

山本知之研究室

環境整合材料基盤技術共同研究拠点における主要な共同研究テーマである、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、2024年度においては、以下に示す3つの研究テーマ、1) アップコンバージョン蛍光体の高輝度化、2) 全無機ペロブスカイト太陽電池の光吸収層材料の非鉛化、3) 機械学習を用いた機能性材料の物性予測、に関する国際共同研究を進めた。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) アップコンバージョン蛍光体の高輝度化

アップコンバージョン (UC) 蛍光体とは、照射する光のエネルギーをより高いエネルギーの光に変換して放出する蛍光体のことであり、様々な工業的応用が期待されている。その中でも、太陽電池とのハイブリッド化により、太陽光の中でこれまで発電に寄与していなかった近赤外光を可視光に変換することにより太陽電池の高効率化が予測されることから、高輝度かつ長寿命のUC蛍光体の開発が期待されている[1-1]。しかしながら、現存する長寿命UC蛍光体は、近赤外光レーザーによって実現されるものに限定されており、その発光効率を上げる高輝度化が必須である。

本年度の研究においては、酸化物をマトリックスとして、主にErを発光中心としたUC蛍光体の合成と評価、ならびに高輝度化に取り組み、その成果を国際会議[1-2, 3, 4]および学術論文[1-5]として発表した。ここでは、それらの成果の一例としてErを添加したCaMoO₄の高輝度化の結果[1-5]について示す。試料は固相反応法で合成し、原料には高純度のCaCO₃、MoO₃、Er₂O₃粉末を用いた。結晶構造の評価は、粉末X線回折法により行い、合成した試料がすべてシェーライト構造の単相であることを確認した。X線回折の結果から求めた単位胞体積とErの添加量の関係を図1-1に示す(実験結果は黒丸、黒実線)。

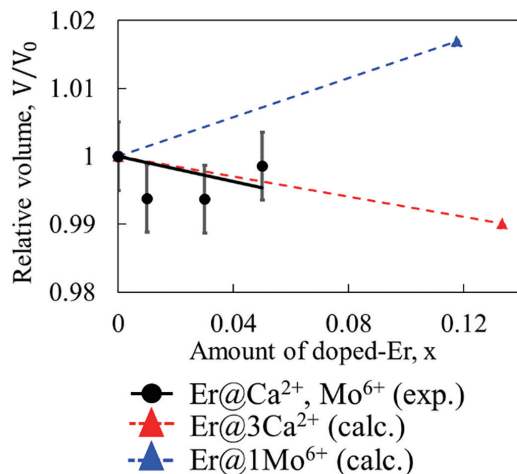


図1-1 Er添加CaMoO₄の体積変化

Erの添加により若干の体積減少が見られた。この減少はイオン半径の比較から3つのCa²⁺と2つのEr³⁺の置換により説明できそうではあるが、電荷を補償するためのカチオン欠陥を伴う置換となるため、電荷補償による欠陥を含むEr³⁺添加CaMoO₄に対する体積変化を、第一原理計算により検討した。その計算結果も図1-1に赤、青点線で示されているが、この比較からEr³⁺はCa²⁺サイトに置換されていることが示唆された。UC発光スペクトルの測定により、Caに対して3 at%のErを添加したときに発光強度が最大となることを確認した。そこで、Erの添加量は3 at%に固定して、上記合成に用いた原料に加えて、K₂CO₃粉末を加えた試料を同じ合成条件で作製した。それらのUC発光スペクトルを図1-2に示す。ここで加えたK₂CO₃の量の範囲内では、加えた量が多くなるほど、UC発光強度が大きくなることが示された。そこで、K₂CO₃の影響について検討するために、焼成後の元素分析並びに熱重量測定を行った。元素分析には、蛍光X線法を用いたが、焼成後の試料にはほとんどKが存在していないことが示され、また、熱重量測定の結果からも、K₂CO₃からのCO₂放出に伴う分解と、その後の緩やかな重量減少が確認でき、後者の減少量が原料中に含まれるKの量にほぼ等しくなることから、焼成によりKはほとんどすべて昇華しているものと考えられた。更に、焼成後の試料のSEM画像の測定を行ったところ、K₂CO₃を加えた量が多くなるほど大きな粒に成長していることが確認できた。以上の評価実験の結果をまとめると、K₂CO₃を原料に加えることにより、粒径が大きくなり、それによって粒内における反射が抑えられることとなり、結果として粒から放出される光量が増え、UC発光強度が増大したものと結論付けることができた。

