

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

古田 照実^{*1}、手島 正吾^{*2}、久保田 忠弘^{*1}、野崎 勝敏^{*1}、市川 政夫^{*1}、中村 壽^{*2}

*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： 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 22 年 4 月 1 日～平成 23 年 3 月 31 日

アブストラクト

CO₂ 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 1.77×10^{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、生産コスト低減が難しいことや理論的な効率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。

本研究では太陽電池、特に非 Si 結晶系材料において効率低下の要因となる結晶欠陥について考察をする。対象としては化合物半導体材料を扱い、第一原理計算に基づき、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。従来の手法では 100 原子以下の小さな単位胞を用いていたため原子一つの違いの影響を過大に反映してしまい正確に評価することが困難であった。数百原子が扱えるモデルと光吸収にかかわる電子状態をより正しく評価するモデルを導入することで、太陽光スペクトルに適合した電子状態を持つ結晶構造の解明を目指す。

キーワード： クリーン発電、太陽電池、第一原理計算、GW 近似、Hybrid DFT

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 1.77×10^{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¹⁾。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言われているが²⁾、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³⁾。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。特に化合物薄膜太陽電池においては、効率を低下させ得る種々の欠陥形成がその作成プロセスに大きく左右されるため、各欠陥の状態を定量的に把握することが重要になる。

NREL の A.Zunger らが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⁴⁾。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 レベルの第一原理計算で評価しているためと考えられる。また、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。この規模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。

また、LDA を超える第一原理計算手法として、Si 系半導体等のバンドギャップ、不純物準位の高精度化の手法として成果を挙げている GW 近似が知られている。これまでの検討から、カルコパイライト型化合物半導体においては欠損構造をモデル化するために必要な原子数・原子種の問題から GW 近似の直接的な適用は困難であることがわかってきた。そのため、本年度はハイブリッド汎関数を適用した第一原理計算手法を導入することで、カルコパイライト型化合物半導体材料の欠損構造をモデル化するために必要と考えられる数百原子まで計算規模を拡張し、より高精度な電子状態の取得を目指した。

2. コードの整備

比較的小さな系においては、GW 近似を扱える abinit-GW (version 5.3.4)⁵⁾ を用い、励起電子状態を考慮した計算による精度検証を試みた。より大きな系における電子状態の把握には、Hybrid-DFT 法を扱える VASP (version 5.2.8)^{6),7),8),9)} を用いた。

2.1 GW 計算コードの高速化

密度汎関数法 (DFT 法)¹⁰⁾ 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を取り込まれている。この手法では価電子帯と伝導帯との間の多数のバンド間状態遷移振幅の計算（誘電率 ϵ 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。

シリアル計算の場合のメモリ消費量を見積もると、実際のカルコパイライト単位格子 (8 原子 /unit cell) では、約 7G バイト / 1CPU のメモリを使用する (エネルギーカットオフ 40Ryd.、k 点 (4,4,4)、2 つの振動数 ω (プラズマポールモデル) 条件)。よって、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 16G バイト / 1CPU では収まらない。並列版 abinit-GW においても ϵ に関するメモリ分割は行われておらずメモリ不足となる。

昨年度はメモリの利用効率向上を中心に最適化を実施した¹¹⁾。abinit-GW オリジナル版では、2 次元

配列 ϵ (1:Gn, 1:Gn) を「14 個の k 点」と「2 つの振動数 ω 」との組み合わせ 28 組に対し計算し、全データをメモリに格納して自己エネルギー Σ 計算で引用している。改良版では全データをメモリではなく k と ω の添え字を付けて 28 データに分割しファイルに書き込み、計算に必要な k、 ω に対応する ϵ だけをファイルからメモリに読み込み自己エネルギー計算で引用した。この結果、ファイル読み込み時間は多少かかるが、メモリ消費量をオリジナルの 28 分の 1 に縮小することが可能となった。本年度はさらに高速化を念頭に、 ϵ 以外の同様の変数 α の一部に対し改良を行った。自己エネルギー計算で変数 α (1:Gn, 1:Gn) が呼ばれたとき、ファイルから k と ω の組に対応する変数 α (1:Gn, 1:Gn) を呼び込むのではなく、その場で計算してメモリに格納することで高速化を行っている。本改良により、64PE 時：並列化率 99.58%、1.86T flops の並列計算が可能となった。

