

# 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研究

平成22年度 文部科学省「地球シミュレータ産業戦略利用プログラム」課題

2011.10.19

## OUT LINE

1. 目的・目標
2. 研究成果
3. まとめ

代表者 : 市川 政夫 ※1  
報告者\* : 野崎 勝敏 ※1  
\*古田 照実 ※1  
中村 壽 ※2  
\*手島 正吾 ※2

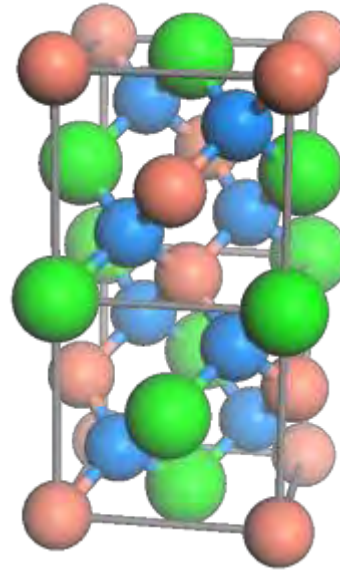
※1 (株)本田技術研究所

※2 (財)高度情報科学技術研究機構

# 1. 目的・目標 : CIS系太陽電池の利点と課題




## ◆カルコパイライト型(CIS系)太陽電池の利点

- (1) 混晶形成による禁制帯幅制御で  
太陽光スペクトルに適合した  
バンドエンジニアリングが可能
- (2) 高い光吸収係数により高効率化と  
薄膜化(低エネルギー, 低コスト)が可能
- (3) 耐放射線特性に優れる



カルコパイライト  
(黄銅鉱:  $\text{CuFeS}_2$ ) 構造  
正方晶

化学式  $\text{I}_{1-}\text{III}_{1-}\text{VI}_2$

-  I<sub>B</sub>族(+1価): Cu, Ag
-  III<sub>B</sub>族(+3価): Al, Ga, In
-  VI<sub>B</sub>族(-2価): S, Se, Te

## ◆半導体物性の制御 = 構成元素の組成制御による

p, n形制御方法: CIS系はCu/In比の組成制御  
(Si, GaAs等は不純物添加)

キャリア濃度 : Cu空孔密度などに依存

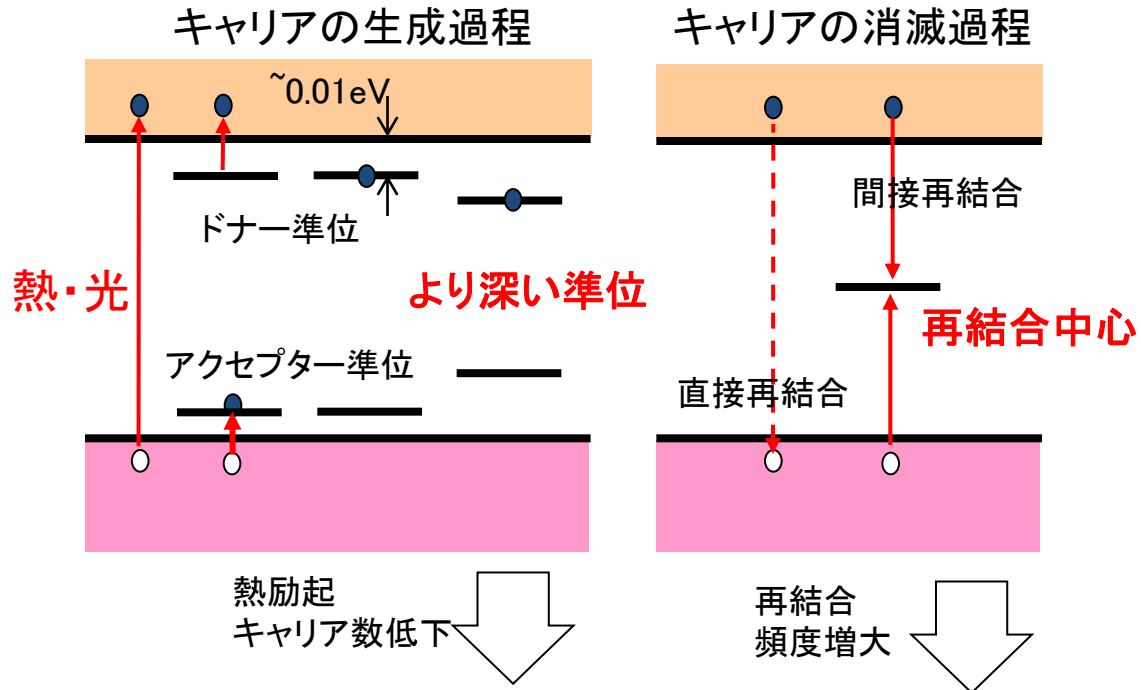
# 1. 目的・目標 : CIS系太陽電池の利点と課題

## ◆CIS系太陽電池の課題

特定の固有欠陥によるキャリア低下(電流量減少)

- 原因 → 深い欠陥(ドナー, アクセプター)準位の発生  
 → 再結合サイト発生(空間的に接近し対発光)

欠陥種	欠陥名	電氣的性質
空孔 (Vacancy)	$V_{Cu}^-$	アクセプター
	$V_{In}^-$	アクセプター
	$V_{In}^{2-}$	アクセプター
	$V_{In}^{3-}$	アクセプター
	$V_{Se}^{2+}$	ドナー
置換 (Anti site)	$Cu_{In}^-$	アクセプター
	$Cu_{In}^{2-}$	アクセプター
	$In_{Cu}^+$	ドナー
	$In_{Cu}^{2+}$	ドナー
侵入 (Interstitial)	$Cu_i^+$	ドナー



欠陥導入(操作)で形成される準位を計算により予測  
 → 性能低下要因解析及び性能向上指針を得る

# 1. 目的と目標

## 変換効率の向上

Si系太陽電池に代わる次世代の高効率、低コスト太陽電池の実現

## オペレーションニーズ

21世紀のエネルギーの主役となる電力エネルギーをクリーン発電する技術の普及実現に向け、地球シミュレータを活用しての太陽電池材料における大規模シミュレーションによって、デバイス効率を改善する上での指針を得る

