

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に関する研究を中心に、2025年度においては、3つの研究テーマ、1) 機械学習を用いた材料物性予測、2) ペロブスカイト太陽電池の光吸収層材料の開発、3) 希土類フリー赤色蛍光体の発光メカニズム、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) 機械学習を用いた材料物性予測

本年度は、これまでに進めてきた次世代の構造材料として注目される高エントロピー合金 (HEA) の機械的特性を対象とした機械学習に関する研究を更に発展させて、因果推論 (Causal Inference) を用いた研究を進めた。以下にその成果の一部として発表した論文[1]の概要を示す。

HEAの機械的特性の推定において、特定の元素濃度の変化が降伏応力に与える影響を、因果推論という新しいデータサイエンスの手法を用いて定量的に解明した。HEAは5種類以上の主要元素から構成される複雑な系であり、その膨大な組成の組み合わせの中から望ましい機械的特性を持つ材料を見つけ出すことは、従来の実験的手法や相関関係に依存する標準的な機械学習では限界があった。

これまでの材料科学における機械学習の活用は、主に「予測」に主眼が置かれてきた。しかし、高精度な予測モデルであっても、どの因子が結果に直接寄与しているのかという「因果関係」を明らかにすることは困難であった。例えば、ある元素を増やしたときに強度が上がったとしても、それがその元素自体の効果なのか、あるいは他の物理量の変化を介した間接的な影響なのかを切り分けることが材料設計には不可欠である。本研究では、この課題を解決するために、構造的因果モデル (SCM) と「Double/Debiased Machine Learning (DoubleML)」を導入した。

まず、HEAの特性を記述するための因果モデル「HEACML」を構築した。このモデルは、原子濃度の変化が価電子濃度 (VEC)、混合エンタルピー (ΔH_{mix})、混合エントロピー (ΔS_{mix}) といった物理的な記述子に影響を及ぼし、最終的に降伏強度が決定されるという因果経路を定義したものである。これにより、特定の元素を「介入 (操作)」した際に、複雑に絡み合う他の変数の影響 (交絡) を統計的に排除し、純粋な効果のみを抽出することが可能になった。

因果効果の推定には、DoubleMLというフレームワークを使用した。これは、機械学習を用いてデータ内のバイアスを取り除きながら因果パラメーターを推定する手法である。解析では、一般化線形モデル (GLM)、ランダムフォレスト (RF)、サポートベクターマシン (SVM)、勾配ブースティング (XGB) という4つの異なるアルゴリズムを採用し、その精度と信頼性を比較した。

結果として、合金設計において極めて重要な定量的知見が得られた。具体的には、VECが1単位増加すると降伏応力は平均で252.3 MPa減少し、 ΔH_{mix} が1単位増加すると平均29.8 MPa減少することが示された。一方で、 ΔS_{mix} の1単位増加は降伏応力を平均217.4 MPa向上させるという強い正の効果が確認された。特に、4つの手法の中でXGBを用いたモデルが最も狭い信頼区間を示し、物理的な因果関係を最も安定して捉えられることが明らかになった。

本研究の意義は、材料探索のプロセスを「相関」から「因果」へと進化させた点にあり、このアプローチにより、研究者は「なぜこの強度が現れるのか」という物理的な理由に基づき、特定の元素を戦略的に増減させるための具体的な設計指針を得ることができるようになる。これは、試行錯誤の回数を劇的に減らし、過酷な環境に耐えうる高性能な新材料の開発を大幅に加速させる可能性を秘めている。本研究により、因果推論を材料科学に統合することで、ブラックボックス化しがちな機械学習モデルに透明性と解釈性を与えた。この手法はHEAのみならず、多様な複雑合金や機能性材料の設計にも応用可能であり、データ駆動型の材料開発 (マテリアルズ。インフォマティクス) における新たなスタンダードを提示した。今後は、さらに微視的な構造因子をモデルに組み込むことで、より精緻な材料操作が可能になると期待できる。

2) ペロブスカイト太陽電池の光吸収層材料の開発

ペロブスカイト太陽電池の光吸収層材料の構造安定性、電子状態等に関して、第一原理計算を用いた研究を進めた。ここでは、全無機非鉛光吸収層材料として注目されているCsSnI₃を対象とした成果[2]を示す。

