

AI 予測最適化技術による超高効率
量子ドット/ペロブスカイト太陽電池の
逆設計およびデバイスの作製と評価

斯波 廣大

電気通信大学大学院 情報理工学研究科

基盤理工学専攻

博士（工学）学位申請論文

2024 年 3 月

令和5年度 博士論文

AI 予測最適化技術による超高効率
量子ドット/ペロブスカイト太陽電池の
逆設計およびデバイスの作製と評価

博士論文審査委員会

曾我部 東馬 准教授

沈 青 教授

山口 浩一 教授

早瀬 修二 特任教授

岡田 至崇 教授

主任指導教員

曾我部 東馬 准教授

Copyright © 2024

Kodai Shiba

All Rights Reserved

Abstract

Perovskite solar cells incorporating colloidal quantum dots (CQDs) can be tightly controlled for CQD density and coupling effects, due to the advantage that the concentration of quantum dots and the band gap of the perovskite material can be easily tuned. Therefore, it is one of the most promising technologies to realize intermediate band solar cells (IBSCs) with theoretical conversion efficiencies of up to 63%. However, device design for IBSCs requires simultaneous tuning of many parameters, and the experimental conversion efficiency of perovskite IBSCs is only 0.3% using conventional experimental methods that rely on human experience and intuition.

In this study, we propose an inverse design method for IBSCs using colloidal quantum dots and perovskites, based on a deep reinforcement learning algorithm, as a device design method to achieve high efficiency in IBSCs. First, we proposed a device simulator for IBSCs considering the continuity constraint of the intermediate band and verified its performance. We demonstrated that the proposed simulator simulates the band potential and device performance more accurately than the conventional drift-diffusion simulator. Next, we proposed an inverse design method for IBSCs that combines this device simulator with a reinforcement learning algorithm, Deep Deterministic Policy Gradient (DDPG), and verified its performance. As a result, we were able to design GaAs/AlGaAs IBSCs device structures that exceed the target conversion efficiency, demonstrating its usefulness. Next, we performed an inverse design experiment for IBSCs with colloidal quantum dots and perovskites using this inverse design technique. As a result, we were able to design a perovskite IBSC structure that outperforms human device design. Finally, based on the above inverse design results, we developed new perovskite IBSCs in which CQD layers are alternately stacked with perovskite layers. We established a stacking technique utilizing chlorobenzene solvent and 2D perovskite and clarified the problems in the stacking technique.

概 要

コロイド量子ドット(CQD)を組み込むペロブスカイト太陽電池は、CQDの密度とカップリング効果を厳密に制御することが可能であることから、最大63%の理論変換効率を誇る中間バンド型太陽電池 (IBSC) 実現のためのもっとも有力な技術の一つである。しかし、IBSCのデバイス設計は数十ものパラメータを同時にチューニングする必要があり、人間の経験や勘に依存する通常の実験手法ではペロブスカイトIBSCの実験変換効率が0.3%にとどまっている。そこで本研究では、AIを活用した3次元デバイス設計手法を開発し、その設計に従って、CQDの面内カップリングを利用したペロブスカイトIBSCデバイスを実際に作製することで、変換効率10.9%を実現した。また、さらなる高効率化を目指し、CQD層をペロブスカイトと交互に積層する新たなペロブスカイトIBSCの開発に取り組み、クロロベンゼン溶媒や2Dペロブスカイトを活用した積層技術を提示し問題点を明確にした。

要旨

中間バンド型太陽電池 (IBSC) は、従来の単接合太陽電池における Shockley-Queisser 限界を大きく上回ることが期待されている太陽電池であり、理論的に変換効率を集光動作時で約 63% まで高めることができることから、次世代の太陽電池デバイスの 1 つとして注目が集まっている。IBSC は、半導体の価電子帯 (VB) と伝導帯 (CB) の間のバンドギャップの中に中間準位 (IB) が存在しており、従来の単接合太陽電池の吸収過程である VB から CB 間での吸収だけでなく、バンドギャップ以下のエネルギーの光を VB から IB 間、または IB から CB 間で吸収することができるため、単接合太陽電池と比べて広い波長帯域の光を吸収することが可能であり、エネルギー変換効率が向上すると考えられている。

このような太陽電池を具現化する素子構造として、高密度、高均一で周期配列させた量子ドット超格子が挙げられ、近年では III-V 族系太陽電池のバルク半導体の中に量子ドット超格子構造を組み込む研究が盛んに進められている。しかし、III-V 族系太陽電池では使用可能な材料に制約があるため、IBSC の光吸収層における量子ドットの粒子密度やバルク半導体のバンドギャップエネルギーを高めることが困難であることから、変換効率を改善させることが困難であると報告されている。また、III-V 族系太陽電池は分子線エピタキシー (MBE) 法や有機金属気相成長 (MOCVD) 法などのドライプロセスで作製するが、これらの方法で作製した光吸収層では、量子ドットとバルク半導体との間に大きな格子不整合が生じ格子歪みが発生しやすく、この歪みに起因する欠陥により変換効率が低下してしまうことがわかっている。

これらの問題への解決策として、コロイド量子ドットを、ウェットプロセスで作製可能なペロブスカイト太陽電池の光吸収層に組み込むことで、IBSC を実現する作製方法が提案されている。ペロブスカイト太陽電池は 2009 年に日本の宮坂らによって報告された太陽電池であり、ペロブスカイト結晶構造を持つ有機無機複合化合物を光吸収層として作製するデバイスである。ペロブスカイト結晶を構成する原子の種類や割合を調整することで、様々なバンドギャップにチューニング可能であることから、ペロブスカイト材料は IBSC のバルク半導体材料として適していると考えられる。さらに、コロイド量子ドットは溶媒に対する量子ドット濃度を容易に調整可能であることから、ペロブスカイトと組み合わせた際の量子ドットの密度や量子ドット同士のカップリング効果を厳密に制御することが可能であり、III-V 族系の IBSC の欠点を解消できる可能性がある。

しかし IBSC は、半導体でのキャリア移動過程、入射光による電磁場の変化、量子ドット超格子における量子現象など、いくつもの物理現象が絡み合うデバイスであるため、より高効率を実現する IBSC デバイスを設計・作製するためには、様々な制約条件を考慮しながら数十もの探索パラメータを同時に考慮する必要がある。このような場合は人間の手作業によるチューニングや最適化による設計には限界があるため、人間の経験や勘に依存せざるを得ない。過去に報告されているペロブスカイトを用いた IBSC では実験変換効率が 0.3%にとどまっていることから、その困難性が窺える。このようなデバイス設計の困難性に対処するために、中間バンドによる光吸収を考慮した太陽電池のデバイスシミュレーションが提案されているが、数多くのパラメータを人間の手作業によってチューニングしなければならない問題は未だ残されている。

上記のような、人間の手作業や直感では対応しきれない構造最適化やパラメータチューニングの分野において、近年、深層学習や強化学習をはじめとする AI 技術が脚光を浴びている。そこで、本研究ではコロイド量子ドットとペロブスカイトを用いた IBSC における高効率化を目的としたデバイス設計方法

として、深層強化学習アルゴリズムを用いた、IBSC の逆設計手法を提案する。

本研究では初めに、中間バンドの連続性制約条件を考慮した IBSC のデバイスシミュレータを提案し、その性能検証を行なったところ、従来のドリフト拡散シミュレータと比べてバンドポテンシャルやデバイス性能をより正確にシミュレーションすることが実証できた。次に、強化学習アルゴリズムである深層決定型方策勾配法 (DDPG : Deep Deterministic Policy Gradient) と先ほどのシミュレータを組み合わせた IBSC の逆設計手法を提案し、その性能検証を行なったところ、目標とする変換効率を上回る GaAs/AlGaAs IBSC デバイスの構造を設計することができ、その有用性を実証できた。次に、先ほどの逆設計手法を用いてコロイド量子ドットとペロブスカイトによる IBSC を対象とした逆設計実験を行なったところ、この IBSC でも人間のデバイス設計を上回る性能を示す構造を設計できた。次に、上記の逆設計結果を実際に作製するための準備段階として、基本的な量子ドット/ペロブスカイト太陽電池の作製と性能評価を行なったところ、ペロブスカイト層に組み込む量子ドットの濃度の違いによる性能の変化を確認することができた。最後に作製実験を進展させ、逆設計モデルに近づけるために、コロイド量子ドット層をペロブスカイトと交互に積層する新たなペロブスカイト中間バンド型太陽電池の開発に取り組んだ。その結果、コロイド量子ドット層をペロブスカイト層の上に成膜した太陽電池の作製は実現できた可能性が高いが、2つのペロブスカイト層の間にコロイド量子ドット層を成膜した太陽電池の作製には多くの課題が残されていることがわかった。

今後は、ペロブスカイト層と量子ドット層の成膜方法の技術を確立し、逆設計モデルで得られたデバイス構造を実際に作製し、シミュレーションと同様の高効率な太陽電池を実現できるかどうか検証を行う。また、実際に作製を行いその性能を評価することで、逆設計シミュレーションモデルを実際のデバイスの挙動に近づけて、より実用的なデバイス設計ツールへとアップデートさせることを目指す。

目次

要旨	ii
目次	iv
表目次	viii
図目次	ix
第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 本研究の目的	2
1.3 本論文の構成	2
第 2 章 太陽電池の概要	4
2.1 はじめに	4
2.2 太陽電池の概要と種類	4
2.2.1 シリコン系太陽電池	5
2.2.2 化合物系太陽電池	5
2.2.3 有機物系太陽電池	6
2.2.4 その他の太陽電池	7
2.3 太陽電池の原理	7
2.3.1 太陽電池の基本原理	7
2.3.2 太陽光スペクトル	9
2.4 太陽電池の変換効率	10
2.4.1 太陽電池の電流-電圧特性	10
2.4.2 太陽電池の変換効率	11
2.5 中間バンド型太陽電池	13
2.5.1 中間バンド型太陽電池の原理	13
2.5.2 量子ドット	14
2.5.3 量子ドットを用いた中間バンド型太陽電池の課題	15
2.6 ペロブスカイト太陽電池	16
2.6.1 ペロブスカイト太陽電池の概要と歴史	16
2.6.2 ペロブスカイト太陽電池の構造	16
2.6.3 ペロブスカイト太陽電池の課題	19

第 3 章	デバイスシミュレーション	21
3.1	はじめに	21
3.2	ドリフト拡散モデル	21
3.2.1	基本的なドリフト拡散モデル	21
3.2.2	中間バンド型太陽電池におけるドリフト拡散モデル	23
3.2.3	生成・再結合過程	24
3.3	COMSOL MultiPhysics®	27
3.3.1	COMSOL MultiPhysics®の概要	27
3.3.2	COMSOL MultiPhysics®での計算方法	28
3.4	強化学習	30
3.4.1	強化学習の概要	30
3.4.2	深層決定型方策勾配法 (DDPG : Deep Deterministic Policy Gradient)	32
第 4 章	中間バンドの連続性制約条件を考慮した中間バンド型太陽電池のデバイスシミュレーション	35
4.1	はじめに	35
4.2	中間バンドの連続性制約条件を考慮した中間バンド型太陽電池のドリフト拡散モデル	35
4.2.1	中間バンドの連続性制約条件	36
4.3	比較検証モデル	37
4.4	結果と議論	39
4.4.1	エネルギーバンド図の比較	39
4.4.2	正味の IB キャリア生成レートの比較	41
4.4.3	正味の IB キャリア生成レートの偏差誤差の比較	42
4.4.4	電流-電圧特性と集光倍率	43
4.5	本章まとめ	45
第 5 章	ドリフト拡散シミュレータと深層強化学習による中間バンド型太陽電池の逆設計	47
5.1	はじめに	47
5.2	シミュレーション設定	47
5.2.1	光学シミュレーション	47
5.2.2	DDPG を用いた中間バンド型太陽電池の逆設計	48
5.3	検証するデバイス設定	49
5.4	結果と議論	52
5.4.1	中間バンド型太陽電池の逆設計におけるエネルギー変換効率	52
5.4.2	中間バンド型太陽電池の逆設計における IB 層での光吸収量の増加	53
5.4.3	トポロジカルデータ解析 (TDA) によるパラメータの相関評価	54

5.5	本章まとめ	56
第 6 章	深層強化学習を用いた PbS 量子ドット/ペロブスカイト太陽電池の逆設計	57
6.1	はじめに	57
6.2	シミュレーション設定	58
6.3	検証するデバイス設定	58
6.4	結果と議論	60
6.4.1	PbS QD 層が 2 層の場合の逆設計結果	60
6.4.2	PbS QD 層が 4 層の場合の逆設計結果	64
6.4.3	PbS QD 層が 9 層の場合の逆設計結果	68
6.5	本章まとめ	73
第 7 章	埋込型 PbS 量子ドット/ペロブスカイト太陽電池の作製と性能評価	74
7.1	はじめに	74
7.2	デバイスの作製方法	74
7.2.1	FTO ガラス基板の成型とエッチング	75
7.2.2	FTO ガラス基板の洗浄	75
7.2.3	PEDOT:PSS 層の成膜	75
7.2.4	ペロブスカイト層の成膜	76
7.2.5	C60 層・BCP 層・裏面電極の成膜	77
7.3	量子ドット濃度比較実験：結果と議論	77
7.3.1	基板作製から 1 日後の測定結果	77
7.3.2	基板作製から 1 週間後の測定結果	78
7.3.3	ペロブスカイト表面の SEM 測定結果	80
7.4	光吸収層の膜厚比較実験：結果と考察	80
7.4.1	電流-電圧測定・EQE 測定結果	80
7.4.2	膜厚測定結果	83
7.5	本章まとめ	85
第 8 章	積層型 PbS 量子ドット/ペロブスカイト太陽電池の作製と性能評価	87
8.1	はじめに	87
8.2	デバイスの作製方法	87
8.2.1	ITO ガラス基板の成型とエッチング	89
8.2.2	ITO ガラス基板の洗浄	89
8.2.3	SnO ₂ 層の成膜	89
8.2.4	ペロブスカイト層の成膜	89
8.2.5	PbS 量子ドット層の成膜	90

8.2.6	2層目のペロブスカイト層の成膜.....	90
8.2.7	Spiro-OMeTAD層の成膜.....	91
8.2.8	裏面電極の成膜.....	91
8.3	Perovskite/QD 構造成膜実験：結果と議論.....	91
8.3.1	電流-電圧測定・EQE 測定結果.....	91
8.3.2	セルのSEM 測定およびEDS 測定結果.....	94
8.4	Perovskite/QD/Perovskite 構造成膜実験：結果と議論.....	96
8.4.1	電流-電圧測定・EQE 測定結果.....	96
8.5	3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造成膜実験：結果と議論.....	99
8.5.1	セルのSEM 測定およびEDS 測定結果.....	99
8.5.2	電流-電圧測定・EQE 測定結果.....	102
8.6	本章まとめ.....	104
第9章 結論と今後の展望.....		106
謝辞.....		109
参考文献.....		110

表目次

表 4.1 中間バンド型太陽電池のドリフト拡散シミュレーションに用いるパラメータ	39
表 5.1 逆設計に用いる GaAs/AlGaAs 中間バンド型太陽電池のデバイスパラメータ	50
表 6.1 コロイド量子ドット/ペロブスカイト中間バンド型太陽電池デバイスのパラメータ	59
表 6.2 (a) 各デバイス構造における Action パラメータ (b) 各デバイス構造における電気特性	62
表 6.3 (a) 各デバイス構造における Action パラメータ (b) 各デバイス構造における電気特性	66
表 6.4 (a) 各デバイス構造における Action パラメータ (b) 各デバイス構造における電気特性	70

図目次

図 2.1 材料による太陽電池の分類	5
図 2.2 単接合太陽電池の概念図	8
図 2.3 太陽電池のエネルギー損失 [33]	9
図 2.4 大気圏外(AM0)と地表上(AM1.5)における太陽光スペクトル [34].....	10
図 2.5 (a) pn 接合太陽電池の電流-電圧特性 (b) pn 接合太陽電池の等価回路 [32]	11
図 2.6 太陽電池のエネルギー変換効率の世界最高値の遷移 [36]	13
図 2.7 中間バンド型太陽電池の光吸収過程 [3]	14
図 2.8 (a) 半導体ダブルヘテロ構造のエネルギーバンド図 (b) 量子井戸構造 (c) 量子細線構造 (d) 量子ドット構造	15
図 2.9 ペロブスカイト太陽電池の主な構造	17
図 2.10 ペロブスカイト化合物の結晶構造 [54]	18
図 2.11 APbI ₃ のペロブスカイト結晶における A サイトカチオンのサイズとトレランスファクターの関係 [50]19	
図 3.1 基本的なドリフト拡散モデルにおけるフローチャート	23
図 3.2 中間バンド型太陽電池におけるキャリアの生成・再結合過程	24
図 3.3 COMSOL の GUI	28
図 3.4 COMSOL 上での 2 次元 pn 接合ダイオードのデバイス構造設定の例	29
図 3.5 COMSOL 上でのメッシュ設定の例 (a) 三角形を用いたメッシュ (b) 四角形を用いたメッシュ.....	29
図 3.6 COMSOL 上での 2 次元 pn 接合ダイオードの電流-電圧特性の計算結果	30
図 3.7 強化学習におけるマルコフ決定過程	31
図 3.8 DDPG の疑似コード [83].....	34
図 4.1 ドリフト拡散シミュレーションに用いる中間バンド型太陽電池のデバイス構造	38
図 4.2 熱平衡状態における IBSC のエネルギーバンド図の比較 (a) 提案手法の結果 (<i>i</i> 層ドーピングなし) (b) 参考文献[23]における結果 (<i>i</i> 層ドーピングなし) (c) 提案手法の結果 (<i>i</i> 層ドーピングあり) (d) 参考文献[23]における結果 (<i>i</i> 層ドーピングあり)	40
図 4.3 1sun の光照射状態における IBSC のエネルギーバンド図の比較 (a) 提案手法の結果 (<i>i</i> 層ドーピングなし) (b) 参考文献[23]における結果 (<i>i</i> 層ドーピングなし) (c) 提案手法の結果 (<i>i</i> 層ドーピングあり) (d) 参考文献[23]における結果 (<i>i</i> 層ドーピングあり)	41
図 4.4 様々な集光倍率・ドーピング状況における正味のキャリア生成レート (a) 提案手法による結果 (b) 参考文献[23]における結果.....	42
図 4.5 キャリアの生成率と再結合率および正味の生成率の偏差誤差 (a) 提案手法による結果 (b) 参考文献[23]におけるシミュレーションを再現してプロットした正味の生成率の偏差誤差	43
図 4.6 様々な集光倍率・ドーピング状況における電流-電圧特性の比較 (a) 提案手法による結果 (b) 参考文献 [23]における結果.....	44
図 4.7 集光倍率に対する短絡電流密度、開放電圧、変換効率の比較 (a)(b)(c) 提案手法による結果 (d)(e)(f) 参考文献[23]における結果 (a)(d)短絡電流密度の結果 (b)(e) 開放電圧の結果 (c)(d) 変換効率の結果	45
図 5.1 COMSOL MultiPhysics®を用いた中間バンド型太陽電池ドリフト拡散シミュレータと深層強化学習アルゴ	

リズム(DDPG)を組み合わせた逆設計手法のフローチャート	49
図 5.2 逆設計を行う GaAs/AlGaAs 中間バンド型太陽電池のデバイス構造	50
図 5.3 COMSOL MultiPhysics®を用いて計算された GaAs/AlGaAs 中間バンド型太陽電池のエネルギーバンド図 (a)短絡状態 (b) 開放状態	51
図 5.4 (a)DDPG トレーニング中に蓄積された学習曲線(上図)と正の報酬(下図)、(b)初期デバイスパラメータと逆設計された最適デバイスパラメータによるデバイス構造の電流-電圧曲線(J-V 曲線)、(c)初期構造と最適化された構造を持つ GaAs/AlGaAs 中間バンド型太陽電池のそれぞれの膜厚	52
図 5.5 (a) 5 つの波長における電場分布マッピング (b) 5 つの波長における初期構造と最適化構造の電場分布比較	53
図 5.6 逆設計で得られた全てのパラメータの TDA マッピング (a) 変換効率 η によるカラーリング (b) 電子密度 n によるカラーリング (c) ホール密度 p によるカラーリング (d) IB における電子密度 nIB によるカラーリング (e) CB-IB 間のバンドギャップ E_{CI} によるカラーリング (f) IB 層の位置 d_{IB} によるカラーリング	55
図 6.1 逆設計に用いるコロイド量子ドット/ペロブスカイト中間バンド型太陽電池デバイスの構造 (a) PbS QD 層が 2 層の場合 (b) PbS QD 層が 4 層の場合 (c) PbS QD 層が 9 層の場合	58
図 6.2 (a)PbS QD 層が 2 層の場合における DDPG による学習曲線 (b) 初期構造におけるエネルギーバンド図 (c) 逆設計によって得られた最適構造におけるエネルギーバンド図	61
図 6.3 PbS QD 層が 2 層の場合における初期構造と最適構造および人間の方針による構造(case2~case4)の結果比較 (a) 電流-電圧特性 (b) 分光感度特性	61
図 6.4 PbS QD 層が 2 層の場合における各デバイス構造の電界分布((b)~(f)は PbS QD 層を入れた後の電界分布) (a) PbS QD 層がない状態 (b) 初期構造 (c) 逆設計による最適構造 (d) 人間の基準による構造 (case2) (e) 人間の基準による構造 (case3) (f) 人間の基準による構造 (case4)	63
図 6.5 (a) PbS QD 層が 2 層の場合における Action パラメータと報酬によってプロットした学習時の探索データ分布 (b) 学習済み逆設計モデルを用いてデバイス設計のテストを行った結果	64
図 6.6 (a)PbS QD 層が 4 層の場合における DDPG による学習曲線 (b) 初期構造におけるエネルギーバンド図 (c) 逆設計によって得られた最適構造におけるエネルギーバンド図	65
図 6.7 PbS QD 層が 4 層の場合における初期構造と最適構造および人間の方針による構造(case2~case4)の結果比較 (a) 電流-電圧特性 (b) 分光感度特性	66
図 6.8 PbS QD 層が 4 層の場合における各デバイス構造の電界分布((b)~(f)は PbS QD 層を入れた後の電界分布) (a) PbS QD 層がない状態 (b) 初期構造 (c) 逆設計による最適構造 (d) 人間の基準による構造 (case2) (e) 人間の基準による構造 (case3) (f) 人間の基準による構造 (case4)	67
図 6.9 (a) PbS QD 層が 4 層の場合における Action パラメータと報酬によってプロットした学習時の探索データ分布 (b) 学習済み逆設計モデルを用いてデバイス設計のテストを行った結果	68
図 6.10 (a) PbS QD 層が 9 層の場合における DDPG による学習曲線 (b) 初期構造におけるエネルギーバンド図 (c) 逆設計によって得られた最適構造におけるエネルギーバンド図	69
図 6.11 PbS QD 層が 9 層の場合における初期構造と最適構造および人間の方針による構造(case2~case4)の結果比較 (a) 電流-電圧特性 (b) 分光感度特性	70
図 6.12 (a)PbS QD 層が 9 層の場合における Action パラメータと報酬によってプロットした学習時の探索データ分布 (b) 学習済み逆設計モデルを用いてデバイス設計のテストを行った結果	72