損失過程の詳細検証

構造・材料の最適化

機能予測と検証

## 世界最速解析ツール

## 材料計算科学の研究環境

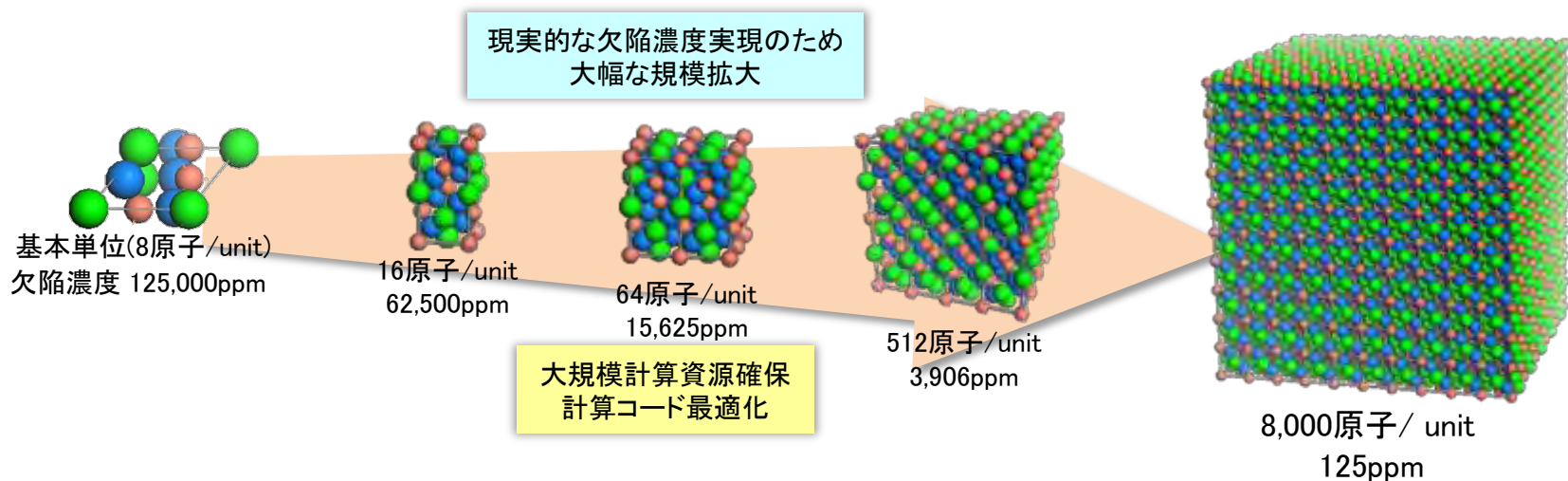
原子分子の挙動から材料設計までの計算を可能とする大規模計算環境の実現



# 1. 目的・目標 : アプローチ

## 〈アプローチ〉

- 第一原理計算手法として, GW近似, Hybrid-DFT法を適用し, 半導体の電子状態をより高精度に取得
- 数百原子規模の大規模モデルにより, より現実的な組成, 欠陥構造を取り扱う
- 欠陥導入に相関する電子状態(形成される不純物準位等)より, 指針を導く



