

山本知之研究室

2023年度においては、環境整合材料基盤技術共同研究拠点における国際共同研究を中心として、同研究拠点の主要なテーマである、省エネルギーと長寿命化を目指した環境整合材料を主なターゲットとし、具体的には、以下に示す3つの研究テーマ、1) 希土類フリー赤色蛍光体における発光中心イオンの局所環境解析、2) 機械学習を用いた機能性材料の物性予測、3) 無機ペロブスカイトによるイオン検出、に関する共同研究を推進した。以下に、本年度の成果概要の一部について、それぞれ記す。

1) 希土類フリー赤色蛍光体における発光中心イオンの局所環境解析

現在、蛍光体として用いられているものの多くでは、バンドギャップの大きなマトリックス物質に発光中心となるイオンを微量添加する方法が広く用いられている。発光中心イオンとしては、希土類元素が最も多く採用されているが、価格および安定供給の観点から希土類元素を用いない、すなわち希土類フリーの蛍光体が望まれている。希土類元素以外の発光中心イオンとしては、3d遷移金属が用いられており、特に赤色蛍光体として、3d³の電子配置となるCr³⁺やMn⁴⁺を用いる研究が近年活発に進められてきている。また、マトリックス物質には、酸化物、窒化物、フッ化物などが広く用いられているが、長期利用の観点からは、これらの中では酸化物が最も適している。

本年度の研究では、フッ化物をホストとしてCr, Mnを添加した赤色蛍光体の電子状態と添加イオンの局所環境について第一原理計算を用いた検討 [1-1, 2]、長寿命を意識した酸化物ホストにCrを添加した蛍光体の第一原理計算 [1-3] およびMnを添加したペロブスカイト酸化物の合成および評価 [1-4] などを行った。本稿では、Mn添加ペロブスカイト酸化物の合成と評価 [1-4] について以下に紹介する。ペロブスカイト酸化物として、斜方晶CaMO₃ (M=Ti, Sn, Zr) を選択し、Mに対して1~5 at%のMnを添加した試料を固相反応法により作製した。原料には高純度のCaCO₃, TiO₂, SnO₂, ZrO₂, Mn₂O₃を用い、秤量後、粉砕・混合したものを錠剤成型し、1573 Kにて大気中で6時間保持し、炉冷した。作製した試料の相同定及び結晶構造解析を粉末X線回折により行い、すべての物質が斜方晶系ペロブスカイト構造単相であることを確認した。次に、添加したMnイオンの価数を評価するためにMnのL端X線吸収端微細構造 (X-ray absorption near edge structure: XANES) 測定を分子科学研究所極端紫外光施設UVSORのBL-4Bにて全電子収量法により行った。測定感度を上げるために電子増倍管を使用し、1番目のダイノードに導電性のカーボンテープを貼り、そこに粉末にした試料を固定し測定に供した。入射光は800本/mmの回折格子とその上下流に設置したスリットを用いてE/ΔE=3000となるように

単色化した。図1-1に測定したMn-L₃端XANESスペクトルを示す。Mn-L₃端XANESスペクトルの形状は、Mnの価数に極めて敏感であり、Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺の標準試料であるMnCl₂, Mn₂O₃, MnO₂のスペクトル形状と比較することによりMnの価数を評価することが可能であり、今回作製した試料中のMnの価数が主に+4価であることが確認できた。

