

# 非 Si 系太陽電池材料の安定構造の解析を基にした高効率化に関する大規模シミュレーションの研究

## プロジェクト責任者

市川 政夫 株式会社 本田技術研究所 基礎技術研究センター

## 著者

野崎 勝敏<sup>\*1</sup>、久保田 忠弘<sup>\*1</sup>、手島 正吾<sup>\*2</sup>、古田 照実<sup>\*1</sup>、市川 政夫<sup>\*1</sup>、中村 壽<sup>\*2</sup>、

\*1 株式会社 本田技術研究所 基礎技術研究センター

\*2 財団法人 高度情報科学技術研究機構

利用施設名： 独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間： 平成 21 年 4 月 1 日～平成 22 年 3 月 31 日

## アブストラクト

CO<sub>2</sub> 排出量抑制、石油資源の枯渇などを背景にクリーンな発電は 21 世紀のエネルギー供給問題において重要な課題と認識され多方面で研究が盛んに行なわれている。地球に降り注ぐ太陽光エネルギーは電力換算で  $1.77 \times 10^{16}$  kW と大きく、これを利用する太陽電池はクリーン発電において重要な位置を占めて行くと考えられている。現在は Si 結晶系太陽電池が一般化しているが、生涯コスト低減が難しいことや理論的な上限を打破するために他の材料に移行する必要性も指摘されている。そこで、本研究では非 Si 系である化合物半導体材料を対象とし、高効率化する手法について考察するため、第一原理計算に基づいた構造安定性、電子状態、光吸収特性などを大規模シミュレーションで行なう。従来の基底状態を扱う DFT 計算を超えて励起電子状態を扱う GW 近似計算を採用することで、太陽電池の光吸収に関係するバンドギャップの特性解析を可能にし、光電変換材の高効率化のための制御因子の評価を可能にする。精度の高い計算手法に基づくシミュレーションは既存技術を超えた高効率な太陽電池の実現を加速する。

キーワード： クリーン発電、太陽電池、第一原理計算、GW 近似

## 1. 背景および目的

近年、有限である化石エネルギーの供給問題や化石資源由来の温暖化ガスによる地球環境問題が深刻になってきている。21 世紀の物質文明の拡大と発達維持には、伸び続ける需要に応じた安定したエネルギーの供給が不可欠と考えられる。地球に降り注ぐ太陽エネルギーが  $1.77 \times 10^{16}$  kW 程度と大きいこと、発電性能および量産技術の進歩により、太陽光発電は、近未来のクリーンエネルギーの本命と考えられており、国家レベルの施策が行われ、ヨーロッパを中心に世界中で普及が始まりつつある<sup>(1)</sup>。しかしながら、普及を加速するためには、¥100/W のセルコストが必要とされているが<sup>(2)</sup>、現在、市場で大勢を占めているバルク型 Si 太陽電池は素材、プロセスコストの削減に限界があり、目標単価の達

成は難しい。そのため、非 Si 系、特に薄膜型化合物半導体太陽電池が次世代の太陽電池として脚光を浴びている。薄膜型太陽電池は、材料使用量が少なくコスト的に有利となるが、発電性能（光電変換効率）ではバルク型に遅れをとっている。そのため、量産技術の確立とともに、効率の向上も開発課題となっている<sup>(3)</sup>。太陽電池効率を低下させる損失因子としては、表面反射損失、光吸収不足、直列抵抗損失、表面/界面/バルク内でのキャリアの再結合などが挙げられ、性能向上にはこれらの損失の低減が必要である。化合物半導体太陽電池においては、効率を低下させ得る欠陥の存在はプロセス上、不可避であるため、欠陥の許容量、欠陥が効率に及ぼす影響を把握し、これを最適化することが重要になる。

NREL の A. Zunger らが LDA 第一原理計算を用いてカルコパイライト系太陽電池の欠陥を詳細に解析している<sup>(6)</sup>。彼らのモデルでは浅い欠陥準位の出現について実験と一致しているが、深い欠陥準位については合わない部分も存在する。これは、励起電子状態を考慮しない LDA 第一原理計算で系の全エネルギーの差分で評価しているためと考えられる。また、A. Zunger らはこれまで 64 原子モデルを用いて議論していることも要因と考えられる。この中では欠陥密度が現実の系よりも遥かに高くなっており、欠陥相互作用を過大に評価しやすくなっている。これについていくつかの補正も試みられているが、より高精度な議論をするためにはより大きなモデルで検証できることが望まれている。

