

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05541

研究課題名（和文）第一原理に基づく革新的半導体材料の予測手法の開発

研究課題名（英文）Development of computational techniques for discovering novel semiconductors from first principles

研究代表者

熊谷 悠 (Kumagai, Yu)

東京工業大学・元素戦略研究センター・特任准教授

研究者番号：00722464

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 18,400,000 円

研究成果の概要（和文）：近年の計算機性能の向上と計算手法の改善により、第一原理計算を用いて新材料を探索することが可能になってきている。そのような背景のもと、近年、世界各国で計算材料データベースの構築がなされている。このデータベースは材料探索に極めて有用である。しかし半導体材料に関しては、重要な物性が多岐に亘っており、またそのいくつかに関しては、第一原理により算出する手法が未成熟・未確立であったため、その探索は困難であった。そこで本研究では、第一原理計算主導での半導体材料探索を可能とするための、計算理論の構築と材料探索に必要な計算プログラムの開発を行った。

研究成果の概要（英文）：Thanks to the progress on the computer power and first-principles calculation techniques, it becomes possible to seek for new materials from first-principles calculations nowadays. As a result, computational material databases have been continuously developed by some groups in the world in the past decade. Such databases are very useful for discovering novel materials. However, discovery of new semiconductors with such databases is difficult in general because physical properties related to semiconductor applications are widespread, and some of them are difficult or even impossible to calculate from first-principles. Therefore, in this study, we have developed theory, calculation techniques and programs that are indispensable for discovering semiconductor materials from first-principles calculations.

研究分野：半導体理論

キーワード：半導体 第一原理計算 点欠陥

1. 研究開始当初の背景

近年の計算機性能の向上と計算手法の改善により、第一原理計算を用いて新材料を探索することが可能になってきている。そのような背景のもと、2011年にアメリカでは、新規材料の研究開発を加速するため、計算材料プログラムの開発に100億円以上を投入した (Materials Genome Initiative)。これにより、当時 MIT の Ceder 教授らが Materials Project の名のもと、ICSD 中の5万以上の既報物質を対象に、第一原理計算で得られた形成エネルギーや電子状態密度、電子バンド図を、Duke 大の Curtarolo 教授らは仮想物質を含めた60万以上の物質の計算結果を公開している。これらの計算材料データベースは、狙った特性をもつ物質の初期スクリーニングや、機械学習の学習データとして用いるのに極めて有用である。

一方半導体材料は、トランジスタ(例: Si)、太陽電池(Si, GaAs, CdTe, CuInSe₂)、LED (GaAs, GaN, C)、パワーデバイス(SiC, GaN)、光触媒(TiO₂)等、様々な産業用途に用いることが出来る、人類にとって必要不可欠な材料である。しかしこれらの半導体材料は、上述したハイスループット計算によって探索することは非常に困難であった。なぜなら、半導体材料において重要な物性は、バンドギャップ、有効質量、誘電定数、点欠陥特性など実に多岐に亘っており、加えてそのいくつかに関しては、第一原理により算出する手法が未成熟・未確立であったからである。

2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究では、半導体の「電子物性」と「点欠陥物性」を高精度に予測するための計算手法を確立し、第一原理計算主導での革新的な半導体材料の探索を現実にするを目的とした。特に半導体の理論研究で問題となるのが、電子相関の取り扱いと点欠陥の計算方法である。これらの問題点は、第一原理計算から半導体材料探索を行う際の非常に強いボトルネックとなっている。

3. 研究の方法

本研究では、第一原理計算主導での半導体材料探索を可能とするため、「計算理論の構築」、「材料探索に必要な計算プログラムの開発」を行った。より具体的には、以下の4つの研究に専念した。

① 材料中の電子構造を、従来の手法と比べて、高速かつ高精度に計算することが可能な計算手法を提案する。

- ② 従来、精確に計算ができなかった点欠陥形成エネルギーを、高精度に計算するための新たな計算手法を提案する。
- ③ 革新的半導体材料発見のための多段階スクリーニングに必要な計算プログラムを構築する。
- ④ 上述した、手法を様々な物質に応用する。

4. 研究成果

上述した、4つの研究の方法に関して、個別に研究成果を示す。

①に関しては、半導体で重要な物性であるバンドギャップおよび電子構造を、高精度・高速に算出する手法を考案した。半導体の電子構造を高精度に計算するためにハイブリッド汎関数がよく用いられるが、その計算コストは、おおよそ一般化勾配近似の100倍から1000倍程度である。そこで、我々は、一般化勾配近似を用いて得られた波動関数をもとに、非自己無撞着に HSE06 の一電子固有値方程式を解くことを提案した。これにより、通常の HSE06 と比べて 0.1 eV 程度の誤差を保持しながら、10 倍程度高速に算出することが可能となった。さらに、Fock 交換ポテンシャルの比率を、誘電定数を用いて決定する手法を併用することで、数万の物質を対象としてバンド構造計算手法を提案した。