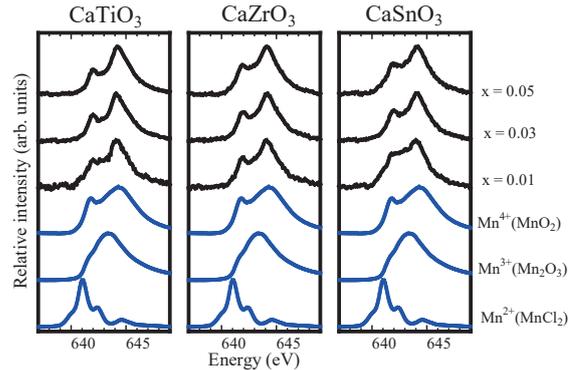


図1-1 CaM_{1-x}Mn_xO₃ (M=Ti, Zr, Sn) のMn-L₃端XANESスペクトルの測定結果

Mn添加による電子状態の変化について、第一原理計算を用いて電子状態密度の比較を行った。一般に第一原理計算で広く用いられている局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) や一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) を用いるとバンドギャップが過小評価されることが知られており、本研究では、meta-GGAの一つであるSCAN (Strongly Constrained and Appropriately Normed) およびハイブリッド型のHSE06 (Heyd, Scuseria, and Ernzerhof) を用いてバンド構造の計算も行い、作製した試料のUV-Visスペクトルから求めたバンドギャップとの比較を行なった。その結果、HSE06を用いて求めたバンドギャップが実験結果を精度よく再現することが確認できた。

2) 機械学習を用いた機能性材料の物性予測

近年、機械学習をはじめとする情報学的手法を材料科学に応用したマテリアルズインフォマティクスによる研究が活発に進められてきており、新しい材料開発のツールとして認められて来ている。本年度は、機械学習による超電導物質の臨界温度の推定 [2-1], 1) に記した3d遷移金属添加赤色蛍光体の発光波長の推定、無機ペロブスカイト構造物質の安定相推定、ハイエントロピー合金の機械的強度推定 [2-2] などを行った。

3) 無機ペロブスカイトによるイオン検出

鉛ハライドペロブスカイトは、蛍光体及び次世代太陽電池の吸光層材料として注目されており、ペロブスカイト構

造のAサイトに有機分子が配置されるものを有機-無機ハイブリッドペロブスカイト、無機イオンが配置されるものを全無機ペロブスカイトとして分類している。それらの応用以外にも、環境モニターとしてイオン検出を目的とした研究も進められている。本稿では、環境モニターを目指したハロゲン化鉛セシウムCsPbX₃ (X=Cl, Br, I) によるイオン検出能を第一原理計算により検討した結果について記す [3-1]。立方晶ペロブスカイト構造のCsPbX₃の単位格子を2×2×2倍に拡張したスーパーセルを構築し、Pbを+2価のイオンが置換した場合の格子定数の変化、置換に必要なエネルギー（固溶エネルギー）、置換による電子状態密度の変化を第一原理計算により評価した。すべての計算はVASP [3-2] を用い、置換する+2価イオンとしてCd²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Zn²⁺を選んだ。平面波のカットオフエネルギーは300 eVとし、電子相関は一般化勾配近似 (GGA) を用いた。ブリュアンゾーン内でのk点メッシュは、構造最適化および状態密度計算において、それぞれ4×4×4, 8×8×8とした。

構造最適化の結果、置換したイオンのイオン半径の大きさに従って、格子定数および置換した元素とそれを取り巻く6個のハロゲンイオンの距離が変化した。また、これらの+2価イオンの置換に必要なエネルギーをまとめたものを図3-1に示したが、MgとSnの固溶エネルギーが負となり、それ以外は正の値となった。この結果よりMg²⁺およびSn²⁺はCsPbX₃には吸収されやすいことが示唆された。このCsPbX₃を用いたイオン検出原理は、イオンを吸着置換したときに蛍光強度が変化することを用いており、イオン置換による電子状態の変化が直接的に蛍光強度

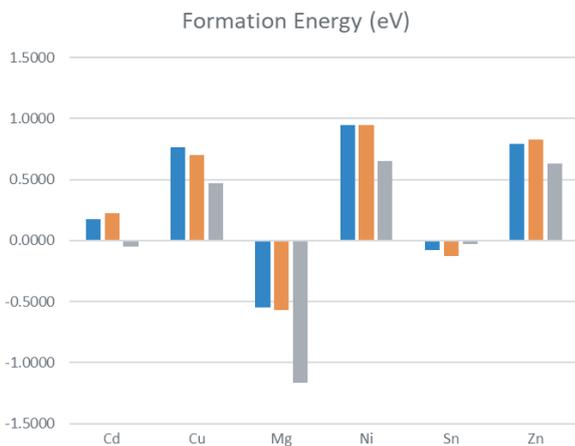


図3-1 各+2価イオンの固溶エネルギー。青(左), オレンジ(中央), グレー(右)の棒は、それぞれCsPbCl₃, CsPbBr₃, CsPbI₃への固溶エネルギーである。 [3-1]

