

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2011～2012

課題番号：23686089

研究課題名（和文） 第一原理計算の段階的高精度化に基づいたヘテロ界面の定量

研究課題名（英文） Quantification of heterointerfaces using accurate first-principles calculations

研究代表者

大場 史康（OBA FUMIYASU）

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90378795

研究成果の概要（和文）： 酸化物半導体・絶縁体ヘテロ界面や太陽電池用化合物半導体ヘテロ界面の構造および機能を設計する上で、界面を原子・電子レベルで定量化することが不可欠となる。本研究では、第一原理計算の段階的な高精度化に基づいた定量的計算手法を開発し、これをマクロ解析および検証実験との連携のもとでヘテロ界面に応用し、界面構造・機能に関するデータセットを構築した。さらに、界面機能を決定する諸因子に基づいたデータセットのスクリーニングから制御・設計指針を導くとともに、酸化物ヘテロ界面や太陽電池ヘテロ界面として高いポテンシャルを有する新しい系を探索した。

研究成果の概要（英文）： It is important to quantify interfaces at the atomistic and electronic level for the design of the structure and functions of heterointerfaces in oxide semiconductors and insulators, and compound semiconductors for photovoltaic applications. In this research project, we have developed a computational procedure based on the combination of first-principles calculations at various levels of accuracy and applied it to the heterointerfaces. Data sets relevant to the interfacial structure and functions were constructed in conjunction with experiments and macroscopic simulations to derive principles for the control and design of the interfaces. Systems that can show high performances as oxide-semiconductor and photovoltaic-semiconductor interfaces were explored.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	15,900,000	4,770,000	20,670,000
2012年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
総計	20,800,000	6,240,000	27,040,000

研究分野：計算材料科学

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：界面，半導体，第一原理計算，電子状態

1. 研究開始当初の背景

近年、半導体と絶縁体の組み合わせによる多彩な自由度を活かして、界面由来の新たな

電気特性や光学特性の開拓がなされている。一方、化合物半導体太陽電池については、効率のさらなる向上や新規系の開発のため、界

面におけるバンド構造の連続性や欠陥準位の影響を正確に把握し、制御することが求められている。界面の構造や機能を設計する上で、界面のマクロな構造や原子構造はもとより、バンドオフセットや界面準位などの電子レベルでの情報が不可欠となる。しかしながら、とくに新規系について、このような知見が十分に蓄積されておらず、界面機能の向上や新規界面構造および機能の探索には莫大な労力を要している。このため、計算科学的アプローチの援用が望まれている。

固体の電子構造の理論的な予測には、第一原理計算が用いられている。しかし、これを材料設計・開発に役立てるためには、計算手法を高精度化、汎用化すること、また、その精度やモデルサイズの限界を認識し、実験および既存の材料科学・半導体物理のフォーマリズムに基づいたマクロな解析と連携させることが重要である。つまり、第一原理計算により得るべき情報は、界面構成物質および界面の原子・電子構造や基礎物性、点欠陥の形成エネルギーや電子準位などの基本的なデータであり、これをマクロ解析のインプットとして利用するのである。また、計算と実験とを緊密に連携させ、相補的な研究を推進することが望まれる。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、第一原理計算の段階的な高精度化に基づいた定量的計算手法を開発し、これを界面のマクロ解析および検証実験との連携のもとでヘテロ界面に応用し、界面構造・機能に関するデータセットを構築すること、そして、界面機能を決定する諸因子に基づいたデータセットのスクリーニングから制御・設計指針を導くとともに、酸化物ヘテロ界面や太陽電池ヘテロ界面として高いポテンシャルを有する新しい系を開拓することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究は、(1)第一原理計算の段階的な高精度化に基づいた定量的計算手法の開発、(2)ヘテロ界面への応用と実験的検証、(3)界面構造・機能基盤データセットの構築と界面制御・設計への展開の3段階で推進した。具体的には、次のとおりである。

(1) 第一原理計算の段階的な高精度化に基づいた定量的計算手法の開発

近似のレベル、すなわち計算精度の異なる第一原理計算を段階的にを行い、原子・電子レベルでのアラインメントに基づいて結果を接続することで、大規模系の高精度予測を行うための技術を確立する。

(2) ヘテロ界面への応用と実験的検証

開発した手法を代表的な酸化物半導体・絶縁体ヘテロ界面および太陽電池ヘテロ界面に適用することにより、原子・電子レベルでの機能因子を決定し、界面のマクロ解析へと渡す。この際、検証実験からのフィードバックを取り入れることで、計算手法の精度の検討や見直しを行う。