図 6.13 PbS QD 層が 9 層の場合における各デバイス構造の電界分布 ((b)~(f)は PbS QD 層を入れた後の電界分布) (a) PbS QD 層がない状態 (b) 初期構造 (c) 逆設計による最適構造 (d) 人間の基準による構造 (case2) (e) 人間の基準による構造 (case3) (f) 人間の基準による構造 (case4)	72
図 7.1 PEDOT:PSS のスピコーティングとアニーリングの様子	75
図 7.2 ペロブスカイトのスピコーティングとアンチソルベント, アニーリングの様子	76
図 7.3 基板作製から 1 日後に測定した結果 (a)短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率	77
図 7.4 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性	78
図 7.5 基板作製から 1 週間後に測定した結果 (a)短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率	79
図 7.6 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性	79
図 7.7 ペロブスカイト表面の FE-SEM 測定結果	80
図 7.8 0.7mol と 0.35mol のペロブスカイトセルと 0.5mg/mL の PbS QD を組み込んだペロブスカイトセルの結果 (a)短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率	81
図 7.9 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性	82
図 7.10 最も性能が良いセルにおける EQE 測定結果 (a) 縦軸を線形表示した場合 (b) 縦軸を対数表示した場合	82
図 7.11 白色光干渉顕微鏡による膜厚測定結果の 2D プロット (カラーリング範囲は全て同じ) (a)0.7mol ペロブスカイトのみのセル (b) 0.5mg/mL PbS QD を 0.7mol ペロブスカイトに組み込んだセル (c) 0.35mol ペロブスカイトのみのセル (d) 0.5mg/mL PbS QD を 0.35mol ペロブスカイトに組み込んだセル	83
図 7.12 白色光干渉顕微鏡による膜厚測定結果の 1D プロット (図 7.11 の黒い横線の位置でプロット) (a)0.7mol ペロブスカイトのみのセル (b) 0.5mg/mL PbS QD を 0.7mol ペロブスカイトに組み込んだセル (c) 0.35mol ペロブスカイトのみのセル (d) 0.5mg/mL PbS QD を 0.35mol ペロブスカイトに組み込んだセル	84
図 7.13 作製したセルの画像 (a) 0.7mol ペロブスカイトのみのセル (b) 0.35mol ペロブスカイトのみのセル ..	85
図 8.1 ペロブスカイトのみのセルと 0.5mg/mL の PbS QD 層を積層したペロブスカイトセル (溶媒は Hexane, Octane, Chlorobenzene の 3 種類) の結果 (a)短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率	92
図 8.2 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性	93
図 8.3 PbS QD 層を積層した 3 種類のセルそれぞれに対して最も性能が良いセルにおける EQE 測定結果 (a) 縦軸を線形表示した場合 (b) 縦軸を対数表示した場合	93
図 8.4 セル断面の SEM 測定結果 (a) PbS QD 層を積層していないペロブスカイト層のみのセル (b) Chlorobenzene を PbS QD 溶液の溶媒として用いて積層したセル	94
図 8.5 セル表面の SEM 測定結果 (a) PbS QD 層を積層していないペロブスカイト層のみのセル (倍率 200 倍) (b) Chlorobenzene を PbS QD 溶液の溶媒として用いて積層したセル (倍率 200 倍) (c) PbS QD 層を積層していないペロブスカイト層のみのセル (倍率 9000 倍) (d) Chlorobenzene を PbS QD 溶液の溶媒として用いて積層したセル (倍率 9500 倍)	95
図 8.6 PbS QD 層を成膜したセル表面における EDS 測定結果 (a) 各元素の分布と割合の結果 (b) 各元素の質量	

割合と原子数割合	96
図 8.7 Perovskite/QD 構造のセルと Perovskite/QD/Perovskite 構造のセル (QD 層はどちらも 0.5mg/mL の PbS QD/Chlorobenzene) の結果 (a)短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率.....	97
図 8.8 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性	98
図 8.9 最も性能が良いセルにおける EQE 測定結果 (a) 縦軸を線形表示した場合 (b) 縦軸を対数表示した場合	98
図 8.10 セル断面の SEM 測定結果 (a) PbS QD 層を積層していないペロブスカイト層のみのセル (b) 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造を実際に作製したセル	100
図 8.11 Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造を成膜したセル断面における EDS 測定結果	100
図 8.12 セル表面の SEM 測定結果 (a) PbS QD 層を積層していないペロブスカイト層のみのセル (b) 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造を実際に作製したセル	101
図 8.13 Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造を成膜したセル表面における EDS 測定結果 (a) 各元素の分布と割合の結果 (b) 各元素の質量割合と原子数割合.....	101
図 8.14 最も性能が良いセルにおける EQE 測定結果 (a) 縦軸を線形表示した場合 (b) 縦軸を対数表示した場合	102
図 8.15 3D-Perovskite のみのセルと 3D-Perovskite/QD 構造のセル、3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセル (QD 層はどちらも 5mg/mL の PbS QD/Chlorobenzene) の結果 (a)短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率	103
図 8.16 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性	104

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

中間バンド型太陽電池は、従来の単接合太陽電池における Shockley-Queisser 限界を大きく上回ることで期待されている太陽電池であり、理論的に変換効率を集光動作時で約 63% まで高めることができることから、次世代の太陽電池デバイスの 1 つとして注目が集まっている[1], [2]。中間バンド型太陽電池は、半導体の価電子帯 (VB) と伝導帯 (CB) の間のバンドギャップの中に中間準位 (IB) が存在しており、従来の単接合太陽電池の吸収過程である VB から CB 間での吸収だけでなく、バンドギャップ以下のエネルギーの光を VB から IB 間、または IB から CB 間で吸収することができるため、単接合太陽電池と比べて広い波長帯域の光を吸収することが可能であり、エネルギー変換効率が向上すると考えられている[2]–[4]。

このような太陽電池を具現化する素子構造として、高密度、高均一で周期配列させた量子ドット超格子が挙げられ、近年では III-V 族系太陽電池のバルク半導体の中に量子ドット超格子構造を組み込む研究が盛んに進められている[5]–[11]。しかし、III-V 族系太陽電池では使用可能な材料に制約があるため、中間バンド型太陽電池の光吸収層における量子ドットの粒子密度やバルク半導体のバンドギャップエネルギーを高めることが困難であることから、変換効率を改善させることが困難であると報告されている[3], [4], [7], [9], [10]。また、III-V 族系太陽電池は分子線エピタキシー (MBE) 法や有機金属気相成長 (MOCVD) 法などのドライプロセスで作製するが、これらの方法で作製した光吸収層では、量子ドットとバルク半導体との間に大きな格子不整合が生じ格子歪みが発生しやすく、この歪みに起因する欠陥により変換効率が低下してしまうことがわかっている[3], [4], [6], [7], [10]。

これらの問題への解決策として、コロイド量子ドットを、ウェットプロセスで作製可能なペロブスカイト太陽電池の光吸収層に組み込むことで、中間バンド型太陽電池を実現する作製方法が提案されている[12]–[14]。ペロブスカイト太陽電池は 2009 年に日本の宮坂らによって報告された太陽電池であり、ペロブスカイト結晶構造を持つ有機無機複合化合物 (ABX_3 , $A=(CH_3NH_3, CH_3(NH_2)_2, Cs)$, $B=(Pb, Sn)$, $X=(I, Br, Cl)$) を光吸収層として作製するデバイスである[15]–[19]。ペロブスカイト結晶を構成する原子の種類や割合を調整することで、様々なバンドギャップにチューニング可能であることから、ペロブスカイト材料は中間バンド型太陽電池のバルク半導体材料として適していると考えられる[20]。さらに、コロイド量子ドットは溶媒に対する量子ドット濃度を容易に調整可能であることから、ペロブスカイトと組み合わせた際の量子ドットの密度や量子ドット同士のカップリング効果を厳密に制御することが可能であり、III-V 族系の中間バンド型太陽電池の欠点を解消できる可能性がある[12], [21]。

しかし中間バンド型太陽電池は、半導体でのキャリア移動過程、入射光による電磁場の変化、量子ドット超格子における量子現象など、いくつもの物理現象が絡み合うデバイスであるため、より高効率を実現する中間バンド型太陽電池デバイスを設計・作製するためには、様々な制約条件を考慮しながら数十もの探索パラメータを同時に考慮する必要がある。このような場合は人間の手作業によるチューニングや最適化による設計には限界があるため、人間の経験や勘に依存せざるを得ない。過去に報告されているペロブスカイトを用いた中間バンド型太陽電池では実験変換効率が 0.3%にとどまっていることから、その困難性が窺える[12]。このようなデバイス設計の困難性に対処するために、中間バンドによる光吸収を考慮した太陽電池のデバイスシミュレーションが提案されているが[22]-[24]、数多くのパラメータを人間の手作業によってチューニングしなければならない問題は未だ残されている。

1.2 本研究の目的

上記のような、人間の手作業や直感では対応しきれない構造最適化やパラメータチューニングの分野において、近年、深層学習や強化学習をはじめとする AI 技術が脚光を浴びている。そこで、本研究ではコロイド量子ドットとペロブスカイトを用いた中間バンド型太陽電池における高効率化を目的としたデバイス設計方法として、深層強化学習アルゴリズムを用いた、中間バンド型太陽電池の逆設計手法を提案する。逆設計とは、構造から物性を予測する手法である順設計とは異なり、物性や特性、機能からデバイスの構造を決定する手法を指す言葉であり、今回は中間バンド型太陽電池の高効率を実現するためのデバイス構造を最適化する。また、深層強化学習は深層学習の予測機能と強化学習の最適化機能を機能的に融合しているため、逆設計のような最適化問題に非常に適している。具体的な本研究の目的は以下の通りである。

1. 中間バンドの連続性制約条件を考慮した中間バンド型太陽電池のデバイスシミュレータの開発
2. AI 予測最適化手法と上記シミュレータを融合させた、中間バンド型太陽電池デバイスの逆設計手法の確立
3. 上記の逆設計手法を用いた、コロイド量子ドットとペロブスカイトによる中間バンド型太陽電池の逆設計
4. コロイド量子ドット層をペロブスカイトと交互に積層する新たなペロブスカイト中間バンド型太陽電池の開発

1.3 本論文の構成

本論文では、全部で 8 章構成である。第 1 章 では研究背景として中間バンド型太陽電池の開発例とその課題、またペロブスカイト太陽電池の概要について触れ、本研究の目的をまとめた。第 2 章 では太陽電池の概要・原理、ならびに中間バンド型太陽電池とペロブスカイト太陽電池の概要・原理について

まとめる。次に第 3 章 では、太陽電池のデバイスシミュレーションの際に用いる計算手法やアルゴリズムについて述べる。さらに、第 4 章 では中間バンドの連続性制約条件を考慮した中間バンド型太陽電池のデバイスシミュレータを提案し、その性能検証を行なった結果をまとめる。第 5 章 では、強化学習アルゴリズムである、深層決定型方策勾配法 (DDPG : Deep Deterministic Policy Gradient) と第 4 章 で提案したシミュレータを組み合わせた中間バンド太陽電池の逆設計手法を提案し、その性能検証の結果について述べる。第 6 章 では、第 5 章 で提案した逆設計手法を用いて、コロイド量子ドットとペロブスカイトによる中間バンド型太陽電池を対象とした逆設計実験の内容とその結果をまとめる。第 7 章 では第 6 章 で行った逆設計結果を実際に作製するための準備段階として、基本的な量子ドット/ペロブスカイト太陽電池の作製と性能評価を行った結果についてまとめる。第 8 章 では第 7 章 で行った作製実験を発展させ、第 6 章 で扱った逆設計モデルに近づけるために、コロイド量子ドット層をペロブスカイトと交互に積層する新たなペロブスカイト中間バンド型太陽電池の開発に取り組んだ結果について述べる。最後に第 9 章 で本研究の成果をまとめ、結論を述べる。

第 2 章 太陽電池の概要

本章では、太陽電池の基本的な概要・原理についてまとめ、さらに太陽電池の 1 種である中間バンド型太陽電池やペロブスカイト太陽電池についてそれぞれ概要・原理を述べる。

2.1 はじめに

我々は、エネルギーを消費して日々の生活を送っている。また年々人口は増加し、エネルギーの消費量も増加の一途を辿っている。しかしそのエネルギーは主に、限りある貴重な資源である化石燃料を使用して生み出されており、このままでは数十年後に枯渇してしまうという問題が危惧されている。さらに、日本などでは化石燃料を燃焼してエネルギーを生み出す火力発電が主流であり、二酸化炭素などの温室効果ガスを大量に放出することで、地球温暖化が進行し、異常気象や海面上昇、食糧難などの環境問題が発生しつつある。これは、大規模なエネルギー難に見舞われた東日本大震災以降も温室効果ガスの排出量は増加しており、2013 年度には過去最高の排出量を記録していることから窺える[25]。こうした中で、COP21 にて採択され 2016 年に発効されたパリ協定では、世界全体の平均気温の上昇を工業化以前よりも 2℃ 高い水準を十分に下回るものに抑えるとともに、1.5℃ 高い水準までのものに制限するための努力を継続すること、このために、今世紀後半に温室効果ガスの人為的な発生源による排出量と吸収源による除去量との間の均衡（世界全体でのカーボンニュートラル）を達成することを目指すこと等が定められている[26]。

このように近年危惧されている環境・エネルギー問題に対する解決策として提案されているのが、再生可能エネルギーである。再生可能エネルギーとは太陽光・風力・地熱・中小水力・バイオマスなどにより生み出されるエネルギーのことである。再生可能エネルギーは、温室効果ガスを排出せず、国内で生産できることから、エネルギー安全保障にも寄与できる有望かつ多様で、重要な低炭素の国産エネルギー源として注目を集めている。また、様々提案されている再生可能エネルギーの中でも、太陽光発電は現在最も普及が拡大しており、化石燃料を消費してしまう火力発電や、放射性廃棄物の処理の課題を抱える原子力発電への依存度を下げる、次世代の発電方法として期待が集まっている。

2.2 太陽電池の概要と種類

太陽電池による発電は、光起電力効果（Photovoltaic effect）を利用している。この効果は、1839 年に Becquerel により、電解液に浸した電極間の電圧の光依存性を観測したことによって発見された[27]。その後、1954 年に半導体を用いて電流を起こす pn 接合が発見されたことにより、結晶 Si 太陽電池が発明された[28]。当時のエネルギー変換効率は 6%ほどであり、太陽電池の最初期の用途は、宇宙船の動力源や通信などであった。その後 1970 年代初頭より、Si 太陽電池を地上で使用することが再び検討され始め、

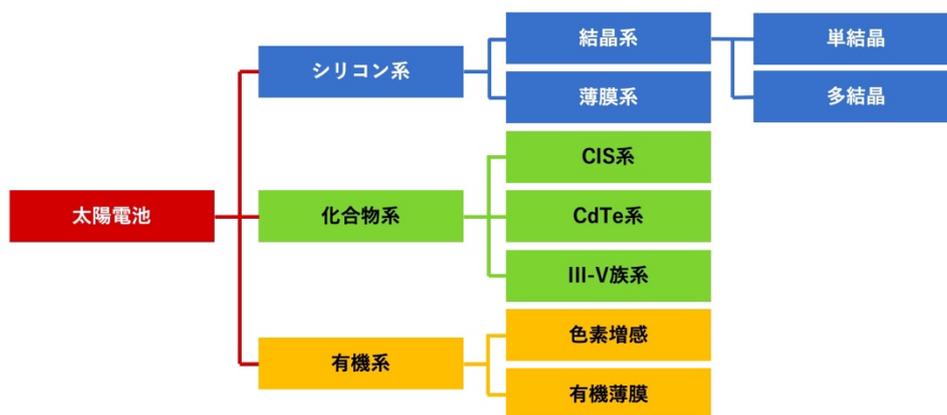


図 2.1 材料による太陽電池の分類

研究開発が盛んに行われていった[29]。現在では、図 2.1 にまとめたように、様々な太陽電池の開発が行われている。以降の各太陽電池の説明については参考文献[30], [31]より抜粋してまとめている。

2.2.1 シリコン系太陽電池

- 単結晶シリコン太陽電池

単結晶シリコン太陽電池は、最も古くからある太陽電池であり、単結晶のシリコンインゴットを厚さ 160～200 μm 程度にスライスして作製する。シリコン原子が規則正しく並ぶ単結晶を用いるため、実用化されている太陽電池の中で最も変換効率が高く、耐久性・信頼性にも優れている。

- 多結晶シリコン太陽電池

多結晶シリコン太陽電池は、単結晶シリコンのような一つの大きな結晶ではなく、異なった面方位を向いた比較的小さな結晶がランダムに並んでいるインゴットを、厚さ 200 μm 程度にスライスして作製する。単結晶と比較して効率は落ちるが、安価で製造が容易であり、効率とコストのバランスが良い。

- 薄膜系シリコン太陽電池

薄膜系シリコン太陽電池は、低コスト化を目的に、シリコンの使用量を削減できる太陽電池として開発されたものである。シラン (SiH_4) などの原料ガスからプラズマ CVD 法にて基板上にシリコン薄膜を作製する。使用するシリコンの量を削減できるため、製造コストが削減できるが、不規則なアモルファス状態となるため、電子の流れが悪く、変換効率が落ちる。そのため、結晶粒が 50～100nm 程度の微結晶シリコンとアモルファスシリコンを積層する多接合太陽電池とすることで、高効率化を図り、実用化がされている。

2.2.2 化合物系太陽電池

- CIS 系太陽電池

CIS 系（または CIGS 系）太陽電池は、シリコンの代わりに銅（Cu）、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、セレン（Se）などからなる化合物半導体を使用する太陽電池である。結晶シリコンと比較して光の吸収率が高く、わずか 2~3 μm の厚さであっても光を十分吸収するため、薄膜太陽電池としては高い変換効率を得られる。CIS 系太陽電池は、製造工程数が結晶系シリコン太陽電池の約半分であるため、製造コストを大幅に削減することができるという利点や、薄膜系シリコン太陽電池と同様に、金属箔やプラスチック基板を用いて軽量でフレキシブルな太陽電池を作製することができる利点がある。しかし、希少金属であるインジウムやガリウムを使用しているため、資源制約が生じる可能性も指摘されており、代替材料として CZTS 太陽電池（In を亜鉛（Zn）と錫（Sn）に置き換えた太陽電池）の開発も進められている。

- CdTe 系太陽電池

CdTe 系太陽電池は、毒性の高いカドミウムを原料として使用する太陽電池であり、日本では普及していない。比較的低温で良質の多結晶膜を形成できるため、低コストで高効率な太陽電池として期待されている。CIS 系太陽電池と同様に、フィルムなどのフレキシブルな基板も使用可能である。

- III-V 族系太陽電池

III-V 族系太陽電池は、ガリウム（Ga）などの III 族元素と、ヒ素（As）などの V 族元素からなる化合物半導体を用いた太陽電池であり、複数の pn 接合を持つ多接合太陽電池として作製されることが多い。太陽光は、紫外線から赤外線まで幅広い波長を含んでいるが、1 つの pn 接合だけを持つ単接合太陽電池では、バンドギャップ以下のエネルギーに対応する波長の光は吸収できない。しかし多接合太陽電池では、波長の短い光をバンドギャップの大きい表層側の太陽電池層で利用し、透過した波長の長い光をバンドギャップの小さい裏面側の太陽電池層で利用することによって、より多くの太陽光エネルギーを電力に変換できるようになる。よって、各波長に対応した太陽電池を積層し、利用できる波長域を広げることにより、高効率化を図ることができる。

2.2.3 有機物系太陽電池

- 色素増感太陽電池

色素増感太陽電池は、透明基板に色素と酸化チタンからなる負極と、対極である正極との間に電解液を注入した構造となっている。酸化チタンの表面に吸着した色素が光エネルギーを吸収し、励起した電子が酸化チタンに移動する原理で発電する。色素によって光の吸収効率を大幅に高めているため、色素増感太陽電池と呼ばれる。色素を変えることによって、高効率化や色彩などデザインが付与が可能である。製造が簡単で、材料も安価なことから、大幅な低コスト化が見込ま