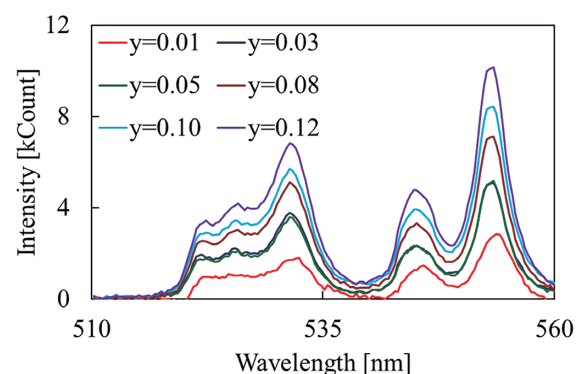


図1-2 Er添加CaMoO₄のアップコンバージョン発光スペクトル (yは加えたK₂CO₃の量)

2) 全無機ペロブスカイト太陽電池の光吸収層材料の非鉛化

次世代太陽電池として期待されているペロブスカイト太陽電池では、主に有機無機ハイブリッドペロブスカイトを吸収層に用いられているが、長期利用においてその耐久性に課題がある。特に実用環境下において長期間紫外線を

受け続けることと、高温環境に置かれることにより、有機分子が揮発し分解されることが耐久性の低下につながっていると考えられている。そこで、有機分子を含まない全無機ペロブスカイトを吸光層に用いることが検討されている。更に、これらのペロブスカイト吸光層物質には毒性のある鉛が使用されていることも問題となっており、非鉛化も重要な課題となっている。本研究では、鉛を用いない全無機ペロブスカイトの一つであり、今後吸光層材料として期待されているCsSnI₃の諸性質について、第一原理計算を用いて検討した[2-1]。CsSnI₃は図2-1に示すような構造多形が存在し、 α 、 β 、 γ 、 δ 相が知られている。 α 、 β 、 γ 相はすべてペロブスカイト構造であるが、その結晶系がそれぞれ立方晶、正方晶、直方晶である。 δ 相はペロブスカイト構造をとらない。

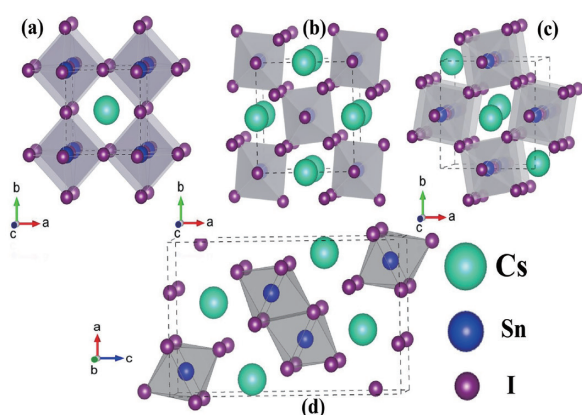


図2-1 CsSnI₃の(a) α 、(b) β 、(c) γ 、(d) δ 相の結晶構造

これらの4つの相に対して、世界的に広く用いられている第一原理計算パッケージの一つであるVASP[2-2]コードを用いて電子状態、相安定性、光学特性について検討した。一般に、第一原理計算においては、電子相関の記述をどの近似レベルで行うかによって精度が異なることが知られている。本研究では、最も広く用いられているGGA近似、meta-GGA近似の一つであるSCAN近似、ハイブリッド汎関数を用いるHSE06近似を用いて、全エネルギー、格子定数およびバンドギャップの評価を行った。GGA近似では、どの相に対しても格子定数を数%程度過大評価し、バンドギャップについては実験値を大幅に下回った。SCAN近似は、格子定数を精度よく再現し、バンドギャップの計算値はGGAよりは改善したものの、まだ十分な一致には届かない状況であった。HSE06近似では、バンドギャップを0.1 eV程度の誤差内で実験を再現できていた。しかしながら、HSE06では計算時間がGGAに比べて2桁から3桁程度かかるため、大規模なモデルの計算には適さないのが現状である。ここでは、参考のため、GGA近似で計算したバンド構造を図2-2に示す。この結果より、 δ 相のみ間接遷移型のバンド構造となっており、他の3つの相は直接遷移型で太陽電池に適用しやすいことが示唆された。

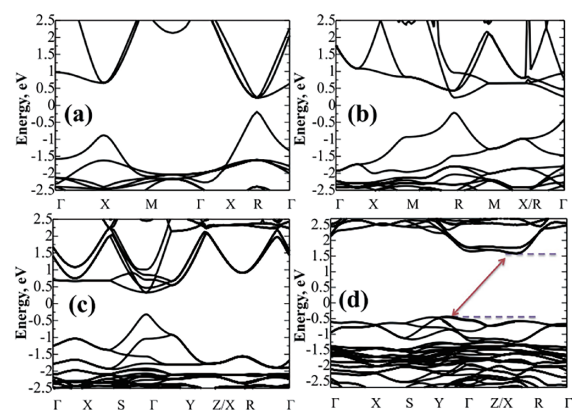


図2-2 CsSnI₃の(a) α 、(b) β 、(c) γ 、(d) δ 相のバンド構造

3) 機械学習を用いた機能性材料の物性予測

前年に引き続き、機械学習を用いた機能性材料の物性予測を行った。光学材料として広く用いられるガーネット型構造物質の結晶構造推定モデルの構築およびバンドギャップの予測[3-1]、高エントロピー合金の耐放射線能推定[3-2]、希土類フリー蛍光体の電子状態[3-3]等に関する成果を国内学会および国際会議にて発表した。