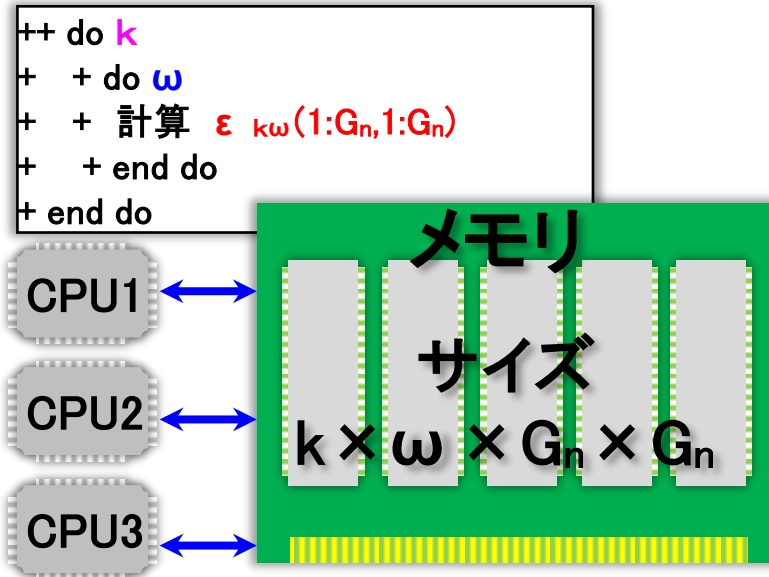
## 2. 研究成果

### 改良版Abinit\_GWコードを用いた電子状態計算

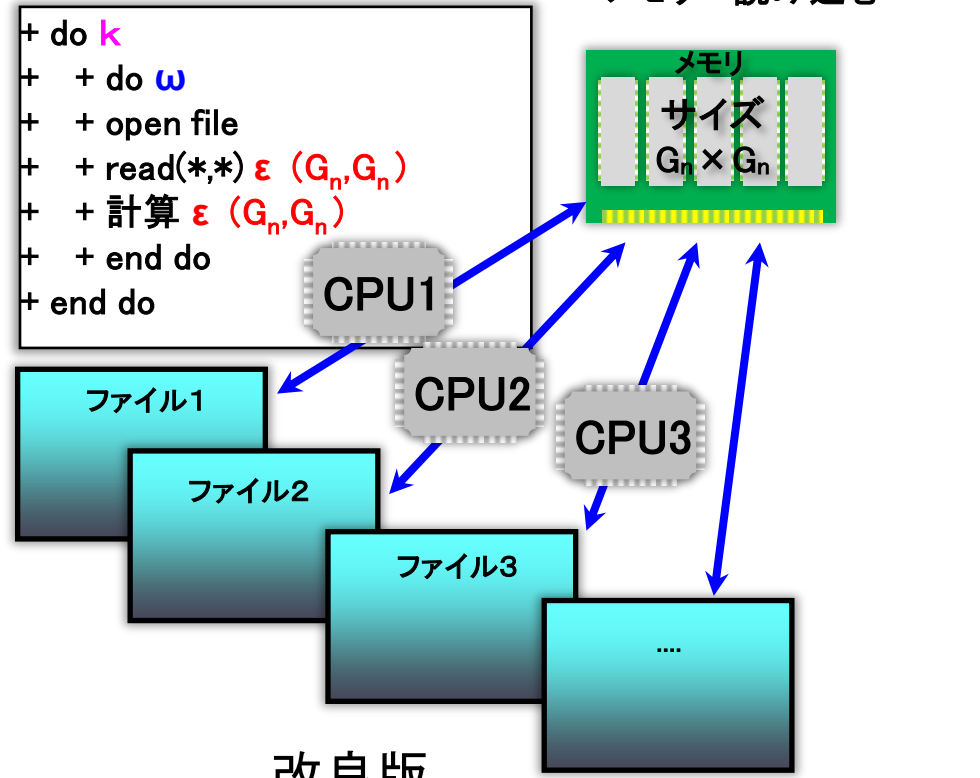
--- DFT近似を超えた 多体効果を含むスキーム ---

## ◆高精度化・大規模化をめざし、メモリ使用量を削減

主要変数: 波動関数のメッシュ( $G$ ), 振動数( $\omega$ ),  $K$ 点( $k$ )



オリジナル版



必要な情報のみファイルからメモリへ読み込む

改良版

Abinit\_GWコード概念図

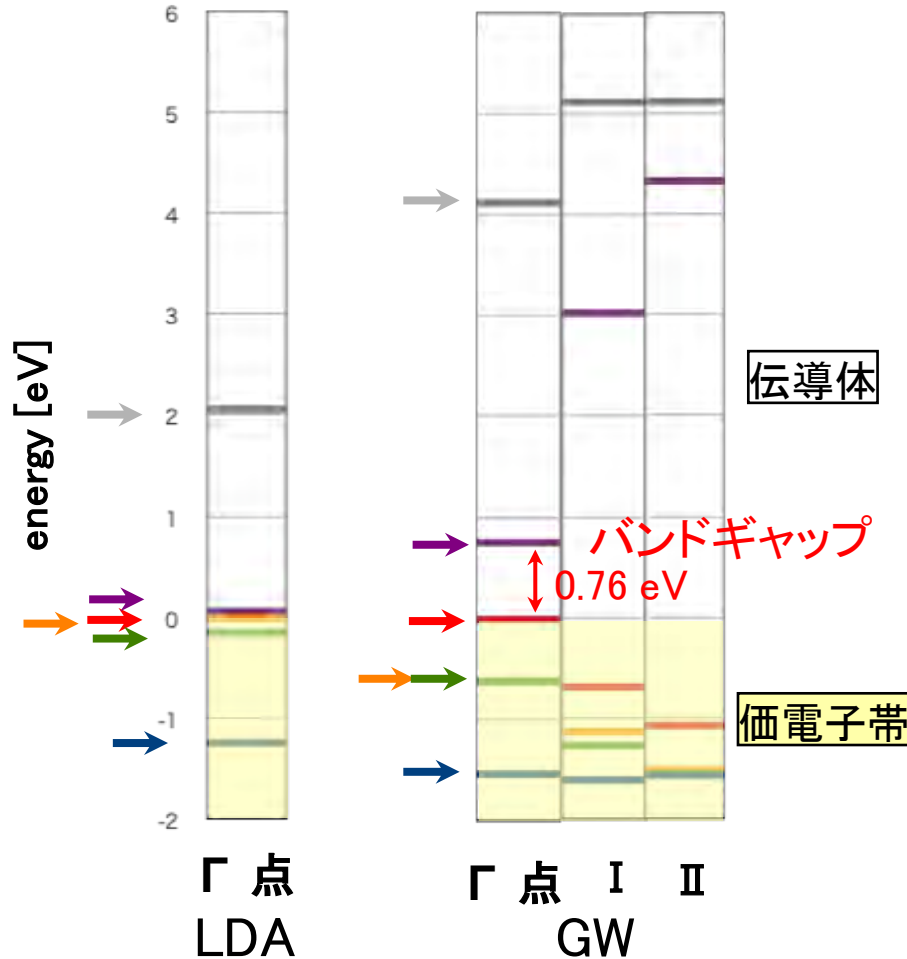
主要データを、ファイル保持とすることでメモリ使用量を削減  
 → より多くの $G_n$ (高いCut-off Ene.)で高精度計算が可能

# Abinit GW: 電子状態計算結果

CuInSe 8原子bct結晶構造

高精度計算条件: k点(4,4,4), Cut-off Ene.=LDA:50Ryd.,  $\epsilon$ . $\Sigma$  : 40Ryd.

## エネルギー準位



## GW計算で扱ったk点

kptns = 14			
0	0	0	← [Γ]
1/4	0	0	← [I]
1/2	0	0	← [II]
1/4	1/4	0	
1/2	1/4	0	
-1/4	1/4	0	
1/4	1/2	0	
1/2	1/2	0	
1/4	1/4	1/4	
-1/4	1/4	1/4	
1/2	1/2	1/4	
-1/4	1/2	1/4	
-1/4	-1/4	1/4	
1/2	1/2	1/2	

LDAでつぶれてしまうバンドギャップを、GW近似を用いる事で再現。  
実験値1.04eVに、より近い値が得られた



# Abinit GW: 現状性能と課題

条件: CuInSeの 8原子 bct構造  
8プロセッサ (Maxはk点数の64)

結果:  
計算時間: 約7時間  
演算速度: 約6Gフロップス  
使用メモリ: 約12Gバイト (Max 16Gバイト)  
ファイル容量: 137Gバイト

- ◆改良点:
    - ・メモリ使用量削減 (一定量使用)
    - ・ファイルバッファの利用 (ファイル容量の増大)
- 結果, 高精度計算が可能 (k点、ω点増加による)