れるが、電解液に蒸発しやすい有機溶媒を用いるため、耐久性が課題である。

- 有機薄膜太陽電池

有機薄膜太陽電池は、p 型の有機半導体に導電性ポリマーを、n 型の有機半導体にフラーレン誘導体をそれぞれ用いる。2 種類の有機半導体を混ぜて溶かした液を、電極の付いた基板上に塗布して薄膜にした後、薄膜上に電極を形成するという、極めて簡易な製造方法で太陽電池を作製することができる。材料の使用量が少なく、ロール to ロールなどの印刷法が使えるため、大幅な低コスト化が実現可能とされているが、色素増感太陽電池と同様に耐久性の問題が課題となっている。

2.2.4 その他の太陽電池

- ペロブスカイト太陽電池

色素増感太陽電池・有機薄膜太陽電池が抱える効率向上・耐久性向上といった課題解決に向け、近年、色素増感の増感原理、有機薄膜の固体型太陽電池としての発電原理を融合し、効率と耐久性を両立する新たな有機系太陽電池が開発されつつある。その中でも特に研究開発が盛んなものとして、ペロブスカイト太陽電池が挙げられる。ペロブスカイト太陽電池は、「ペロブスカイト」と呼ばれる結晶構造を持つ材料を用いた、日本発の新型太陽電池である。低温で製造できることから製造コストの低減が期待され、薄型で柔軟・カラフルなものも作製可能である。研究レベルでは多結晶シリコン並みの変換効率も確認されており、将来の低コスト太陽電池として有望視されている。詳細は 2.6 章で述べる。

- 量子ドット太陽電池

量子ドット太陽電池は、量子効果を利用して性能を向上させる技術を取り入れた太陽電池である。ナノサイズの微小加工が必要で、太陽電池の中に材料が異なる nm サイズの粒を規則的に並べた構造などが提案されている。まだ基礎研究の段階だが、現在の理論限界を破る太陽電池として開発が進められている。量子ドット太陽電池は、材料による太陽電池の分類方法に当てはまらないため、図 2.1 には記載していない。

2.3 太陽電池の原理

2.3.1 太陽電池の基本原則

太陽電池は外部からのバイアス電圧の供給電源を持たず、負荷抵抗のみが接続された状態において、光照射によって負荷抵抗に生じた電力を取り出すエネルギー変換デバイスである[32]。図 2.2 に単接合太陽

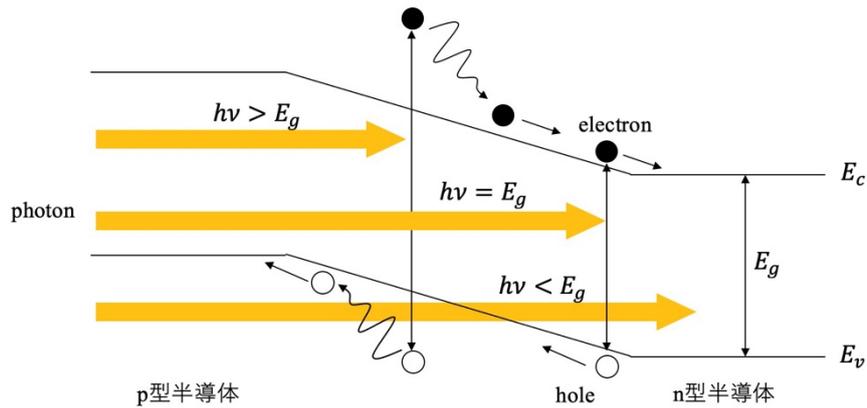


図 2.2 単接合太陽電池の概念図

電池を短絡にした負荷抵抗 $R_L = 0$ の状態で光照射を行ったときのエネルギーバンド図を示す。

太陽電池は一般的には図のように p 型半導体と n 型半導体を組み合わせた pn 接合によって構成されている。 p 型半導体や n 型半導体は真性半導体に不純物原子をドーピングしてキャリア濃度を制御した半導体のことを指す。 n 型半導体は、不純物原子として伝導電子を生み出すドナー不純物をドーピングし、電子が多数キャリアとなる半導体であり、 p 型半導体は、不純物原子としてホールを発生させるアクセプタ不純物をドーピングし、ホールが多数キャリアとなる半導体である。

半導体中に存在できる電子波は、波動関数の波数によってとれるエネルギー状態が決まっており、価電子帯と伝導帯に分かれる。価電子帯と伝導帯の間には禁制帯と呼ばれる領域が存在し、電子は禁制帯に対応するエネルギー状態を取ることができない。熱や光によって禁制帯幅であるバンドギャップ E_g 以上のエネルギーが与えられると、電子は価電子帯から伝導帯へ遷移し、電子・ホール対が生成される。生成された電子・ホール対はそれぞれ伝導帯、価電子帯に励起した状態となるが、 pn 接合の半導体の場合、 pn 接合界面の空乏層へキャリアが拡散する。さらに空乏層内の電界によってドリフト効果が起き、電子は p 型半導体側へ、ホールは p 型半導体側へ移動していく。ドリフト効果によりそれぞれ電気的中性領域へ移動した多数キャリアは、誘導緩和現象によって電極側へ押し出されて、外部回路へ移動する。この一連のキャリアの移動によって半導体内に電流が生じる。このような原理に従い、太陽電池は入射する光の強度によって光電流を生じ、バンドギャップに対応した光起電力を生じる。バンドギャップは太陽電池の材料によって異なり、生じる光起電力も半導体材料によって異なる。

太陽電池は図 2.3 に示すように、入射する光のエネルギーを全て電力に変換できるというわけではなく、大部分のエネルギーが損失となっている[33]。バンドギャップ E_g より大きいエネルギーの光が吸収されると、まず電子とホールはそれぞれバンド端よりも高いエネルギー状態になる。しかしその高いエネルギー状態のままキャリアが移動することは難しく、フォノンを放出しながらバンド端付近まで高速に熱緩和する。この損失が熱損失 (thermalization loss) となる。一方バンドギャップ以下のエネルギーの

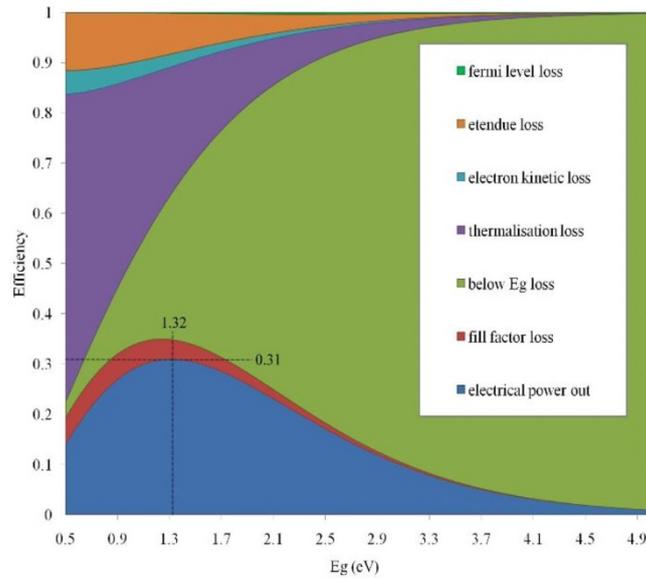


図 2.3 太陽電池のエネルギー損失 [33]

光が入射すると、吸収されずに透過してしまい、透過損失 (transmission loss) となる[32]。

2.3.2 太陽光スペクトル

次に、太陽電池が吸収する太陽光について述べる。図 2.4 に大気圏外 (AM0) および地表上 (AM1.5) における太陽光スペクトルを示す[34]。太陽光は図のように約 250 ~ 4000nm の波長の光が含まれており、全エネルギーの約半分が可視光領域に、残りのほとんどが赤外領域に含まれている。しかしその強度は、大気圏外と地球の地表上では異なる。これは、太陽光が大気圏を通過する際に、空気や雲により散乱・吸収が起きて、特定の波長の光が減衰するためである[35]。

さらに、地球の公転や自転、地軸の傾き、天候などの影響により、地球上の場所や時間によって太陽光の強度は異なる。そこで大気圏通過空気量 (AM : Air Mass) を考える。AM0 は大気圏外での太陽光スペクトルを表し、AM1 は太陽光が天頂から地表面に対して垂直に入射した際の太陽光スペクトルを表す。大気圏は地表上から一定の厚さであると考えられるため、AM1 は太陽光が太陽から最短距離で地球の地表上へ到達した場合の太陽光スペクトルとなる。

しかし、太陽光スペクトルが AM1 となる場所と時間は限られており、ほとんどの場所では地表面に対して斜め上方向から太陽光が入射し、通過する大気量は多くなる。そこで、通常は AM1 の 1.5 倍となる AM1.5 を標準的な地表上の太陽光スペクトルとしている。AM1 のときの太陽高度は 90 度となるが、AM1.5 の場合は、太陽高度は約 42 度となる[35]。また、AM1 の太陽光スペクトルは約 6000K の黒体輻射スペクトルとほぼ一致し、光強度は約 1300 W/m^2 である[32]。AM1.5 の場合は AM1 の場合の約 70% である 1000 W/m^2 となる[32]。

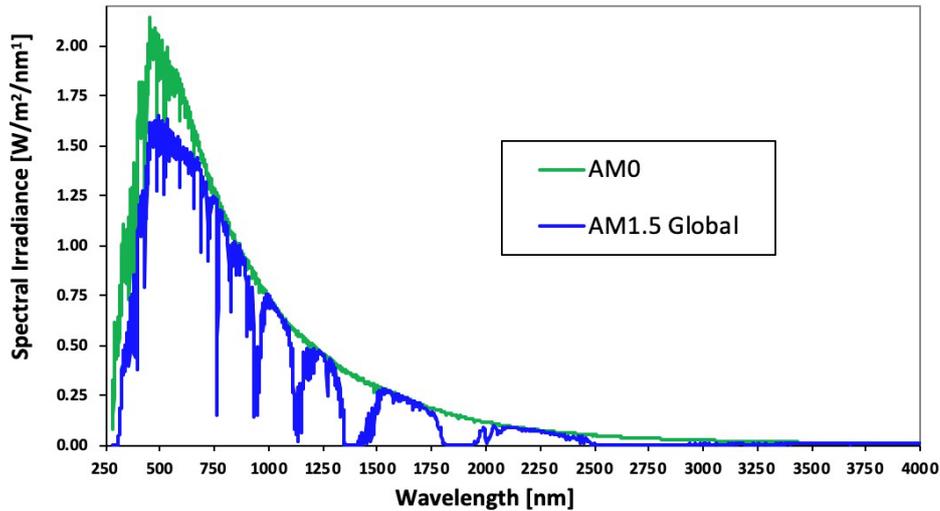


図 2.4 大気圏外(AM0)と地表上(AM1.5)における太陽光スペクトル [34]

2.4 太陽電池の変換効率

2.4.1 太陽電池の電流-電圧特性

図 2.5 (a) に、暗状態と光照射状態それぞれにおける pn 接合太陽電池の電流-電圧特性を示す[32]。光照射時は光励起キャリアの移動によって、pn 接合に対して負の逆方向電流となる光電流 I_{ph} が流れ、光照射量が大きくなるほど光電流は大きくなる。負荷抵抗 R_L の負荷線と I-V 曲線との交点は、動作点 (V_{max}, I_{max}) となる。一般に太陽電池では電流の符号を反転させた I-V 曲線を用いて特性を評価する。電流軸の切片が短絡電流 I_{sc} 、電圧軸の切片が開放端電圧 V_{oc} であり、動作点 (V_{max}, I_{max}) によって形成される I-V 曲線上の面積 (図 2.5 の灰色の部分) が出力電力 $V_{max} \times I_{max}$ に対応している。

図 2.5 (b) は太陽電池の等価回路を示している[32]。等価回路では理想ダイオードと光電流源 I_{ph} ($= I_{sc}$)、負荷抵抗 R_L 以外に、直列抵抗 R_s と並列抵抗 R_{sh} が含まれている。I-V 曲線のグラフ上で、直列抵抗の傾き $1/R_s$ は V_{oc} 近傍の接線、並列抵抗の傾き $1/R_{sh}$ は I_{sc} 近傍の接線で表される。負荷抵抗に流れる電流 I_{max} は等価回路より次のように表される。

$$I_{max} = I_s \left\{ \exp \frac{e(V_{max} - R_s I_{max})}{nk_B T} - 1 \right\} - I_{ph} + \frac{V_{max} - R_s I_{max}}{R_{sh}} \quad (2.1)$$

右辺第 1 項は理想ダイオードのショックレー式で、 I_s は飽和電流、 n はダイオードの理想因子で拡散電流の場合は 1、再結合電流の場合は 2 となる。理想的には、ダイオードの理想因子 $n = 1$ 、直列抵抗 $R_s = 0$ 、並列抵抗 $R_{sh} = \infty$ のとき、I-V 特性は角形に近づき、出力電力も大きくなる。これらのパラメータと $I_{max} = 0$ を式 (2.1) に代入して開放端電圧 V_{oc} を求めると次のようになる。

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad (2.2)$$

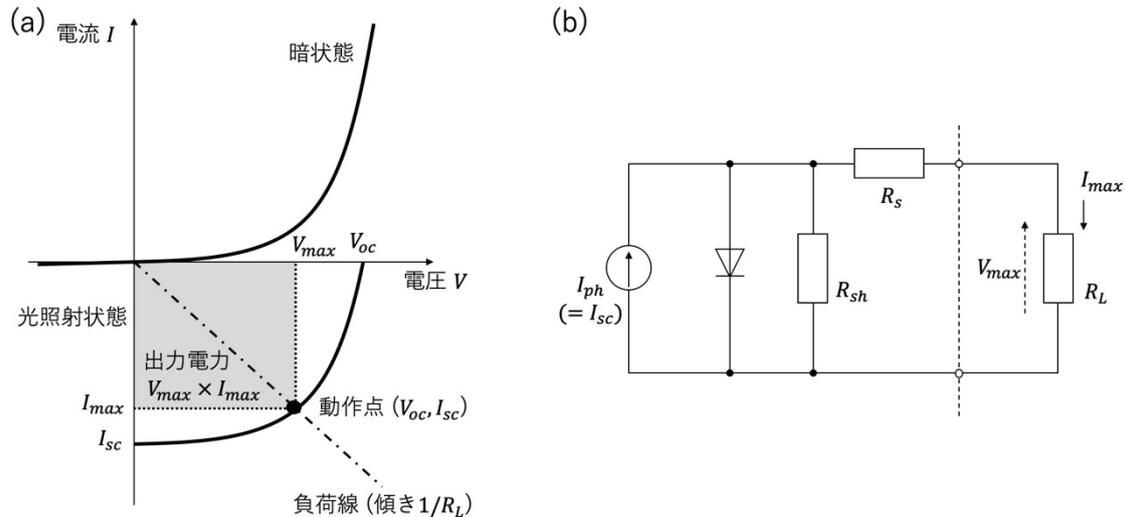


図 2.5 (a) pn 接合太陽電池の電流-電圧特性 (b) pn 接合太陽電池の等価回路 [32]

また、図 2.5 (a) の太陽電池特性で、I-V 特性を評価する指標として、曲線因子 (FF : fill factor) が定義されている。より角形に近い I-V 曲線のとときには FF 値が高くなり、出力電力も大きくなる。 FF の式は次の通りである。

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.3)$$

出力電力は式 (2.3) を変形して FF を用いて表現すると次のように表せる。

$$V_{max} \times I_{max} = FF \times V_{oc} \times I_{sc} \quad (2.4)$$

2.4.2 太陽電池の変換効率

太陽電池の電力変換効率 η は、入射太陽光パワーに対する出力電力の割合で表され、次のようになる。

$$\eta = \frac{\text{出力電力}}{\text{入射太陽光パワー}} \times 100\% \quad (2.5)$$

2.3.2 章で述べたように、太陽光スペクトルは Planck の黒体輻射 (black body radiation) で説明でき、太陽から放射される光は絶対温度が約 6000K の黒体輻射に相当する。物質の温度とその物質から放射される電磁波のスペクトルは次の黒体輻射の式で表される。

$$g(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.6)$$

h はプランク定数、 c は光速、 ν は振動数、 k_B はボルツマン定数、 T は黒体の温度で、 $g(\nu, T)$ は単位振動数当たり、単位体積当たりの黒体輻射によって発生するエネルギーを表す。

次に式 (2.6) を用いて、理想的な太陽電池における変換効率の理論限界について考える[32]。これは太

陽電池材料である半導体のエネルギーギャップ E_g に起因する損失を考慮した最大変換効率を意味する。エネルギーギャップが大きいと透過損失が大きくなり、エネルギーギャップが小さいと熱損失が大きくなるため、半導体の透過損失と熱損失にはトレードオフの関係がある。よって半導体のエネルギーギャップ E_g には、最適値が存在することになる。完全に理想的な太陽電池を仮定し、太陽光に相当する 6000K の黒体輻射の全ての光子が太陽電池に照射される最大集光時を考えると、単位振動数当たり、単位体積当たりの光子数 $f(\nu, T)$ が得られる。

$$f(\nu, T) = \frac{2}{c^2} \frac{\nu^2}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.7)$$

したがって、完全理想太陽電池から得られる出力 $P_{out}(E_g)$ と太陽光の入力 P_{in} は次のように表される。

$$P_{out} = h\nu_g \int_{\nu_g = \frac{E_g}{h}}^{\infty} f(\nu, T) d\nu \quad (2.8)$$

$$P_{in} = \int_0^{\infty} f(\nu, T) h\nu d\nu \quad (2.9)$$

変換効率 η_{id} は次式で表される。

$$\eta_{id} = \frac{P_{out}(E_g)}{P_{in}} \times 100\% \quad (2.10)$$

このときの最大変換効率は、エネルギーギャップ $E_g = 1.12\text{eV}$ のときで、44.3% となる。

次に、太陽電池の電流-電圧特性から、出力が最大となる動作点 (V_{max}, I_{max}) における変換効率について考える[32]。この動作点ではキャリアの生成と再結合が平衡状態にある詳細平衡モデル (detailed balance model) と呼ばれる。詳細平衡時の変換効率 η_{ab} は式 (2.11) となる。

$$\eta_{ab} = \frac{V_{max} I_{max}}{P_{cin}} \quad (2.11)$$

$$P_{cin} = \omega P_{in} \quad (2.12)$$

$$\omega \equiv \frac{\pi(D/2)^2}{L^2} = \pi \times 2.18 \times 10^{-5} [\text{sr}] \quad (2.13)$$

P_{cin} は太陽電池に入射する太陽光の強度であり、 ω は地球から見た太陽の立体角である。 $2.18 \times 10^{-5} [\text{sr}]$ は立体角による幾何学的因子と呼ばれている。式 (2.4) より動作点の出力 $V_{max} I_{max}$ を、曲線因子 FF 値と開放端電圧 V_{oc} 、短絡電流 I_{sc} を用いて表現すると、詳細平衡時の変換効率 η_{ab} は次のように変形できる。

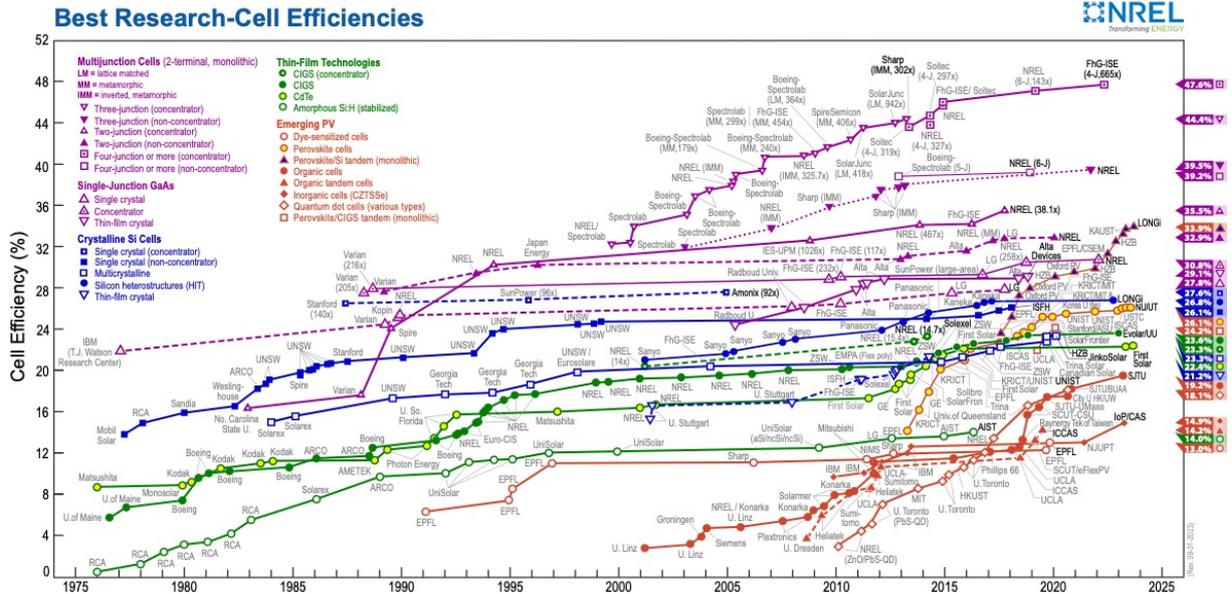


図 2.6 太陽電池のエネルギー変換効率の世界最高値の遷移 [36]

$$\eta_{ab} = \frac{V_{oc} I_{sc}}{P_{cin}} FF = \frac{V_{oc} I_{sc}}{\omega P_{in}} FF \quad (2.14)$$

詳細平衡時の最大変換効率はエネルギーギャップ $E_g = 1.34\text{eV}$ のときに 30.5% となる。この値は Shockley-Queisser(S-Q) 限界とも呼ばれている[1]。実際の太陽電池の動作では、キャリアのドリフトや拡散の輸送過程を考慮する必要があり、変換効率は詳細平衡時の S-Q 限界よりも低下する。2.2 章にまとめた、様々な種類の太陽電池における変換効率の向上の歴史を図 2.6 に示す[36]。