本研究では、LDA を超える GW 近似に基づいた第一原理計算を用い、光吸収に関係する励起電子状態をより正確に扱うことで、有限のバンドギャップを導き、より信頼性のある欠陥特性評価を行い、太陽電池開発に新たな道を切り開くことを目標とする。

具体的に、(1) カルコパイライト系太陽電池において欠陥をつくる傾向が高い元素、サイトの同定、(2) 欠陥存在下で、励起電子状態を考慮したアクセプター、ドナー準位の同定と準位を介して起こる再結合が太陽電池効率に与える影響を大規模シミュレーションを通して把握する。

## 2. コードの整備

目的に合わせて 2 種類のコードを使用した。欠陥形成にかかる構造の把握には、DFT 計算コードである espresso-3.2.3/PWSCF<sup>(4)</sup> を用いた。このコードは既に初代 ES で最適化済みで<sup>(5)</sup>、現行の地球シミュレータ (ES2) においてもそのまま用いた。一方、バンドギャップやアクセプター、ドナー準位の把握には、励起電子状態が扱える abinit-GW コード<sup>(7)</sup> を用いた。GW 近似計算は励起状態を考慮するため、DFT 計算と比較し計算量は膨大となる。このため、計算規模拡大を念頭に置いたコード最適化も実施した。

### 2.1 GW 計算コードの最適化

DFT 計算が一体問題の波動関数方程式で記述されるのに対し、GW 計算は多体問題の準粒子波動方程式で記述され、自己エネルギー (GW 項) の導入により励起状態を考慮した多体効果が取り込まれている。この手法では基底状態をもとに励起状態を構築するために、基底状態と励起状態の間の多数のバンド間状態遷移振幅の計算 (誘電率  $\epsilon$  の計算) を行う。その計算量は膨大で、状態格納の為のメモリ消費も大きい。実際のカルコパイライト単位格子 (8 原子/unit cell) に対し、エネルギーカットオフ 40Ryd、k 点 (4,4,4)、2 つの振動数 (プラズマポールモデル) の条件の元、計算を実施すると、約 7G バイト /1CPU のメモリを使用する。同様なサイズの変数を数個使うと地球シミュレータの搭載

メモリ量では収まらない。

そこで、メモリの利用効率向上を中心に最適化を実施した。abinit-GW オリジナル版では  $\epsilon$  の全データをメモリに格納しているが、これを分割してファイルに書き込み、必要な部分のみファイルからデータを読み込む様に改良を行った。(図1 参照)

改良の結果、オリジナル版の 1/28 のメモリ量で計算が可能となった。計算パフォーマンスを表1に示す。GW 計算の繰り返し計算を1度だけ実施したときの性能測定の結果である。並列化率 99.58%となり、8 ノードまでノード拡張を行うことができた。計算時間の 90%以上をしめ主要計算となっている波動関数の行列・行列計算部にはES2用専用LAPACK ライブラリを用い、32GFLOPS と高速であった。他のFFT 計算部には、ライブラリを適用せず、3～5GFLOPS にとどまった。本改良により、8 ノード・12 時間の計算で、20 イタレーション程度が可能となった。