- ◆課題:
  - ・モデルサイズの増大により, メモリ使用量が増加  
→ 現状 64原子の計算は不可能

```

MPI Program Information:
=====
Note: It is measured from MPI_Init till MPI_Finalize.
[U,R] specifies the Universe and the Process Rank in the Universe.

Global Data of 8 processes :           Min [U,R]           Max [U,R]  Average
=====
Real Time (sec)           :           32474.551 [0,5]           32474.668 [0,0]           32474.607
User Time (sec)           :           32317.910 [0,0]           32406.650 [0,3]           32363.756
System Time (sec)         :                8.332 [0,3]                42.507 [0,2]                22.819
Vector Time (sec)         :           21843.017 [0,7]           22742.059 [0,0]           22081.618
Instruction Count          :           5076121507901 [0,6]           5312105569401 [0,0]           5117024116558
Vector Instruction Count   :           1796808598734 [0,6]           2074708166546 [0,0]           1832061532829
Vector Element Count       :           412584047444656 [0,6]           481626189796750 [0,0]           421217911775469
FLOP Count                 :           189391299203299 [0,1]           228891174526655 [0,0]           194328784086774
MOPS                       :           12833.502 [0,3]           15002.938 [0,0]           13116.999
MFLOPS                     :           5844.211 [0,3]           7082.487 [0,0]           6004.739
Average Vector Length      :           229.494 [0,1]           232.142 [0,0]           229.872
Vector Operation Ratio (%) :           99.207 [0,3]           99.332 [0,0]           99.224
Memory size used (MB)      :           12156.925 [0,1]           12348.315 [0,0]           12180.849
Global Memory size used (MB):           64.000 [0,0]           64.000 [0,0]           64.000
MIPS                       :           156.817 [0,6]           164.370 [0,0]           158.111
Instruction Cache miss (sec):           143.016 [0,0]           149.408 [0,2]           146.750
Operand Cache miss (sec)   :           730.943 [0,3]           1585.902 [0,0]           839.461
Bank Conflict Time
CPU Port Conf. (sec)       :           482.666 [0,5]           738.983 [0,0]           516.366
    
```

Abinit\_GWの大規模計算には抜本的コード改善が必要  
⇒ より大規模系が扱えるHybrid-DFT法へ

Total CPU Time : 7:11'04"853 (25864.853 sec.)

REQUENCY	EXCLUSIVE TIME[sec] ( % )	AVER. TIME [msec]	MOPS	MFLOPS	V.OP RATIO	AVER. V.LEN	VECTOR TIME	I-CACHE MISS	O-CACHE MISS	BANK CONFLICT CPU PORT	PROC. NAME
12000	13388.176 ( 51.8 )	1115.681	19809.7	8115.6	99.86	254.9	13387.862	0.283	0.522	88.822	9884.272 calc_sig_ppm
1	6529.382 ( 25.2 )	6529382.254	614.0	80.5	75.96	19.3	4279.963	130.244	478.926	2.586	3376.320 ccgradvnl
279552	1957.778 ( 7.6 )	7.003	63079.7	35917.7	99.63	254.9	1952.843	0.114	1.826	411.848	498.537 cgerc
2464	775.207 ( 3.0 )	314.613	14681.9	8349.8	99.44	239.3	430.324	0.277	298.909	33.092	287.211 ctrmm
156968	684.385 ( 2.6 )	4.360	50653.8	28846.3	99.65	254.9	682.130	0.090	0.800	100.219	327.903 cgemv
880338250	666.884 ( 2.6 )	0.001	93.7	46.2	0.00	0.0	0.000	0.032	54.057	0.023	0.000 scpdt
295.977 ( 1.1 )	295977.056	69129.8	32110.3	99.56	255.1	287.581	0.250	0.740	27.871	81.612	cchi0q0

ELAPSED TIME[sec]	COMM.TIME [sec]	COMM.TIME / ELAPSED	IDLE TIME [sec]	IDLE TIME / ELAPSED	AVER. LEN [byte]	COUNT	TOTAL LEN [byte]	PROC. NAME
218.032	149.469	0.686	34.154	0.157	239.9M	28	6.6G	cppm1par
0.639	0.432	0.676	0.014	0.022	959.4M	14	13.1G	xsum_master_c3cplx

ベクトル化率は良好

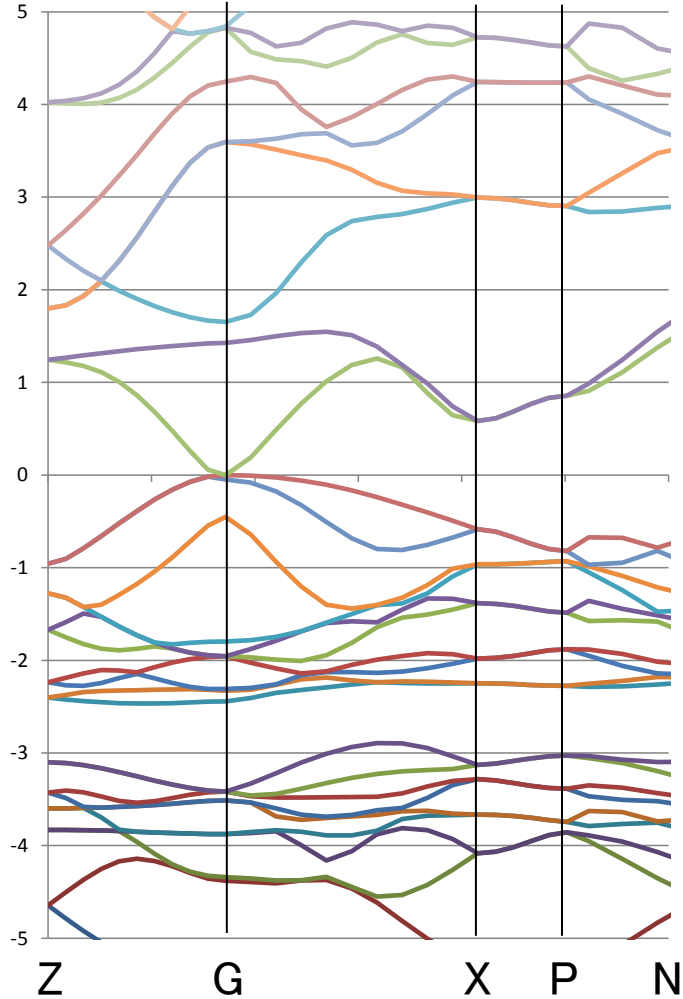
データ書き込みのため遅い(全体の25%)