次世代の高効率太陽電池材料として囑望されている非鉛ペロブスカイト化合物CsSnI₃を対象とし、塩素 (Cl) ドープと圧力印加がその電子構造、光学特性、および機械的性質に及ぼす影響を第一原理計算によって包括的に論じた。現在広く普及している鉛系ペロブスカイト太陽電池は、極めて高い光電変換効率を示す一方で、鉛による環境負荷や熱的、化学的安定性の低さが実用化における大きな懸念材料となっている。こうした背景から、毒性のないスズ (Sn) を主成分とするCsSnI₃が代替材料として注目されているが、理想的な光吸収を実現するためのバンドギャップ調整や、デバイスとしての耐久性を担保する機械的安定性の向上が不可欠な課題とされていた。本研究では密度汎関数法 (DFT) を用い、ヨウ素 (I) サイトの一部を塩素で置換したCsSnI_{3-x}Cl_x (x=0, 1, 2, 3) の系について、0から10 GPaまでの静水圧環境下における物理的挙動を詳細に検討した。

電子構造解析からは、塩素のドープ量が増加するに伴

い、格子定数の縮小を主因としてバンドギャップが拡大する傾向が明らかになった。未ドーピングの状態では比較的狭いバンドギャップを持つCsSnI₃に対し、塩素の導入は光吸収特性を精密に制御するための有効な化学的手段となることが示されている。さらに、外部から圧力を印加することで、すべての組成においてバンドギャップが減少し、特定のドーピング量と圧力の条件下では、太陽光スペクトルのエネルギー密度が最も高い領域に対応する1.3から1.5 eV付近へとバンドギャップを最適化できることが判明した。これは、化学的ドーピングと物理的圧縮を組み合わせることで、デバイスの光学応答を自在にチューニングできるという、高効率太陽電池設計のための具体的なロードマップを提示するものである。

光学特性の評価においても、塩素ドーピングによる吸収端のブルーシフトと、圧力印加によるレッドシフトが相補的に作用することが確認された。本系は可視光から近赤外領域にわたって10⁵ cm⁻¹ オーダーという極めて高い吸収係数を維持しており、消衰係数や屈折率、反射率、光伝導度といった諸量の計算結果も、ドーピングと圧力の相乗効果が光電変換効率の最大化に寄与することを理論的に裏付けている。特に、高圧下での屈折率の変化や光伝導度の増大は、キャリアの輸送効率向上を示唆する重要な知見である。

また、実用的なデバイス開発において不可欠な機械的性質の検討では、弾性定数、体積弾性率、せん断弾性率、ヤング率、およびポアソン比を算出することで、結晶構造の安定性と材料の柔軟性を評価している。得られた弾性定数はボルン-フランクの安定性条件をすべて満たしており、高濃度のドーピングや極限的な高圧環境下においても材料が構造的に破綻せず、安定して存在し得ることが証明された。さらに、ブッチ比 (B/G 比) の分析により、本材料系がすべての条件下で延性材料としての特性を保持していることが明らかになった。これは、曲げや衝撃に対して脆性破壊を起こしにくいことを意味しており、将来的なフレキシブルデバイスへの応用や、製造工程における機械的ストレスに対する堅牢性を備えていることを示唆している。

結論として、環境調和型の非鉛ペロブスカイト太陽電池において、塩素ドーピングと圧力制御という二つのアプローチが、光学的なパフォーマンスと機械的な信頼性を同時に最適化するための極めて有効な戦略であることを論理的に導き出した。本研究が示した第一原理計算による予測値は、今後の実験的な材料合成や薄膜成長、ひいてはデバイス構造の最適化における確固たる物理的指針となり、持続可能なエネルギー社会の実現に向けた高効率太陽電池開発を大きく加速させる可能性を示した。

3) 希土類フリー赤色蛍光体の発光メカニズム

希土類フリー赤色蛍光体における発光メカニズムを詳細

に検討することを目的として、Cr³⁺をKMgF₃に添加した物質を対象として、発光エネルギーを精密に評価するため、励起状態を直接扱う Δ SCF法と第一原理計算 (DFT) を組み合わせた新たな手法を提案し、その有効性を検証した。遷移金属を添加した光機能材料の設計において、励起状態のエネルギーや電子相関を正確に記述することは極めて重要だが、従来のDFT計算のみではこれらを適切に扱うことが困難であった。本研究はこの課題に対し、ハバードU補正 (DFT+U) や複数の交換相関汎関数を導入することで、実験値との高い整合性を実現する計算スキームを確立した。