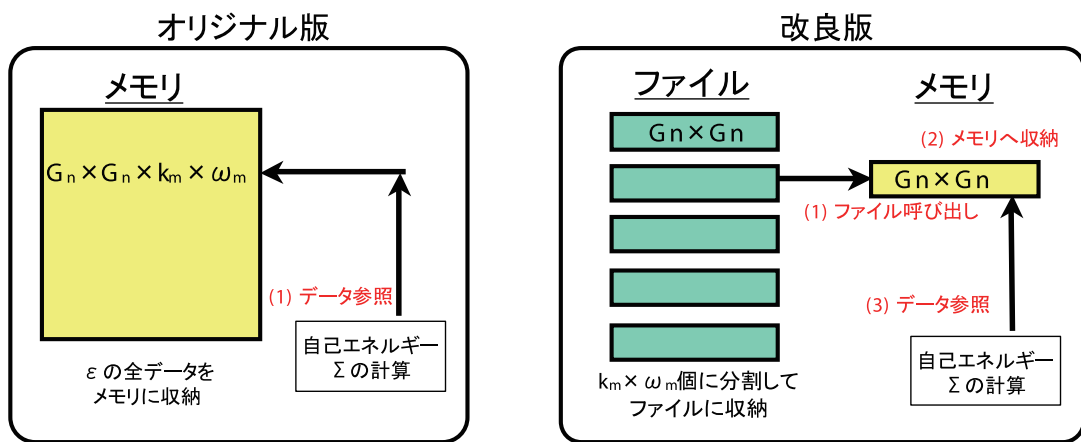


図1 自己エネルギー  $\Sigma$  計算に用いる誘電関数  $\epsilon$  のデータ保存とデータ参照について

表1 abinit-GW 計算パフォーマンス

CPU 数	GFLOPS	ベクトル演算率 (%)
32	25.75	99.445
64	23.15	99.385

### 3. 計算結果

#### 3.1 カルコパイライト系の欠陥構造の安定性評価

カルコパイライト系結晶から Cu、In をそれぞれ欠損させ、エネルギー変化から欠損の安定性を評価した。計算には DFT コードである PWSCF<sup>(4)(5)</sup> を用いた。最初に、基本結晶構造 (8 原子) を 8 ユニット並べたスーパーセル (64 原子) をつくり (図2)、Cu、In をそれぞれ1個欠損させた結晶 (63 原子、図3) のエネルギーを求めた。エネルギー計算は、エネルギーカットオフ 35Ryd.、k 点 (1,1,1)、収束判断条件 0.0001 Ryd./a.u. 以下の force、擬ポテンシャルとして PBE を用い実施した。1 構造あたりの計算時間は 32CPU で 30 分程で完了した。結果を表2に示す。これらの値を用い、欠陥を形成させる以下の反応式をベースにその安定性を判断した。

- $\text{CuInSe}_2 \rightarrow \text{CuIn}_{1-x}\text{Se}_2 + \text{In}_x + \Delta E (\cong \Delta G)$
- $\text{CuInSe}_2 \rightarrow \text{Cu}_{1-x}\text{InSe}_2 + \text{Cu}_x + \Delta E (\cong \Delta G)$

$\Delta G (\cong \Delta E)$  が負であれば欠損への自発的移行が可能である。これらより反応エネルギーを求めると

- In 欠陥:  $\Delta E = +2.00\text{eV}$
- Cu 欠陥:  $\Delta E = -0.11\text{eV}$

となり、実験で得られる一般的な欠陥の傾向 (Cu 欠陥が安定 / In 欠陥は生じにくい) と一致している。欠陥が結晶に含む濃度は大きい事例ではあるが、欠陥導入構造モデルは DFT 計算によって構築可能と判断される。