## 2. 研究成果

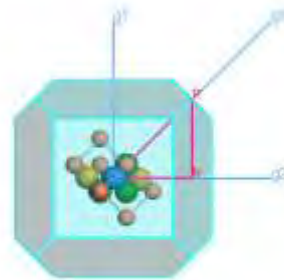
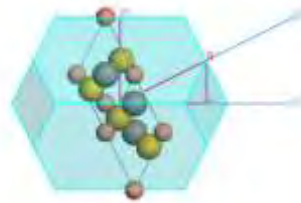
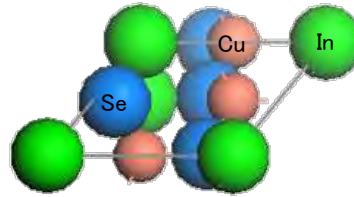
Hybrid-DFTによる電子状態計算

# Hybrid法による電子状態計算の改善

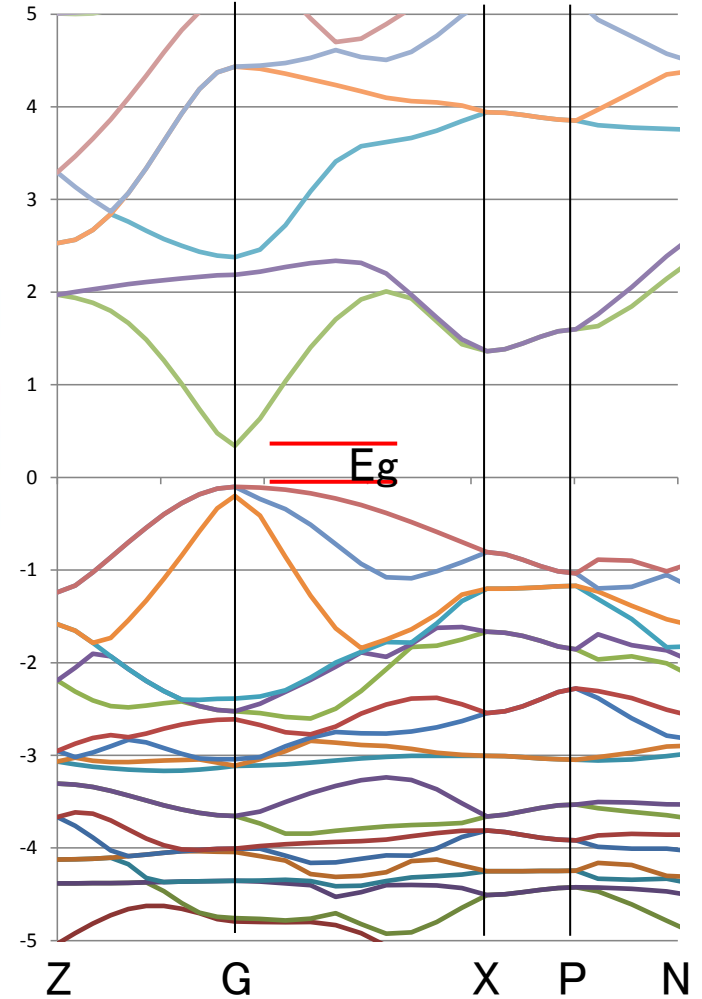
GGA-PBE-PAW



8原子モデル



Hybrid DFT (HSE06相当)