まず、KMgF₃のMgサイトをCr³⁺が置換した際の局所構造を最適化し、添加による格子歪みを解析した。計算には標準的なPBE汎関数に加え、メタGGA汎関数のSCAN、およびハイブリッド汎関数のHSE06を用いた。これらの手法で、基底状態 (⁴A_{2g}) から各励起状態 (⁴T_{2g}, ²E_g) への遷移エネルギーを算出した結果、単純なDFTではエネルギーを大幅に過小評価したが、Uパラメーターによる電子相関の補正を加えることで精度が劇的に向上した。特に、HSE06を用いた Δ SCFアプローチは、計算コストは高いものの実験値を極めて正確に再現し、不純物中心の電子構造記述において極めて強力であることを示した。また、SCAN汎関数にU補正を施した手法も、実用的な計算負荷で高い精度を維持できる有力な選択肢となることが明らかになった。

さらに、状態密度 (DOS) 解析によってCr³⁺の3d軌道とフッ素の2p軌道の結合性を明らかにし、発光特性の物理的背景を理論的に裏付けた。結論として、本研究は Δ SCF法が遷移金属添加材料の光学特性予測に非常に有効であることを実証した。この知見は、実験的な試行錯誤を大幅に削減し、新たな高効率蛍光体や光機能材料の論理的な探索を加速させる重要な指針となるものである。

References

- [1-1] H. C. Nguyen and T. Yamamoto, J. Electron. Mater. 54 (2025) 3663.
- [2-1] A. Burkhonzoda et al., Comput. Codens. Mater. 45 (2025) e01130.
- [3-1] Z. Umar et al., Comput. Codens. Mater. 47 (2026) e01274.

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)、ペオグラード大学 (セルビア)、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, A. S. Burkhonzoda, D. D. Nematov, M. G. Brik, T. Yamamoto, M. Piasecki Anion-anion exchange effect on crystal, electronic and mechanical properties of eco-friendly lead-free Cs_2SnX_6 and CsSnX_3 halides when forming $\text{Cs}_2\text{SnX}_{6-x}\text{Y}_x$ and $\text{CsSnX}_{3-x}\text{Y}_x$ (X, Y = I, Br, Cl) solid solutions J. Solid State Chem. 359 (2026) 125968. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2026.125968
Z. Umar, O. Khyzhun, A. Platonenko, T. Yamamoto, M. G. Brik, M. Piasecki Different calculating schemes for evaluating the transition emission energies in a Cr^{3+}-activated KMgF_3 phosphor: ΔSCF-DFT approaches Computational Condensed Matter 47 (2026) e01274. https://doi.org/10.1016/j.cocom.2026.e01274
A. Burkhonzoda, D. Nematov, M. S. Kurboniyon, M. Kayumov, I. Raufov, M. Hojamberdiev, K. Kholmurodov, T. Yamamoto Pressure-induced bandgap engineering, optical and mechanical properties of chlorine-doped CsSnI_3: A first-principles roadmap for high-efficiency solar cells Computational Condensed Matter 46 (2026) e01253. https://doi.org/10.1016/j.cocom.2026.e01253
T. K. Ly, H. C. Nguyen, T. Yamamoto A Causal Inference Approach to Assess the Effects of Atomic Concentration Changes on the Hardness of High-Entropy Alloys International Conference on Computational Collective Intelligence (2026) 152-166. https://doi.org/10.1007/978-3-032-09318-9_11
M. S. Kurboniyon, A. M. Srivastava, W. W. Beers, W. E. Cohen, M. Bagheri, B. Lou, T. Yamamoto, M. G. Brik, C.-G. Ma First-principles study of thermal quenching mechanism of Mn^{4+}-doped fluoride phosphors: Electronic structure, optical properties and phosphor design principles Chem. Eng. J. 525 (2025) 170227. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.170227
A. Burkhonzoda, D. Nematov, M. Kurboniyon, F. Shokir, M. Hojamberdiev, M. G. Brik, K. Kholmurodov, T. Yamamoto High-pressure effects on the structural, mechanical, and optoelectronic properties of the lead-free $\beta\text{-CsSnX}_3$ (X = I, Br, Cl) perovskite: Insights from first principle analyses Computational Condensed Matter 45 (2025) e01130-e01130. https://doi.org/10.1016/j.cocom.2025.e01130
N. H. Chau and T. Yamamoto Effects of changing atomic concentration of a single element on the yield strength of high-entropy alloys: A causal inference study Journal of Electronic Materials 54 (2025) 3663-3674. https://doi.org/10.1007/s11664-025-11852-4
Z. Umar, O. Khyzhun, M. S. Kurboniyon, T. Yamamoto, M. G. Brik, A. I. Popov, M. Piasecki Electronic structure and energy transitions in oxides and fluorides doped by octahedrally surrounded Cr^{3+} ions Opt. Mater. 160 (2025) 116681. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116681
Z. Umar, O. Khyzhuna, D. D. Nematov, A. S. Burkhonzoda, M. G. Brik, T. Yamamoto, M. Piasecki The effect of divalent ions on chemical stability of eco-friendly α, γ and δ phases of CsSnI_3 Comp. Condens. Matter 44 (2025) e01062. https://doi.org/10.1016/j.cocom.2025.e01062
T. Koikawa, T. Yamamoto Enhancement of up-conversion luminescence intensity of Er-doped CaMoO_4 by K_2CO_3 addition Opt. Mater. 163 (2025) 116959. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116959
M. S. Kurboniyon, S. Nurulkhakov, B. Liu, K. Rahmonov, A. M. Srivastava, M. G. Brik, T. Yamamoto, C.-G. Ma Influence of the First Cation A of A_2SiF_6: Mn^{4+} (A = K, Rb, Cs) Phosphors on Their Geometric Structures and the Optical Transition Energies: First Principles Analysis J. Electron Mater. 54 (2025) 962-969. https://doi.org/10.1007/s11664-024-11617-5

