

第一原理計算による半導体の 物性予測と物質探索

大場史康^{*,**,***₁₎} 日沼洋陽^{****,***} 熊谷 悠^{**,*****₂₎}

1. はじめに

昨今の資源・環境問題やエネルギー情勢を背景に、卓越した機能だけでなく、地球上に豊富に存在する元素により構成され、安価で高い環境調和性を示す新材料が望まれている。社会に役立つ「材料」へと昇華できる新物質を見いだすためには、的確に設計・探索の指針を立てることが重要であることは言うまでもない。そして次の関門が、いかに広い探索空間をカバーするか、その中からどのように有望な物質を絞り込むかである。最近では計算科学の進展とスーパーコンピュータの演算能力の向上により、第一原理計算等の計算科学手法を用いることで物質の安定性や特性を高精度かつ網羅的に予測できるようになってきた(図1)。これにデータ科学手法、更にはコンビナトリアル合成・評価等を連携させることで、新物質・新材料の開発を加速し、同時に膨大なデータの解析から設計・探索指針を得ようとする試みが世界各国で盛んになっている。いわゆる「マテリアルズ・インフォマティクス」によるアプローチである。

所望の機能に対して、量子力学に基づいて算出可能な物理量がよい記述子となる場合は、第一原理計算を用いた候補物質のスクリーニングが威力を発揮する。一方、複合的な因子からなる複雑な機能が対象の場合は、第一原理計算のみによるアプローチは困難であり、マルチフィジクス・シミュレー

ションやデータ科学手法によるモデリング等に期待がかかっている。本稿で紹介する半導体材料については、バンドギャップや有効質量等の基礎物性、点欠陥の形成エネルギーや準位、界面におけるバンドオフセット等、直接計算可能な物理量がよい指標となることから、第一原理計算によるアプローチが有効である。ここで問題となるのは、計算精度と計算対象数の両観点から見た理論予測・スクリーニングの信頼性である。基礎物性や格子欠陥の特性を高精度かつ高速に算出するためには、高精度と低計算コストを両立した近似や手法が不可欠になる。本稿では、このような半導体に関する理論予測の現状と新物質探索への展開について、筆者らの最近の研究⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾を中心に紹介する。

2. 半導体の基礎物性

半導体の最も基本的な物性は、バンドギャップと有効質量である。強相関系を除いた標準的な電子構造の半導体においては、これらの物性を一電子あるいは準粒子のバンド構造から予測することができる。第一原理計算に用いられる近似の中でも、密度汎関数理論(density functional theory: DFT)の枠組みでの標準的な近似である局所密度近似(local density approximation: LDA)⁽⁷⁾⁽⁸⁾や一般化勾配近似(generalized gradient approximation: GGA)⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾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いる。例えば、Siで

* 東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所; 教授(〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259 R3-7)

** 東京工業大学元素戦略研究センター; 1)教授 2)特任准教授

*** 物質・材料研究機構統合型材料開発・情報基盤部門情報統合型物質・材料研究拠点; 特別研究員(兼任)

**** 千葉大学先進科学センター; 特任助教

***** 科学技術振興機構; さきがけ研究者(兼任)

Prediction of Fundamental Properties of Semiconductors and Materials Exploration Using First-Principles Calculations; Fumiyasu Oba^{*,****}, Yoyo Hinuma^{****,***} and Yu Kumagai^{**,*****} (*Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama. **Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, Yokohama. ***Center for Materials Research by Information Integration, Research and Services Division of Materials Data and Integrated System, National Institute for Materials Science, Tsukuba. ****Center for Frontier Science, Chiba University, Chiba. *****PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Kawaguchi)

Keywords: *first-principles calculations, semiconductors, point defects, surfaces, interfaces, materials exploration*

2017年7月11日受理[doi:10.2320/materia.56.554]