2.2 Hybrid-DFT 計算コード VASP の最適化と 512 原子拡張の試み

地球シミュレータにおいて高速動作をさせるにあたり、ループのベクトル最適化、定数値 call 部の定数展開、インライン展開、不要ルーチンの削除を中心として実施した。また、BLAS と Lapack 関連は MathKeisan ライブラリを、FFT と対角化には ASL ライブラリを適用し高速化を行った。本最適化により、512 原子系の Hybrid 計算において、64PE 時：ベクトル化率 98.6%、623.9G flops(ノード拡張申請時並列化率 99.212%)、112PE 時：ベクトル化率 98.5%、1.01T flops となった。その計算速度は汎用 CPU(Intel Xeon クラス) の 10 倍となった (Fig.2-1)。これにより、8 ノード、12 時間以内で、SCF 20 回程度の計算を実行することが可能となり、リスタートを数回行うことで固有値方程式を収束させ、電子状態計算結果を得ることができた。

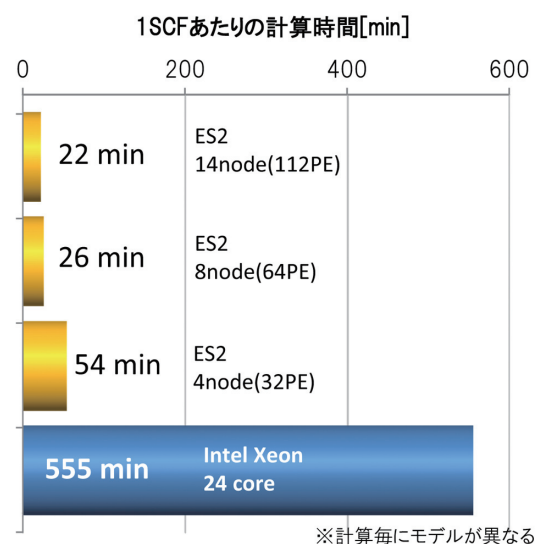


Fig.2-1 計算コストの比較

3. 計算結果

3.1 GW コードによるバンドギャップ計算結果

GW 計算は DFT 計算と比べて物理モデルは優れているが、メモリ消費量、計算量などが莫大となり、欠陥を入れた多数原子モデルの取扱いは改良版においても未だ困難である。そこで、DFT 計算ではほとんどゼロと評価されるバンドギャップを GW 計算でどの程度改善されるかを目的に実施した。

昨年度は k 点 (2,2,2)、LDA 計算、 Σ 計算の ϵ カットオフエネルギーをそれぞれ 50、30Ryd. として GW 計算を実施した結果、バンドギャップは 0.23eV 程度まで広がった。しかし、実験値の 1.04eV との隔たりは大きい。本年度は k 点 (4,4,4)、 Σ 計算の ϵ カットオフエネルギーを 40Ryd. とさらに精度を上げた計算を実施した。その結果、バンドギャップは 0.76eV に改善することができた。幾つかの条件の下での計算結果を Table 3-1 にまとめた。バンドギャップの値は、GW 計算により 0.76eV とかなり改善した。また、CuInSe₂ のバンドギャップの存在が、近似法に依存するものではなく、本質的であることが確認された。

Table 3-1 異なる計算精度における GW 計算のバンドギャップ

GW 計算		1 shot 法		
ω の計算		プラズマモデル (ゼロとプラズマ振動数の 2 個)		
k 点		2,2,2	2,2,2	4,4,4
カットオフ エネルギー	LDA 計算	50 Ryd.	50 Ryd.	50 Ryd.
	ϵ, Σ 計算	10 Ryd.	50 Ryd.	40 Ryd.
バンドギャップ E_g		0.175 eV	0.255 eV	0.76 eV

3.2 Ga 量変化に伴う格子サイズの決定と構造モデル

カルコパイライト系結晶である CuInSe_2 から CuGaSe_2 に向けて Ga 量を増してゆくと、格子定数が増える。ここでは、Ga が完全固溶すると仮定し、ベガード則¹²⁾を適用することで格子定数を決定した。その際の基準となる格子定数は、Table 3-2 に示した実験値を流用した。得られた格子定数算出式を以下に示す。

$$a = -0.1908x + 5.797 \quad , \quad c = -0.6358x + 11.65$$

この様に決定した格子定数と Ga 量比を Table 3-3 に示した。完全固溶を仮定したことより、Ga の位置は完全ランダムな配置とした。また、これらの構造モデルは、格子内に原子を配置し、GGA-PAW-PBE ガンマ点計算レベルによる内部構造緩和の後、Hybrid-DFT 計算にてバンド構造を計算した。

Table 3-2 CIS,CGS 系の実験データ

サンプル	ICSD No.	Ga 量比	$a[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$	c/a
CuInSe_2	154405	0	5.8011	11.6562	2.0093
$\text{CuIn}_{0.518}\text{Ga}_{0.482}\text{Se}_2$	163563	0.482	5.6971	11.332	1.9891
CuGaSe_2	603020	1	5.61	11.02	1.9643