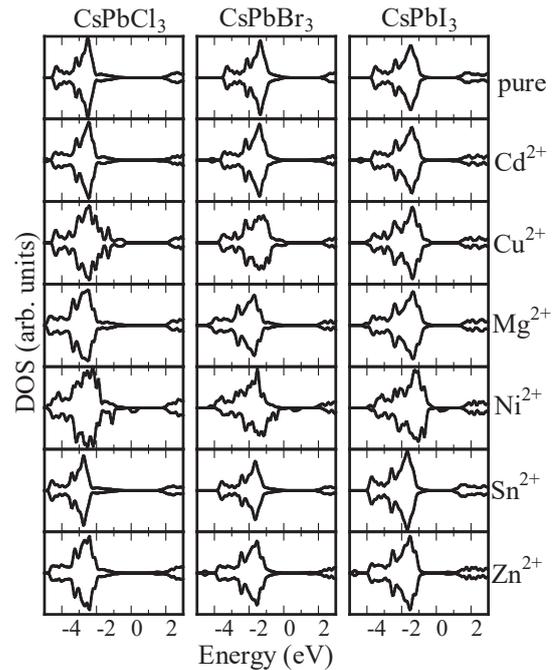


図3-2 +2価イオン置換CsPbX₃の電子状態密度 [3-1]

に影響を与える。図3-2に示した電子状態密度を見ると、Cu²⁺, Ni²⁺が置換された場合には状態密度に大きな変化現れていることが確認でき、これらのイオンが吸着された場合には、蛍光強度が大幅に変化することが予測できる。

References

- [1-1] M. S. Kurboniyon et al., J. Lumin. 263 (2023) 120103.
- [1-2] Z. Umar et al., J. Lumin. 266 (2024) 120278.
- [1-3] Z. Umar et al., Opt. Mater. 140 (2024) 115057.
- [1-4] M. S. Kurboniyon et al., Phys. Status Solidi B 260 (2023) 2200575.
- [2-1] H. Hiraishi et al., MRS-J 2023, Yokohama, Nov. 2023.
- [2-2] H. C. Nguyen et al., Proc. ACIIDS (2023) 3.
- [3-1] T. Yamamoto et al., Opt. Mater.: X 19 (2023) 100253.
- [3-2] G. Kresse, J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.

謝 辞

本研究は、早稲田大学各務記念材料技術研究所（環境整合材料基盤技術共同研究拠点）とベトナム国家大学ハノイ校（ベトナム）、タルトゥ大学（エストニア）、タジキスタン科学アカデミー（タジキスタン）との共同研究として行われたものである。

著書・論文

Z. Umar, O. Khyzhun, T. Yamamoto, P. Bragiel Ab initio calculations of two-site occupation for substituting ions in MgTa_2O_6 : Cr^{3+} phosphor: The geometric and electronic structures and optical transition energies Opt. Mater. 140 (2024) 115057
K. Midorikawa, S. Hiromoto, T. Yamamoto Carbonate content control in carbonate apatite coatings of biodegradable magnesium Ceram. Int. 50 (2024) 6784-6792
Z. Umar, M. S. Kurboniyon, O. Khyzhun, T. Yamamoto, C.-G. Ma, M. G. Brik, M. Piasecki First-Principles Calculations of the Electronic Structure and Mechanical Properties of Non-Doped and Cr^{3+} -Doped K_2LiAlF_6 Under Pressure J. Lumin. 266 (2024) 120278
N. H. Chau, G. Sato, K. Utsugi, T. Yamamoto A New Data Transformation and Resampling Approach for Prediction of Yield Strength of High-Entropy Alloys Proceedings of 15 th Asian Conference of Intelligent Information and Database Systems, ACIIDS 2023. Lecture Notes in Computer Science, vol 13996. Springer, Singapore
M. S. Kurboniyon, B. Lou, U. Zafari, F. Rahimi, A. M. Srivastava, T. Yamamoto, M. G. Brik, C-G. Ma First-principles study of geometric and electronic structures, and optical transition energies of Mn^{4+} impurity ions: K_2SiF_6 as a prototype J. Lumin. 263 (2023) 120103
T. Yamamoto, R. Oonaga, H. C. Nguyen, V. H. Vuong, A. T. Nguyen, D. T. Bui, N. N. Hoang, N. D. Nguyen First-principles investigation of divalent ion sensing with cesium lead trihalides Opt. Mater.: X 19 (2023) 100253