2.5 中間バンド型太陽電池

2.5.1 中間バンド型太陽電池の原理

2.4.2 章では、太陽電池の最大変換効率は、詳細平衡モデルによって解析することができ、S-Q 限界として知られている、ということ述べた。これは熱損失と透過損失によって太陽光スペクトルの全エネルギーを電力に変換できないことが原因である。この問題を解決し、変換効率を高めるために、様々な太陽電池の研究が現在も行われている。その中の 1 つとして、中間バンド型太陽電池 (intermediate band solar cell) というものがある[2]。これは図 2.7 に示すように、価電子帯 (VB) と伝導帯 (CB) の間の禁制帯の中に、新たに中間バンド (IB) 構造を導入した太陽電池である。この構造を取ることで、VB-CB 間の光吸収の他に、VB-IB 間と IB-CB 間でも光吸収を行うことができる。さらに、VB-IB 間と IB-CB 間は VB-CB 間よりもエネルギーギャップが小さいため、VB-CB 間では吸収できない長波長帯の光を VB-IB 間と IB-CB 間で吸収することができ、透過損失を減らすことができる。このように、VB-CB 間の光吸収の他に、中間バンドを介した 2 段階の光学遷移を有効に起こすことで、変換効率の向上が期待できる。

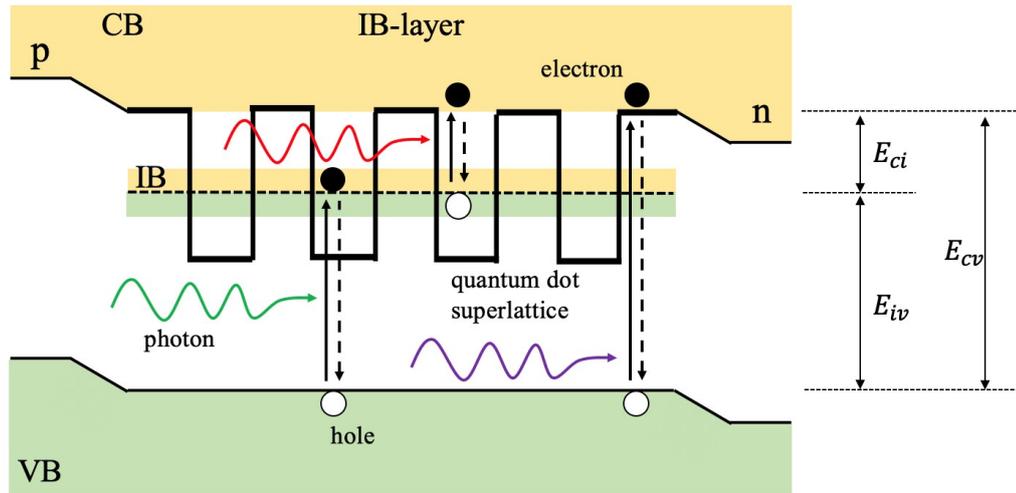


図 2.7 中間バンド型太陽電池の光吸収過程 [3]

Luque らによる、理想的な中間バンド型太陽電池の変換効率の解析では、その変換効率は集光時で最大 63% にまで及ぶことがわかっている[2]。

中間バンドを形成する方法は様々考えられているが、代表的なものとして、量子ドットや不純物を導入する方法が挙げられる。ここでは量子ドットを用いる方法についてまとめる。

2.5.2 量子ドット

図 2.8 (a) に、異なる種類の半導体を接合するヘテロ構造を二重に接合した構造である、ダブルヘテロ構造のエネルギーバンド図を示す[32]。この図の場合、領域 I のと領域 III の半導体と、領域 II の半導体のエネルギーギャップの関係が $E_{g1} < E_{g2}$ であり、電子親和力の関係が $\chi_1 > \chi_2$ となっている。この構造では、領域 II の伝導帯に電子が、領域 II の価電子帯にホールがそれぞれ閉じ込められる。領域 II の厚み L_w が領域 II の伝導帯の電子のド・ブロイ波長 λ に比べて十分に大きい場合は、領域 II 内の電子はバルク半導体結晶中と同じ電子状態となる。しかし、 L_w が λ よりも小さくなる場合、領域 II 内の電子波は両側のポテンシャル障壁によって閉じ込められ、量子化されたエネルギー準位を持つ。このことを量子閉じ込め効果や量子サイズ効果と呼び、この構造を量子構造という。図 2.8 (b) のように、1 次元方向のみで量子閉じ込め効果が起こる場合の量子構造を量子井戸 (QW : quantum well) といい、図 2.8 (c) のような 2 次元方向の量子構造を量子細線 (QWW : quantum well wire) 、図 2.8 (d) のような 3 次元方向の量子構造を量子ドット (QD : quantum dot) と呼ぶ[32]。

量子ドットは電子の状態密度がエネルギーに関して完全に離散化する特徴を持つ[37]。量子ドットはこの特性を活用し、単電子トランジスタ[38]、量子ドットレーザー[39]、量子ドット太陽電池[40]、量子コンピュータ[41]などへの応用が期待されている。

太陽電池への量子ドットの導入の利点は、①同じ材料でも、その大きさを変えるだけで光吸収の波長範

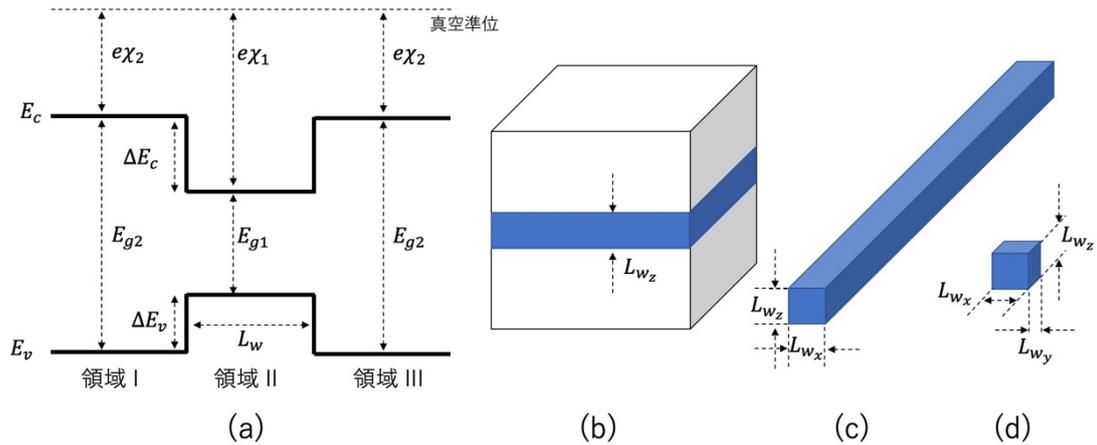


図 2.8 (a) 半導体ダブルヘテロ構造のエネルギーバンド図 (b) 量子井戸構造 (c) 量子細線構造 (d) 量子ドット構造

を紫外光から近赤外光にわたって広くチューニングできること（量子サイズ効果）、②従来型の太陽電池では熱損失として失われてしまうエネルギーを有効利用することが期待できること（ホットキャリア効果、マルチエキシトン生成効果）、③高密度の量子ドットを周期的に配列させた超格子構造を用いて、赤外光を吸収させるためにミニバンド（中間バンド）を形成できること、そして④コロイド量子ドットを用いた低コストの太陽電池に適用できること、などがある[42]。①の量子サイズ効果では多接合タンデム型太陽電池[43]に、②のホットキャリア効果やマルチエキシトン生成効果はホットキャリア型太陽電池[44], [45]に、③の中間バンド形成では中間バンド型太陽電池[2], [46]を実現することができる。最近では、④のコロイド量子ドットを用いて中間バンド型太陽電池の作製を行った例も示されている[12]。

2.5.3 量子ドットを用いた中間バンド型太陽電池の課題

中間バンド型太陽電池は、従来の pn 接合の間に複数の量子ドットを敷き詰めた光吸収層を積み重ねた構造をしている[12]。また、量子サイズ効果よりによって量子ドットの大きさを調整することで吸収する波長域を制御することができる。量子ドットを高密度、高均一で周期配列させると超格子構造となり、トンネル効果によって量子ドット間の波動関数が結合し、ミニバンドが生成される。よって、励起された電子とホールは中間バンド内をトンネル効果により高速に移動できるようになる。

現在開発が進んでいる量子ドット太陽電池は、量子ドットの高さが 3 ~ 10nm、直径 10 ~ 40nm、中間層の厚さ 20 ~ 50nm というのが典型的なサイズであるが、量子ドットのサイズが大きすぎると、量子サイズ効果が起きず、電子波はバルク半導体中の場合と同様の振る舞いとなってしまう、中間バンドが形成されなくなってしまう。さらに励起したキャリアの寿命が短いと、量子ドットからのキャリアの脱出速度よりも量子ドット内での再結合速度の方が上回ってしまい、電流を増加させることができない。したがって、中間バンド内の準位に光励起されたキャリアの寿命が十分に長いこと、さらに IB → CB への光励起が効率良く生じることが必須である。そのためには、Luque らによる理想的な状態での解析に加え、実

際のデバイス内での物理現象を理解する必要が重要となってくる。

近年、中間バンド型太陽電池のデバイスシミュレーションとして、デバイスの厚みや材料特性、キャリア生成過程などを考慮した、自己無撞着なドリフト拡散モデルを用いる解析方法が報告されている[23], [47], [48]。さらに、入射光によるデバイス内部での光干渉を考慮したデバイスシミュレーションも行われている[49]。したがって、本研究でも、デバイス構造を考慮したデバイスシミュレーションを用いて、中間バンド型太陽電池の変換効率を高めるデバイス構造の逆設計を行う。

2.6 ペロブスカイト太陽電池

2.6.1 ペロブスカイト太陽電池の概要と歴史

ペロブスカイト (Perovskite) 太陽電池は、2006～2009 年にかけて桐蔭横浜大学の宮坂らが世界で初めて開発した太陽電池である[15], [50]。当時は有機無機ハイブリッド組成のペロブスカイト結晶を酸化チタンに積層させ、電解液と組み合わせる固体/液体接合の光電気化学セルとして開発されており、変換効率は2～4%程度だった。その後、2012年に Grätzel と Park らがホール輸送材料に電解液を用いずに、有機薄膜太陽電池のように有機薄膜材料を取り入れることで全固体型のペロブスカイト太陽電池を実現し、開発が加速していった[16]。その後はペロブスカイト結晶薄膜の成膜方法の改良や、欠陥密度を低減する添加剤の技術が取り入れられたことにより、現在では25%を超える変換効率が報告されている[36], [50]。

ペロブスカイト太陽電池は、ペロブスカイト層やキャリア輸送層を溶液塗布によるウェットプロセスで成膜することができるため、簡便かつ安価に大量生産することが可能であり、ソーラーシステムの製造コスト削減策として期待が集まっている。さらにプラスチック基盤上に成膜することでフレキシブルかつ軽量の太陽電池を作製することができ、曲面構造の屋根や建物の壁面・窓への設置、モバイル用の光電変換素子など幅広い用途での活用が期待されている[50]。

2.6.2 ペロブスカイト太陽電池の構造

ペロブスカイト太陽電池は主に、透明導電膜、電子輸送層、ペロブスカイト層 (光吸収層)、ホール輸送層、電極の5種類の材料によって構成される。ペロブスカイトは太陽電池の代表的な材料である Si や GaAs と比べてキャリア移動度が小さいため、ペロブスカイト層の前後でキャリア輸送層を設けることで効率的にキャリアを輸送し、ペロブスカイト層内でのキャリアの再結合を抑制させる構造をとっている。

ペロブスカイト太陽電池は TiO₂ 多孔質膜を用いる Meso-porous 型と、図 2.9 に示すような2種類の構造がある[51]–[53]。順構造 (Planer 型) は電子輸送層が前面側 (入射面側) であり、ホール輸送層が裏面側 (ペロブスカイト層の後ろ側) となっている。対して逆構造 (OPV 型) は、電子輸送層が裏面側 (ペロブスカイト層の後ろ側)、ホール輸送層が前面側 (入射面側) となっている。2種類の構造の違いは歴史

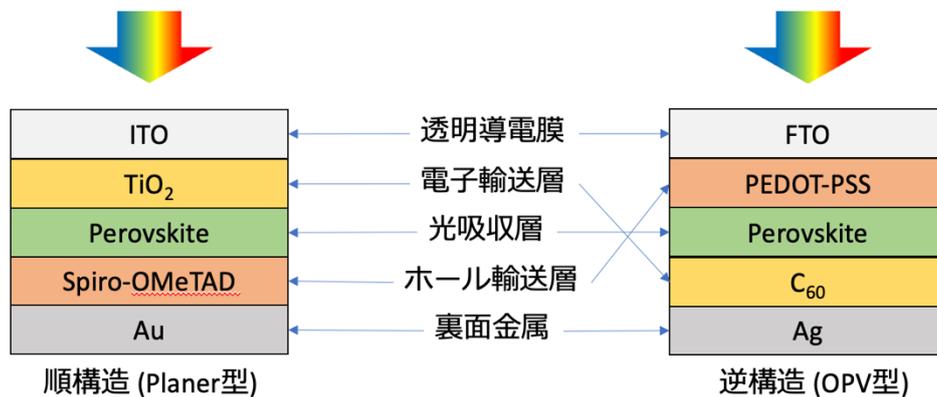


図 2.9 ペロブスカイト太陽電池の主な構造

的な背景があり、色素増感太陽電池の研究者から生まれたペロブスカイト太陽電池が順構造、有機薄膜太陽電池の研究者から生まれたペロブスカイト太陽電池が逆構造である。

- 透明導電膜

透明導電膜 (Transparent Conducting Oxide: TCO) は、電子輸送層から注入された電子を外部回路に輸送するために用いられる[54]。また、透明導電膜のシート抵抗は太陽電池の特性に大きく影響することが知られている[55]。現在では主にフッ素ドープ酸化スズ (Fluorine-doped tin oxide: FTO) と酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide: ITO) を利用することが多い。FTO はシート抵抗が高く、加熱によるシート抵抗の増加が少ないことで知られており、耐薬品性に優れている[54]。対して ITO は FTO に比べてシート抵抗が低い加熱によるシート抵抗の増加が大きい。また、FTO に比べて ITO は基盤表面が平滑である[54]。

- 電子輸送層

電子輸送層は、ペロブスカイト層で励起した電子を電極側に効率的に輸送するために用いられる[54]。さらに、ペロブスカイト層と電極が接触し短絡するのを防止する短絡防止層としての役割や、ペロブスカイト層内で生成したキャリアの再結合を防止する再結合防止層としての役割も果たしている。電子輸送層の材料は、順構造では一般的に TiO₂ や SnO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, ZnO などの無機酸化物半導体を用いられる[56]-[58]。対して逆構造ではフラーレン (C₆₀) やフラーレンの誘電体である PCBM などが用いられる[59], [60]。

- ペロブスカイト層

ペロブスカイト化合物は ABX₃ の化学式で表される化合物であり、結晶構造はチタン酸カルシウム (CaTiO₃) を発見したロシアの Lev. Perovski に因んでペロブスカイト構造と呼ばれる[61]。ペロブスカイト太陽電池に用いられるペロブスカイト化合物は、A サイトに有機/無機化合物カチオン (CH₃NH₃, CH₃(NH₂)₂, Cs など)、B サイトに金属カチオン (Pb, Sn)、X サイトにハロゲン (I, Br,

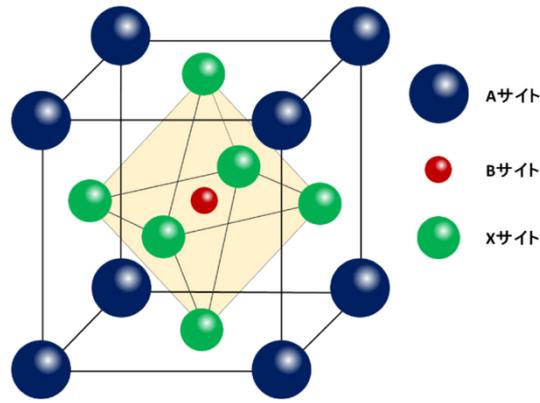


図 2.10 ペロブスカイト化合物の結晶構造 [54]

Cl など) から構成される。A, B, X それぞれのサイトにどのイオンを選択するかによって様々なパターンのペロブスカイト化合物を作製することが可能であり、バンドギャップなどの電気特性を容易にチューニングできる利点を持つ。また、A サイトと X サイトは 1 種類のイオンだけでなく複数のイオンで構成することが可能であり、結晶膜の緻密性・均一性・平坦性が高く変換効率が 20% を超えるペロブスカイト化合物として $\text{Cs}_x(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17(1-x)}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3)$ が発見されている [62]。図 2.10 にペロブスカイト化合物の結晶構造を示す。ペロブスカイト構造は理想的には立方晶系の格子構造となるが、A サイトカチオンのイオン半径の大小によって B サイトイオンと X サイトイオンによって構成される八面体に歪みが生じ、斜方晶や正方晶に相転移する [54]。結晶の形成構造が安定に形成するかを測る因子として、トレランスファクター（許容因子, tolerance factor, t ）があり、以下の式で算出される。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.15)$$

r_A, r_B, r_X はそれぞれ A, B, X イオンの半径であり、ペロブスカイト結晶では t 値は 0.8~1.0 の範囲で安定的な構造をとるとされている [50]。図 2.11 は APbI_3 のペロブスカイト結晶における A サイトカチオンのサイズとトレランスファクターの関係を表したグラフである [50]。例えば A イオンに methylammonium (CH_3NH_3 : MA) のカチオンを用いる場合は、 t 値は 0.9 程度でひずんだ構造である正方晶となり、formamidinium ($\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2$: FA) のカチオンを用いる場合は、 t 値は 1.0 程度で安定した立方晶となる。その他のイオンでは、そのほとんどの場合で t 値が 0.8~1.0 の範囲から外れてしまい、ペロブスカイト構造をとらなくなる。また、このトレランスファクターによる安定性の指標はおおよその目安であり、実際にはペロブスカイト化合物に接触する有機薄膜材料との格子定数の違いや、温度・湿度などによって変化する。

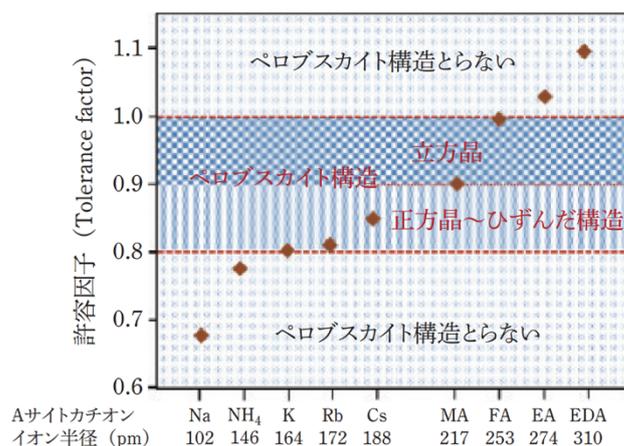


図 2.11 APbI₃ のペロブスカイト結晶における A サイトカチオンのサイズとトレランスファクターの関係 [50]

- ホール輸送層

ホール輸送層は電極から受け取った電子をペロブスカイト層へ効率的に輸送するために用いられる[54]。ホール輸送層に使用される一般的な材料は、順構造では 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD)や poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) などの有機化合物である[16], [63]–[65]。逆構造では poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)や NiO_x などの材料が用いられる[66]–[68]。Spiro-OMeTAD は分子の安定性が高く、大気や光による劣化がないことで知られているが、ホール輸送材として用いるためにドーパントが必要であり、その影響で太陽電池の劣化を促進させている[54], [64]。対してP3HT は Spiro-OMeTAD よりも性能は劣るものの、ドーパントが不要であるという利点を持つ[54]。

- 裏面電極

ペロブスカイト太陽電池に用いられている電極は、一般的に Au, Ag, Al などが用いられている。また、近年では製造コストの削減や半透明太陽電池への応用の目的で、貴金属以外の材料を裏面電極として用いる研究が進められており、炭素系材料や透明導電性酸化物、導電性ポリマーなどが提案されている[69]。

2.6.3 ペロブスカイト太陽電池の課題

ペロブスカイト太陽電池は使用する材料や作製工程などに様々な課題を抱えている。その1つとして、セルを1枚ずつ成膜するため、同一材料・同条件下で作製したとしてもその性能にばらつきが生じてしまうという実験的課題がある。現在の研究段階では人間の手作業で1枚ずつ成膜していることが原因であるため、将来的には機械で大量生産することでそのばらつきは抑えられると考えられる。

他には、湿気や大気暴露、熱の影響を受けやすく、セルがすぐに劣化してしまうという課題がある。ペロブスカイト太陽電池は有機化合物を含む材料を多く使用しており、特にペロブスカイト化合物はイオ

ン結晶であるため、湿気や酸素の影響でイオン欠陥が生じやすく、VB または CB の近くの浅いトラップ準位を形成しキャリアの再結合が生じやすい。また、このような欠陥は結晶粒子の界面やキャリア輸送層との界面に生じやすいことが知られている[50]。この課題の解決策として、2次元結晶のペロブスカイトを3次元ペロブスカイト結晶に添加することによる欠陥のパッシベーションなどが提案されている[70]。さらには、有機基を含まず耐熱性に優れた無機ペロブスカイト化合物を使用した太陽電池も提案されている[71], [72]。

また、近年報告されている高効率なペロブスカイト太陽電池は鉛を含んだ半導体を使用しており、環境有害性のリスクを抱えている。したがって、鉛フリーのペロブスカイト化合物を使用したペロブスカイト太陽電池の開発が進められている。代表的な材料として鉛に近い電子構造を持つ Sn イオンや、安全性があり耐熱性にも優れる Ag, Bi, Cu などのハライドイオンを B サイトに使用したペロブスカイト化合物が候補として挙げられている[71], [73]–[75]。しかしながら、Sn ペロブスカイトは大気暴露によって激しく劣化してしまうといった課題や、ハライドイオンペロブスカイトは原料の溶解性が低く多結晶膜の緻密性を高めることが難しいという課題などが代わりに生じており、さらなる研究開発が必要とされている[50]。