Table 3-3 計算を行ったモデルの Ga 量比と格子定数

Ga 量比	$a[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$	c/a	64 原子	512 原子
				Ga 個数/厳密組成	Ga 個数/厳密組成
0.0	5.8011	11.6562	2.0093	0	0
0.186	5.7615	11.5317	2.0015	3 / 0.1875	24 / 1.875
0.441	5.7129	11.3696	1.9902	7 / 0.4375	56 / 0.4375
0.627	5.6774	11.2514	1.9818	10 / 0.625	80 / 0.625
0.814	5.6417	11.1325	1.9732	13 / 0.8125	104 / 0.8125
1.0	5.61	11.02	1.9643	16	128

3.3 ハイブリッド法によるバンドギャップの計算結果

前述のとおり、DFT 法では CuInSe_2 のバンドギャップがほぼゼロとして計算される。Hybrid-DFT 計算では、DFT 法で得た交換項に Hartree-Fock の交換項を混ぜ合わせることで電子状態計算結果を改善する。ここでは、HSE06 汎関数¹³⁾を用いた。Hartree-Fock 交換項の混合比 25%、スクリーニング項 0.2 とし、PAW¹⁵⁾-PBE 汎関数と組み合わせた。波動関数のカットオフ条件 400eV、収束判断条件 1×10^{-4} eV、ガンマ 1 点により電子状態計算を実施した¹⁵⁾。Table 3-4 に CuInSe_2 、 CuGaSe_2 のバンドギャップについて、その計算値と実験値^{16),17)}を示した。ここに示した様に、 CuInSe_2 、 CuGaSe_2 におけるバンドギャップの計算値は、実験値に対し、それぞれ 0.3eV 程度の過小評価となっている。しかしながら、そのギャップ幅は十分に大きく、電子状態を物性に結び付けて議論することは可能であると考えられる。

Table 3-4 ハイブリッド法によるバンドギャップ E_g の計算値と実験値の比較

	64 原子モデル[eV]	512 原子モデル[eV]	実験値[eV] ^{16),17)}
CuInSe_2	0.665	0.688	1.04
CuGaSe_2	1.381	1.318	1.68

従来より、Ga 量比とバンドギャップの関係には経験的に以下の式が当てはまることが知られている¹⁸⁾。

$$E_g = (1 - x)E_g(\text{CuInSe}_2) + xE_g(\text{CuGaSe}_2) - b(1 - x)x$$

ここで、 b は bowing parameter と呼ばれている曲率因子である。Fig.3-5 に、64 原子モデル、512 原子モデルにて計算した各 Ga 量におけるバンドギャップ値を示した。Fig 中、黒の実線で示したラインはこの経験式について、実験から算出された $b=0.116$ ¹⁷⁾を用いた場合のバンドギャップ値を示した。この結果、512 原子モデルから換算した bowing parameter は $b=0.114$ となり、従来の経験式と非常に近い値となり、本計算条件下において、系の大規模化による精度向上効果が期待できる。