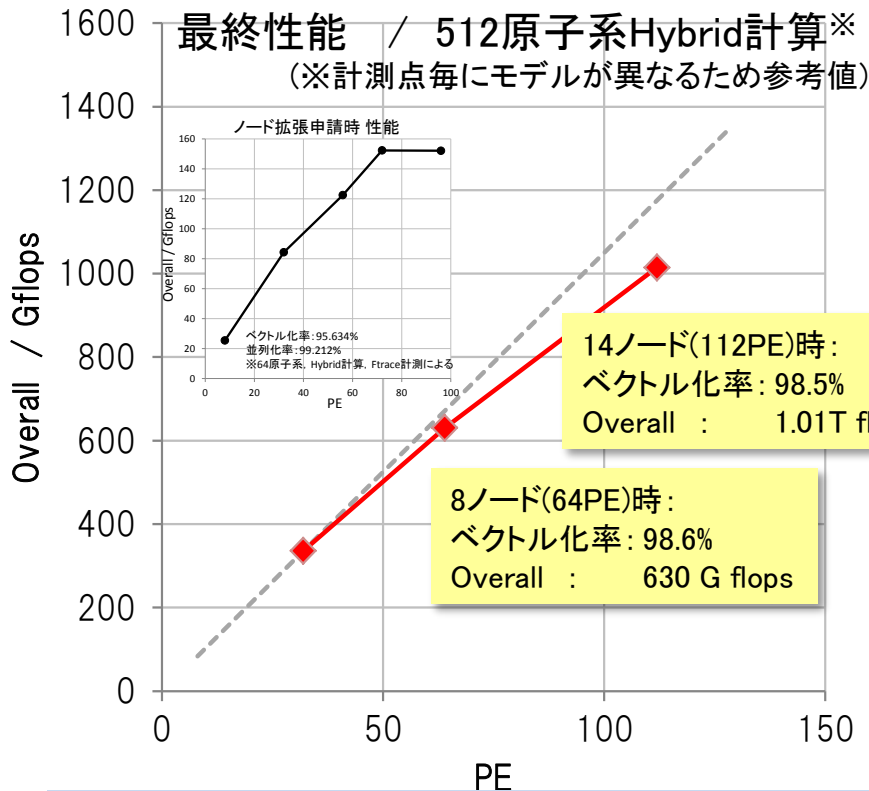


Hybrid法を採用することで、電子状態が改善。(Egが広がる)  
バンドギャップ内に形成される不純物準位の評価可能

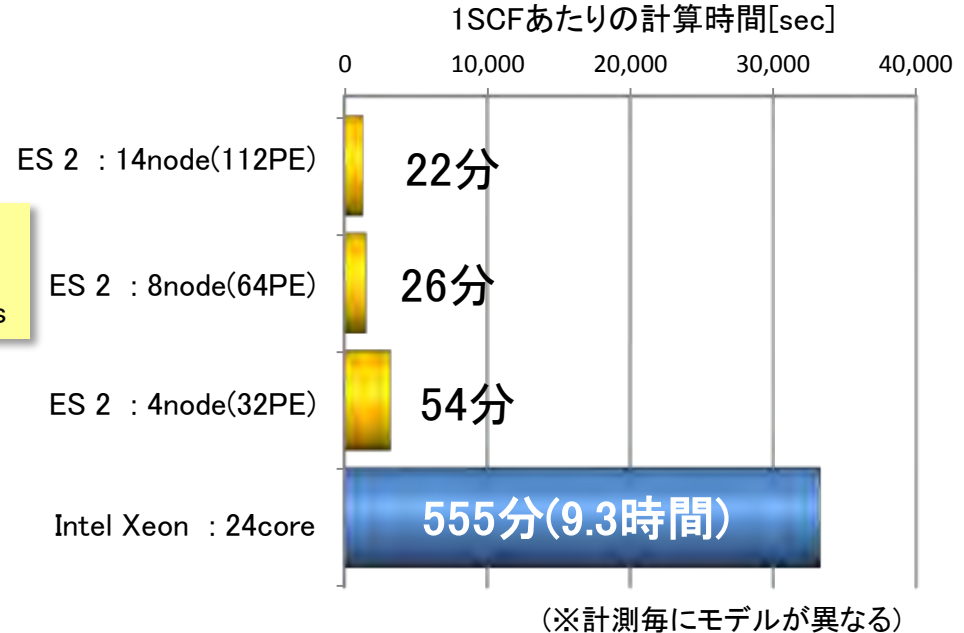
# VASP Hybrid コード最適化

## VASP 5.2.8- PAW-PBE + Hybrid汎関数(HSE06相当)

- ・FFT, 対角化にASLライブラリ BLASとLapack関連にmath-keisanライブラリの適用
- ・定数値コール部の定数展開(inline展開)
- ・ループのベクトル化(非効率ループの展開, callのinline展開)
- ・不要ルーチンの削除



## 計算コストの比較



8ノード, 10時間で, SCF 20回程度を計算  
→ 数回のリスタートにて, 1 Iterationを収束  
汎用機に比較し, 1/10の時間で計算が可能

## 2. 研究成果

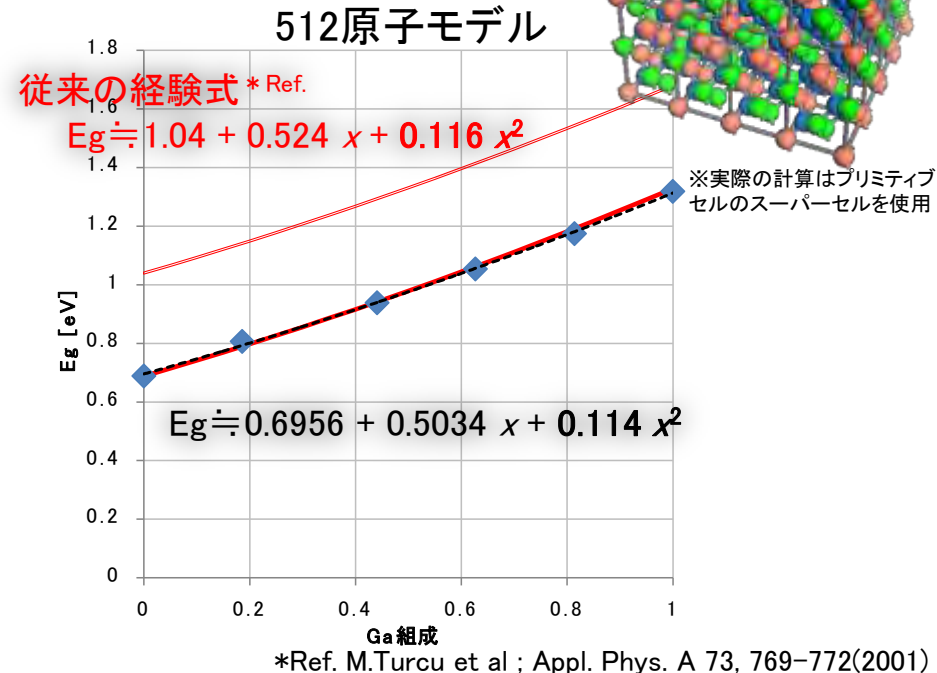
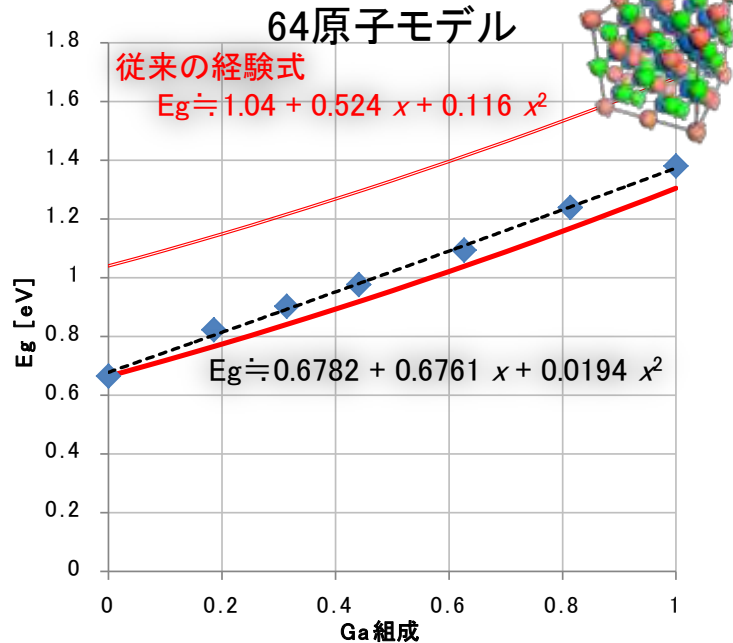
CuInGaSe<sub>2</sub> 4元系完全結晶モデルの検証