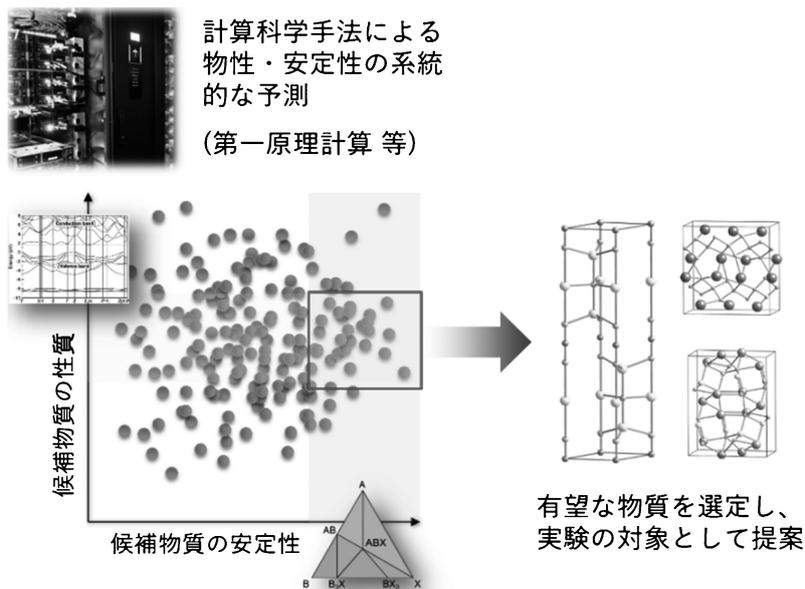


図1 計算科学手法を用いた候補物質のスクリーニングによる物質探索の概念図。

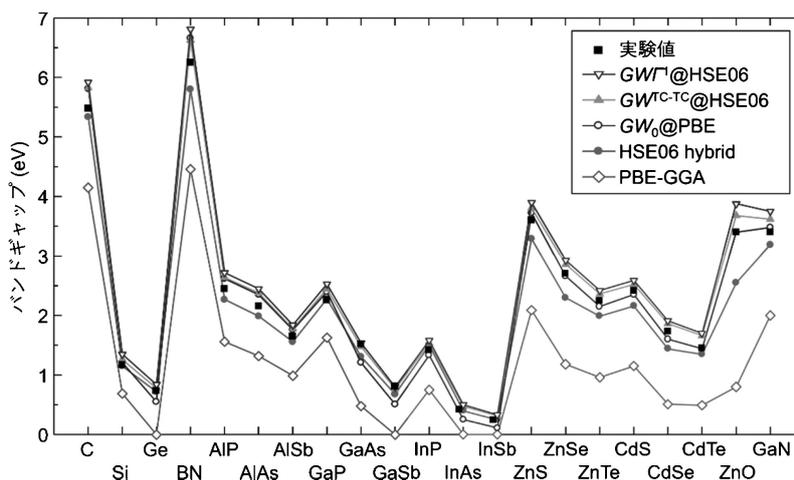


図2 半導体のバンドギャップの計算値と実験値の比較⁽¹⁾⁽²⁾. PBE-GGAは密度汎関数理論への標準的な近似, HSE06 hybridは半導体の計算に適したハイブリッド汎関数による計算結果を示す. $GW_0@PBE$ は多体摂動論に基づく標準的なGW近似での計算結果(PBEによる波動関数及びRPAレベルの遮蔽されたクーロン相互作用 W を使用), $GW^{TC-TC}@HSE06$ は W にパーテックス補正を加えた結果(HSE06による波動関数を使用), $GW^{\Gamma^1}@HSE06$ は更に自己エネルギーの1次のパーテックス補正を加えた結果である.

は実験値の半分程度, ZnOでは1/4程度になってしまう. そこで, LDAやGGAにHartree-Fock交換項を混合することにより電子構造の再現性を向上したハイブリッド汎関数⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾や, 多体摂動論に基づいたGW近似⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾が広く用いられるようになってきた.

例として, 図2にPerdew-Burke-Ernzerhof(PBE)型のGGA⁽¹⁰⁾, Heyd-Scuseria-Ernzerhof(HSE06)型のハイブリッド汎関数⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾及びGW近似を用いて計算された半導体のバンドギャップを示す⁽¹⁾⁽²⁾. GW近似については, random phase approximation(RPA)レベルの標準的な GW_0 , 遮蔽されたクーロン相互作用 W へのパーテックス補正を加

えた GW^{TC-TC} , さらには自己エネルギーへの1次のパーテックス補正を加えた GW^{Γ^1} 近似の結果を示している. なお, 本稿で紹介する計算結果は, VASPコード⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾に実装されたprojector augmented-wave法⁽¹⁹⁾を用いて得たものである.

HSE06型のハイブリッド汎関数は, ZnO等のバンドギャップを過小評価しているものの, PBE-GGAに比べて半導体の電子構造をかなり改善することがわかる. ZnOのようなワイドギャップ系に対しては, 近年提案された誘電率依存型のハイブリッド汎関数を用いることで, バンドギャップの再現性が向上することが報告されている⁽⁶⁾⁽²⁰⁾⁻⁽²⁴⁾.

一方、 GW 近似は全物質に対してバンドギャップをバランス良く改善している。ここで、 GW^{TC-TC} 及び GW^I 近似がバンドギャップをやや過大評価する傾向が見られるが、本計算では電子-フォノン相互作用⁽²⁵⁾や格子分極の電子間相互作用の遮蔽への寄与⁽²⁶⁾を考慮しておらず、これらがバンドギャップを低下させることを踏まえると⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾、過大評価は好ましい結果であると考えられる。ハイブリッド汎関数や GW 近似の計算コストは LDA や GGA の数十倍から数千倍程度とかなり高くなるが、最近のコンピュータを使えばユニットセルが数十原子からなる物質の計算もできるようになっている。実験値が報告されていない物質を対象に理論予測を行う際、これらの近似による計算が威力を発揮する。とくに高精度と高速の両立には、ハイブリッド汎関数を non-self-consistent に適用する手法⁽⁶⁾が有効と考えており、現在このアプローチにより既知物質の系統的な計算とその結果のデータベース化を進めている。

有効質量の算出については、標準的な電子構造の半導体に対しては LDA や GGA を用いても実験値に近い値が得られる場合が多い。これは、バンドギャップが過小評価されていても、価電子帯内、伝導帯内それぞれの電子構造が比較的よく再現されるからである。しかし、Cu や Zn を含む化合物等では、空間的に局在した $3d$ オービタル由来のバンドと他のバンドとの位置関係が適切に表現されず、その結果として有効質量の再現性も悪くなる。これを改善するためには、一般にハイブリッド汎関数や GW 近似のような、より高レベルの近似の適用が必要になる⁽¹⁾が、LDA や GGA における $3d$ オービタルのオンサイト・クーロン相互作用をハバードモデルに基づいて簡便に補正した LDA/GGA+ U 法⁽²⁷⁾を用いることも有効である。

なお、バンドギャップや有効質量の算出には、バンド構造の作図が必須になる。従来、多様な結晶を対象として多くの作図を行うには多大な労力を要してきたが、最近では結晶学の慣習に則した全結晶系のバンド経路作成プログラムが利用できるようになっている⁽²⁸⁾。

3. 表面・界面におけるバンドアライメント

半導体ヘテロ構造を用いた電子・光電子デバイスや太陽電池等を設計する際、界面を構成する2つの物質の価電子帯上端あるいは伝導帯下端の位置関係(バンドオフセット)が重要なパラメータになる。このバンドオフセットは、界面に形成されるダイポールの寄与を含むことから、本質的に界面の方位、組成、原子・電子構造等に依存する量である。一方、半導体表面におけるバンド位置は、触媒や光触媒等の表面機能を考える上で重要であるだけでなく、半導体ヘテロ界面におけるバンドオフセットの概算にも利用できる。真空準位から測った価電子帯上端のエネルギーはイオン化エネルギーあるいはイオン化ポテンシャル(ionization potential: IP)、伝導帯下端のエネルギーは電子親和力(electron affinity: EA)と呼ばれ、これらは真空準位とフェルミ準位の差に相当する

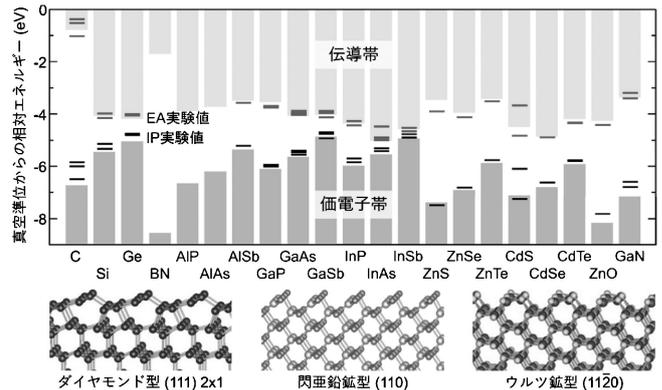


図3 半導体のバンドアライメント⁽¹⁾⁽²⁾. 各半導体の無極性表面について $GW^I@HSE06$ による計算結果を、イオン化ポテンシャル(IP)及び電子親和力(EA)の実験値⁽²⁹⁾と比較して示す。

仕事関数と区別される。IP 及び EA も本質的に表面のダイポール、すなわち表面の種類や状態に敏感な量であるため、物質によっては理想的な表面に対する値を得ることが困難である。そこで、第一原理計算により IP 及び EA をできる限り正確に予測するための手法開発を進めている。

図3に様々な半導体の無極性表面について GW^I 近似により計算されたバンドアライメント⁽¹⁾⁽²⁾を実験値⁽²⁹⁾と比較して示す。一般的に実験値がよく再現されていることから、この計算手法を用いれば、実験値が報告されていない物質についても信頼性の高い予測が可能であると考えられる。ただし、この手法は計算コストが非常に高く、現状ではユニットセルの大きな物質に適用するのは現実的でない。そこで、著者らは上述のバンドギャップと同様に、non-self-consistent 誘電率依存型ハイブリッド汎関数によるアプローチにより、高精度と高速を両立したバンドアライメントの算出を進めている⁽⁶⁾。また、任意の結晶について、無極性表面を自動的に選定し、第一原理計算用のスラブモデルを作成するアルゴリズムを提案している⁽³⁰⁾。

典型的な半導体のヘテロ界面におけるバンドオフセットについては、バンド位置のエラーのキャンセルにより、LDA や GGA を用いても比較的よい結果が得られる場合が多い⁽²⁾。一方で、界面を構成する2つの物質の化学結合状態が大きく異なる場合は、このようなエラーのキャンセルが十分に起こらないため、一般に高レベルの近似を用いるのが望ましい⁽³¹⁾。このヘテロ界面バンドオフセットの算出においても、non-self-consistent 誘電率依存型ハイブリッド汎関数によるアプローチが有効である⁽⁶⁾。

4. 点欠陥とドーピング

半導体中の点欠陥としては、透明導電膜のように縮退するほどの高濃度ドーピングを施す場合を除き、希薄な固有点欠陥やドーパントが主な対象になる。この場合、欠陥間の相互作用が弱いことを踏まえると、孤立した点欠陥のモデルがよ

い出発点になる。しかし、点欠陥をスーパーセル法により扱う場合、3次元周期的境界条件に由来する荷電欠陥間並びに荷電欠陥-補償電荷間の静電相互作用が大きな問題となる。そこで、この相互作用を補正するための手法の開発が進められている⁽³⁾⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾。

図4に、様々なホスト物質中の点欠陥について、著者が開

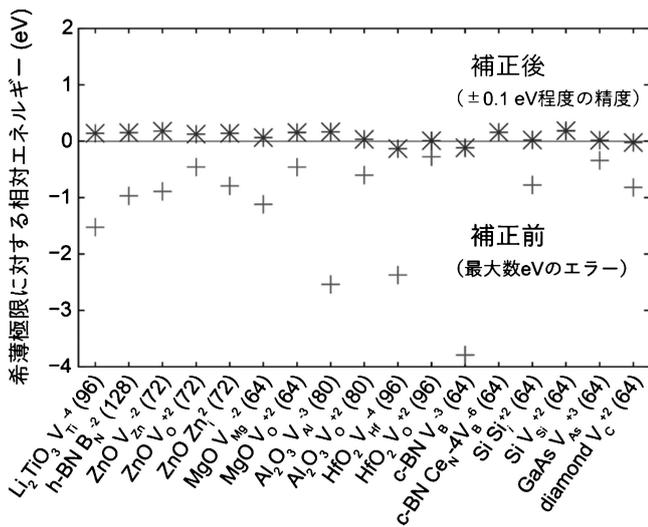


図4 点欠陥形成エネルギーへのセルサイズ補正の効果⁽³⁾。各物質中の点欠陥について、括弧内に示した原子数のスーパーセルにより算出した補正前後の形成エネルギーを、希薄極限(セルサイズ無限大の極限)への外挿値に対する相対値として示す。

発した補正法の効果を示す⁽³⁾。本手法は、異方性のある結晶や格子緩和後の点欠陥についても精度良く補正ができるように、Freysoldtらの手法⁽³³⁾を拡張したものである。60~100原子程度からなる典型的なサイズのセルを用いた場合、補正なしでは多くの欠陥種についてeVオーダーのエラーが見られるが、これに補正を加えることで、全ての欠陥についてエラーが概ね0.1 eV程度に低減されることがわかる。このような静電相互作用によるエラーはセルサイズに対してゆっくり収束するため、補正なしでは数千原子からなるセルを用いても不十分な場合が多い。したがって、希薄な点欠陥の性質を正確に予測するためには、セルサイズ補正が不可欠である。

著者らは、このようなセルサイズ補正法を適用することで、 SnS_x ⁽⁴⁾、 ZnSnP_2 ⁽³⁵⁾、 Zn_3N_2 ⁽³⁶⁾等、様々な化合物半導体中の固有点欠陥及びドーパントの性質やキャリア生成・補償への寄与を予測している。図5に、新規太陽電池光吸収層材料として期待されている Sn_2S_3 のp型ドーピング法を提案した例を示す⁽⁴⁾。様々な固有点欠陥及びドーパントの検討から、Snや陽イオンドーパントが広い格子間サイトに挿入されてドナーとして働くことにより、 Sn_2S_3 がn型の指向性を示すことが示唆された。そこで、ドーパントとしてサイズの大きなKを選択すると、図5に示すように格子間サイトへの挿入が抑えられてSnサイトを優先的に置換し、Kがアクセプタとして有効に働くことが予測される。

5. 物質探索への展開

上述のような基礎物性・欠陥特性や安定性に関する第一原

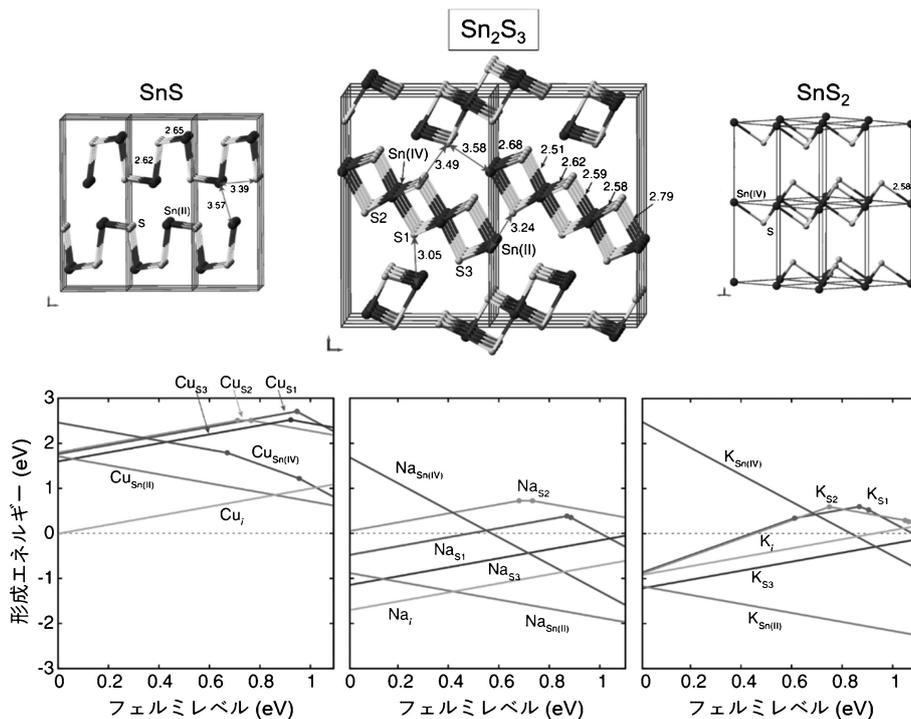


図5 Sn_2S_3 のp型化のためのドーパントの理論的検討⁽⁴⁾。 Sn_2S_3 及び SnS 、 SnS_2 の結晶構造(上)とCu, Na, Kドーパントの形成エネルギーのフェルミレベル依存性(下)。

理計算を多くの候補物質を対象に実行し、スクリーニングをかけることで物質探索が可能になる。計算精度の向上は一般に計算コストの上昇を伴うため、対象物質の数と精度のトレードオフを考慮して手法を選択することが重要になる。例えば、まず計算コストの低い LDA や GGA で予備的なスクリーニングを行い、有望と考えられる物質に候補を絞ってから、より高精度な計算に進むといった手順を経ることで、スクリーニングプロセスを効率化できる。

第一原理計算に基づいた半導体のスクリーニングは、米国コロラド大の Zunger ら⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾、NREL の Zakutayev と Lany ら⁽³⁸⁾、ベルギー UCL の Hautier ら⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾ が先駆的に進めており、計算により提案された物質を実際に合成した例も報告されている⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。筆者らも第一原理計算により基礎物性、熱力学的安定性、格子欠陥の特性を系統的に評

価するためのハイスループットスクリーニング基盤を構築し、様々な物質の探索へと展開している。その一例として、最近、約600種類の候補物質のスクリーニングにより、**図6**に示す11種類の新規窒化物半導体を提案している⁽⁵⁾。このうち、**図7**に示す CaZn_2N_2 は、地球上に豊富に存在する元素のみで構成され、赤色発光が期待できる直接遷移型のバンド構造や小さな電子とホールの有効質量を持つことから、有望な新物質と考えられる。共同研究者が1200°C、5 GPaでの高圧合成によりこの CaZn_2N_2 を合成し、予測された結晶構造や光学物性を実証することに成功している⁽⁵⁾。

6. おわりに

第一原理計算による半導体の物性の予測と物質探索への展開について、我々の最近の研究を中心に紹介した。計算手法の進展により、様々な基礎物性や格子欠陥の特性が高精度かつ高速に予測可能になってきており、これを活かしてハイスループットスクリーニングを実行することで、有望な物質を効率的に見いだせると考えている。このような先進計算科学を駆使したアプローチは、近年進展の著しいデータ科学手法との相性もよく、マテリアルズ・インフォマティクスの発展並びにその材料開発への応用において、今後一層重要な役割を果たすであろう。

本稿で紹介した研究は、ウィーン大学の Andreas Grüneis 氏、Georg Kresse 氏、京都大学の田中功氏、東京工業大学

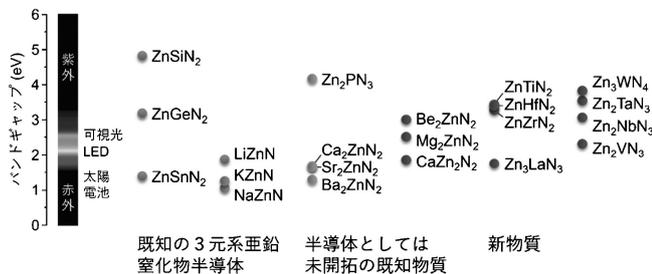


図6 第一原理計算を用いたスクリーニングにより約600種類の候補物質から選出された21種類の窒化物半導体⁽⁵⁾。

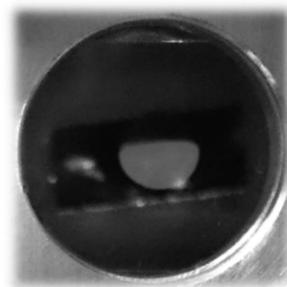
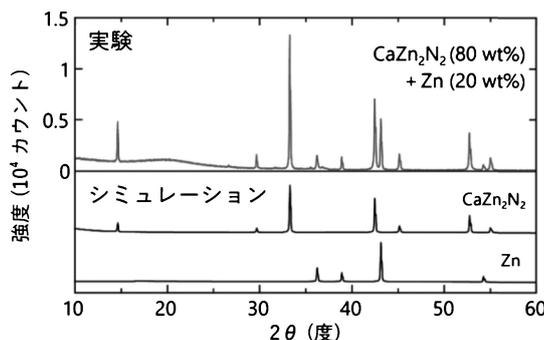
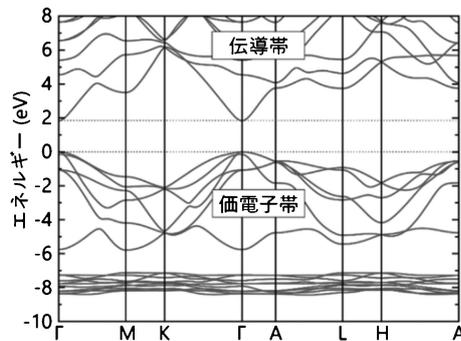
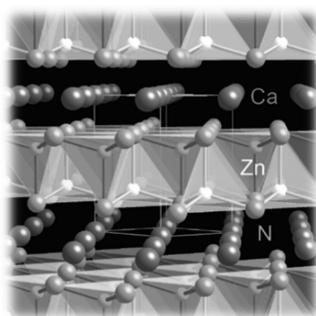


図7 第一原理計算により予測された新物質 CaZn_2N_2 の結晶構造、バンド構造と高圧合成により得られた多結晶試料の X 線回折パターン及び赤色フォトルミネッセンス像⁽⁵⁾。