今後、このモデル計算を発展・拡大させ、低欠陥濃度状態における、より現実的な構造を探索する計画である。

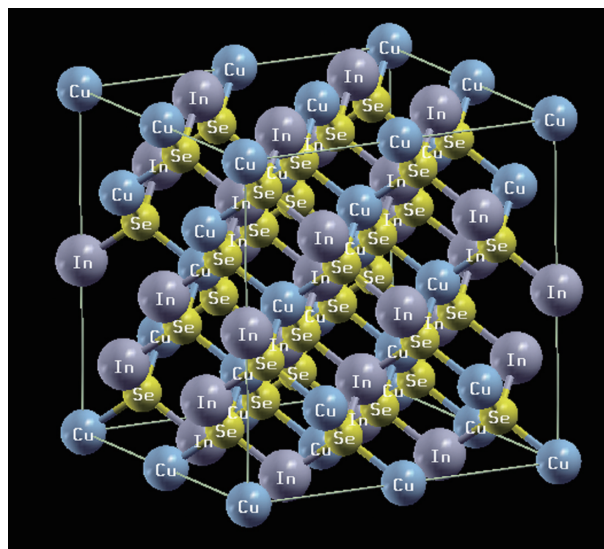


図2 64原子  $\text{CuInSe}_2$  完全結晶

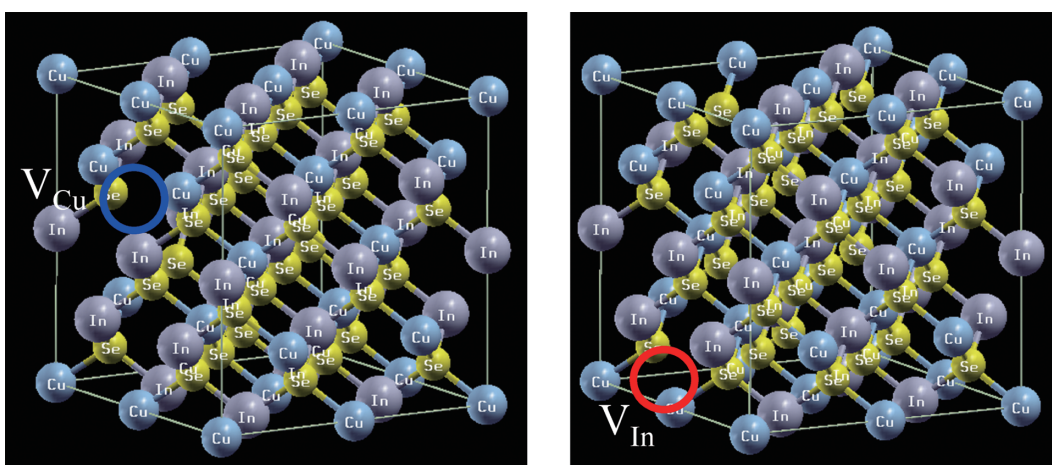


図3 Cu、In 欠陥導入構造

表 2 CIS/ 欠陥構造モデルの全エネルギー

	原子数	構造	備考	全エネルギー (Ryd.)
CuInSe <sub>2</sub>	64	sct	8スーパーセル	-4191.04972581
CuIn <sub>1-x</sub> Se <sub>2</sub> (x=1/16)	63	sct	Inを1個抜く	-4054.31598364
In	1	sc	孤立系	-136.58647620
Cu <sub>1-x</sub> InSe <sub>2</sub> (x=1/16)	63	sct	Cuを1個抜く	-4103.42358992
Cu	1	sc	孤立系	-87.63449600

### 3.2 GW 近似計算によるバンドギャップ

ここでの目的は欠陥により生じた欠陥準位をバンド計算により直接評価する事である。そのためには、DFT 計算でほぼゼロと導かれるバンドギャップを GW 計算で有限値として得られなければならない。この確認のため、GW 計算にて無欠陥構造のバンドギャップ計算を実施した。

abinit-GW コードには、振動数の計算法として、(a) プラズマポールモデル、(b) 数値計算、とが用意されている。また、GW 計算部においては、最終エネルギー算出法として、(i) エネルギーのみ、(ii) エネルギーと波動関数、について自己無撞着に準粒子波動方程式を満たすスキームが提案されている。そこで、最適な手法・条件を確認するため、これらの計算手法についての幾つかの組み合わせについて計算を実施した。k 点は (2,2,2)、カットオフエネルギーは基底状態の波動関数を作るために 50Ryd、誘電関数のそれは 10Ryd. とした。計算の結果、自己無撞着な解を得る為のイタレーションでバンドギャップは収束には至らず、値を評価することができなかった。しかし、これまでの計算結果と物理的考察から以下の方向性を得た。

- Cu の局在軌道の影響をより取り入れるためにカットオフエネルギーを大きくする。
- 振動数計算法は、数値計算モデルとする。
- 自己無撞着な波動関数を作るのは困難なため、エネルギーのみ自己無撞着に決める。

これらの方向性より、カットオフエネルギー 30Ryd.、(a) 数値計算モデル、(i) エネルギーのみ自己無撞着に求める条件を再設定し計算を実施した。その結果、イタレーションによるバンドギャップは、0.23 ~ 0.214eV に収束した。実験値の値、1.04eV との隔たりは大きい。しかし、太陽電池設計で重要な材料のバンドギャップを GW 計算ではじめて評価した試みであり、さらに、計算手法、計算精度などを改良し研究開発を進めたい。

## 4. まとめ

グリーンエネルギーへの関心が高まり、光遷移、光吸収の問題が扱える量子計算コードのニーズが高まってきている。励起電子状態を扱った電子状態計算手法は未だ発展段階にあり、ましてや、abinit-GW コードを含め、計算コードの実用問題への最適化は未整備な状況である。加えて、このような GW 計算はその計算量が膨大になり、大規模計算にはそのコードの最適化も重要である。地球シミュレータの様なスーパーコンピュータにおいて大規模計算が可能となったことから、GW 計算のような

膨大な計算資源を必要とする新しい手法の検証が現実の材料で実施され、その結果は研究開発に反映されつつある。太陽電池開発に対しても、これまで扱われなかった光励起状態を扱う電子状態計算の理論構築、コード開発・最適化などの整備が、新エネルギー問題打開には重要となるであろう。

#### 参考文献

- 1) 濱川著, 太陽電池, p.1-19, コロナ社.
- 2) 2030年に向けた太陽光発電ロードマップ (PV2030), p.2, NEDO, 2004.6.
- 3) 小長井著, 薄膜太陽電池の基礎と応用, p.5-6, オーム社.
- 4) URL: <http://www.pwscf.org>
- 5) T. Furuta, Y. Ito, S. Tejima, et al., *Annual Report of the Earth Simulator Center*, 391-395, April 2005-March 2006.
- 6) A. Zunger et al., *26<sup>th</sup> PVSC*, p.313, 1997.
- 7) URL: <http://www.abinit.org/>