講演・発表

T. Koikawa, Y. Shimazaki, M. G. Brik, T. Yamamoto Development of Efficient Up-conversion Oxide Phosphors TIM25 Physics Conference, May 29-31, 2025, Timisoara, Romania

T. Koikawa, Y. Shimazaki, T. Yamamoto Up-conversion luminescence behavior of Er-doped oxides 248th ECS Fall Meeting, October 12-16, 2025, Chicago, USA
T. Yamamoto Machine learning studies for optical materials 3rd Silk Road Conference on Luminescent Materials and Devices: ECS-LDM, November 20-23, Chongqing, China
T. K. Ly, N. H. Chau, T. Yamamoto A Causal Inference Approach to Assess the Effects of Atomic Concentration Changes on the Hardness of High-Entropy Alloys 17th International Conference on Computational Collective Intelligence, November 12-15, 2025, Ho Chi Minh, Vietnam
S. Osaki, K. Hoshitani, M. Nakamura, K. Kimura, T. Yamamoto Advantages of Quantum Circuit Learning for the Development of High Entropy Materials IEEE International Conference on Quantum Computing and Engineering – QCE25, August 31 - September 5, 2025, Albuquerque, USA
T. Koikawa, Y. Shimazaki, M. G. Brik, T. Yamamoto Change in Intensity Distribution of Up-Conversion Luminescence Spectra of CaIn_2O_4: Er 8th International Conference on Advanced Electromaterials, November 25-28, 2025, Jeju, Korea
S. Osaki, K. Hoshitani, M. Nakamura, K. Kimura, T. Yamamoto Evaluation of Predictive Performance by Quantum Circuit Learning for the Mechanical Properties of High Entropy Alloys 8th International Conference on Advanced Electromaterials, November 25-28, 2025, Jeju, Korea
Y. Niimiya, S. Hiromoto, T. Yamamoto Effect of Al Concentration on the Corrosion Behavior of Oxide Film-free Metal Surfaces in Mg Alloys 8th International Conference on Advanced Electromaterials, November 25-28, 2025, Jeju, Korea
A. Kishi, R. Wada, N. Shibayama, M. Ikegami, T. Miyasaka, T. Yamamoto Stabilization of α-FAPbI₃ Film by Isobutylammonium Chloride Addition Materials Research Meeting 2025, December 8-13, 2025, Yokohama, Japan