講演・発表

T. Yamamoto, M. Hirano, T. Koikawa, D. Nematov, A. Burkhonzoda, Z. Umar, M. G. Brik Influence of local environment of emission center ions on the luminescence property of phosphor materials E-MRS Fall Meeting 2023, Sep. 2023 (招待講演)
T. Yamamoto Developments of Optical Materials for Sustainable Society Japan-Vietnam Bilateral Symposium on Science and Engineering for Space and the Earth, Oct. 2023
T. Amma, T. Yamamoto Investigation of Role of Bismuth-Dopings in the Improvement of Stability of α -phase FAPbI_3 7 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Jan. 2024
T. Koikawa, T. Yamamoto Effect of Alkaline-Metals Co-Doping on the Up-Conversion Luminescence Intensity of Er-Doped CaMoO_4 7 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Jan. 2024
A. Kishi, T. Yamamoto Evaluation of α -Phase Stabilization of FACsPbI_3 by Ethylammonium Addition 7 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Jan. 2024
K. Zhang, T. Yamamoto Influence of Nicotinamide Addition in FAPbI_3 on Its Defect Passivation 7 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Jan. 2024
S. Li, T. Yamamoto Interface Modification with Guanidinium Chloride in FAPbI_3 Based Perovskite Solar Cells 7 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Jan. 2024
平野 萌, U. Zafari, B. Amondulloi, N. Dilshod, 山本知之 Mn添加 $\text{RE}_2\text{MgTi}_2\text{O}_6$ ダブルペロブスカイトの蛍光特性評価 日本金属学会 2023年秋期大会 2022年9月
鯉川智生, 山本知之 Er添加シェーライト構造酸化物のアップコンバージョン発光特性評価 日本金属学会 2023年秋期大会 2022年9月
宇都木一輝, 山本知之, 平田秋彦 Cu-Zr系金属ガラスのAl添加による局所原子配列の変化 日本金属学会 2023年秋期大会 2022年9月

羽富圭祐, 廣本祥子, 土井康太郎, 山本知之 水酸/炭酸アバタイト被覆Mg合金の引張り特性に及ぼす培養液浸漬の影響 日本金属学会 2023年秋期大会 2022年9月
佐藤元紀, 宇都木一輝, 山本知之 機械学習を用いた高エントロピー合金の機械的特性の予測 日本金属学会 2023年秋期大会 2022年9月
宇都木一輝, B. Amondulloi, N. Dilshod, N. H. Chau, 山本知之 機械学習を用いたCsBX ₃ の電子状態予測 第33回日本MRS年次大会 2023年11月
平石遥輝, N. H. Chau, 山本知之 機械学習による超伝導物質の臨界温度予測 第33回日本MRS年次大会 2023年11月
佐藤元紀, 山本知之 多元系金属ガラスの機械学習分子動力学シミュレーション 第33回日本MRS年次大会 2023年11月
塚崎壮輔, 奥村雅彦, 山本知之 分子動力学法を用いたCH ₃ NH ₃ PbI ₃ ペロブスカイトにおける相転移の解析 第33回日本MRS年次大会 2023年11月
鯉川智生, 山本知之 アルカリ金属共添加によるEr添加CaMoO ₄ のアップコンバージョン発光強度の向上 日本セラミックス協会 2024年年会