References

- [1-1] A. Gha et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 230 (2021) 111234.
- [1-2] T. Koikawa et al., 7th ICOM, August 26-30, 2024, Becici, Montenegro
- [1-3] Y. Shimazaki et al., 7th ICOM, August 26-30, 2024, Becici, Montenegro
- [1-4] T. Koikawa et al., PRiME2024, October 6-11, 2024, Honolulu, USA
- [1-5] T. Koikawa and T. Yamamoto, *Opt. Mater.* 163 (2025) 116959.
- [2-1] D. D. Nematov et al., *J. Electron. Mater.* 54 (2025) 1634.
- [2-2] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [3-1] H. Hiraishi et al., 34th MRS-J Annual Meeting, 2024/12/16-18, Yokohama, Japan
- [3-2] Z. Chen et al., 34th MRS-J Annual Meeting, 2024/12/16-18, Yokohama, Japan
- [3-3] S. Osaki et al., 11th IWAMSN, 2024/9/22-25, Danang, Vietnam

謝 辞

本研究は、早稲田大学材料技術研究所（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

M. S. Kurboniyon, A. M. Srivastava, B. Lou, Y. Wang, D. Zhang, D. M. Sharifov, D. H. Daurenbekov, T. Yamamoto, M. G. Brik, and C.-G. Ma Effect of Chemical Composition on the Optical Properties of Cr³⁺ Impurity in A₃B₅O₁₂ Garnets (A = Lu, Y, Gd, La; B = Al, Ga, Sc) ACS Appl. Opt. Mater. 3 (2025) 422-430. https://doi.org/10.1021/acs.aom.4c00502
D. D. Nematov, A. S. Burkhonzoda, M. S. Kurboniyon, U. Zafari, K. T. Kholmurodov, M. G. Brik, T. Yamamoto, F. Shokir The Effect of Phase Changes on Optoelectronic Properties of Lead-Free CsSnI₃ Perovskites J. Electron. Mater. 54 (2025) 1634-1644 https://doi.org/10.1007/s11664-024-11683-9
M. S. Kurboniyon, A. M. Srivastava, B. Lou, D. D. Nematov, A. Burkhonzoda, T. Yamamoto, C.-G. Ma, and M. G. Brik Thermal Quenching Mechanism of Mn⁴⁺ in Na₂SiF₆, NaKSiF₆, and K₂SiF₆ Phosphors: Insights from the First-Principles Analysis Inorg. Chem. 63 (2024) 21212-21221. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c03589
Z. Umar, O. Khyzhun, M. S. Kurboniyon, T. Yamamoto, M. G. Brik, M. Novita, J. Barzowska, and M. Piasecki The Effect of Hydrostatic Pressure on Structure, Crystal-Field Strength, and Emission Properties of Neat and Ni²⁺-Activated KMgF₃ Adv. Theory Simul. (2024) 202400734 https://doi.org/10.1002/adts.202400734
M. Buryi, V. Babin, K. Děcká, K. Ridzoňová, N. Neykova, F. Hájek, Z. Velkov, Z. Remeš, R. Tomala, P. Socha, K. Bartosiewicz, T. Hostinský, P. Mošner, T. Yamamoto, C.-G. Ma, M. G. Brik Charge trapping and luminescence of the mixed size CsPbBr₃ particles grown in one batch Opt. Mater. 151 (2024) 115279 https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115279