(3) 界面構造・機能基盤データセットの構築と界面制御・設計への展開

上述のアプローチを様々な酸化物半導体・絶縁体ヘテロ界面および太陽電池ヘテロ界面に適用することにより、界面電子構造を系統的に定量化する。これにより、界面構造・機能の設計のための汎用的な基盤技術を確立するとともに、高精度に予測された界面オフセットや界面準位等の情報を獲得する。さらに、データセットのスクリーニングから制御・設計指針を導くとともに、酸化物界面や太陽電池ヘテロ界面として高いポテンシャルを有する系を開拓する。

4. 研究成果

第一原理計算の段階的な高精度化に基づいた定量的計算手法の開発を行った。これにより酸化物ヘテロ界面および太陽電池ヘテロ界面の原子・電子レベルでの機能因子を算出した。また、検証実験を行い、結果に応じて計算手法・モデルへのフィードバックをかけた。そして、界面構造・機能基盤データセットの構築とスクリーニングに基づいた界面の制御・設計、新規系の開拓へと展開した。

具体的には、開発したヘテロ界面の定量的計算手法を種々の酸化物半導体・絶縁体および太陽電池用化合物半導体のヘテロ界面に応用し、界面の局所電子状態とバンドオフセットを系統的に算出した。この際、界面特性の指標となる、表面の局所電子状態および価電子帯上端と真空準位の差として与えられるイオン化ポテンシャルにも着目した。

結果の一例として、図1に太陽電池用化合物半導体 CuInSe_2 の2種類の表面における電子状態密度を示す。表面の構造の違いにより、表面近傍の電子状態が大きく異なることがわかる。これらの表面では、イオン化ポテンシャルの値が約0.4 eV異なることが判明した。このような構造依存性は、 CdS および ZnS との界面における価電子帯オフセットにも見られた。また、界面構成物質のイオン化ポテンシャルの差により界面オフセットを見積もった場合、具体的な界面の計算結果と最大0.3 eV程度の違いが見られた。しかし、界面オフセットの傾向は概ね再現でき、イオン化ポテンシャルの算出が界面オフセットの予測において有効であることが示された。

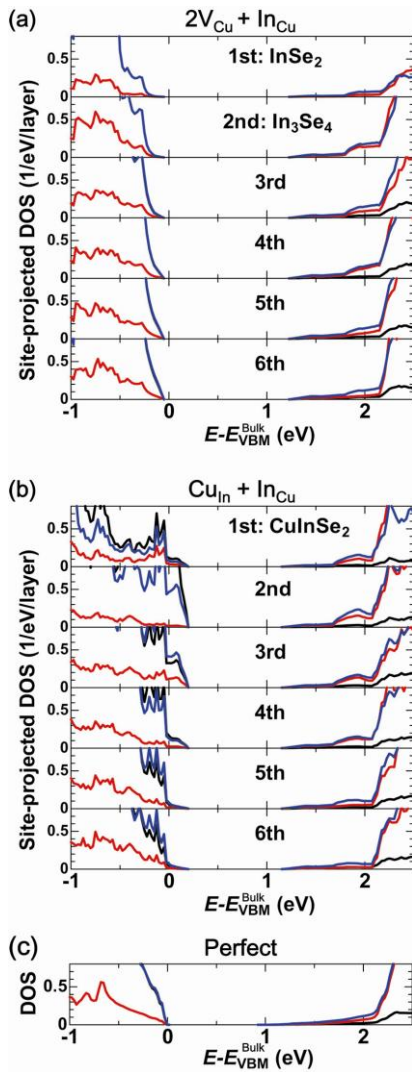


図 1. 点欠陥を含む 2 種類の CuInSe_2 表面と完全結晶の電子状態の比較. (a) $2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}$ 表面, (b) $\text{Cu}_{\text{In}} + \text{In}_{\text{Cu}}$ 表面, (c) 完全結晶の電子状態密度. 完全結晶の価電子帯上端をエネルギーの基準としている.

また、空孔等の固有点欠陥やドーパントの形成エネルギー、電子状態の算出を行うとともに、その結果に基づいて界面における固有点欠陥・ドーパント分布のマクロ解析を行った。その際に基本となるバルクの点欠陥について詳細な検討を行った結果、とくに立方晶 SrTiO_3 の酸素空孔の原子・電子構造に関する興味深い結果が得られた。

図 2 に示すように、立方晶 SrTiO_3 中の酸素空孔の近傍において、低温での正方晶相に見られるような TiO_6 八面体の回転が生じることがわかった。また、中性および荷電状態 $1+$ の酸素空孔では、 TiO_6 八面体の回転に伴って空孔由来の電子の一つが局在することが予測された。中性の酸素空孔では、電子の一つ

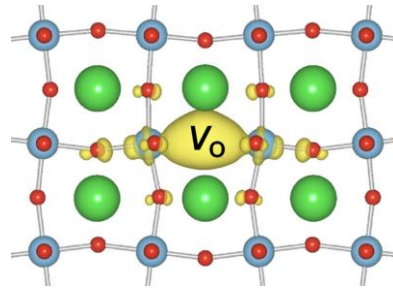


図 2. 立方晶 SrTiO_3 中の酸素空孔近傍の緩和構造と空孔由来の局在電子状態. $[100]$ 方向から見た原子構造と電子状態の空間分布 (等電荷密度面) を重ねて示す.

