

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2016

課題番号：15H04125

研究課題名(和文)高精度物性予測基盤の構築と新規太陽電池材料の探索への展開

研究課題名(英文) Development of a computational approach for accurate prediction of material properties and its application to the search for novel photovoltaic materials

研究代表者

大場 史康 (Oba, Fumiyasu)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：90378795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,700,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池のニーズが高まる中、安価で無毒な材料による光吸収層の代替が期待されている。コンピュータシミュレーションにより物質の性質や安定性の予測が的確にできれば、有望物質の選定、すなわち物質探索が効率化できる。本研究では、量子力学の基本原則に基づいた第一原理計算により候補物質の性質や安定性を高い精度で予測するための手法を開発し、候補物質のスクリーニングに応用することで、新物質の探索を行った。その結果、新しい窒化物半導体の予測と実験による実証等の成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：The increasing demands for photovoltaic cells have stimulated the search for alternative photoabsorber materials recently. The materials search process is made to be efficient if the properties and stability of materials are accurately predicted using computer simulations. In this study, we have developed a first-principles approach to the prediction of material properties and stability, and applied it to the search for photoabsorber materials. The results include the prediction of a novel nitride semiconductor and its experimental verification, demonstrating the accelerated materials discovery by the computer-assisted materials search.

研究分野：計算材料科学

キーワード：第一原理計算 太陽電池 半導体

### 1. 研究開始当初の背景

太陽電池のニーズが高まる中、地球上に豊富に存在する元素により構成され、安価で無毒な材料による光吸収層の代替が期待されている。しかし、実験による新物質の探索に多大な労力を要することがボトルネックとなっている。

一方、第一原理計算を系統的に実行することによりターゲットの特性を持つ物質を効率的にスクリーニングするという試みが、世界各国で進められている。その先鞭をつけたのが、MIT 及びパークレーラボの Ceder らによる Materials Project、Duke 大学の Curtarolo らによる [afloplib.org](http://afloplib.org)、NREL の Lany、Zunger らの Inverse Design といった米国の大型プロジェクトであり、いくつかの物質探索の成功例が報告されている。とりわけ Inverse Design プロジェクトからは、実験との緊密な連携により、計算により提案された太陽電池光吸収層の候補物質を実際に合成した例も報告されている [A. Zakutayev *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10048 (2013).他]。

第一原理計算を用いてより信頼性の高いスクリーニングを実現するためには、次の観点での更なる手法開発が必要である。

- (1) 密度汎関数理論 (DFT) への標準的な近似を超えた高精度な第一原理計算により、物性をできる限り正確に予測する。
- (2) 基礎物性や熱力学的安定性のみならず、格子欠陥の特性を考慮することや、エネルギー変換効率シミュレーションとの連携により多角的な評価を行う。
- (3) 十分な精度を確保しつつ計算を高速化することにより、多種多様な候補物質を的確に評価できるようにする。

### 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、次の目的で研究を推進した。

- (1) 第一原理計算に基づいた高精度理論予測基盤の構築と候補物質のハイスループットスクリーニング  
高精度な第一原理計算に基づいた基礎物性、熱力学的安定性、格子欠陥特性、理論変換効率の予測手法を開発し、自動化し、広範な物質系に系統的に適用する。これにより、薄膜太陽電池の光吸収層に適した物質を絞り込む。
- (2) 検証実験と理論計算へのフィードバック  
スクリーニングにより選ばれた候補物質の焼結体や薄膜を作製し、基礎的な電氣的・光学的特性の評価を行う。これにより、光吸収層材料としての適正を実験的に検証するとともに、その結果を理論計算の手法やモデルにフィードバックする。
- (3) 新規太陽電池光吸収層材料の選定と設

### 計・探索指針の提案

①、②のステップを繰り返し、結果を総括することにより、薄膜太陽電池光吸収層に適した材料を選定する。また、その結果を結晶構造、構成元素、化学結合状態等の観点から考察することにより、光吸収層材料の設計・探索の指針を提案する。

### 3. 研究の方法

第一原理計算による基礎物性、熱力学的安定性、格子欠陥特性の予測の高精度化により、太陽電池光吸収層材料の多角的かつ高精度な評価を可能とする理論予測基盤を構築するための手法を開発する。具体的には次の通りである。