## ◆64原子 と 512原子系によるEgの差異

vasp 5.2.8 / gamma only / paw-PBE / HSE06相当

	64 Eg / eV	512 Eg / eV	Eg,exp. / eV
CuInSe2	0.665	0.688	1.04
CuGaSe2	1.381	1.318	1.68

## ◆4元系におけるGa組成とバンドギャップ



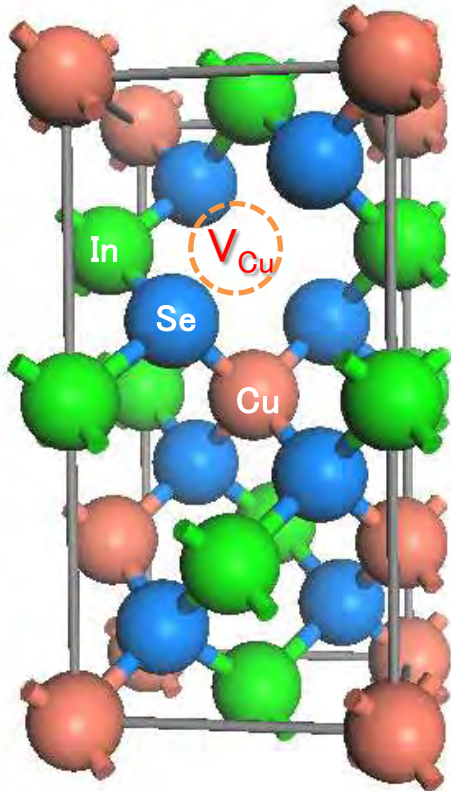
Egは、実験値に比較し、0.3eV程度の差が見られる  
 512原子系において、従来の経験式との係数の一致性が高い(精度向上の期待)  
 64原子系では、不十分なk点数とGa配置の周期性の問題から線形な関係  
 →無欠陥の系においても、長周期セルが必要