が浅いドナー状態を占有し、もう一つが局在状態を占有する。これは、 SrTiO_3 の還元による n 型伝導性と可視発光を同時に説明できるような電子状態である。このように、酸素空孔は、我々が以前に提案しているチタン・オフセンター・アンチサイト欠陥とともに、還元された SrTiO_3 の電気・光学特性の起源になると考えられる。

また、界面における点欠陥の効果を考慮するため、空間電荷理論に基づいたマクロなポテンシャル分布シミュレーションと第一原

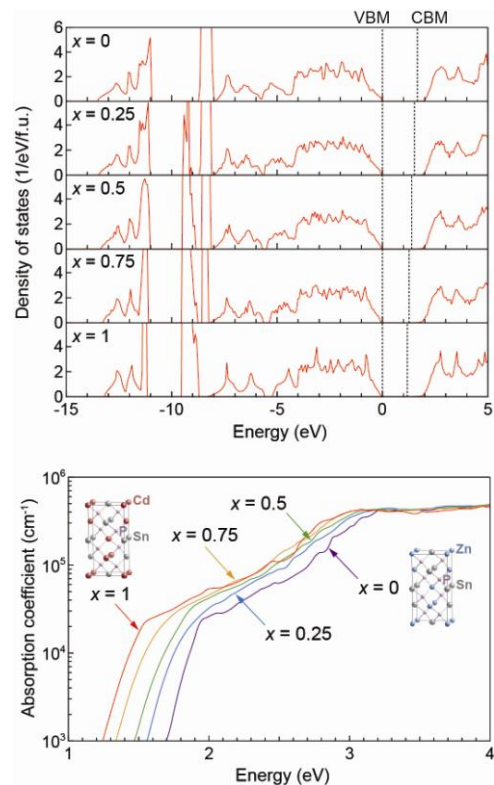


図 3. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnP}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) の電子状態密度 (上) と光吸収係数 (下).

理計算を連携させた手法を開発した。これを BaZrO₃ の界面に応用することにより、Y ドーパント、プロトンおよび酸素空孔の分布プロファイル、温度および酸素分圧の関数として決定した。

その他、図 3 に示すように、太陽電池光吸収層のための化合物半導体として期待されている ZnSnP₂、CdSnP₂ およびその固溶体の電子構造と光吸収特性を予測するとともに、変換効率を吸収層厚さの関数として算出するなど、太陽電池ヘテロ界面の特性を評価する上で重要となる基盤技術の構築とその応用による様々な成果が得られた。

また、このような計算結果の検証のため、酸化物半導体薄膜の作製とその構造解析、電子状態計測、電気・光学特性の評価を行い、実験結果をフィードバックすることで計算精度の検討や手法・モデルの見直しを行った。得られた結果に基づいて界面の制御・設計指針を検討し、酸化物ヘテロ界面や太陽電池用化合物半導体ヘテロ界面として高いポテンシャルを有する系を探索した。

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 10 件)

- (1) M. Choi, F. Oba, Y. Kumagai, and I. Tanaka, “Anti-ferrodistortive-like oxygen octahedron rotation induced by the oxygen vacancy in cubic SrTiO₃”, *Advanced Materials*, **25**, 86–90 (2013). DOI: 10.1002/adma.201203580 (査読有)
- (2) H. Akamatsu, Y. Kumagai, F. Oba, K. Fujita, K. Tanaka, and I. Tanaka, “Strong spin-lattice coupling through oxygen octahedral rotation in divalent europium perovskites”, *Advanced Functional Materials*, **23**, 1864–1872 (2013). DOI: 10.1002/adfm.201202477 (査読有)
- (3) R. Ishikawa, N. Shibata, F. Oba, T. Taniguchi, S. D. Findlay, I. Tanaka, and Y. Ikuhara, “Functional complex point-defect structure in a huge-size-mismatch system”, *Physical Review Letters*, **110**, 065504–1–5 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.065504 (査読有)
- (4) T. Yokoyama, F. Oba, A. Seko, H. Hayashi, Y. Nose, and I. Tanaka, “Theoretical photovoltaic conversion efficiencies of ZnSnP₂, CdSnP₂, and Zn_{1-x}Cd_xSnP₂ alloys”, *Applied Physics Express*, **6**, 061201–1–3 (2013). DOI: 10.7567/APEX.6.061201 (査読有)