- (1) 太陽電池の光吸収層材料の評価において主要な基礎物性となるバンドギャップ、吸収係数、有効質量
- (2) 平衡状態図における競合相に対する安定性及び格子振動に対する安定性
- (3) ドーパントおよび固有点欠陥により決定されるキャリア濃度の上限
- (4) ヘテロ接合を用いたセル構造における他の半導体とのバンドオフセット

正確な理論予測を行うためには、電子構造の高い計算精度が要求される。密度汎関数理論の枠組みでの標準的な近似である LDA や GGA を用いた第一原理計算では、バンドギャップや不純物準位の再現性が悪いため、ハイブリッド汎関数や多体摂動論に基づいた GW 近似を適用する。また、ドーパントおよび固有点欠陥の計算では、欠陥間の静電相互作用を補正することで、計算精度を向上する。

これらの手法を統合し、一連の計算を自動化することで、ハイスループットスクリーニングによる新物質探索へと展開する。

### 4. 研究成果

太陽電池光吸収層材料に関わる基礎物性・格子欠陥特性の理論予測基盤の構築と新材料探索を行った。

計算手法の開発に関しては、あらゆる結晶系のバンド構造計算の自動化 (雑誌論文⑩) や無極性表面の自動生成アルゴリズムの構築 (雑誌論文⑤)、バンドアライメントの高速・高精度計算手法の提案 (雑誌論文⑦、⑧) をはじめ、様々な基礎物性や格子欠陥特性の第一原理計算に関する基盤技術を確立した。

開発した計算手法を用いて、多様な候補物質に対するスクリーニングを実行した。とくに電子とホールの輸送特性やドーピングの観点から有利と考えられる、亜鉛を含む 3 元系窒化物に着目してスクリーニングを行った。その結果、半導体として有望な物質として、合成の報告はあるが半導体物性が未開拓な 4 種類の物質と無機材料結晶構造データベース (ICSD) に掲載されていない 11 種類の

新物質を見いだした。(図 1)

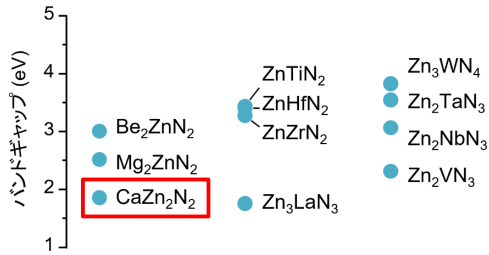


図 1. 第一原理計算を用いたスクリーニングにより選定された 11 種類の新規窒化物半導体

その中でも、新物質  $\text{CaZn}_2\text{N}_2$  は、地球上に豊富に存在する元素のみにより構成され、バンドギャップが 1.8 eV の直接遷移型のバンド構造、小さな電子・ホールの有効質量、大きな吸収係数をもつことから、最も有望と判断された。(図 2) そこで、この物質の合成を目的として高压合成実験を行ったところ、合成に成功し、予測された結晶構造と光学物性が実証された。(図 3、雑誌論文①)

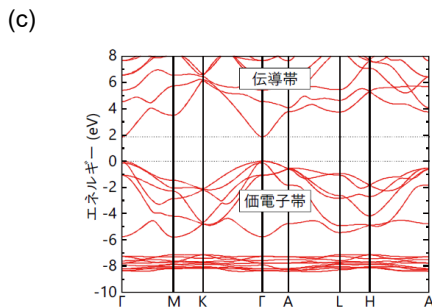
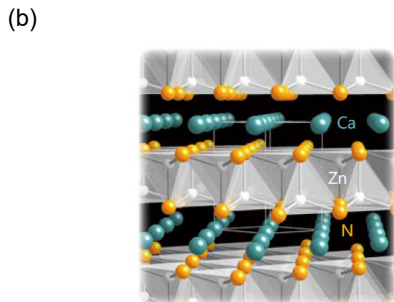
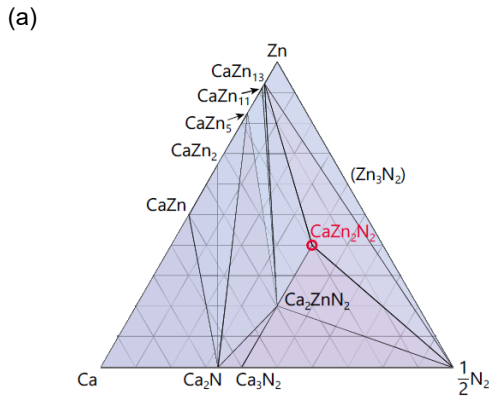


図 2. 第一原理計算により予測された新物質  $\text{CaZn}_2\text{N}_2$  の(a)状態図における安定性、(b)結晶構造、(c)バンド構造

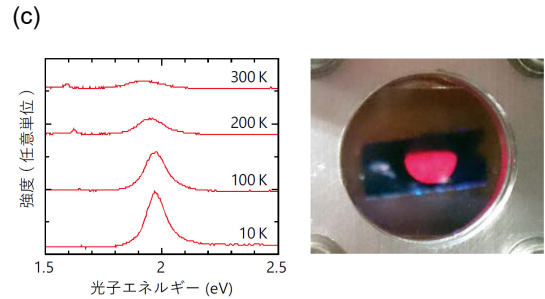
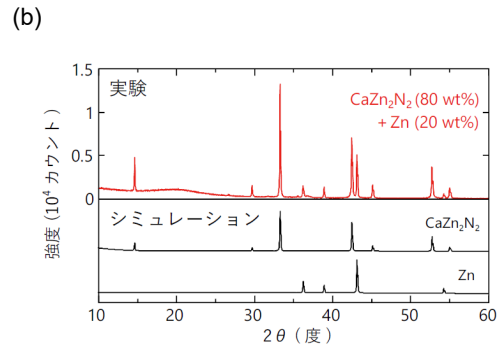
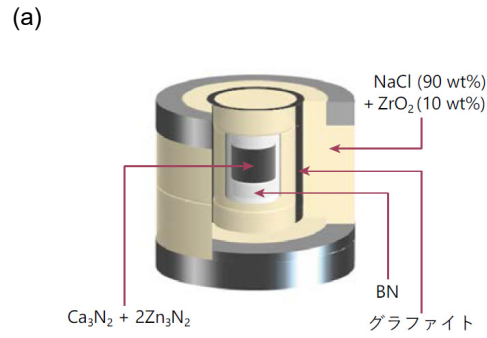


図 3. (a)高压合成の試料セル、(b) $\text{CaZn}_2\text{N}_2$  試料の X 線回折パターン、(c)フォトルミネッセンススペクトル及び赤色発光の写真

$\text{Sn(II)}$ 硫化物及び酸化物半導体に関しても、既知物質のバンド構造、基礎物性及び欠陥形成挙動の解明や計算スクリーニングによる新物質の探索と合成・物性評価、材料設計指針の構築に関する結果を得た。(雑誌論文②、③、④)

また、真空準位に対するバンドアライメントに関する実験及び計算データと結晶構造のマッチングに基づいて、ハイブリッドペロブスカイト  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  を光吸収層とした太陽電池におけるコンタクト層の新たな候補物質の探索を行った。(雑誌論文④)

以上の成果は、太陽電池光吸収層代替材料や新規ヘテロ構造の提案の観点だけでなく、第一原理計算を活かした新物質探索並びにヘテロ構造のスクリーニング手法を示した点からも学術的価値が高く、また波及効果が大きいと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 11 件)

- ① Y. Hinuma, T. Hatakeyama, Y. Kumagai, L. A. Burton, H. Sato, Y. Muraba, S. Imura, H. Hiramatsu, I. Tanaka, H. Hosono, and F. Oba, "Discovery of earth-abundant nitride semiconductors by computational screening and high-pressure synthesis", *Nat. Commun.* 7, 11962-1-10 (2016). [査読有]  
DOI: 10.1038/ncomms11962
- ② Y. Kumagai, L. A. Burton, A. Walsh, and F. Oba, "Electronic structure and defect physics of tin sulfides: SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>", *Phys. Rev. Applied* 6, 014009-1-14 (2016). [査読有]  
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.6.014009
- ③ S. Katayama, H. Hayashi, Y. Kumagai, F. Oba, and I. Tanaka, "Electronic structure and defect chemistry of tin(II) complex oxide SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>", *J. Phys. Chem. C* 120, 9604-9611 (2016). [査読有]  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01696
- ④ K. T. Butler, Y. Kumagai, F. Oba, and A. Walsh, "Screening procedure for structurally and electronically matched contact layers for high-performance solar cells: hybrid perovskites", *J. Mater. Chem. C* 4, 1149-1158 (2016). [査読有]  
DOI: 10.1039/C5TC04091D
- ⑤ Y. Hinuma, Y. Kumagai, F. Oba, and I. Tanaka, "Categorization of surface polarity from a crystallographic approach", *Comput. Mater. Sci.* 113, 221-230 (2016). [査読有]  
DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.11.042
- ⑥ F. Oba, "Predictions of point defect, surface, and interface properties in semiconductors using first-principles calculations", *AIP Conf. Proc.* 1763, 040003-1-5 (2016). [査読有]  
DOI: 10.1063/1.4961351
- ⑦ Y. Kumagai, K. T. Butler, A. Walsh, and F. Oba, "Theory of ionization potentials of nonmetallic solids", *Phys. Rev. B* 95, 125309-1-10 (2017). [査読有]  
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.125309
- ⑧ Y. Hinuma, Y. Kumagai, I. Tanaka, and F. Oba, "Band alignment of semiconductors and insulators using dielectric-dependent hybrid functionals: Toward high-throughput evaluation", *Phys. Rev. B* 95, 075302-1-10 (2017). [査読有]  
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.075302
- ⑨ H. Hayashi, S. Katayama, T. Komura, Y. Hinuma, T. Yokoyama, K. Mibu, F. Oba, and I. Tanaka, "Discovery of a novel Sn(II)-based oxide β-SnMoO<sub>4</sub> for daylight-driven photocatalysis", *Adv. Sci.* 4, 1600246-1-8 (2017). [査読有]

DOI: 10.1002/advs.201600246

- ⑩ Y. Hinuma, G. Pizzi, Y. Kumagai, F. Oba, and I. Tanaka, "Band structure diagram paths based on crystallography", *Comput. Mater. Sci.* 128, 140-184 (2017). [査読有]  
DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.10.015
- ⑪ 大場史康, 且沼洋陽, 熊谷悠, 「半導体の基礎物性・格子欠陥特性の高精度理論予測と物質・材料探索への展開」, *セラミックス* 50, 542-545 (2015). [査読有]  
URL:  
[https://member.ceramic.or.jp/journal/vol\\_no/50/07/50\\_07.html](https://member.ceramic.or.jp/journal/vol_no/50/07/50_07.html)

〔学会発表〕 (計 6 件)

- ① F. Oba, "Accurate predictions of defect properties in semiconductors: Towards understanding and screening of materials", 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science (FMS2015), 早稲田大学西早稲田キャンパス (東京都新宿区), 2015 年 11 月 20 日 (plenary talk)
- ② 大場史康, 「半導体の物性予測と物質探索 — 先端計算科学からのアプローチ」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区), 2016 年 3 月 20 日
- ③ F. Oba, "Accurate predictions of defect properties in semiconductors: Towards understanding, screening, and discovery of materials", The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC5), ウィンクあいち (愛知県名古屋市), 2016 年 5 月 12 日
- ④ 大場史康, 「第一原理計算による半導体の物性・欠陥特性の高精度予測と新物質探索」, The 27th Meeting on Glasses for Photonics, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区), 2017 年 2 月 3 日
- ⑤ 大場史康, 「インシリコスクリーニングによる新規窒化物半導体の発見」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市), 2017 年 3 月 15 日
- ⑥ 大場史康, 「第一原理計算による半導体物性の高精度予測と新物質探索」, 日本金属学会 2017 年春期講演大会, 首都大学東京南大沢キャンパス (東京都八王子市), 2017 年 3 月 16 日

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.msl.titech.ac.jp/~oba/research.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

大場 史康 (OBA, Fumiyasu)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：90378795

(2)研究分担者

林 博之 (HAYASHI, Hiroyuki)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50727419

(3)連携研究者

日沼 洋陽 (HINUMA, Yoyo)

京都大学・工学研究科・特定助教

研究者番号：80648238