A. Kishi, R. Wada, N. Shibayama, M. Ikegami, T. Miyasaka, T. Yamamoto Development of Highly Efficient FAPbI₃ Perovskite Solar Cells by the Addition of Isobutylammonium Chloride 2025 MRS Fall Meeting, November 30 – December 5, 2025, Boston, USA
S. Osaki, K. Hoshitani, M. Nakamura, K. Kimura, N. Itani, T. Yamamoto Predictions of the Mechanical Properties of High Entropy Alloys Using Quantum Circuit Learning 第35回日本MRS年次大会, 2025/11/10-12, 北九州
K. Hoshitani, S. Osaki, T. Yamamoto Phase Classification of High Entropy Perovskites Using Machine Learning 第35回日本MRS年次大会, 2025/11/10-12, 北九州
A. Ichimaru, K. Kakiuchi, S. Osaki, T. Yamamoto Prediction of Luminescence Intensity of Ca-Al-Zn Oxide Red Phosphors 第35回日本MRS年次大会, 2025/11/10-12, 北九州
森本拓実, 河鱈一彦, 山本知之 尺骨骨折治癒過程における骨伝導音測定による固有振動数の変化 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2025, 2025/11/28-30, 京都
垣内健太郎, 山本知之 Ca-Al-Zn系酸化物赤色蛍光体の発光特性評価 日本セラミックス協会 第38回秋季シンポジウム, 2025/9/17-19, 群馬
鯉川智生, 永田将義, 嶋崎結子, Mikhail G. Brik, 山本知之 Er添加CaSnO₃とCaTiO₃のアップコンバージョン発光波長分布 日本セラミックス協会 第38回秋季シンポジウム, 2025/9/17-19, 群馬
森本拓実, 河鱈一彦, 廣田音奏, 石川芽生子, 山本知之 機械学習を用いた骨強度予測モデルの検討 日本機械学会 第37回バイオエンジニアリング講演会, 2025/5/24-25, 神奈川
森本拓実, 河鱈一彦, 廣田音奏, 石川芽生子, 山本知之 深層学習モデルを用いた骨伝導音測定における固有振動数の推測手法の検討 第46回バイオメカニクス学術講演会, 2025/11/15-16, 奈良

岸 絢那, 和田僚平, 柴山直之, 池上和志, 宮坂 力, 山本知之 塩化インジウムアンモニウム添加FAPbI₃ペロブスカイト太陽電池の評価 第86回応用物理学会 秋季学術講演会, 2025/9/7-10, 愛知
森本拓実, 河鱒一彦, 廣田音奏, 石川芽生子, 山本知之 骨伝導音を用いた骨強度測定の新たな評価法の検討 日本機械学会 2025年度年次大会, 2025/9-7-10, 北海道
福田涼介, 土井康太郎, 廣本祥子, 山本知之 高強度Al合金の局部腐食発生に及ぼすCu, Fe含有金属間化合物の影響 第72回材料と環境討論会, 2025/10/29-31, 愛知
嶋田 翔, 廣本祥子, 山本知之 炭酸アパタイト被膜の被覆時間が疑似体液中での純Mgの耐食性に及ぼす影響 第72回材料と環境討論会, 2025/10/29-31, 愛知
新宮やよい, 廣本祥子, 山本知之 AZ系Mg合金新生面の分極挙動に及ぼすAl濃度の影響 日本金属学会 第177回秋季講演大会, 2025/9/17-19, 北海道
嶋崎結子, 鯉川智生, 山本知之 希土類共添加CaSnO₃への炭酸アルカリ金属添加がアップコンバージョン発光特性に及ぼす影響 日本金属学会 第177回秋季講演大会, 2025/9/17-19, 北海道
嶋田 翔, 廣本祥子, 山本知之 TEM観察による純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 第177回秋季講演大会, 2025/9/17-19, 北海道
新宮やよい, 廣本祥子, 山本知之 生理食塩水中でのAZ系Mg合金のAl濃度が新生金属面のアノード分極挙動に及ぼす影響 材料と環境討論会2025, 2025/6/4-6, 東京
福田涼介, 土井康太郎, 廣本祥子, 山本知之 Cuを含んだ金属間化合物が及ぼす高強度Al合金の腐食発生への影響 材料と環境討論会2025, 2025/6/4-6, 東京