②に関しては、拡張型 FNV 法で高精度に計算できない点欠陥に対して、経験的な補正を加える手法を考案した。通常、点欠陥がスーパーセル中に内包される場合、拡張型 FNV 法により、点欠陥形成エネルギーは高精度に算出される。しかしながら、欠陥が隣のセルの欠陥と相互作用する場合、その算出される

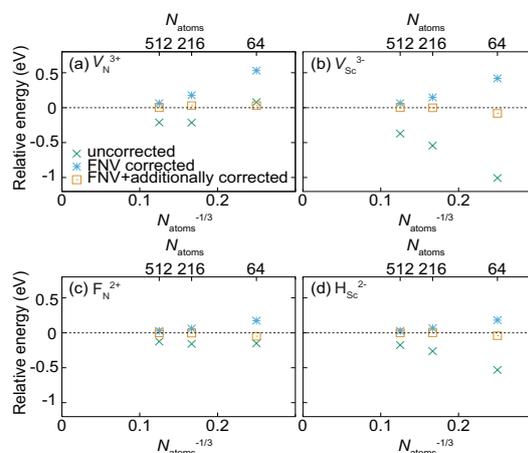


図 ScN 中の4種類の欠陥に関するセルサイズ依存性。補正なし、拡張型 FNV 補正および経験的補正の適用後の結果を示す。

エネルギーには誤差が生じる。本研究では、残留誤差がモデル中の原子数に比例するという仮定のもと補正を行った。補正の例として、ScN中の点欠陥の結果を図に示す。これにより、拡張型FNV法を用いた場合、最大0.5 eV以上の誤差が、0.1 eV以下にまで減少していることがわかる。

③に関しては、与えられた結晶構造に対して、計算条件収束の自動化や、上述した非自己無撞着ハイブリッド計算、誘電定数、光吸収係数の計算の自動化を行った。その後これらを用いて、ICSD中の10000以上既報物質に対して網羅的な計算を行った。また点欠陥計算に関しても完全自動化が行えるプログラムを構築し、公開に向けて準備している。

④に関しては、主に窒化物半導体(Zn_3N_2 , $ZnSnN_2$, Cu_3N , ScN)中の点欠陥を対象に網羅的な計算を行い、その解析を行った。

Zn_3N_2 は、高い電子移動度を示し、電子ドーピングによりバンドギャップを幅広く調整できることから、透明導電膜などへの応用が期待されている。本研究では、ドーピングを行わない場合に自発的に発現する n 型伝導の起源が、窒素サイト上の酸素及び格子間に存在する水素であることを見出した[Kumagai, *et al.*, *Phys. Rev. Applied*, **8** (2017) 014015, Editors' suggestion.]。

$ZnSnN_2$ は、バンドギャップが1.4 eVで高い光吸収係数を示し、豊富に存在する元素で構成されていることから、新規薄膜太陽電池の光吸収材料として期待されている。本研究では、 $ZnSnN_2$ 中に豊富に存在する Sn_{Zn} アンチサイト欠陥が、従来考えられていた深い準位を作るという結果と異なり、浅い準位を形成するという興味深い結果が得られた[Tsunoda, Kumagai, *et al.*, *Phys. Rev. Applied*, in-press]。

Cu_3N も、間接遷移であるものの高い光吸収係数を示すことから、新規薄膜太陽電池の光吸収材料として期待されている。本研究では、実験で未達だった p 型化に関して、電気陰性度が大きなFを格子間に化学ドーピングする方法を提案し、実験で検証を行った[Matsuzaki, Harada, Kumagai, *et al.*, *Adv. Mater.*, in-press]。

ScNは高い機械特性、熱電特性、電子移動度が報告されていることから、多様な応用が期待される材料である。本研究では、その窒化スカンジウム固有の点欠陥と不純物の特性及び p 型ドーピングの可能性を、第一原理計算を用いて議論した[Kumagai, *et al.*, *Phys. Rev. Applied*, **9** (2018) 034019.]。

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 10 件)