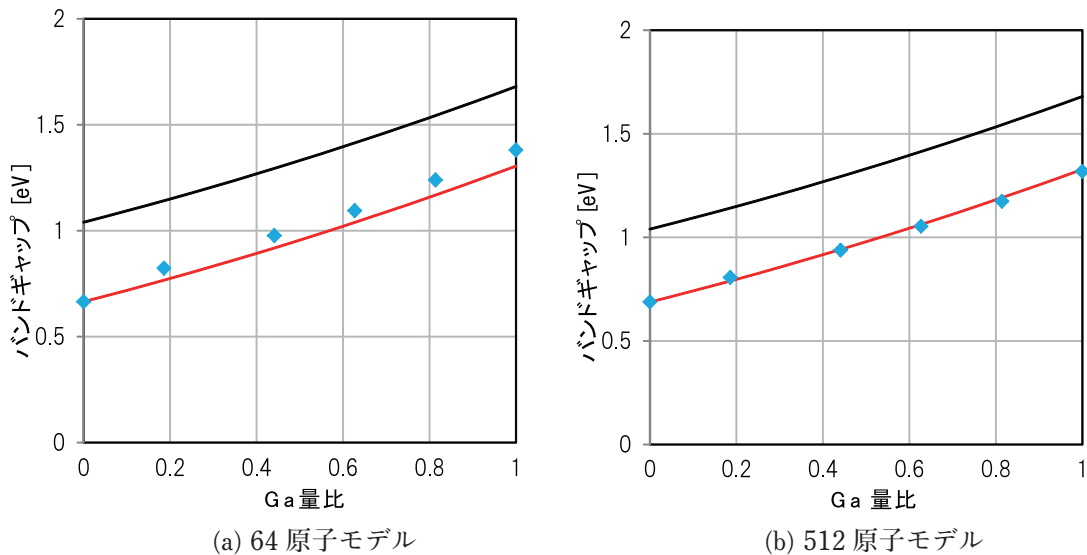


Fig.3-5 ハイブリッド DFT 法におけるバンドギャップ

◆:計算値 (64 原子系: $b=0.0194$, 512 原子系: $b=0.114$)、黒:従来の経験式 ($b=0.116$)、赤:従来の経験式 ($b=0.116$) を約 0.3eV シフトしたもの

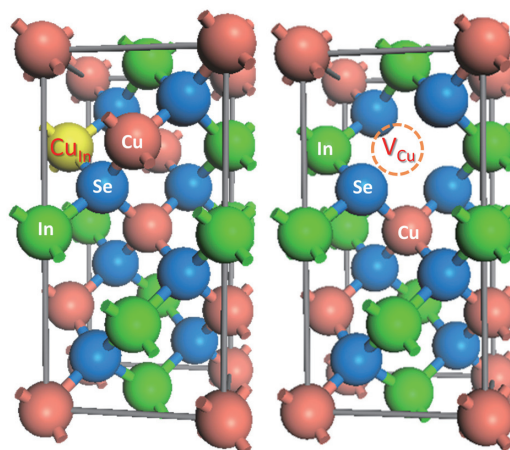
3.4 ハイブリッド法による単一欠陥の電子状態計算

前述の計算精度の範囲において、 CuInSe_2 における単一欠陥の電子状態計算を行った結果を示す。取扱った欠陥種は、Fig.3-6 に示した Cu_{In} V_{Cu} 、についてで、いずれも電荷中性の状態にて計算を実施した。

Fig.3-7, Fig.3-8 に 512 原子モデルにおける Cu_{In} 置換欠陥の partial DOS(PDOS) と、 V_{Cu} 欠損欠陥の PDOS を示した。また、同グラフには同時に 64 原子モデルによる結果も示した。

Cu_{In} 置換欠陥によりバンドギャップ内に形成された欠陥準位は、512 原子モデルでより浅いアクセプター準位を示した (Fig.3-7)。これは、実験で実際に観測される欠陥準位と傾向が一致し、512 原子モデルの信頼性の向上が期待できる。同時に導入した Cu_{In} 置換原子の PDOS 解析から、同欠陥準位が、導入欠陥に由来していることが確認できる。

V_{Cu} 欠損欠陥においては、64 原子モデルでは比較的浅いドナー準位が確認されたが、512 原子モデルにおいては明確なドナー準位が示されなかった (Fig.3-8)。512 原子モデルにおいては、非常に浅いドナー準位を形成していると推定でき、これもまた、実験で観察される準位と、これまでの不一致性が改善している。この様に、Hybrid-DFT 法によって、バンドギャップ幅が改善され、より信頼性の高い電子状態解析が可能となった。また、取扱い規模を拡大することで、周期的境界条件に起因する欠陥の周期性が抑制され、電子状態が改善された。