## 2. 研究成果

$\text{CuInSe}_2$ : 欠陥モデルと欠陥の電子状態

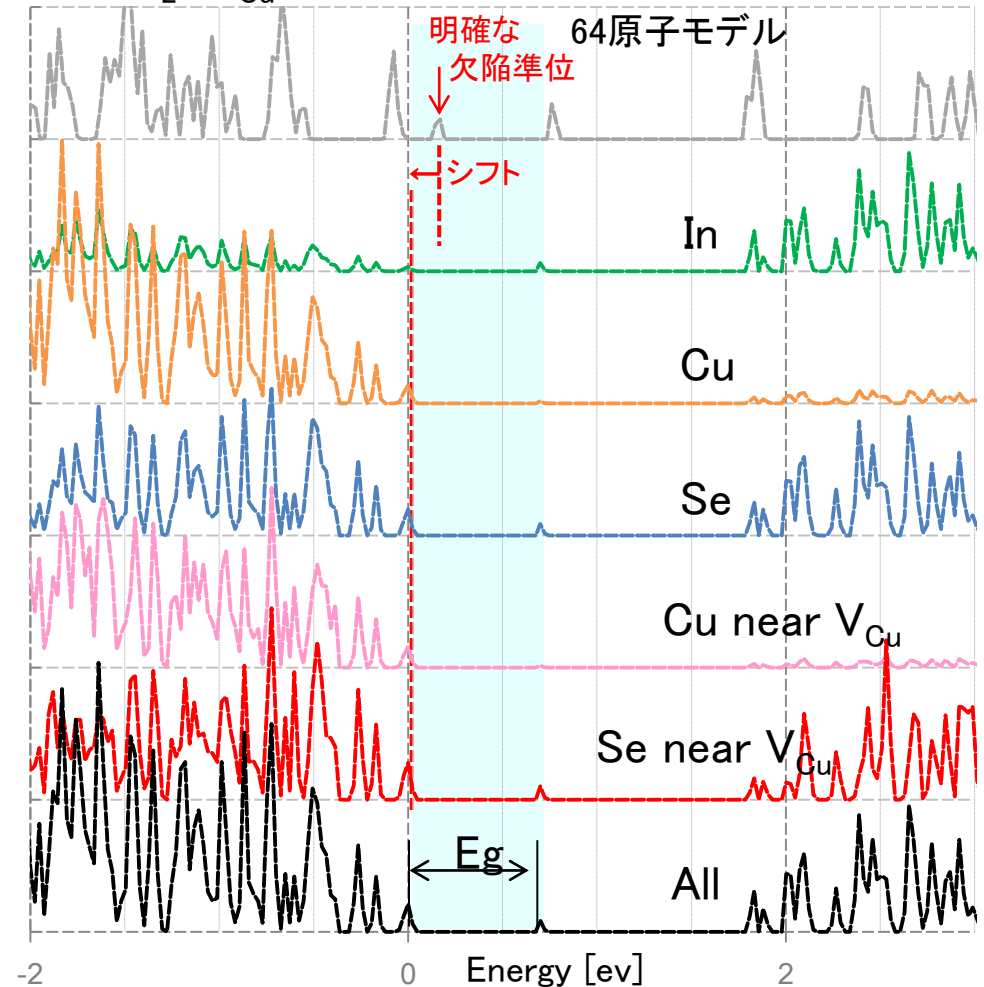
～希薄欠陥モデルによる電子状態の理解～

## ◆希薄欠陥モデル: 欠損 V<sub>Cu</sub>



※欠陥位置説明のため16原子モデルを使用  
実際には、512原子系中1個の欠陥で計算

## CuInSe<sub>2</sub> V<sub>Cu</sub> 欠陥 のPartial DOS(512原子モデル/Gamma only)

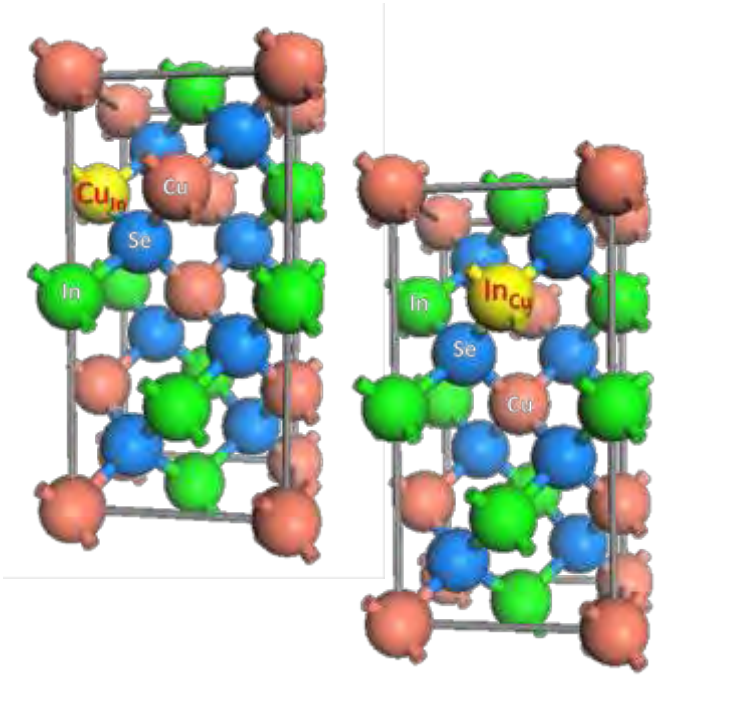


64原子モデル形成する明確な欠陥準位位置は 150meVと深く, 過大評価  
V<sub>Cu</sub> 希薄欠陥モデルでは, E<sub>g</sub>間に明確な欠陥準位が現れず, 非常に浅い準位を形成  
(価電子帯中にも明確な欠陥準位がなく, 単純な電子不足効果と予測)

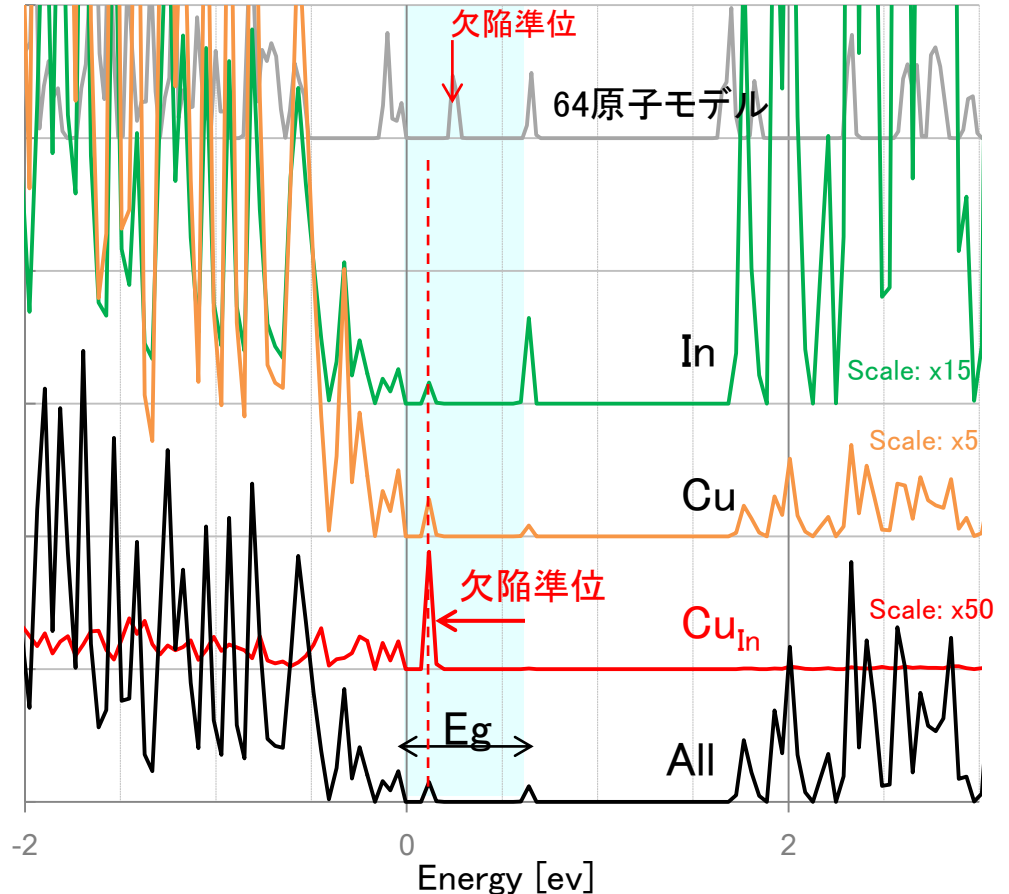


◆希薄欠陥モデル: 置換欠陥 Cu<sub>In</sub> , In<sub>Cu</sub>

CuInSe<sub>2</sub> Cu<sub>In</sub>欠陥 のPartial DOS  
(512原子モデル/Gamma only)



※欠陥位置説明のため16原子モデルを使用  
実際には、512原子系中1個の欠陥で計算



Cu<sub>In</sub> 希薄欠陥モデルでは, Eg間に明確な欠陥準位を形成

→ 再結合中心として機能する可能性のあるネガな欠陥

512原子モデルの欠陥準位は, 64原子モデルに比較しより浅い位置に形成

→ 精度向上効果が期待できる

### 3. まとめ

- ◆GW, Hybridプログラム共に, ベクトル化等最適化を行った  
特に, Hybridコードでは, 汎用機に比較し 1/10の計算コスト(計算時間)が可能
  - ・ベクトル最適化においては, 支援要員様とSE(NEC)様の的確なアドバイスに助けられた
  - ・願わくば, SE(NEC)様との直接のやり取りができればより速い対応と成りえた
- ◆CuInGaSe・512原子モデルにおいて, Ga組成比と $E_g$ の関係が従来の経験式と同傾向  
⇒ Ga配置の周期性をある程度キャンセルできる規模が必要
- ◆512原子モデルにより, より精度の高い欠陥準位の評価が可能

Hybrid-DFTによる大規模計算を用いることで,  
CIS系半導体の電子状態をより詳細に検証することが可能となったと考える.

また, これらモデル計算を用いる事により,  
デバイス効率を改善する上での指針を得ることが期待できる.