第 3 章 デバイスシミュレーション

本章では、本研究で用いるデバイスシミュレーション方法である、ドリフト拡散モデルの概要と、デバイスシミュレーションソフトウェアである COMSOL MultiPhysics® について、さらに逆設計に用いる強化学習について述べる。

3.1 はじめに

本研究では、深層強化学習アルゴリズムと、太陽電池デバイスシミュレーションを組み合わせ、中間バンド型太陽電池のデバイス構造の逆設計を行う。太陽電池デバイスモデルのデバイスシミュレーションは、汎用型物理特性解析ソフトウェアの COMSOL MultiPhysics® を用いる。COMSOL MultiPhysics® では 0~3 次元のデバイスモデルの構築が可能であり、さらに、半導体の計算以外にも光の電場解析や熱の影響なども考慮して計算することが可能である。しかし、中間バンド型太陽電池を計算するモジュールなどは存在しないため、一から中間バンドを介した 2 段階光励起のデバイスモデルを構築する必要がある。

本研究では中間バンド型太陽電池のドリフト拡散モデルを COMSOL MultiPhysics® 上で構築し、3 次元デバイスモデルで計算を行った。

3.2 ドリフト拡散モデル

ドリフト拡散モデル (drift-diffusion model) とは、デバイス構造を離散化した上で、キャリアの輸送を規定する輸送方程式と、印加したバイアスと電荷により生じるポテンシャルを規定するポアソン方程式の 2 種類の方程式を自己無撞着に解くことで半導体デバイスを解析する手法である。以下では、ドリフト拡散モデルの基本的な概要と、中間バンド型太陽電池におけるドリフト拡散モデルについて述べる。

3.2.1 基本的なドリフト拡散モデル

ここでは、基本的なドリフト拡散モデルについて述べる。こちらは、文献[76],[77]を参考にしてまとめる。

キャリアの輸送過程を解く輸送方程式は大きく分けて次の 2 種類ある。電界効果トランジスタのチャネル長や、電子の平均自由行程が電子の熱的ドブロイ波長より十分長い場合に用いる、電子の運動が古典力学に従うと仮定した半古典輸送方程式と、ナノワイヤトランジスタなどの、熱的ドブロイ波長より小さいデバイスの特性解析の場合に用いる、電子の運動が量子力学に従うと仮定した量子輸送方程式である。半古典輸送方程式では、ボルツマン輸送方程式、流体力学モデル、エネルギー輸送モデル、ドリフト拡散モデルなど、いくつか考えられている。ドリフト拡散モデルにおける、定常状態での輸送方程式は以下の通りである。

$$-\frac{1}{q} \nabla \cdot J_n = G - R \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{q} \nabla \cdot J_p = G - R \quad (3.2)$$

ここで、 q, J_n, J_p, G, R はそれぞれ、電気素量、電子およびホール電流密度、単位体積・単位時間あたりのキャリア生成、再結合割合である。定常状態での電子、ホール電流密度はドリフト電流と拡散電流から次のように表せる。

$$J_n = -qn\mu_n \nabla \psi + qD_n \nabla n \quad (3.3)$$

$$J_p = -qp\mu_p \nabla \psi - qD_p \nabla p \quad (3.4)$$

ここで $\psi, n, p, \mu_n, \mu_p, D_n, D_p$ はそれぞれ、静電ポテンシャル、電子密度、ホール密度、電子・ホールそれぞれの移動度と拡散係数であり、移動度と拡散係数は次のアインシュタインの関係式で結び付けられる。

$$D_n = \frac{\mu_n k_B T}{q} \quad (3.5)$$

$$D_p = \frac{\mu_p k_B T}{q} \quad (3.6)$$

ここで、 k_B, T はそれぞれ、ボルツマン定数、半導体セルの温度である。ベース領域で大きな電界が生じている場合には、ドリフト電流が主要な輸送機構である。一方でフラットバンド領域では、拡散電流が主要な輸送機構となる。また、移動度 μ 、キャリアの生成再結合割合 G, R は、バイアスの値（基板内での電場の強さ等）によってさまざまな値を持つ。

デバイス内部でのポテンシャルを解くポアソンの式は以下の通りである。

$$\nabla^2 \psi = -\frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} [p - n + N_d^+ - N_a^-] \quad (3.7)$$

ここで、 $\epsilon_0, \epsilon_r, N_d^+, N_a^-$ はそれぞれ、真空の誘電率、媒質の比誘電率、イオン化したドナー不純物濃度、イオン化したアクセプター不純物濃度である。ドリフト拡散モデルでは、電子密度 n 、ホール密度 p 、静電ポテンシャル ψ の 3 つを未知関数とした式(3.1~3.4)と、式(3.7)を合わせた 5 つの偏微分方程式となり、デバイス構造を離散化してこれらを解いていく。

しかし、式 (3.3)(3.4) の電流連続の式には静電ポテンシャル ψ が、式 (3.7) のポアソンの式には電子密度 n 、ホール密度 p が含まれている。したがって、静電ポテンシャル ψ を決めて電流連続の式を計算し、求まる n, p をポアソンの式に代入して静電ポテンシャル ψ を再計算する。その後再計算した ψ を電流連続の式に代入し、 n, p も再計算する。このように、 n, p, ψ の 3 つの値の更新量が、設定した許

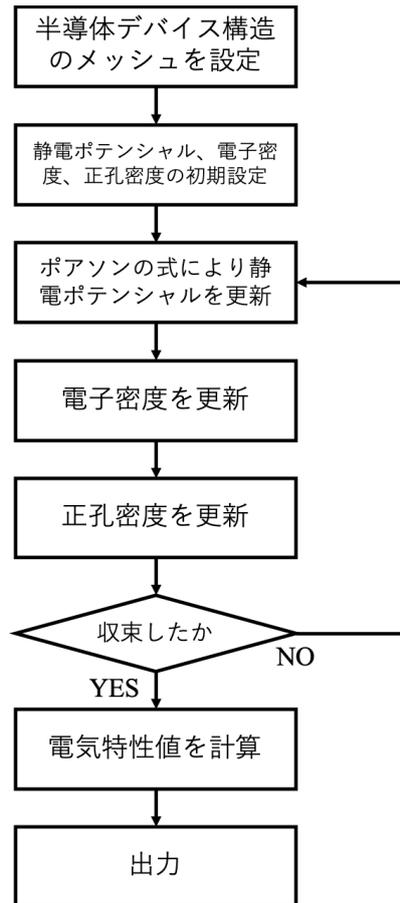


図 3.1 基本的なドリフト拡散モデルにおけるフローチャート

容範囲値以下になるまで何度も繰り返す。このように各方程式の間で矛盾が生じないように自己無撞着に計算を行う。図 3.1 に基本的なドリフト拡散モデルにおけるフローチャートを示す。

3.2.2 中間バンド型太陽電池におけるドリフト拡散モデル

ここでは、中間バンド型太陽電池における 2 段階光吸収を考慮したドリフト拡散モデルについて述べる。こちらは、文献[23], [47], [48]を参考にまとめる。

中間バンド型太陽電池におけるドリフト拡散モデルは、基本的なドリフト拡散モデルと同じく、キャリア輸送方程式と、ポアソンの式によって計算できる。中間バンドを考慮した場合の基本式は以下の通りである。

$$\nabla^2 \psi = -\frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} [p - n_{ib} - n + N_d^+ - N_a^-] \quad (3.8)$$

$$-\frac{1}{q} \nabla \cdot J_n = G_{CV} - R_{CV} + G_{CI} - R_{CI} \quad (3.9)$$

$$\frac{1}{q} \nabla \cdot J_p = G_{CV} - R_{CV} + G_{IV} - R_{IV} \quad (3.10)$$

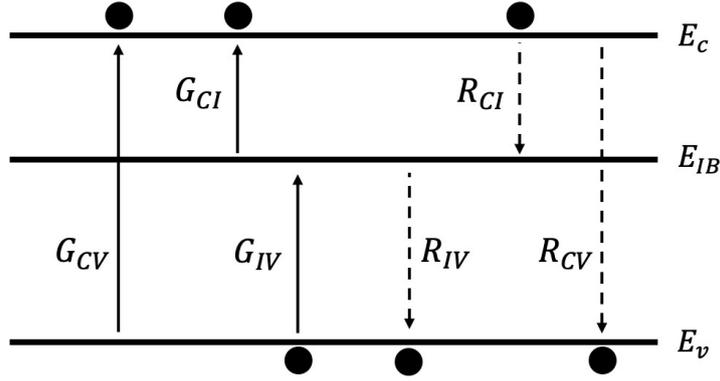


図 3.2 中間バンド型太陽電池におけるキャリアの生成・再結合過程

ここで、 n_{ib} は中間バンドの電子濃度である。 $G_{CV}, R_{CV}, G_{CI}, R_{CI}, G_{IV}, R_{IV}$ はそれぞれ、CB-VB 間、CB-IB 間、IB-VB 間の生成、再結合割合である。図 3.2 に中間バンド型太陽電池におけるキャリアの生成・再結合の過程の様子を示す。電子電流密度 J_n とホール電流密度 J_p は基本的な場合と同じくドリフト電流と拡散電流であり、式 (3.3)(3.4) で与えられる。

中間バンドのとり扱いに関して今回は、IB の状態密度をデルタ関数型エネルギー帯とみなし、IB 中のキャリアの移動はないと仮定する。つまり、IB をバンドとして扱わずに、固定エネルギー準位と考える。この仮定により、IB を通した光学的遷移の運動量保存則を緩和する[49]。従って、IB 中の電子電流連続式は、以下のような律速条件を満たす。

$$R_{IV} - G_{IV} = R_{CI} - G_{CI} \quad (3.11)$$

キャリア密度 n, p, n_{ib} は以下の式で表現できる。

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_{FN}}{k_B T}\right) \quad (3.12)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_{FP}}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

$$n_{ib} = N_{IB} \exp\left(-\frac{E_{IB} - E_{FI}}{k_B T}\right) \quad (3.14)$$

ここで、 E_C, E_V, E_{IB} はそれぞれ、CB、VB、IB のバンド端におけるエネルギー準位であり、 E_{FN}, E_{FP}, E_{FI} はそれぞれ、電子、ホール、中間バンドにおける電子の擬フェルミ準位、また、 N_C, N_V, N_{IB} はそれぞれ、CB、VB、IB の有効状態密度である。

3.2.3 生成・再結合過程

ここでは、ドリフト拡散モデルにおけるキャリアの生成・再結合過程について述べる。こちらは、文献

[23], [47], [48]を参考にまとめる。

基本的な再結合過程として、バンド間の発光再結合過程、トラップ準位などを介した非発光再結合過程がある。定常状態における単位時間、単位体積当たりの発光再結合割合 U_{rad} 、非発光再結合割合 U_{SRH} はそれぞれ、次のように表される。

$$U_{rad}(x) = B_{rad}(n(x)p(x) - n_i^2) \quad (3.15)$$

$$U_{SRH}(x) = -\frac{n(x)p(x) - n_i^2}{\tau_p[n(x) + n_t(x)] + \tau_n[p(x) + p_t(x)]} \quad (3.16)$$

ここで、 B_{rad} は発光再結合係数、 n_i は真性キャリア密度、 τ_n, τ_p はキャリア寿命、 n_t, p_t はトラップ準位にフェルミ準位があったときのホール、電子の数密度を表す。発光再結合過程はバンド間に生じる過程である。高い吸収係数を持つ媒質、つまり直接遷移型半導体の場合、 B_{rad} が大きい値を取ることで発光再結合過程が支配的となる。一方で、非発光再結合過程は、半導体のバンドギャップ中に存在するエネルギー準位にキャリアが捕獲、もしくはエネルギー準位から励起してキャリア数を変動させる過程である。間接遷移型半導体では非発光再結合過程が支配的となる。両者とも、キャリアの数密度が真性キャリア濃度 n_i の 2 乗よりも小さいときに $U(x)$ は正となり、キャリアの生成割合を表す。また逆に $U(x)$ が負となる場合、キャリアの再結合割合を表す。

非発光再結合割合 U_{SRH} の式に含まれる n_t, p_t は次の式で表される。

$$n_t = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

$$p_t = n_i \exp\left(-\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) \quad (3.18)$$

E_i は真性フェルミ準位、 E_t はトラップ準位である。今回のシミュレーションでは、電子とホールの寿命は SRH 再結合が最大となる $E_t = E_i$ におけるトラップ準位と等しいと仮定している。またこれらのパラメータは、界面付近や中間準位がある領域などでトラップ状態の密度が高くなるように変化させることで、より現実に近いデバイスモデルを構築できるが、今回はデバイス全体で一様であると仮定している。この非発光再結合割合 U_{SRH} は、式(3.9)(3.10)のキャリア輸送方程式の右辺に組み込んで計算を行う。さらに、オージェ再結合などの他の非発光再結合も同様に組み込むことで考慮することができるが、今回は単純化のために省略する。

次に、中間バンド型太陽電池でのドリフト拡散モデルにおける、キャリア生成・再結合割合についてまとめる。 $E_{Cl} < E_{IV}$ のとき、デバイス表面 (太陽高が入射する面) から深さ x の位置における、キャリアの生成割合を以下に示す。

$$G_{CV} = \int_{E_{CV}}^{\infty} \alpha_{CV}(E) \exp(-\alpha_{CV}(E)x) b_s(E) dE \quad (3.19)$$

$$G_{CI} = \int_{E_{CI}}^{E_{IV}} \alpha_{CI}(E) \exp(-\alpha_{CI}(E)x) b_s(E) dE \quad (3.20)$$

$$G_{IV} = \int_{E_{IV}}^{E_{CV}} \alpha_{IV}(E) \exp(-\alpha_{IV}(E)x) b_s(E) dE \quad (3.21)$$

$$b_s(E) = \frac{2\pi X f_s}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E}{k_B T_{sun}}\right) - 1} \quad (3.22)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 X は集光倍率、 f_s は日向角 ($f_s = 1/46050$)、 k_B はボルツマン定数、 T_{sun} は太陽の温度、 $\alpha_{CV}, \alpha_{CI}, \alpha_{IV}$ はそれぞれ CV 間、CI 間、IV 間の遷移における吸収係数である。

中間バンドを介した吸収係数は、中間バンド中の電子密度 n_{ib} に依存する。数学的にこれを簡単に表現するには、吸収係数と n_{ib} 間で線形だと仮定する。正確には、各遷移の吸収係数を以下のように表現する[78]。

$$\alpha_{CI} = \sigma_{CI} n_{ib}(x) \quad (3.23)$$

$$\alpha_{IV} = \sigma_{IV} (N_{IB} - n_{ib}(x)) \quad (3.24)$$

ここで、 σ_{CI}, σ_{IV} はそれぞれ、CI 間、IV 間での遷移における吸収断面積であり、 N_{IB} は中間バンドにおける有効状態密度である。また、本研究では CV 間、CI 間、IV 間における吸収過程は重複しないと仮定する。

次に、非縮退での CV 間の遷移における発光再結合割合を以下に示す。

$$R_{CV} = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_{CV}}^{\infty} \alpha_{CV}(E) \exp(-\alpha_{CV}(E)x) E^2 \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{E - (E_{FN} - E_{FP})}{k_B T}\right) - 1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1} \right) dE \quad (3.25)$$

ボルツマン分布を仮定すると、次のように近似できる。

$$R_{CV} = \beta_{CV} \left[\exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FP}}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (3.26)$$

同様に CI 間、IV 間の遷移における発光再結合割合を以下に示す。

$$R_{CI} = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_{CI}}^{E_{IV}} \alpha_{CI}(E) \exp(-\alpha_{CI}(E)x) E^2 \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{E - (E_{FN} - E_{FI})}{k_B T}\right) - 1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1} \right) dE$$

$$= \beta_{CI} \left[\exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FI}}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (3.27)$$

$$R_{IV} = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_{IV}}^{E_{CV}} \alpha_{IV}(E) \exp(-\alpha_{IV}(E)x) E^2 \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{E - (E_{FI} - E_{FP})}{k_B T}\right) - 1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1} \right) dE$$

$$= \beta_{IV} \left[\exp\left(\frac{E_{FI} - E_{FP}}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (3.28)$$

ここで、 $\beta_{CV}, \beta_{CI}, \beta_{IV}$ はそれぞれ、CV 間、CI 間、IV 間での遷移における発光再結合係数であり、次のように表現される。

$$\beta_{CV} = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_{CV}}^{\infty} \alpha_{CV}(E) \exp(-\alpha_{CV}(E)x) E^2 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (3.29)$$

$$\beta_{CI} = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_{CI}}^{E_{IV}} \alpha_{CI}(E) \exp(-\alpha_{CI}(E)x) E^2 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (3.30)$$

$$\beta_{IV} = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_{IV}}^{E_{CV}} \alpha_{IV}(E) \exp(-\alpha_{IV}(E)x) E^2 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (3.31)$$

上記の生成・再結合率の扱いは、擬フェルミ準位間の差が吸収スペクトルの低い方のバンド端と重なるようなときに破綻するので注意が必要となる[49]。なぜなら、始状態と終状態の両方で縮退が起こってしまうからである。このような場合、生成項は誘導放出を考慮した形に変更し、再結合項は明白に Bose 分布を含んだ形にしなければならない。

3.3 COMSOL MultiPhysics®

本研究では中間バンド型太陽電池の 3 次元デバイス構造における逆設計を行うため、デバイスシミュレーションソフトウェアの COMSOL MultiPhysics® を用いる。ここでは COMSOL MultiPhysics® の概要と計算方法、本研究での使用方法をまとめる。

3.3.1 COMSOL MultiPhysics®の概要

COMSOL MultiPhysics® (以下、COMSOL) は、COMSOL 社より提供されている、全ての分野の工学、製造、科学リサーチにおける設計、デバイス、プロセスをモデル化するための汎用シミュレーションソフトウェアである[79]。COMSOL 内に電磁気モジュールや、流体・電熱モジュール、構造力学・音響モジュール、化学モジュールなど、様々な計算用途に対応するモジュールが含まれており、それらを組み合わせて同時に計算することができる。また、取り扱えるデバイスの次元は 0~3 次元となっており、どの次

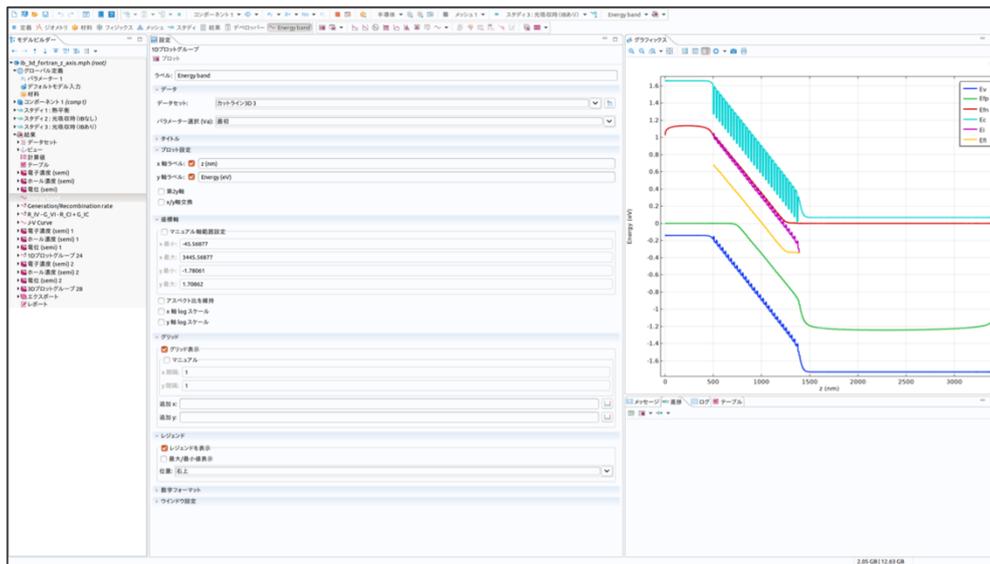


図 3.3 COMSOL の GUI

元においても計算設定の難易度はほとんど変わらないため、計算次元の拡張が容易である。さらに、任意の数式を計算モデルへ組み込み、COMSOL 内の既存の計算と同時に解析できるため、計算の自由度が高く、多くの研究者に利用されている。ソフトウェアは図 3.3 のような GUI による操作のほか、MATLAB や Java などへのインターフェースを介することで、CUI での操作やプログラムからの実行が可能である。

3.3.2 COMSOL MultiPhysics®での計算方法

本研究では、中間バンド型太陽電池の電気特性値の計算のための半導体モジュールと、入射光による電場分布解析のための波動光学モジュールを使用する。ここでは、半導体モジュールを用いた、2 次元 pn 接合ダイオードの電流-電圧特性の計算を例に、その計算方法を説明する。

1. ジオメトリ設定

COMSOL では、半導体の計算に限らず全ての計算において、デバイスの構造を指定する必要がある。例えば、図 3.4 のように、デバイスの膜厚や大きさを設定して構築する。

2. 材料設定

次に、計算するデバイスの材料を設定する。一般的な材料パラメータは COMSOL 内に登録されているため、ジオメトリのどの部分を、どの材料にするかを選択する。また、既存のパラメータ値を独自の設定に変更することや、COMSOL 内に登録されていない、新素材を入力することも可能である。

3. 半導体計算モデルの設定

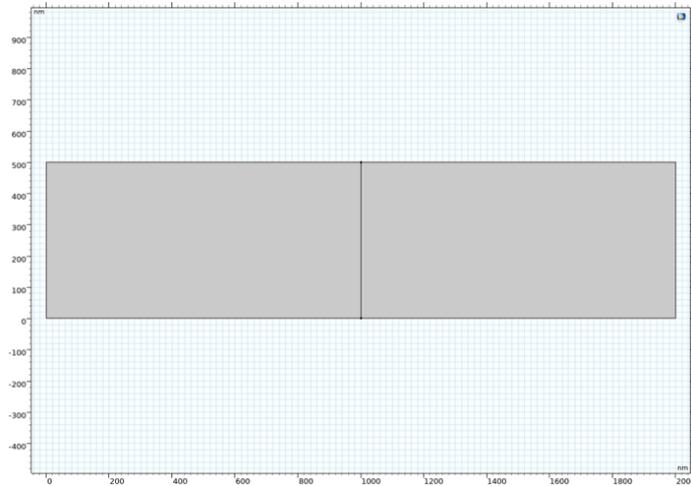


図 3.4 COMSOL 上での 2 次元 pn 接合ダイオードのデバイス構造設定の例

次に、半導体における計算設定を行う。COMSOL では電気特性の計算に、デバイス構造やキャリア輸送過程を考慮したドリフト拡散モデルを用いるため、この段階で、デバイスのバンドギャップやキャリア寿命、ドナー・アクセプタ密度などのパラメータを入力する。また、キャリア生成・再結合過程の設定や、境界条件の設定、印加電圧の設定もこの段階で行う。

4. メッシュ設定

次に、離散化して計算する際のメッシュを設定する。COMSOL では複数の離散化方法から条件に合う方法を選択できる。基本的には離散化方法として有限要素法を用いる。図 3.9 に COMSOL で離散化した際のメッシュの 2 種類の例を示す。図 3.5(a) は三角形のみで構成されたメッシュ構造であり、このように一部の境界面に対して細かいメッシュとすることができる。図 3.5 (b) は四角形のみで構成されたメッシュ構造であり、デバイスの全ての場所において均一な大きさのメッシュとすることも可能である。

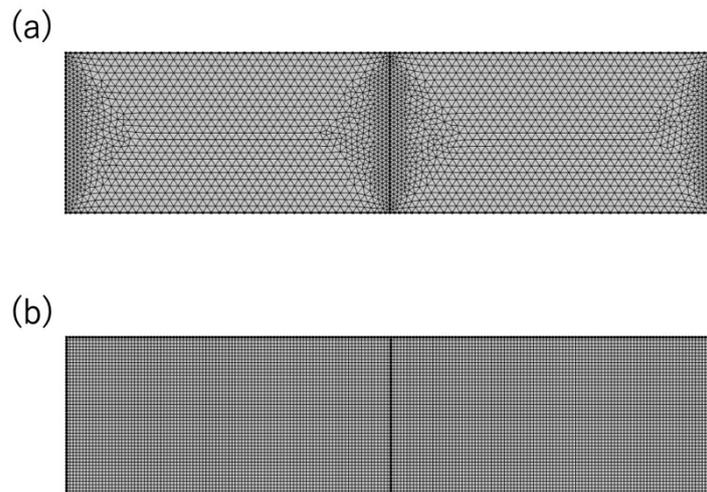


図 3.5 COMSOL 上でのメッシュ設定の例 (a) 三角形を用いたメッシュ (b) 四角形を用いたメッシュ

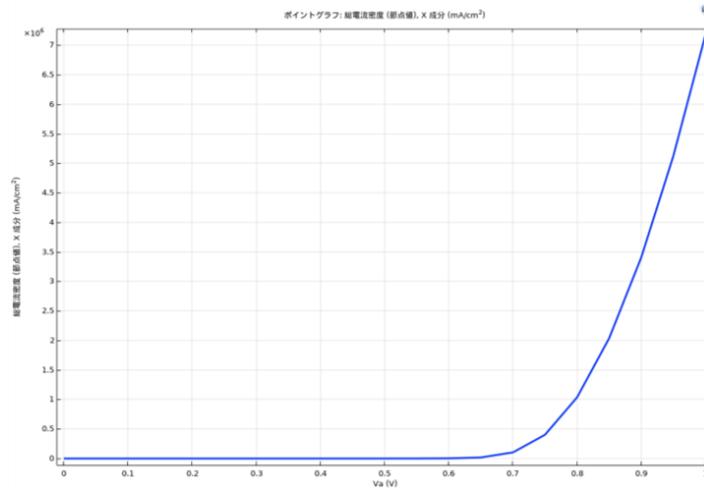


図 3.6 COMSOL 上での 2 次元 pn 接合ダイオードの電流-電圧特性の計算結果

5. 計算

最後に計算設定を行って、計算を実行する。COMSOL では、半導体の定常状態や、平衡状態など、様々な状態を終状態として設定し計算できる。また、一部のパラメータのみを徐々に変化させながら、その違いを計算することも可能である。図 3.6 に、例として COMSOL で計算した 2 次元 pn 接合ダイオードの電流-電圧特性の計算結果を示す。

3.4 強化学習

本研究では、デバイス構造の逆設計の際にパラメータを探索するために、強化学習を用いる。ここでは強化学習の概要と、本研究で用いる強化学習アルゴリズムである深層決定型方策勾配法 (DDPG : Deep Deterministic Policy Gradient) について述べる。なお、以下の内容は文献[80]を参考にまとめる。

3.4.1 強化学習の概要

強化学習 (reinforcement learning) とは、試行錯誤を通じて環境に適応する機械学習アルゴリズムである。予測結果が用意された正解のデータに近づくように学習する、教師あり学習とは異なり、正しいとされる正解 (教師) が存在しない問題でも適用することができる。そのため、現実の最適化問題やゲーム AI などにも応用が可能であり、他の機械学習よりも注目度が高い。最近では、強化学習アルゴリズムの AlphaGo[81] が囲碁の世界チャンピオンに勝利したことで、一部の分野では人間を超える成績を残すことができることが証明されている。

- マルコフ決定過程

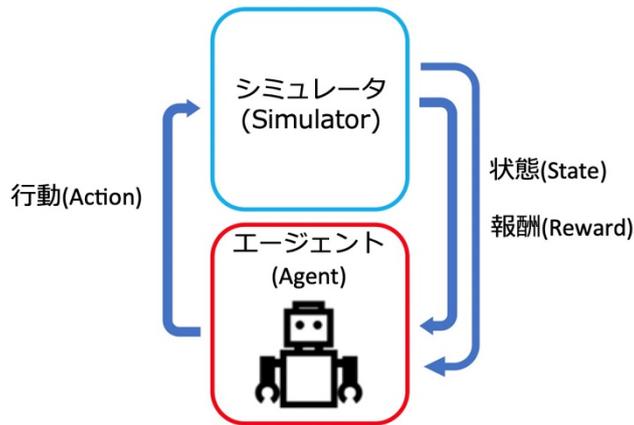


図 3.7 強化学習におけるマルコフ決定過程

強化学習はマルコフ決定過程 (MDP : Markov decision process) と呼ばれる、確率的に生じる状態遷移が現在の情報のみに依存する遷移過程に基づいてエージェントは学習していく [82]。MDP は強化学習だけでなく、動的計画法など、様々なアルゴリズムに活用されている。MDP は $(S, A, P_{ss'}^a, \gamma, R)$ の要素の組みで構成される。 S は有限状態集合、 A は行動集合、 $P_{ss'}^a$ は状態 $s \in S$ で行動 $a \in A$ をとったときに次の状態 $s' \in S$ に遷移する確率である状態遷移確率、 γ は割引率、 R は状態 $s \in S$ に遷移した際に報酬 r を返す報酬関数である。図 3.7 に強化学習におけるマルコフ決定過程の概念図を示す。図のエージェントが強化学習の学習主体であり、シミュレータと行動、状態、報酬をやり取りすることで、最適な行動を学習していく。また、エージェントは累積報酬の最大化を目的として、状態観測から行動出力への方策 π を獲得する。方策 π とは、ある状態 s のときに行動 a をとる確率を表す。また、得られる累積報酬を最大化する方策を最適方策 π^* と呼び、この最適方策を獲得することが強化学習の目的となる。

- 価値関数

強化学習では、学習過程で獲得した報酬から状態価値関数 $V(s)$ または行動価値関数 $Q(s, a)$ を生成し、方策 π の評価と改善を行う。状態価値関数 $V(s)$ とは、状態 s を起点に、方策 π に従って行動を取り続けた場合の報酬の合計であり、状態 s における価値を表す。また、行動価値関数 $Q(s, a)$ は、状態 s において、方策 π に従い、行動 a を行った際の価値である。方策 π が与えられた際の状態価値関数 $V^\pi(s)$ と、行動価値関数 $Q^\pi(s, a)$ は次の式で与えられる。

$$V^\pi(s) = \sum_a \pi(s, a) \sum_{s'} P_{ss'}^a [R(s') + \gamma V^\pi(s')] \quad (3.32)$$

$$Q^\pi(s, a) = \sum_{s'} P_{ss'}^a [R(s') + \gamma V^\pi(s')] \quad (3.33)$$

- 強化学習における方策

強化学習では、方策に従い行動を決定して累積報酬の最大化を試みるが、未知の状態へ遷移した場合は、現時点での最適な行動を選択したとしても、局所解に陥ってしまう可能性がある。よって、強化学習における行動の選択は探索 (exploration) と利用 (exploitation) のバランスを考えて行う必要がある。探索とは、例えば、未知の状態において次の行動をランダムに選択する、といった方策であり、利用は、過去に探索したいくつもの行動のうち、平均報酬の高いものを選択する、といった方策である。このような方策を用いる手法を ϵ -Greedy 法という。 ϵ -Greedy 法では、探索と利用の頻度を示すパラメータ ϵ を事前に決めておき、ある確率分布よりサンプリングされた乱数が ϵ よりも大きければ利用を、乱数が ϵ よりも小さければ探索を選択する。言い換えると、 ϵ -Greedy 法は、乱数をサンプリングする確率分布の最大値に ϵ を近づけていくと、より確率的な方策に、乱数をサンプリングする確率分布の最小値に ϵ を近づけていくと、より決定的な方策になる。

強化学習は方策の計算方法の違いにより様々なアルゴリズムが存在する。近年、深層強化学習を代表とする最新型強化学習アルゴリズムのほとんどは方策に関する研究である。

3.4.2 深層決定型方策勾配法 (DDPG : Deep Deterministic Policy Gradient)

深層決定型方策勾配法 (DDPG : Deep Deterministic Policy Gradient) とは、連続値制御問題のために考案された深層強化学習アルゴリズムである[83]。DDPG は、方策のパラメータを勾配法により計算する Deterministic Policy Gradient(DPG) アルゴリズム[84]の派生アルゴリズムであり、さらに Deep Q-Network(DQN)[85]で導入された、学習を安定化させるための Replay Buffer と Target Network が DDPG に取り入れられている。DDPG は決定型方策をとるアルゴリズムだが、方策により選ばれた行動 a に一定のノイズを付与することにより、連続型行動を扱うことを可能としている。DDPG の疑似コードを図 3.8 に示す[83]。

- 方策勾配

DDPG は初期状態からの累積報酬の期待値を勾配法により徐々に改善していくことで、最適方策の獲得を目指すアルゴリズムである[86]。初期状態からの累積報酬の期待値を目的関数 J として表すとし、エージェントの行動決定の方策はパラメータ θ に依存していると仮定する。累積報酬の期待値はエージェントの方策に依存するので、目的関数 J もパラメータ θ に依存することになる。目的関数 J がパラメータ θ について微分可能であれば、勾配法によって J が改善されるように θ を変化させることで方策を改善することができる。勾配法によるパラメータ更新は次の式で表される。

$$\theta_{t+1} = \theta_t + \alpha \nabla_{\theta} J(\theta_t) \quad (3.34)$$

しかし実際は、方策勾配 $\nabla_{\theta} J(\theta)$ の値を解析的に求めることは困難である。したがって、方策勾配の推定値を求め、実際の方策勾配の代わりとして計算する。具体的には、方策勾配定理により勾配計算が期待値計算に帰着される。以下に確率型方策 π_{θ} と決定型方策 μ_{θ} の場合の方策勾配定理の式を示す。

$$\nabla_{\theta} J(\pi_{\theta}) = \mathbb{E}_{s \sim \rho^{\pi}, a \sim \pi_{\theta}} [\nabla_{\theta} \log \pi_{\theta}(a|s) Q^{\pi}(s, a)] \quad (3.35)$$

$$\nabla_{\theta} J(\mu_{\theta}) = \mathbb{E}_{s \sim \rho^{\mu}} [\nabla_{\theta} \mu_{\theta}(s) \nabla_a Q^{\mu}(s, a)|_{a=\mu_{\theta}(s)}] \quad (3.36)$$

確率型方策の場合の式 (3.35) は状態空間と行動空間について期待値計算を行うのに対し、決定型方策の場合の式 (3.36) は状態空間についてのみ期待値計算を行う。DDPG はその名の通り決定型方策を用いるので式 (3.36) に基づき計算を行う。状態空間のみについて期待値計算を行うことで行動空間の次元が大きい場合でも計算量を小さく抑えつつ、方策勾配の推定値を計算することができる[86]。

- Actor-Critic

方策勾配を計算するためには行動価値 $Q(s, a)$ を計算する必要があるが、一般的には真の値は不明である。DDPG では真の行動価値関数の代わりにニューラルネットワークによる関数近似器を利用し、行動価値関数の値を近似して計算を行う。同様に方策もニューラルネットワークで近似する。したがって、DDPG は次のような特徴を持つ。

- 方策と行動価値関数がニューラルネットワークにより表現されている。
- 行動価値関数と独立して方策を決定し、行動価値関数が方策のパラメータ更新に影響を与える。

このような構造を持つ学習モデルを Actor-Critic 型という。すなわち、DDPG では Actor に相当する決定型方策は方策勾配定理により更新され、Critic に相当する行動価値関数は教師あり学習により更新される。

Algorithm 1 DDPG algorithm

- 1: Randomly initialize critic network $Q(s, a|\theta^Q)$ and actor $\mu(s|\theta^\mu)$ with weights θ^Q and θ^μ .
- 2: Initialize target network Q' and μ' with weights $\theta^{Q'} \leftarrow \theta^Q, \theta^{\mu'} \leftarrow \theta^\mu$
- 3: Initialize replay buffer R
- 4: **for** episode = 1, M **do**
- 5: Initialize a random process \mathcal{N} for action exploration
- 6: Receive initial observation state s_1
- 7: **for** t = 1, M **do**
- 8: Select action $a_t = \mu(s_t|\theta^\mu) + \mathcal{N}_t$ according to the current policy and exploration noise
- 9: Execute action a_t and observe reward r_t and observe new state s_{t+1}
- 10: Store transition (s_t, a_t, r_t, s_{t+1}) in R
- 11: Sample a random minibatch of \mathcal{N} transitions (s_t, a_t, r_t, s_{t+1}) from R
- 12: Set $y_i = r_i + \gamma Q'(s_{i+1}, \mu'(s_{i+1}|\theta^{\mu'}))|\theta^{Q'}$
- 13: Update critic by minimizing the loss: $L = \frac{1}{N} \sum_i (y_i - Q(s_i, a_i|\theta^Q))^2$
- 14: Update the actor policy using the sampled policy gradient:

$$\nabla_{\theta^\mu} J \approx \frac{1}{N} \sum_i \nabla_a Q(s, a|\theta^Q)|_{s=s_i, a=\mu(s_i)} \nabla_{\theta^\mu} \mu(s|\theta^\mu)|_{s_i}$$

- 15: Update the target networks:

$$\begin{aligned}\theta^{Q'} &\leftarrow \tau\theta^Q + (1 - \tau)\theta^{Q'} \\ \theta^{\mu'} &\leftarrow \tau\theta^\mu + (1 - \tau)\theta^{\mu'}\end{aligned}$$

- 16: **end for**
 - 17: **end for**
-

図 3.8 DDPG の疑似コード [83]

第 4 章 中間バンドの連続性制約条件を考慮した中間バンド型太陽電池のデバイスシミュレーション

本章では中間バンド型太陽電池のシミュレーションについてさらに検討し、中間バンドの連続性制約条件を考慮した中間バンド型太陽電池のデバイスシミュレーションモデルを開発した内容についてまとめる。

4.1 はじめに

中間バンド型太陽電池 (IBSC: Intermediate-band solar cells) は、実験的な開発研究と併せて、数値シミュレーションも様々な方法によって研究されてきた。その第 1 段階として、詳細平衡理論によるモデルが考案されている。これは、材料の理論的境界と最適なバンドギャップを得るのに有効である[87]–[89]。しかし、詳細平衡理論モデルには、実際のデバイス構造に関する詳細な情報を考慮して計算することは難しい。そこで具体的な材料情報を用いて IBSC をシミュレーションするために、光子充填効果、中間バンド (IB) の移動度効果、非放射再結合効果、光集中効果などの実際の動作条件を考慮した、修正詳細平衡理論モデルとドリフト拡散モデルを組み合わせたモデルが提案されている[24], [90], [91]。しかしこの手法では、 i 層を平坦であると仮定したり、 p 層と n 層を除外したりすることで IBSC の構造を単純化しており、IBSC の理想的な状態を計算する用途に限られる。そこで、キャリア輸送と再結合の効果を含めて IBSC をシミュレーションするために、従来の半導体シミュレーションアプローチをシミュレートするための自己無撞着ドリフト拡散モデルが提案された。この手法では、ポアソン方程式とキャリア連続性方程式を組み合わせることで、位置や最適なデバイス構造に依存する電子/ホール密度を計算することができる[47], [92]。しかしこの手法では、IB におけるキャリアの連続性制約条件を満たした状態で計算できていない、という問題が残っていた。そこで本研究では、IB 連続性制約条件を満たすように解析的表現を加えた IBSC ドリフト拡散モデルを提案し、従来の自己無撞着ドリフト拡散モデルを用いた参考論文の結果と比較することによって、IB 連続性制約条件を満たすことによる影響を検証する。

4.2 中間バンドの連続性制約条件を考慮した中間バンド型太陽電池のドリフト拡散モデル

本研究では、理想的な状況における理論的な IB 連続性制約条件を議論することに重点を置いており、IB 中のキャリア移動度や IB からの電流寄与など、他の IB ダイナミクスも考慮する厳密な結果とは大きく

く異なる。IB 制約条件の効果をより良く解析するために、今回の研究では他の IB ダイナミクスを省略した。また従来の IBSC ドリフト拡散モデルを踏襲しており、計算に用いるポアソン方程式やキャリアの電流連続式、生成・再結合過程の式は 3.2.2、3.2.3 章でまとめたものと同一の式を使用する。

4.2.1 中間バンドの連続性制約条件

この制約条件の方程式を以下に示す。

$$[G_{IV}(x) - G_{CI}(x)] - [R_{IV}(x) - R_{CI}(x)] = 0 \quad (4.1)$$

式は次のように書き直すことができる。

$$G_{IV}(x) - R_{IV}(x) = G_{CI}(x) - R_{CI}(x) \quad (4.2)$$

この制約は、VB と IB 間の正味のキャリア生成率は、IB と CB 間の正味のキャリア生成率と同じでなければならないことを示している。すなわち、VB から IB に励起されたキャリアは、損失なく完全に CB に再励起される。従来の IBSC 自己無撞着ドリフト拡散モデルでも IB の連続性制約条件を計算するようになっているが、IB の連続性制約条件を満たすように調整する計算式が存在しないため、たとえ自己無撞着計算が収束したとしても、IB の連続性制約条件が満たされるように収束するわけではなかった。

本研究では、IB 連続性制約条件が厳密に満たされることを保証するために、IB 連続性制約条件を以下のように式変形していき、IB の擬フェルミ準位 E_{FI} を解析的に表現する。まずは式(4.2)に従い、以下の形に書き換える。

$$R_{IV}(x) - G_{IV}(x) = R_{CI}(x) - G_{CI}(x) \quad (4.3)$$

この式は、 R_{CI} と R_{IV} を定義する式(3.27)と式(3.28)を使ってさらに次のように展開できる。以降は可読性のため、位置変数 x を省略する。

$$\beta_{IV} \left[\exp\left(\frac{E_{FI} - E_{FP}}{k_B T}\right) - 1 \right] - G_{IV} - \beta_{CI} \left[\exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FI}}{k_B T}\right) - 1 \right] + G_{CI} = 0 \quad (4.4)$$

式を次のように変形する。

$$\beta_{IV} \exp\left(-\frac{E_{FN} - E_{FI}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FP}}{k_B T}\right) - \beta_{IV} - G_{IV} - \beta_{CI} \exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FI}}{k_B T}\right) + \beta_{CI} + G_{CI} = 0 \quad (4.5)$$

両辺に $\exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FI}}{k_B T}\right)$ をかけると、以下のように変形できる。

$$\beta_{CI} \left\{ \exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FI}}{k_B T}\right) \right\}^2 + (G_{IV} - G_{CI} + \beta_{IV} - \beta_{CI}) \exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FI}}{k_B T}\right) - \beta_{IV} \exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FP}}{k_B T}\right) = 0 \quad (4.6)$$

式は $\exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FI}}{k_B T}\right)$ に関する 2 次方程式と捉えることができるため、解析的に以下のように求められる。

$$\exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FI}}{k_B T}\right) = \frac{-(G_{IV} - G_{CI} + \beta_{IV} - \beta_{CI}) + \sqrt{(G_{IV} - G_{CI} + \beta_{IV} - \beta_{CI})^2 + 4\beta_{CI}\beta_{IV} \exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FP}}{k_B T}\right)}}{2\beta_{CI}} \quad (4.7)$$

