陥の第一原理計算」、第 13 回計算工学講演会、2008/5/21.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

**吉矢 真人 (YOSHIYA MASATO)**

大阪大学大学院・工学研究科・准教授

研究者番号： 00399601

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし