

# 研究報告書

## 「半導体材料開発のための計算データベース構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研究者: 熊谷 悠

### 1. 研究のねらい

近年の計算機性能の向上と計算手法の改善により、実験結果に依存しない第一原理に基づいた新材料探索が現実のものとなってきた。その先駆的な仕事の1つとして、我々は2016年に、600程度の異なる組成を持つ亜鉛窒化物に対して系統的な第一原理計算を行い、内21物質が電子材料として有望な物質であることを提案した(Hinuma *et al.*, Nature commun., 2016)。そして最も有望な新規物質である  $\text{CaZn}_2\text{N}_2$  について、実験グループと協働することで合成に成功している。一方、21物質の内、8物質が材料データベースですでに報告されている物質であった。さらに、内4物質に関しては、過去に合成報告がされていたにもかかわらず、詳細な理論・実験解析が行われていなかったために、半導体材料として見過ごされてきた物質である。このように既報物質の中にも半導体材料として見過ごされている革新的物質が数多く存在し、第一原理計算を系統的に行うことで、それらの既報物質の中から、人類に役立つ新材料を見出すことができると期待される。

しかしながら、世界中で開発されている Materials Project(<https://materialsproject.org>)や Aflow(<http://afloplib.org>)、OQMD(<http://oqmd.org>)などの計算材料データベースでは、取り扱う物性が主に結晶構造、全エネルギー、一般化勾配近似を用いた電子構造に限られており、高精度なバンドギャップ値や光吸収係数、点欠陥特性などの半導体物性に関する情報が欠落している。そこで本研究では、バンドギャップを有する非金属材料を主な対象とし、多様な半導体物性値を有する計算材料データベースを構築することを目的とした。また得られた大規模データに対して機械学習を行うことで、高精度かつ高速に物性を予測するための回帰式を提案した。

本研究で目指すデータベースは、半導体材料のみならず、触媒材料やイオン伝導体などの非金属材料全般において有用なものになると思われる。そこでプロジェクト終了後には、様々な応用的観点からの解析を行うとともに計算データの公開を行う。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究ではまず、計算材料データベースを構築する際に必要な第一原理計算を自動実行するための pydefect コード、vise コード及び自動計算コードの3つのプログラム開発を行なった。本研究で採用した自動計算システムでは、有向非巡回グラフを用いて逐次的に行う処理を表現し、それぞれの処理をさらに小さな単位の処理を組み合わせることで表現する。このように個別に開発・テストされたパーツを様々な組み合わせることで、手動では不可能な数の系統的な第一原理計算が可能となる。

次に、これらの計算プログラムを用いて計算材料データベースの開発を行なった。まず実験の結晶構造の実験値の再現性が良いとされる PBEsol 汎関数を用いて 32,000 物質の構造

最適化を行い、それらのバンド図・状態密度の計算を行った。そして、バンドギャップを有すると判定された 12,000 物質に関しては、摂動的 HSE06 法を用いてより高精度なバンド構造の計算を、数千物質に関しては光吸収スペクトル、動的安定性の計算を行った。

また、数千種類の酸化物を対象に、誘電定数や酸素空孔形成エネルギーの計算を行い、それぞれの傾向を議論した。さらにランダムフォレストによる機械学習を行い、誘電定数や酸素空孔形成エネルギー共に、比較的良好な精度で予測できることを検証した。

## (2) 詳細

計算材料データベースを構築するためには、数百万回以上の第一原理計算を実行する必要がある、この数の計算を手動で行うことは、人的コストの面で不可能である。そこで、第一原理計算入力ファイルの自動生成、計算過程でエラーが生じた場合の自動的なハンドリング、得られた計算結果の自動解析とデータベース化、といったことが重要となる。本研究では、(i) 点欠陥計算に必要な入力ファイルの生成と出力結果の解析を行う pydefect コード、(ii) 第一原理計算パッケージ VASP コード (Kresse and Hafner, 1993) の入力ファイルの生成と得られた出力結果の解析を行うための vise コード、(iii) 自動計算ワークフロープログラム Fireworks (Jain *et al.*, 2015) および atomate (Mathew *et al.*, 2017) を独自に拡張した自動計算コードの 3 つのプログラムを開発した。これらのプログラムは python3 を用いて構築されており、それぞれ、およそ 1 万行程度で

構成されている。尚、これらのプログラムの一部に関しては本プロジェクト終了後に公開する予定である。

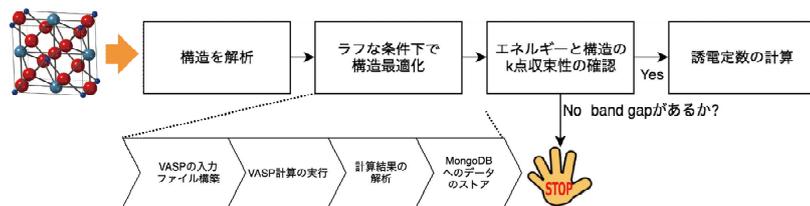


図 1. 本研究で用いた第一原理計算ワークフローモデルの例。

本研究で用いた、Fireworks における計算ワークフローモデルの例を図1に示す。誘電定数の例で示すように、逐次的に行う処理を、有向非巡回グラフを用いて表し、またそれぞれの処理に関しても、さらに小さな単位の処理を組み合わせることで表現する。このように様々な組み合わせさせたパーツからフローを構築することで、手動では不可能な数の系統的な第一原理計算が可能となる。また本ワークフローモデルでは、重複する物質の第一原理計算の回避や mongoDB を用いた容易なデータマネージメントなどの利点がある。これら 3 つの計算プログラムを用いて得られた計算材料データベースの詳細について以下に示す。

### 研究テーマ A「計算材料データベース作成」

本研究では、図2に示すような流れで、既報物質を対象に系統的な第一原理計算を行った。本

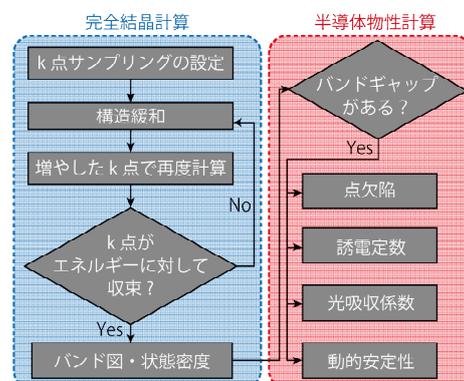


図 2. 本研究での計算材料データベース構築のためのワークフロー。

研究では、実験の結晶構造の実験値の再現性が良いとされる PBEsol 汎関数を用いた。まず 32,000 物質のバンド図・状態密度の計算を行い、バンドギャップを有すると判定された 12,000 物質に関しては、我々が提案した摂動的 HSE06 法(Hinuma et al., Phys. Rev. B, 2017)を用いて高精度なバンド構造の計算を行った。また、数千物質に関しては光吸収スペクトル、動的安定性の計算を行った。

### 研究テーマ B「酸化物の誘電定数および酸素空孔の大規模計算とその機械学習」

本研究では、酸化物の誘電定数および酸素空孔の大規模計算を実行した。誘電定数に関しては、高誘電性を有するワイドギャップ半導体の探索に、点欠陥に関しては酸化物半導体や酸素イオン伝導体の探索に重要な指標となる。

ここで対象とした酸化物は、(i)対称性が P1 でない、(ii)アニオンが酸素のみで構成されている、(iii)40原子以下の原子数でユニットセルが構成されている、(iv)Materials Project の計算結果より磁性を有していない、などの条件を満たす数千種類の酸化物である。

本研究により得られた電子系および格子系誘電定数とバンドギャップの関係性を図3上に示す。このように、電子系誘電定数の最大値はバンドギャップと反比例の関係にあることがわかる。一方、格子系誘電定数は、バンドギャップとの強い相関を示さず、また電子系と比べて大きな値になる傾向がある。このことから、ワイドギャップ高誘電物質の探索には、格子系誘電定数に注目することが重要であると言える。また、機械学習の手法であるランダムフォレストを用いた回帰を行った結果(図3下)、電子系誘電定数は極めて高い精度で予測されている。一方、格子系誘電定数は、電子系には劣るものの、高誘電物質探索に有用なレベルでの予測が可能となっている。

次に、図4上に酸素分子を基準とした酸素空孔の形成エネルギーを示す。これから、酸素空孔形成エネルギー4.64 eVを平均として、0.2 eV から 7.5 eV と幅広く分布している様子がわかる。また誘電定数と

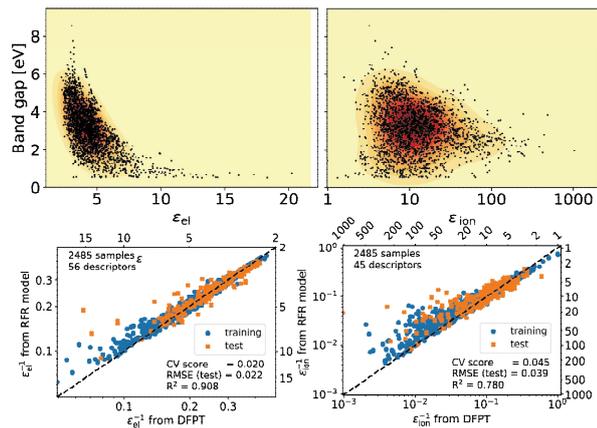


図 3. (上) 誘電定数のバンドギャップ依存性と (下)機械学習による予測。

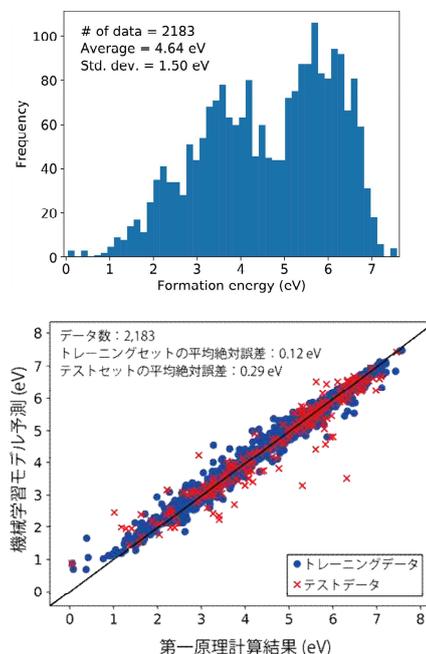


図 4. (上) 酸素空孔形成エネルギーの分布図と(下)機械学習による酸素空孔形成エネルギーの予測。

同様、機械学習を用いることで、0.3eV 以下の誤差で酸素空孔形成エネルギーを予測することができることが可能となった。

### 3. 今後の展開

本さがけプロジェクト終了後は、開発した自動計算プログラムを、新物質・新材料探索へと展開していく。本プロジェクトでは既存の物質のみを対象として研究を行ってきたが、今後は、プロトタイプ構造に基づいた系統的・網羅的計算や、第一原理計算と機械学習を1つのワークフロー中に融合することで、新物質・新材料探索の手法開発を行う。また、予測された物質に関しては実験家と協働することで、新材料探索の開発速度を向上させる仕組みの構築をめざしていく。

### 4. 自己評価

本研究における成果で最も重要な成果は、上述した3つのプログラムである。公開されている既存プログラムを最大限に活用しつつ、必要な部分のみプログラム開発を行うことで、少人数でありながら非常に有用な自動計算システムを構築できたと自負している。

また研究成果に関しても、32,000 物質のバンド図・状態密度、12,000 物質の高精度バンドギャップ、数千以上の点欠陥、誘電定数、光吸収係数の計算結果を得ることができており、個人プロジェクトとしては十分な成果と言える。また、物質探索に関しても、一定の成果が上がっており、ある程度当初の目標を達成できたものと自負している。

研究の進め方については、自動計算プログラムの作成にかなりの時間がかかってしまったことが惜まれる。しかしながらプログラム上の問題は研究初期段階に見通すことは極めて困難であることからある程度は止むを得ないものと考えている。また、研究費の執行に関しては、プログラムが整った最終年度に大きく用いることでメリハリのある使い方ができた。

研究成果については、特許に関わる検討が終了し次第、論文発表とプログラムの公開により社会への還元を行う。そして、得られた基盤技術に関しては、日本国内での情報共有を行い、上述した新物質・新材料探索を含めてさらなる研究へと発展させていきたい。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1) 論文(原著論文)発表

1. T. Gake, Y. Kumagai (共同第一著者), C Freysoldt and F. Oba  
“Finite-size corrections for defect-involving vertical transitions in supercell calculations”  
*Phys. Rev. B*, **101** (2020) 020102(R).
2. N. Tsunoda, Y. Kumagai, and F. Oba  
“Stabilization of small polarons in BaTiO<sub>3</sub> by local distortions”  
*Phys. Rev. Mater.*, **3** (2019) 114602.
3. N. Tsunoda, Y. Kumagai(共同第一著者), M. Araki, and F. Oba  
“One-dimensionally extended oxygen vacancy states in perovskite oxides”  
*Phys. Rev. B*, **99** (2019) 060103(R)-1-5.  
[doi.org/10.1103/PhysRevB.99.060103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.060103)
4. N. Tsunoda, Y. Kumagai, A. Takahashi, and F. Oba

<p>“Electrically benign defect behavior in ZnSnN<sub>2</sub> revealed from first principles”  <i>Phys. Rev. Applied</i>, <b>10</b> (2018) 011001–1–6.  <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.011001">doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.011001</a></p>
<p>5. <u>Y. Kumagai</u>, N. Tsunoda (共同第一著者), and F. Oba  “Point defects and <i>p</i>-type doping in ScN from first principles”  <i>Phys. Rev. Applied</i>, <b>9</b> (2018) 034019–1–10.  <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.034019">doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.034019</a></p>
<p>6. <u>Y. Kumagai</u>, K. Harada, H. Akamatsu, K. Matsuzaki, and F. Oba  “Carrier-Induced Band-Gap Variation and Point Defects in Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> from First Principles”  <i>Phys. Rev. Applied</i>, <b>8</b> (2017) 014015–1–12, <i>Editors’ suggestion</i>.  <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.014015">doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.014015</a></p>
<p>7. <u>Y. Kumagai</u>, K. T. Butler, A. Walsh, and F. Oba  “Theory of ionization potentials of nonmetallic solids”  <i>Phys. Rev. B</i>, <b>95</b> (2017) 125309–1–10.  <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.125309">doi.org/10.1103/PhysRevB.95.125309</a></p>

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

“酸化物物性の系統的計算”

熊谷 悠

第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京、3/9 – 3/12 (2019).

“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).

“First-principles calculations on point defects in semiconductors and insulators”

Yu Kumagai

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

受賞

第 39 回本多記念研究奨励賞 (平成30年5月)

第 15 回村上奨励賞(平成30年9月)