ここで、指数関数の正の関数であるため、負の解は存在しない。式(4.7)を、次のように仮定することで、IB の擬フェルミ準位 E_{FI} を明示的に示す。

$$A = \frac{-(G_{IV} - G_{CI} + \beta_{IV} - \beta_{CI}) + \sqrt{(G_{IV} - G_{CI} + \beta_{IV} - \beta_{CI})^2 + 4\beta_{CI}\beta_{IV} \exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FP}}{k_B T}\right)}}{2\beta_{CI}} \quad (4.8)$$

$$\exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FI}}{k_B T}\right) = A \quad (4.9)$$

最終的に、 E_{FI} は次のように計算される。

$$E_{FI} = E_{FN} - k_B T \ln A \quad (4.10)$$

この式を、IB におけるキャリア濃度 n_{ib} を算出する式(3.14)に挿入することにより、 n_{ib} は以下の形式で適宜算出することができる。

$$n_{ib} = N_{IB} \exp\left(\frac{E_{FN} - E_{IB} - k_B T \ln A}{k_B T}\right) = \frac{N_{IB}}{A} \exp\left(\frac{E_{FN} - E_{IB}}{k_B T}\right) \quad (4.11)$$

また、 E_{FI} は E_{FP} の式としても同様に解析的に求められる。

$$E_{FI} = E_{FP} + k_B T \ln B \quad (4.12)$$

ここで、 B は次のようになる。

$$B = \frac{(G_{IV} - G_{CI} + \beta_{IV} - \beta_{CI}) + \sqrt{(G_{IV} - G_{CI} + \beta_{IV} - \beta_{CI})^2 + 4\beta_{CI}\beta_{IV} \exp\left(\frac{E_{FN} - E_{FP}}{k_B T}\right)}}{2\beta_{IV}} \quad (4.13)$$

したがって、 E_{FP} の観点からキャリア濃度 n_{ib} に対応する式も同様に得られる。 n_{ib} の導出にはどちらの方法も有効であるが、ここでは式(4.11)で与えられる形式を使用する。以上のように、解析的に求めた E_{FI} を含む n_{ib} をポアソン方程式の中で用いることで、自己無撞着計算の中に利用できる。

4.3 比較検証モデル

ここでは比較検証に用いたデバイス構造と材料パラメータに関する情報についてまとめる。今回は、InAs/GaAs 量子ドットベースの IBSC をテストモデルとして、従来の自己無撞着ドリフト拡散モデルでシミュレーションを行った文献[23]の結果と比較を行った。提案手法を用いてシミュレーションを行うデバ

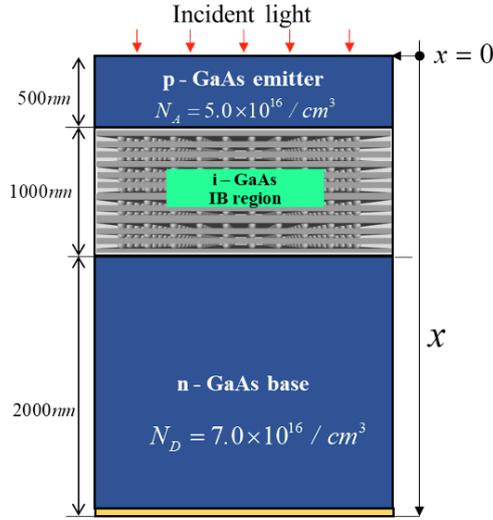


図 4.1 ドリフト拡散シミュレーションに用いる中間バンド型太陽電池のデバイス構造

イスも、文献[23]のモデルと同じく $p-i-n$ デバイス形状を採用する。図 4.1 に、エミッタ層、 i 領域、ベース層の厚さとドーピング濃度に関する情報を示す。IB のエネルギー準位は理論的にシミュレートしたものではなく、詳細平衡理論モデルにより知られている、変換効率が最大となる理想的なエネルギー準位である $E_{CV} = 1.43\text{eV}$, $E_{CI} = 0.48\text{eV}$, $E_{IV} = 0.9\text{eV}$ に手動で調整した。したがって、InAs/GaAs 量子ドット・アレイに関する構造の詳細は考慮しない。式(3.19)~(3.31)に示すキャリアの生成率と再結合率を計算するには、以下に示す吸収係数プロファイルとともにこれらのパラメータが必要である。

$$\alpha_{CI}(E) = 1.0 \times 10^4 / \text{cm} \quad (E_{CI} \leq E \leq E_{IV}), \quad \alpha_{CI}(E) = 0 \quad (E \in \text{others}) \quad (4.14)$$

$$\alpha_{IV}(E) = 1.0 \times 10^4 / \text{cm} \quad (E_{IV} \leq E \leq E_{CV}), \quad \alpha_{IV}(E) = 0 \quad (E \in \text{others}) \quad (4.15)$$

$$\alpha_{CV}(E) = 1.0 \times 10^4 / \text{cm} \quad (E_{CV} \leq E), \quad \alpha_{CV}(E) = 0 \quad (E \in \text{others}) \quad (4.16)$$

ここでは、単純化のために、様々な遷移間の吸収係数の重なりを無視した Heaviside プロファイルを用いた。また光学的な物理現象、特にデバイス表面での反射率の抑制は、実用的な応用において極めて重要であるが[93], [94]、今回は簡単のため、デバイス表面からの反射率をゼロとする理想的な光学条件を仮定した。本研究では、比較対象の文献[23]に合わせて、IB 領域をノンドープとするか、または IB 領域を $N_D = N_I/2 = 2.5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ のドナー濃度でドープし、すべてのドーパントが完全にイオン化していると仮定する、IB の 2 種類のドーピング条件を検討した。GaAs の VB、IB、CB の 3 つのバンドの有効状態密度はそれぞれ、 $N_V = 4.2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, $N_{IB} = 5.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$, $N_C = 9.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ とし、3 種類のキャリア密度を計算するのに必要な値とした。またエネルギーバンド図と変換効率は、 $X = 1, 100, 1000\text{suns}$ の 3 つの異なる集光倍率でシミュレーションした。自己無撞着ドリフト拡散に基づく IBSC シミュレーションを行うために必要なパラメータの初期値は表 4.1 にまとめており、文献[23]と等しくなるように設定した。提案手法によるシミュレーションは COMSOL MultiPhysics® の半導体モジュールを用いて行った。

表 4.1 中間バンド型太陽電池のドリフト拡散シミュレーションに用いるパラメータ

Simulation parameters	Value
Top emitter thickness	500 nm
Bottom base thickness	2000 nm
IB region thickness	1000 nm
N_C (Effective density of states, CB)	$9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
N_V (Effective density of states, VB)	$4.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
N_{IB} (Effective density of states, IB)	$5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
N_A (Top emitter)	$5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
N_D (Bottom base)	$7.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
N_D (IB region)	$2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
ϵ (GaAs permittivity)	12.9
E_{CV} (GaAs bandgap, CB–VB)	1.43 eV
E_{CI} (GaAs bandgap, CB–IB)	0.48 eV
E_{IV} (GaAs bandgap, IB–VB)	0.95 eV
χ (GaAs electron affinity)	4.07 eV
μ_n (GaAs electron mobility)	8,500 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
μ_p (GaAs hole mobility)	400 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
τ_n (GaAs electron lifetime)	100 ns
τ_p (GaAs hole lifetime)	100 ns
SRH recombination	Trapping level $E_t = E_i$ (Intrinsic Fermi – level)
α_{CV}	$1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}(E_{CV} \leq E), 0(E \in \text{others})$
α_{CI}	$1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}(E_{CI} \leq E < E_{IV}), 0(E \in \text{others})$
α_{IV}	$1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}(E_{IV} \leq E < E_{CV}), 0(E \in \text{others})$

4.4 結果と議論

4.4.1 エネルギーバンド図の比較

図 4.2 は、前節で説明したデバイス構造と材料パラメータを用いた熱平衡条件下、すなわち暗条件下での IBSC のエネルギーバンド図の比較結果である。図 4.2(a)は、提案手法によってシミュレーションした IB ドーピングなしの IBSC を表している。文献[23]における同じ IBSC 条件での結果を図 4.2(b)に示す。2つの図に示すように、バンド図は典型的な $p-i-n$ の特徴を示し、完全に一致している。この完全な一致は、主に以下の2つの理由が考えられる。第一に、暗条件下では、式(3.19)~(3.21)で表される生成率はすべて0になる。第二に、熱平衡条件下では、3つの擬フェルミ準位 E_{FN} , E_{FP} , E_{FI} が完全に重なり合うため、式(3.25)-(3.28)で表される3つの再結合率が0になる。これら2つの要因により、式(4.1)で定義される IB 連続性制約は常に満たされるため、これら2つの図に違いが生じなかったと考えられる。次に i 領域にドープした場合の IBSC のエネルギーバンド図を図 4.2 (c)(d)に示す。提案手法の結果が図 4.2 (c)であり、文献[23]の結果が図 4.2 (d)である。ノンドープ IB を用いた IBSC の $p-i-n$ 型のエネルギーバンド図

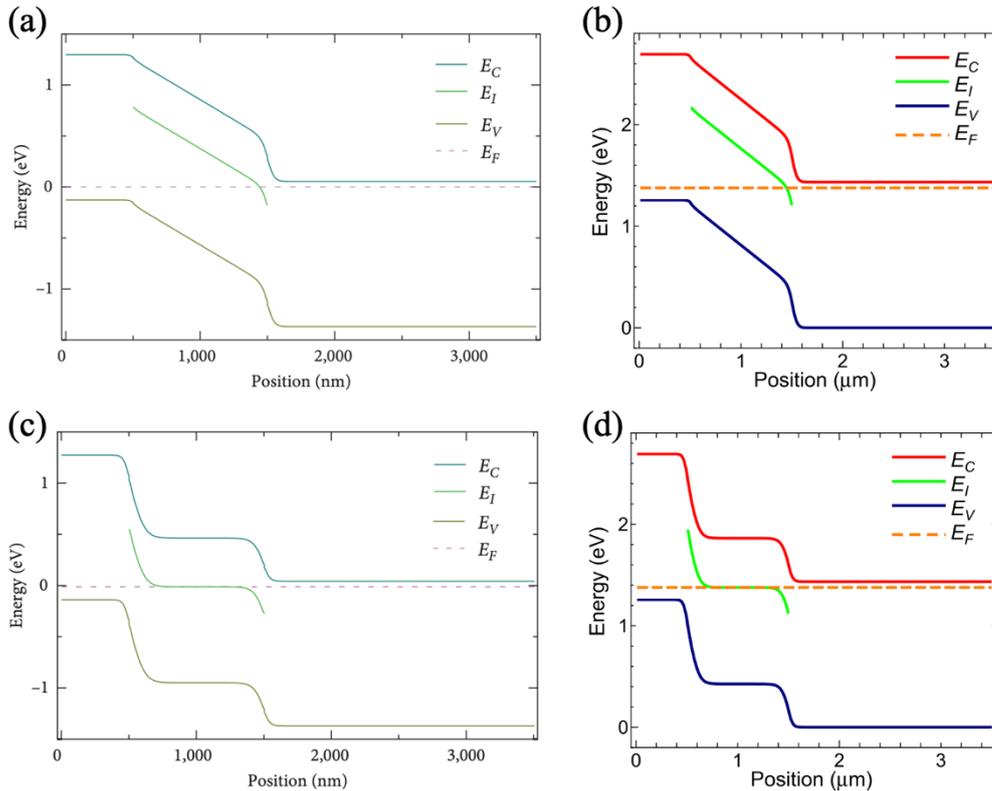


図 4.2 熱平衡状態における IBSC のエネルギーバンド図の比較 (a) 提案手法の結果 (i 層ドーピングなし) (b) 参考文献[23]における結果 (i 層ドーピングなし) (c) 提案手法の結果 (i 層ドーピングあり) (d) 参考文献[23]における結果 (i 層ドーピングあり)

とは異なり、ドーピング IB を用いた IBSC は典型的な $p-n-n$ 型のエネルギーバンド図を示している。この IB 領域における平坦化は、IB 領域における電子キャリア密度の増加のみに起因すると考えられる。また、図 4.2 (a) および図 4.2 (b) に示したノンドーピング IB を用いた IBSC のエネルギーバンド図が等しいプロファイルになったことに対する考察は、ドーピング IB を用いた IBSC のエネルギーバンド図にも同様に考えられ、キャリアの生成率や再結合率が全て 0 であることにより図 4.2 (c) と図 4.2 (d) の結果が等しくなったと考えられる。

次に IBSC デバイスが光照射下にある場合、提案手法と文献[23]の結果では、劇的な違いが確認された。系が非平衡状態にあるため、3 つの擬フェルミ準位 E_{FN} , E_{FP} , E_{FI} が分裂を始め、最終的に異なるエネルギー・ポテンシャルに行き着く。図 4.3 (a) に提案手法、図 4.3 (b) に文献[23]における、ノンドーピング IBSC の 1 sun 照射下での短絡状態におけるエネルギーバンド図を示す。熱平衡状態とは異なり、1 sun 照射下での 2 つの IBSC は互いに大きな不一致を示すことがわかる。IB 制約に基づく解析的表現を加えた提案手法の場合、エネルギーバンド図は、図 4.2 (a) に示した暗状態と同様の $p-i-n$ 型の特徴を維持した。対照的に、従来の自己無撞着ドリフト拡散モデルによる文献[23]の場合、バンドポテンシャルは $p-i-n$ 型の特徴から $p-p-n$ 型の特徴のプロファイルに変化した。ドーピング IB シミュレーション結果においても同様に、

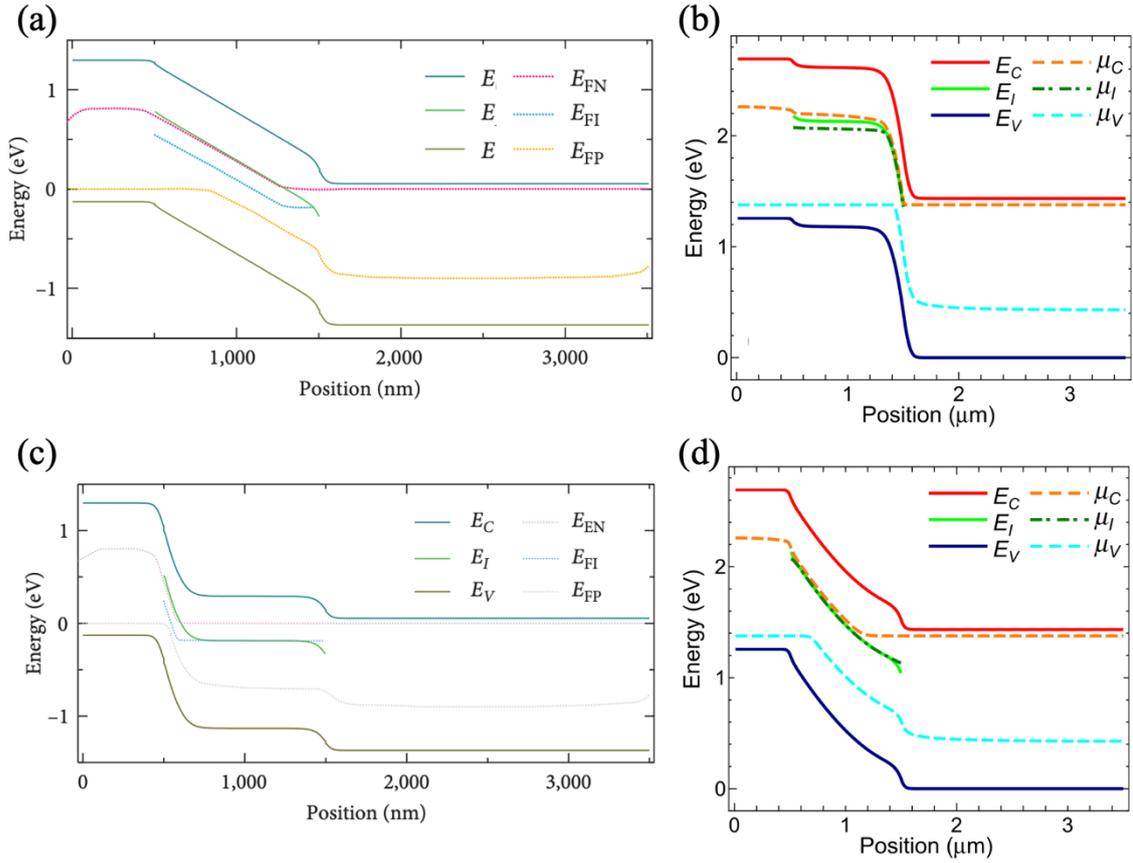


図 4.3 1sun の光照射状態における IBSC のエネルギーバンド図の比較 (a) 提案手法の結果 (*i* 層ドーピングなし) (b) 参考文献[23]における結果 (*i* 層ドーピングなし) (c) 提案手法の結果 (*i* 層ドーピングあり) (d) 参考文献[23]における結果 (*i* 層ドーピングあり)

1 sun 照射下での短絡状態のエネルギーバンド図に劇的な違いが見られた。図 4.3(c)は提案手法によるエネルギーバンド図を示しており、図 4.2 (c)に示すように、暗条件下とほぼ同じ $p-n-n$ 型の特性を維持している。文献[23]における結果である図 4.3 (d)のエネルギーバンド図は、元の線形化された $p-i-n$ 型の特性から変更された複雑な非線形特性を保持している。解析的表現を加えたことにより、提案手法と文献[23]の場合とで IB 制約が考慮される*i*領域におけるキャリア密度分布に違いが生じ、結果的にバンドダイアグラムに差が生じたと考えられる。

4.4.2 正味の IB キャリア生成レートの比較

正味の IB 生成率 $G_{IB,net}$ を、IB 経由の生成率と再結合率の差として以下のように定義する。

$$G_{IB,net} = G_{IV}(x) - R_{IV}(x), \text{ or } G_{CI}(x) - R_{CI}(x) \quad (4.17)$$

図 4.4 は、ドーピング IB とノンドーピング IB を持つ IBSC について、さまざまな集光倍率 ($X = 1 \text{ sun}$, $X = 100 \text{ suns}$, $X = 1000 \text{ suns}$) の下での正味生成率 IB を位置 x の関数として示したものである。図 4.4(a)は IB 制約に基づく解析的表現を加えた提案手法によるシミュレーション結果を示し、図 4.4 (b)は自己無撞着ド

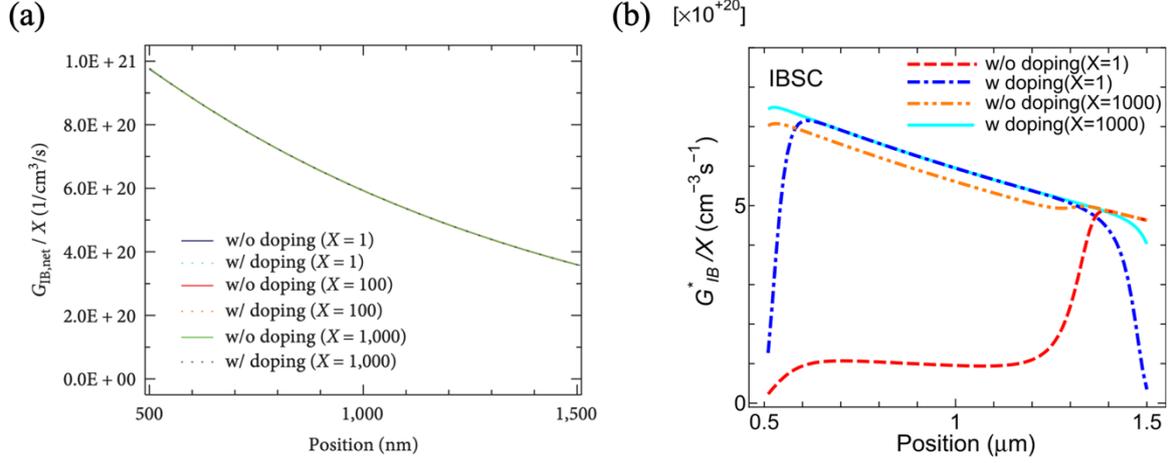


図 4.4 様々な集光倍率・ドーピング状況における正味のキャリア生成レート (a) 提案手法による結果 (b) 参考文献 [23]における結果

リフト拡散モデルを用いた文献[23]におけるシミュレーション結果を示す（文献[23]では集光倍率は $X = 1 \text{ sun}$ と $X = 1000 \text{ suns}$ のみ）。すべての結果は、集光倍率 X で正規化されている。図 4.4 (a)に示すように、IB のドーピング濃度が異なる場合、または集光倍率が異なる場合のいずれのシミュレーションでも、正味生成率 $G_{IB,net}$ は完全に同じである。これらの結果は、IB の連続性制約条件に基づく解析的表現を加えることによって、IB の連続性制約条件を満たすように計算できることの妥当性を示している。我々の知る限り、IB 連続性制約条件の完全な実現に成功した同種の研究はこれが初めてである。一方、図 4.4 (b)に示すように、完全な自己無撞着計算によるシミュレーション結果は、図 4.4 (a)とは全く異なる傾向を示している。この結果は、従来の自己無撞着ドリフト拡散モデルでは、たとえ計算が収束したとしても、必ずしも IB 連続性制約条件を満たすように収束するわけではないことを裏付ける結果と言える。例えば図 4.4 (b)のドーピングなしで集光倍率が 1 sun の場合の結果において、IB 領域の $x = 0.5 \sim 1.3 \mu\text{m}$ の間の $G_{IB,net}$ が低いのは IB 濃度が低いためであり、 $x = 1.3 \mu\text{m}$ からベース層の端までの間の $G_{IB,net}$ が高いのは IB 濃度が高くなったためであると考えられる。

4.4.3 正味の IB キャリア生成レートの偏差誤差の比較

次に、IB の連続性制約条件をどの程度満たされているか定量的に比較するため、2つの正味のキャリア生成レートの偏差誤差を以下のように定義する。

$$\delta_{IB} = \{R_{IV}(x) - G_{IV}(x)\} - \{R_{CI}(x) - G_{CI}(x)\} \quad (4.18)$$