1. N. Tsunoda, Y. Kumagai, A. Takahashi, and F. Oba
“Electrically benign defect behavior in $ZnSnN_2$ revealed from first principles” *Letter of Phys. Rev. Applied*, (2018) in-press. 査読有
2. K. Matsuzaki, K. Harada, Y. Kumagai, S. Koshiya, K. Kimoto, S. Ueda, M. Sasase, A. Maeda, T. Susaki, M. Kitano, F. Oba, and H. Hosono
“High-Mobility p -Type and n -Type Copper Nitride Semiconductors by Direct Nitriding Synthesis and In Silico Doping Design” *Adv. Mater.*, (2018) in-press. 査読有
3. F. Oba, and Y. Kumagai
“Design and exploration of semiconductors from first principles: A review of recent advances” *Appl. Phys. Express*, **11** (2018) 060101-1-30. 査読有
doi.org/10.7567/APEX.11.060101
4. Y. Kumagai, N. Tsunoda, F. Oba
“Point defects and p -type doping in ScN from first principles” *Phys. Rev. Applied*, **9** (2018) 034019-1-10. 査読有
doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.034019
5. Y. Kumagai, K. Harada, H. Akamatsu, K. Matsuzaki, F. Oba
“Carrier-Induced Band-Gap Variation and Point Defects in Zn_3N_2 from First Principles” *Phys. Rev. Applied*, **8** (2017) 014015-1-12, *Editors' suggestion*. 査読有
doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.014015
6. Y. Kumagai, K. T. Butler, A. Walsh, F. Oba
“Theory of ionization potentials of nonmetallic solids” *Phys. Rev. B*, **95** (2017) 125309-1-10. 査読有
doi.org/10.1103/PhysRevB.95.125309
7. Y. Kumagai, L. A. Burton, A. Walsh, and F. Oba
“Electronic structure and defect physics

of tin sulfides: SnS, Sn₂S₃, and SnS₂”
Phys. Rev. Applied, **6** (2016) 014009-1-14. 査読有
doi.org/10.1103/PhysRevApplied.6.014009

8. Y. Hinuma, T. Hatakeyama, Y. Kumagai, L. A. Burton, H. Sato, Y. Muraba, S. Iimura, H. Hiramatsu, I. Tanaka, H. Hosono, and F. Oba
“Discovery of earth-abundant nitride semiconductors by computational screening and high-pressure synthesis”
Nat. Commun., **7** (2016) 11962-1-10. 査読有
doi.org/10.1038/ncomms11962
9. S. Katayama, H. Hayashi, Y. Kumagai, F. Oba, and I. Tanaka
“Electronic structure and defect chemistry of tin(II) complex oxide SnNb₂O₆”
J. Phys. Chem. C, **120** (2016) 9604-9611. 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01696
10. K. T. Butler, Y. Kumagai, F. Oba, and A. Walsh
“Screening procedure for structurally and electronically matched contact layers for high-performance solar cells: hybrid perovskites”
J. Mater. Chem. C, **4** (2016) 1149-1158. 査読有
DOI: 10.1039/C5TC04091D

[学会発表] (計 10 件)

招待講演のみ

1. “半導体材料開発のための計算材料データベース”
熊谷 悠
日本物理学会第 73 回年次大会、東京、3/25 (2018).
2. “Computational materials database toward discovering novel semiconductors”
Yu Kumagai
第 32 回コンピューテーショナル・マテリアルズ・デザインワークショップ、大阪、3/2 (2018).
3. “半導体材料開発のための第一原理計算”
熊谷 悠
ポスト新機能物質開発のための戦略会議、東京、11/14 – 11/15 (2017).
4. “First-principles calculations on point defects in semiconductors and insulators”

Y. Kumagai

The 20th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Nanjing, China, Oct. 30 – Nov. 1 (2017).

5. “半導体材料探索に向けた計算データベースの開発”
熊谷 悠
新機能デバイス・高性能材料のための産官学連携フォーラム 第 3 回会合、東京、9/11 (2017)
6. “First-principles calculations on point defects in semiconductors”
Y. Kumagai
Frontiers in Materials Science 2017, Greifswald, Germany Sep. 4 – Sep.6 (2017).
7. “Computational materials database toward discovering novel semiconductors”
Y. Kumagai
Interdisciplinary symposium on modern density functional theory – iDFT, 和光、6/19 – 6/23 (2017)
8. “First-principles investigation of point defects in non-metallic materials”
Y. Kumagai
第 26 回日本 MRS 年次大会、横浜、12/19-12/20 (2016).
9. “Predictions of point defect properties in semiconductors”
Y. Kumagai
PACRIM11, Jeju, Korea, Aug. 30 – Sept 4 (2015).
10. “第一原理に基づく点欠陥計算の高精度化とその応用”
熊谷 悠, 大場 史康
日本金属学会秋期講演大会 2015, 9/15 – 9/18 (2015).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等 特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊谷 悠 (KUMAGAI, Yu)
東京工業大学・元素戦略研究センター・
特任准教授
研究者番号：00722464

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

大場 史康 (OBA, Fumiyasu)
角田 直樹 (TSUNODA, Naoki)