講演・発表

T. Yamamoto, M. Hirano, D. Nematov, A. Burkhonzoda, Z. Umar, M. G. Brik Investigation of local environment of 3d transition elements in phosphor materials 12th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, June 16-21, 2024, Riga, Latvia
T. Koikawa, Y. Shimazaki, T. Yamamoto Enhancement of up-conversion luminescence intensity of Er-doped oxide by co-doping technique 11th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, September 22-25, 2024, Danang, Vietnam
T. Yamamoto and M. G. Brik First principles calculations and machine learnings for optical materials 2nd International School on Smart Light Conversion Materials and Technology, November 23-25, Chongqing, China
T. Yamamoto, D. D. Nematov, A. S. Burkhonzoda, F. Shokir, M. G. Brik Phase Stability and Electronic Structure of Tri-Halide Perovskites 7th International Conference on the Physics of Optical Materials, August 26-30, 2024, Becici, Montenegro
Y. Shimazaki, T. Koikawa, M. G. Brik, T. Yamamoto Effect of rare earth co-doping on UC luminescence intensity in CaSnO₃: Er 7th International Conference on the Physics of Optical Materials, August 26-30, 2024, Becici, Montenegro
T. Koikawa, Y. Shimazaki, M. G. Brik, T. Yamamoto Up-Conversion Luminescence from Ca₂SnO₄: Er 7th International Conference on the Physics of Optical Materials, August 26-30, 2024, Becici, Montenegro
S. Osaki, H. C. Nguyen, M. G. Brik, T. Yamamoto Estimation of luminescence properties of red phosphors doped with 3d transition metals by machine learning 11th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, September 22-25, 2024, Danang, Vietnam
G. Sato, M. Okumura, A. Hirata, and T. Yamamoto Elucidation of quasicrystal formation mechanism in noble metal doped Zr-Cu metallic glasses by machine learning molecular dynamics simulations 11th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, September 22-25, 2024, Danang, Vietnam
T. Yamamoto, M. Hirano, D. Nematov, A. Burkhonzoda, Z. Umar, M. G. Brik Geometrical and Electronic Structures of Red Phosphors Doped with 3d Transition Metals PRiME2024, October 6-11, 2024, Honolulu, USA

T. Koikawa, M. G. Brik, T. Yamamoto Influence of Alkaline-Metals Co-Doing on Luminescence Intensity of Er-Doped Up-Conversion Oxide Phosphors PRiME2024, October 6-11, 2024, Honolulu, USA
S. Osaki, G. Sato, M. Nakamura, K. Kimura, and T. Yamamoto Estimation of the Mechanical Properties of High Entropy Alloys Using Quantum Circuit Learning 第34回日本MRS年次大会, 2024/12/16-18, 神奈川
Z. Chen, G. Sato, T. Yamamoto Prediction of Radiation Resistance Properties of High Entropy Alloys Using Machine Learning 第34回日本MRS年次大会, 2024/12/16-18, 神奈川
H. Hiraishi, H. C. Nguyen, M. G. Brik and T. Yamamoto Prediction of Physical Properties of Garnet-Type Structured Compounds by Machine Learning 第34回日本MRS年次大会, 2024/12/16-18, 神奈川
森本拓実, 河鱈一彦, 山本知之 骨伝導音測定による骨強度評価法の検討 第45回バイオメカニズム学術講演会, 2024/12/7-8, 東京
森本拓実, 河鱈一彦, 山本知之 機械学習を用いた骨強度評価モデルの検討 日本機械学会 スポーツ工学・ヒューマンダイナミクス部門講演会2024, 2024/11/15-17, 神奈川
平石遥輝, Nguyen Hai Chau, 山本知之 機械学習によるガーネット型構造化合物の物性値予測 日本金属学会 2024年秋期(第175回)講演大会, 2024/9/18-25, 大阪
平野 萌, Z. Umar, D. Nematov, A. Burhonzoda, 山本知之 Mn添加RE₂MgTiO₆の蛍光特性評価 日本金属学会 2024年秋期(第175回)講演大会, 2024/9/18-25, 大阪
嶋田 翔, 廣本祥子, 山本知之 純Mg表面での炭酸アパタイト被膜の形成メカニズムの検討 日本金属学会 2024年秋期(第175回)講演大会, 2024/9/18-25, 大阪
鯉川智生, 山本知之 CaSnO₃: Erのアップコンバージョン発光強度に及ぼすアルカリ金属添加の影響 日本セラミックス協会年会, 2025/3/5-7, 静岡
新宮やよい, 廣本祥子, 山本知之 純Mg, AZ系Mg合金および純Alの新生面の分極挙動の検討 第71回材料と環境討論会, 2024/11/13-15, 沖縄
福田涼介, 土井康太郎, 廣本祥子, 山本知之 6000系および7000系Al合金の不働態皮膜の保護性能と再不働態化挙動 第71回材料と環境討論会, 2024/11/13-15, 沖縄
佐藤元紀, 平田秋彦, 奥村雅彦, 山本知之 機械学習分子動力学を用いた貴金属添加Zr₇₀Cu₃₀金属ガラスの準結晶形成機構の検討 第38回分子シミュレーション討論会, 2024/12-4, 兵庫
塚崎壮輔, 奥村雅彦, 山本知之 MAPbI₃ペロブスカイト中での有機分子の回転運動評価 第38回分子シミュレーション討論会, 2024/12-4, 兵庫