- (5) H. Hayashi, R. Huang, F. Oba, T. Hirayama, and I. Tanaka, “Site preference of cation vacancies in Mn-doped Ga₂O₃ with defective spinel structure”, *Applied Physics Letters*, **101**, 241906–1–4 (2012). DOI: 10.1063/1.4770363 (査読有)
- (6) Y. Hinuma, F. Oba, Y. Kumagai, and I. Tanaka, “Ionization potentials of (112) and (11-2) facet surfaces of CuInSe₂ and CuGaSe₂”, *Physical Review B*, **86**, 245433–1–7 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.245433 (査読有)
- (7) J. M. Polfus, K. Toyoura, F. Oba, I. Tanaka, and R. Haugrud, “Defect chemistry of a BaZrO₃ · 3 (111) grain boundary by first principles calculations and space-charge theory”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 12339–12346 (2012). DOI: 10.1039/c2cp41101f (査読有)
- (8) Y. Kumagai, Y. Soda, F. Oba, A. Seko, and I. Tanaka, “First-principles calculations of the phase diagrams and band gaps in CuInSe₂-CuGaSe₂ and CuInSe₂-CuAlSe₂”, *Physical Review B*, **85**, 033203–1–4 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.033203 (査読有)
- (9) Y. Kumagai, A. Seko, F. Oba, and I. Tanaka, “Ground-state search in multicomponent magnetic systems”, *Physical Review B*, **85**, 012401–1–4 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.012401 (査読有)
- (10) H. Akamatsu, K. Fujita, H. Hayashi, T. Kawamoto, Y. Kumagai, Y. Zong, K. Iwata, F. Oba, I. Tanaka, and K. Tanaka, “Crystal and electronic structure and magnetic properties of divalent europium perovskite oxides EuMO₃ (M = Ti, Zr, and Hf): Experimental and first-principles approaches”, *Inorganic Chemistry*, **51**, 4560–4567 (2012). DOI: 10.1021/ic2024567 (査読有)

[学会発表] (計 11 件)

- (1) 塚松祐太, 松本淳史, 片山翔太, 林博之, 大場史康, 田中 功, 「PLD 法により作製した Cu₂O/ZnO 積層薄膜の結晶方位関係」, 日本金属学会 2013 年春期講演大会, 2013 年 3 月 29 日, 東京都.
- (2) 大場史康, チェ ミンソク, 熊谷 悠, 田中 功, 「SrTiO₃ における酸素空孔の特異な原子・電子構造」, 日本金属学会 2013 年春期講演大会, 2013 年 3 月 28 日, 東京都.
- (3) 横山智康, 藤田達也, 林 博之, 大場史康, 田中 功, 「第一原理計算による Cu₂O

基中間バンド型太陽電池の光吸収層の設計」, 日本金属学会 2013 年春期講演大会, 2013 年 3 月 28 日, 東京都.

- (4) F. Oba, “Complex behavior of point defects in oxide and nitride semiconductors: Insights from density functional calculations”, The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2012), 2012 年 11 月 8 日, 豊橋市. (招待講演)
- (5) 大場史康, 「酸化物・窒化物半導体における点欠陥の電子構造と機能」, 日本金属学会 2012 年秋期講演大会, 2012 年 9 月 19 日, 松山市. (招待講演)
- (6) 上村建志郎, 日沼洋陽, 大場史康, 田中功, 「III-V 族化合物半導体の界面バンドオフセットの第一原理計算」, 日本金属学会 2012 年秋期講演大会, 2012 年 9 月 19 日, 松山市.
- (7) 宋 天明, 片山翔太, 林 博之, 大場史康, 田中 功, 「ZnO-CoO 固溶体薄膜の作製と電気・光学特性評価」, 日本金属学会 2012 年秋期講演大会, 2012 年 9 月 19 日, 松山市.
- (8) Y. Soda, Y. Kumagai, F. Oba, A. Seko, and I. Tanaka, “Phase diagram and band gap of CuInSe_2 - CuGaSe_2 and CuInSe_2 - CuAlSe_2 systems”, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜市, 2011 年 12 月 20 日.
- (9) 早田義人, 熊谷 悠, 世古敦人, 大場史康, 田中 功, 「第一原理計算とクラスター展開による CuInSe_2 - CuGaSe_2 擬 2 元系平衡状態図の作成」, 日本金属学会 2011 年秋期講演大会, 2011 年 11 月 7 日, 宜野湾市.
- (10) 片山翔太, 林 博之, 大場史康, 田中 功, 「岩塩型 ZnO : Ni 薄膜の作製と電気・光学特性」, 日本金属学会 2011 年秋期講演大会, 2011 年 11 月 7 日, 宜野湾市.
- (11) F. Oba, “Native point defects in functional oxides: An approach from first principles”, Materials Science & Technology 2011, 2011 年 10 月 19 日, Columbus(米国). (招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大場 史康 (OBA FUMIYASU)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：9 0 3 7 8 7 9 5

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし