新半導体物質の探索研究における実験現場での計算科学の活用

Application of computer simulations to exploration of new semiconductor materials in an experimental research group

東工大フロンティア研 [1]，東工大元素戦略セ [2]

○平松 秀典 [1, 2]，飯村 壮史 [1]，神谷 利夫 [1, 2]，細野 秀雄 [1, 2]

MSL, TokyoTech. [1], MCES, TokyoTech. [2], °H. Hiramatsu[1, 2], S. Iimura[1], T. Kamiya[1, 2], H. Hosono[1, 2]

E-mail: h-hirama@mces.titech.ac.jp

【緒言】近年、比較的安価なコンピュータでも 100 原子系ほどの第一原理計算が可能となり、計算材料科学の専門家でなくとも材料設計や電子構造解析ができるようになってきた。我々の研究グループでは、’90 後半に半経験法から量子計算の利用をはじめ、Xα法、第一原理計算へと進展させながら、新材料探索・物性解析に応用してきた。本講演では、新半導体物質の探索研究を実験的に行う際に、どのように第一原理計算を一つのツールとして活用してきたかを概説する。

【層状オキシカルコゲナイド LaCuOSe [1]】この物質は、我々の研究グループがワイドギャップ *p* 型半導体として有望であると提案した物質で[2]、Mg を適量添加することによって 10^{21} cm^{-3} 台の高い正孔ドーピングを実現できる。しかしながら、高濃度ドープにもかかわらず Burstein-Moss シフトが観察されないなどリジッドバンドを想定すると実験的に不可解な点があり、すべての実験事実を定性的に理解することが困難であった。そこで、第一原理計算を用いて多種多様な欠陥モデルを計算し、欠損しやすい Cu と Se からなる複合欠陥によって形成されるギャップ内準位によって、一見矛盾していると思われた実験結果を整合的に説明できることを明らかにした。

【立方晶ペロブスカイト $BaSiO_3$ [3]】2011 年に溝口ら[4]によって、Ge 基酸化物でも立方晶ペロブスカイト $SrGeO_3$ は半導体として機能することが見いだされた。これは高い対称性に起因した超縮退と呼ばれる電子状態によるものである。この指針に従い、従来は超ワイドギャップで絶縁体と考えられていた物質系からさらに新しい半導体の探索をするため、仮想化合物を含む 35 種類の立方晶ペロブスカイト型酸化物の電子構造を第一原理計算によって網羅的に計算した。その結果、$BaSiO_3$ がシリケートとしては非常に狭いバンドギャップ（約 4 eV）を有し、電子の有効質量も $0.3m_e$ と小さく、軽元素を主成分とする高性能な酸化物半導体として有望であることを見いだした。さらに、これまで未報告だった $BaSiO_3$ の立方晶相が実在することを、高圧下における *in-situ* XRD 測定により実験的に実証した。

【ペロブスカイト硫化物 $SrHfS_3$ [5]】我々の研究グループは、Zr や Hf などの前周期遷移金属を主成分とする化合物で、非結合性 d 軌道とカルコゲンの反結合性 p 軌道が伝導帯下端と価電子帯上端をそれぞれ形成できれば、n 型・p 型両方の電気伝導性実現に有利と考え、実際に正方晶 ZrOS が両極性にドーピング可能な透明半導体であることを実験と計算の両方の観点から実証した[6]。その指針をさらに発展させ、$SrHfS_3$ が室温で緑色発光するバンドギャップ約 2.3 eV の新半導体であることを見いだした。

[1] H. Hiramatsu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 15060 (2010). [2]（総説）K. Ueda *et al.*, *Thin Solid Films* 496, 8 (2006). [3] H. Hiramatsu *et al.*, *Inorg. Chem.* 56, 10535 (2017). [4] H. Mizoguchi *et al.*, *Nat. Commun.* 2, 470 (2011). [5] K. Hanzawa *et al.*, *Submitted*. [6] T. Arai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc*. 139, 17175 (2017).

© 2019年 応用物理学会