(a) 置換： Cu_{In}

(b) 欠損： V_{Cu}

Fig.3-6 扱った欠陥モデル

※欠陥位置説明のため 16 原子モデルにて表示。実際は、64 原子中 1 個または、512 原子中 1 個の欠陥で計算

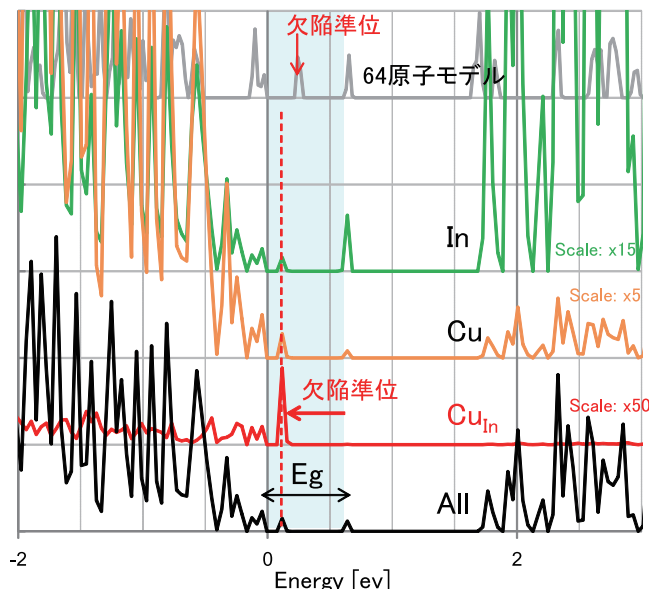


Fig.3-7 CuInSe_2 Cu_{In} 欠陥 の Partial DOS

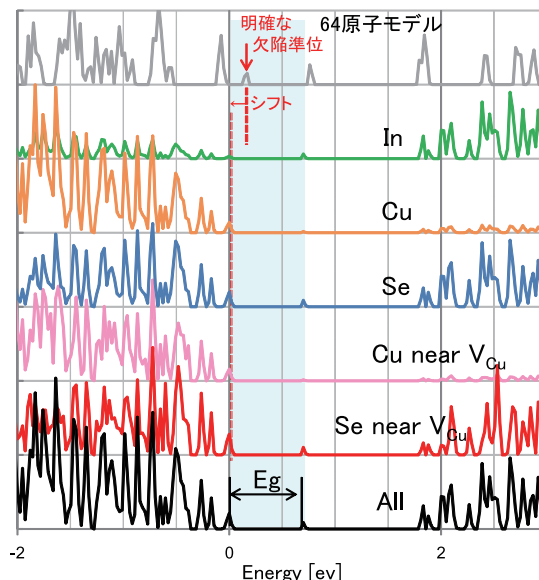


Fig.3-8 CuInSe_2 V_{Cu} 欠陥 の Partial DOS

4. まとめ

クリーンエネルギーへの関心の高まりから、太陽光発電が脚光を浴びている。この太陽電池をはじめとする半導体の電子状態を扱える量子計算コードは発展段階にある。GW 近似法においては、その膨大な計算量により計算モデルの拡大は容易ではなく、大規模計算に向けた大幅なコードの修正・最適化が、今後重要となる。Hybrid-DFT 法では、その電子状態の大幅な改善と、その比較的少ない計算量によりモデルの拡大が可能であった。これにより、より精度の高い電子状態計算を行うことができた。一方で、実際の半導体材料の欠陥濃度に比べると、今回の取扱い規模では十分とは言えず、より大きなモデルによる検証が望まれる。

精度の高い GW 近似計算や Hybrid-DFT 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。そして、本研究で生じた様な課題・問題点が次世代・将来世代の大型計算機で改善され、数々の材料研究・開発の一助となれば幸いである。

また、昨今、地球シミュレータの様なスーパーコンピュータの利用、また、近い将来稼働が開始される次世代スーパーコンピュータの利用によって、より現実に近い、大規模モデルの計算が期待されている。

しかしながら、計算コードの大規模化・高速化などの最適化には、理論、数学などをふまえた計算手法と、計算機に合致したプログラム手法を兼ね備えた特別な知識と経験が必要とされる。この敷居を下げることで、つまり、最適化コードの公開／教育／サポートなどの活動を通して技術やノウハウを発信し、幅広い研究者がスーパーコンピュータによる計算科学アプローチを研究手段に取り組めるような環境構築を期待したい。

謝辞

本研究にあたり、多大な助言およびご指導をいただきました独立行政法人海洋開発機構地球シミュレータセンターの関係各位に深謝いたします。

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) A.Zunger et al., 26th PVSC, p.313, 1997.
- 5) URL: <http://www.abinit.org/>
- 6) URL: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- 7) The calculation have been performed using the ab-initio total-energy and molecular dynamics program VASP(Vienna ab-initio simulation program) developed at the Institut fur Material-physik of the Universitat.
- 8) G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, 54, 11169-11186, 1996.
- 9) G. Kresse and D.Joubert, *Phys. Rev. B*, 59, 1758-1775, 1999.
- 10) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* Vol.140, Number 4A, A1133-A1138, 1965.

- 11) K.Nosaki, T.Furuta, S. Tejima et al, 平成 21 年度「地球シミュレータ産業利用戦略プログラム」利用成果報告書, 51-56, 2010.
- 12) L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17, 1921.
- 13) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 118, 8207, 2003.
- 14) P.E.Bloch, *Phys. Rev. B*, 50, 17953-17979, 1994.
- 15) その他計算条件 : ENAUG=516.456, ISPIN=2, ISMEAR=0, PREC=N, LREAL=A, PRECFOCK=F
- 16) J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone, *Phys.Rev. B* 7, 4485 1973.
- 17) J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone, *Phys.Rev. B* 5, 5003 1972.
- 18) M.Turcu et al ; *Appl. Phys. A* 73, 769-772, 2001.