図 4.5(a)に提案手法でシミュレーションを行った、ドーピングなしの IBSC のキャリアの生成率と再結合率および偏差誤差 δ_{IB} の結果を示す。解析的表現を加えた提案手法では、偏差シミュレーション誤差 δ_{IB} は $10^5 / \text{cm}^3$ のオーダー以下であり、これは我々が設定したシミュレーション誤差の許容範囲と一致する。対

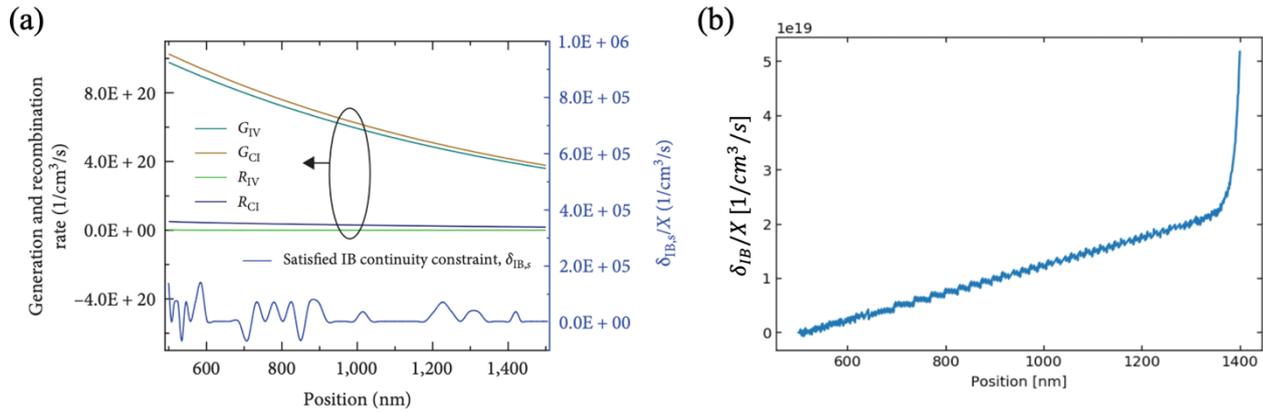


図 4.5 キャリアの生成率と再結合率および正味の生成率の偏差誤差 (a) 提案手法による結果 (b) 参考文献[23]におけるシミュレーションを再現してプロットした正味の生成率の偏差誤差

して図 4.5(b)には、文献[23]におけるシミュレーションを再現し正味の生成率の偏差誤差を計算した結果を示す。図 4.5(b)ではシミュレーション偏差誤差 δ_{IB} は、IB 領域の大部分で $10^{19}/\text{cm}^3$ のオーダーの大きさの値となっており、IB 制約が満たされていないことが確認できる。したがって、IB 制約に基づく解析的表現を加えることによって、IB 制約を満たすように自己無撞着計算が収束するようになり、偏差誤差 δ_{IB} が $10^{19}/\text{cm}^3$ のオーダーから $10^5/\text{cm}^3$ のオーダー以下まで飛躍的に改善させることが可能であると言える。さらに、図 4.5(b)では*i*領域内で偏差誤差 δ_{IB} の値が大きく変化しているが、図 4.5(a)では、*i*領域内で一定の範囲内から変化していないという違いも確認できる。よって、図 4.3 のエネルギーバンド図では、図 4.3(b)や図 4.3(d)のバンド図よりも図 4.3(a)や図 4.3(c)のバンド図の方が、IB の連続性制約条件が満たされた状態のエネルギーバンド図であると考えられる。

4.4.4 電流-電圧特性と集光倍率

最後に、集光倍率 $X = 1 \text{ sun}$ 、 $X = 100 \text{ suns}$ 、 $X = 1000 \text{ suns}$ における、ノンドープおよびドープ IB を用いた IBSC の電流-電圧特性 (J-V) 曲線を示す。公正な比較のため、電流密度は集光倍率 X で正規化している。図 4.6(a)は、IB 連続性制約に基づく解析的表現を加えた提案手法による J-V シミュレーション結果を示している。集光倍率が増加すると開放電圧が増加することがわかり、これは従来の太陽電池デバイスと一致している。また、様々な条件下でシミュレートした J_{sc} は、かなり近い値になっていることが分かる。しかし、図 4.6 (a)の挿入図に示すように、 J_{sc} 領域近傍を拡大すると、わずかな差異が確認できる。一般的な傾向として、IB をドープした IBSC の J_{sc} は、IB をドープしていない IBSC よりもわずかに高い値を示した。これは、IB にドープされたキャリア密度が大きいためと考えられる。

提案手法の結果とは対照的に、図 4.6 (b) に示すように、従来の自己無撞着ドリフト拡散モデルによる文献[23]におけるシミュレーション結果では、集光倍率 X の違いによって短絡電流密度が変化する J-V 曲線となっている。特にドープなしの IBSC における結果の短絡電流密度は集光倍率 X の違いで $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$

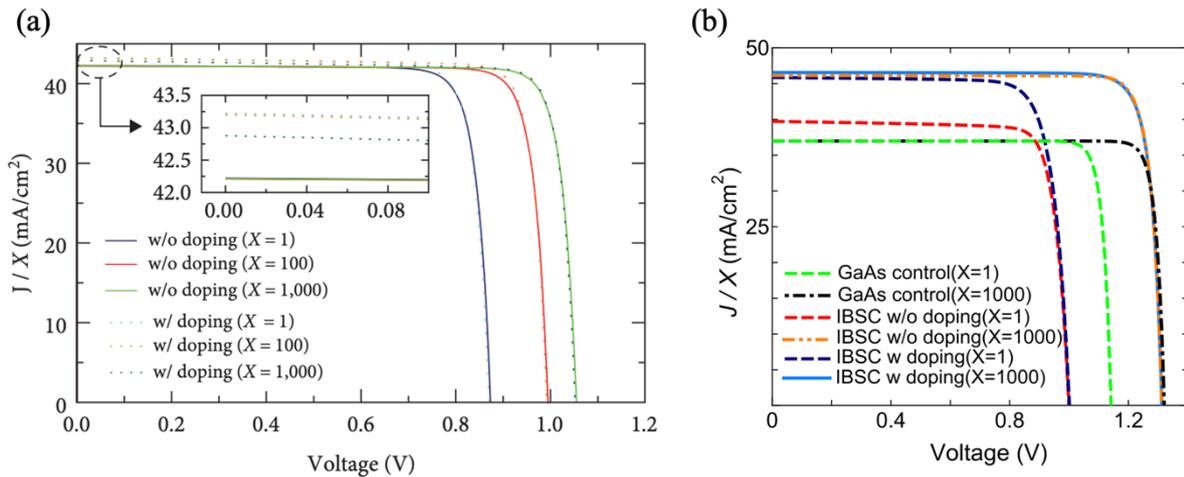


図 4.6 様々な集光倍率・ドーピング状況における電流-電圧特性の比較 (a) 提案手法による結果 (b) 参考文献[23]における結果

以上も変化している様子が確認できる。

ここでは、提案手法によってシミュレーションした IBSC では、デバイスの性能は詳細平衡理論モデルでシミュレーションしたデバイスと同様の挙動を示すと推測している。詳細平衡理論では、規格化した短絡電流密度 $J_{sc}(X)/X$ は集光倍率 X に依存しないことが知られている。図 4.7 は、デバイス性能の集光倍率 X 依存性に関する詳細シミュレーション結果の違いを示している。図 4.7(a)~(c) は提案手法の結果であり、図 4.7(d)~(f) は文献[23]の結果である。図 4.7(a) では、規格化短絡電流密度 $J_{sc}(X)/X$ が、ドーピング IB、ノンドーピング IB のいずれにおいても、 X 依存性がないか、ほとんどないことが明らかになっており、詳細平衡理論に基づくシミュレーション結果とほぼ一致している。図 4.7(b) に示す開放電圧 V_{oc} は、集光倍率 X と対数の関係を示し、これも詳細平衡理論と一致した。図 4.7(c) に示す電力変換効率 η は、 $X = 1$ sun で約 32%、 $X = 1000$ suns で約 39% であり、IB をドーピングしたデバイスの結果に若干のずれが生じた以外は、 X とほぼ対数の関係を示した。対数関係からのわずかな乖離は、おそらく低集光倍率ではデバイスの fill factor が低く、高集光倍率では光充足効果によって回復したためであると考えられる。また驚くべきことに、デバイスの性能は詳細平衡理論でのデバイス動作と同様の特徴を示しているものの、ドリフト拡散モデルの下でシミュレーションされた変換効率はすべて、詳細平衡理論でシミュレーションされた最大理論効率よりも劇的に低いことが判明した。一方、シミュレーションされた効率 η は、 $X = 1$ sun で約 32%、 $X = 1000$ suns で約 39% であり、実験的に報告された InAs/GaAs QD IBSC の結果よりも未だ高いこの結果は、今後の実験研究で改善すべき多くの余地があることを示している。

提案手法の結果に対して、図 4.7(d)~(f) に示す文献[23]の結果では、詳細平衡理論でのデバイス動作と一致しない傾向を示している。図 4.7(d) では集光倍率 X に依存して $J_{sc}(X)/X$ が変化の様子が報告されている。図 4.7(e)(f) では、GaAs control の結果は集光倍率 X と対数の関係を示しているが、IBSC の結果では

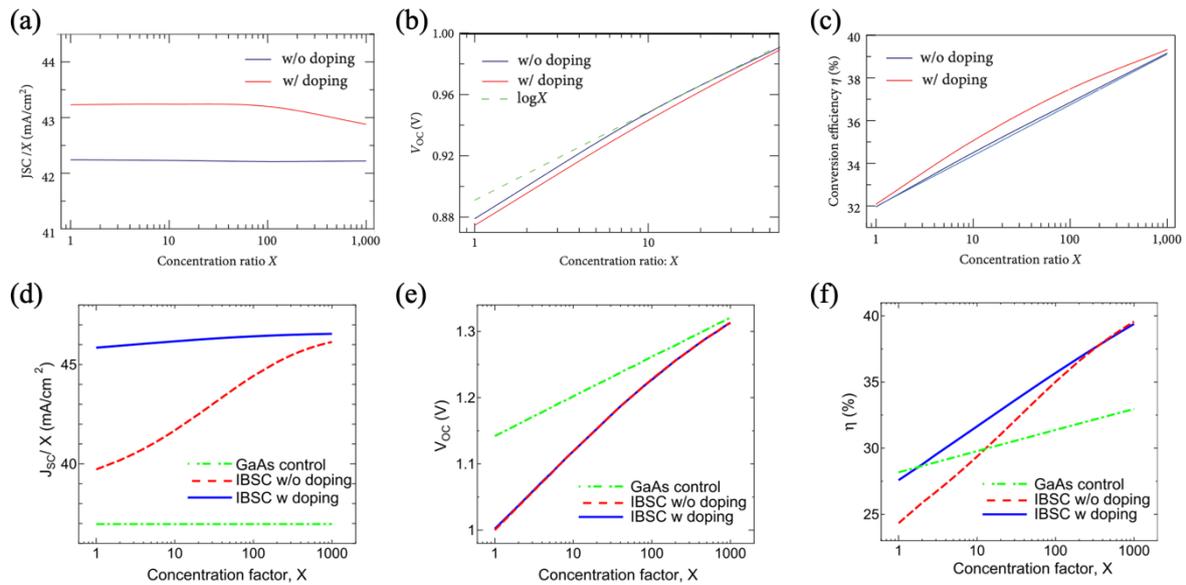


図 4.7 集光倍率に対する短絡電流密度、開放電圧、変換効率の比較 (a)(b)(c) 提案手法による結果 (d)(e)(f) 参考文献 [23]における結果 (a)(d)短絡電流密度の結果 (b)(e) 開放電圧の結果 (c)(d) 変換効率の結果

異なる傾向を示している。これらの結果は、文献[23]内では IB における電子占有率に関連するキャリア生成速度の複雑さから生じていると考察されており、集光倍率 X が高くなるにつれて、光充足効果が顕著に現れることが影響していると考えられている。

4.5 本章まとめ

本研究では、IBSC デバイスのシミュレーションにおいて、IB 連続性制約条件を満たすように計算を行うため、制約条件式を利用して IB の擬フェルミ準位 E_{FI} を解析的に表現し自己無撞着計算に加える手法を新たに提案し、その有効性について従来手法による参考文献の結果と比較した。光を照射しない暗状態におけるドーピング IB とノンドーピング IB を用いた IBSC のエネルギーバンド図は、IB における全てのキャリア生成率と再結合率がゼロであり、IB 連続性制約条件が自動的に満たされるため、提案手法と従来手法で互いに同一であることがわかった。しかし、光照射下でシミュレーションを行った場合は、エネルギーバンド図に劇的な違いが生じることがわかった。提案手法の場合、ドーピング IB とノンドーピング IB の両方で、エネルギーバンド図は基本的に暗条件下と同じ特徴を維持することがわかった。一方、従来手法の参考文献で報告されているシミュレーション結果は、暗条件から大きく乖離した不適切なバンド・プロファイルを示した。この結果は、提案手法によるシミュレーション誤差 $\delta_{IB,s}$ が $10^5/cm^3$ のオーダー以下であったことから検証され、従来手法の場合の $10^{19}/cm^3$ のオーダーと比べて大幅に改善できたことがわかった。一方、提案手法と従来手法では、正規化された正味生成率 $G_{IB,net}$ が全く異なる特徴を示すこともわかった。

J-V 曲線と集光倍率依存性のシミュレーションから、解析的表現と自己無撞着計算のハイブリッド手法に基づくデバイス性能は、変換効率が大幅に低下する以外は、詳細平衡理論に基づいてシミュレーションされた特徴と同様の傾向を示すことがわかった。本研究は、ドリフト拡散に基づく IBSC デバイス・シミュレーションにおいて IB 連続性制約条件を考慮する影響を初めて実証した。本研究で検証されたすべての結果は、III-V 化合物ベースの IBSC だけでなく、最先端のペロブスカイト太陽電池、ペロブスカイトベースの IBSC、および他の最先端のシリコンベースの IBSC に対して、より良い IB 材料候補のスクリーニング、効率改善、光学的管理のための IBSC の適切なデバイス設計に大きな影響を与えることが期待される。

第 5 章 ドリフト拡散シミュレータと深層強化学習による中間バンド型太陽電池の逆設計

本章では、第 4 章 で提案したドリフト拡散シミュレータと深層強化学習を組み合わせ、中間バンド型太陽電池の逆設計手法を提案し、その性能評価実験を行った結果についてまとめる。

5.1 はじめに

本研究では、中間バンド型太陽電池 (IBSC) 向けのドリフト拡散シミュレータと深層強化学習を融合することで、太陽電池デバイス分野における逆設計アプローチを提案する。提案手法の性能検証のため、IBSC の実験的研究でよく用いられている III-V 族ベースの IBSC をベンチマークテスト候補とした[2], [22], [23], [38], [89], [92]。しかしながら、InAs GaAs/QD ベースの IBSC では、バンドギャップの組み合わせと IB の浅い位置が不利であることが報告されており[89]、IBSC の効率を向上させるためには、AlGaAs や GaP など、バンドギャップがより広いホスト材料が必要である[95]。本研究では、GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As IBSC をテストモデルとして選択し、GaAs 量子井戸上に IB を形成した。GaAs アレイを用いた Al_{0.3}Ga_{0.7}As デバイスについては、これまでに様々な実験的・理論的検討が報告されている。本研究では、これらの調査結果を参照し、実用的な条件に合致するような初期デバイスモデルを構築した。

5.2 シミュレーション設定

シミュレーションに用いる深層強化学習モデルは、3.4.2 章で述べた、深層決定型方策勾配法 (DDPG: Deep Deterministic Policy Gradient) を用いた。

また、シミュレーションに用いる中間バンド型太陽電池のドリフト拡散モデルは、3.2.2 , 3.2.3 , 4.2.1 章で述べた計算式を用いた。しかし、今回は入射光によるキャリアの生成過程への影響をより詳細に考慮するために、COMSOL によって入射光に対するセル内の電界分布を計算し、その結果を元にキャリアの生成過程を計算した。

5.2.1 光学シミュレーション

デバイスによって吸収されるスペクトルパワー密度 $p(\lambda)$ は、電界強度 $|E|$ によって以下の式で与えられる。

$$p(\lambda) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 n(\lambda) \alpha(\lambda) |E(\lambda)|^2 \quad (5.1)$$

ここで、 c は真空中の光速、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $n(\lambda)$ は複素屈折率、 $\alpha(\lambda)$ はデバイスの吸収係数、 $|E(\lambda)|$ は COMSOL MultiPhysics® の波動光学モジュールで計算した電場、 (λ) は入射光の波長、キャリ

ア生成率は次式で与えられる。

$$g(\lambda) = \frac{p(\lambda)}{h\nu} \quad (5.2)$$

$h\nu = hc/\lambda$ は光子エネルギーである。式と式から、キャリア生成レートは次のように求められる。

$$g(\lambda) = \frac{\varepsilon_0}{2h} \lambda n(\lambda) \alpha(\lambda) |E(\lambda)|^2 \quad (5.3)$$

スペクトルバンドが重ならない光学遷移を仮定すると、フォトキャリアによって励起されるバンドの組み合わせは光子のエネルギーによって決まる。つまり、CB-VB、CB-IB、IB-VB のどの遷移でも光子エネルギーは吸収され、スペクトル的に異なる遷移の吸収は重ならないものと仮定する。IB における電子占有確率を $f_{IB} = 0.5$ と仮定すると、素子の深さ方向 x の位置における各バンド間のキャリア生成率は以下のように与えられる。

$$G_{CV}(x) = \frac{\varepsilon_0}{2h} \int_{\phi_{CV}}^{\infty} \lambda n(\lambda) \alpha_{CV}(\lambda) |E(\lambda, x)|^2 d\lambda \quad (5.4)$$

$$G_{CI}(x) = \frac{\varepsilon_0}{4h} \int_{\phi_{CI}}^{\phi_{IV}} \lambda n(\lambda) \alpha_{CI}(\lambda) |E(\lambda, x)|^2 d\lambda \quad (5.5)$$

$$G_{IV}(x) = \frac{\varepsilon_0}{4h} \int_{\phi_{CI}}^{\phi_{CV}} \lambda n(\lambda) \alpha_{IV}(\lambda) |E(\lambda, x)|^2 d\lambda \quad (5.6)$$

ここで、 ϕ_{CV} , ϕ_{CI} , ϕ_{IV} はそれぞれ CB-VB、CB-IB、IB-VB 間の吸収端波長である。本研究では、AM1.5G の太陽光が IBSC 素子に入射すると仮定した。キャリア生成率は、250nm～2500nm の波長範囲において 10nm ごとに離散化し、各波長の電界強度を計算することで求めた。

IB の状態密度をエネルギーのディラック・デルタ関数として近似すると、IB はエネルギーバンドではなく固定エネルギー準位として扱われると仮定できる。したがって、CB-IB 間および IB-VB 間のキャリアの生成率 G_{CI} , G_{IV} および再結合率は、以下の連続方程式を満たす。

$$G_{IV}(x) - R_{IV}(x) = G_{CI}(x) - R_{CI}(x) \quad (5.7)$$

また 4.2.1 章と同様に、IB 連続性制約条件を厳密に満たすように式(5.7)を展開し、IB における擬フェルミ準位 E_{FI} や IB におけるキャリア濃度 n_{ib} を解析的に求めて、ドリフト拡散モデルの計算に組み込んだ。

5. 2. 2 DDPG を用いた中間バンド型太陽電池の逆設計

本研究では、IBSC のシミュレータと DDPG アルゴリズムの間でパラメータを相互に共有し、デバイスパラメータを逐次更新することで、目標性能を満たすデバイス構造を逆設計する。図 5.1 に示すように、IBSC シミュレータ、光シミュレータ、DDPG エージェントは、学習効果を高めるために、行動パラメー

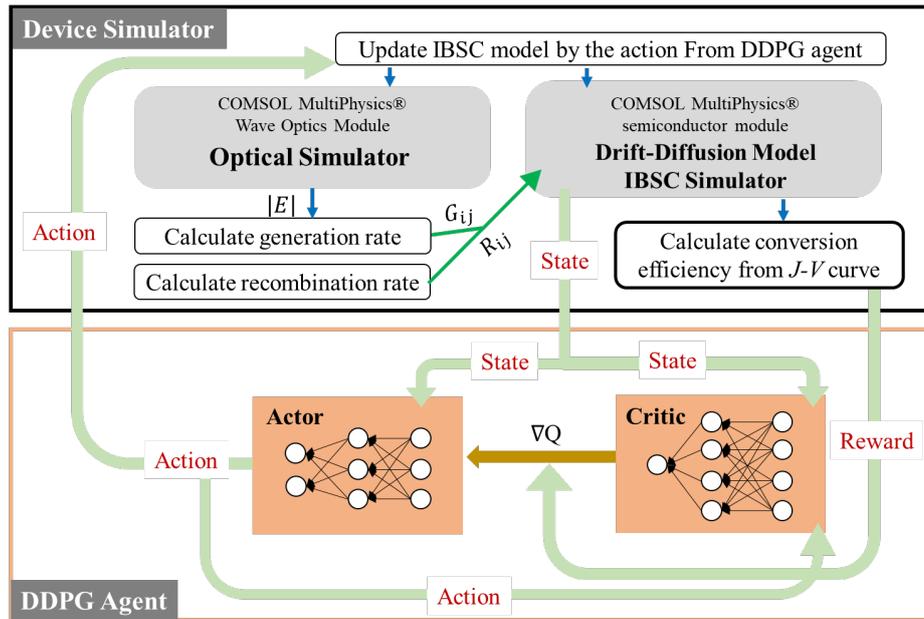


図 5.1 COMSOL MultiPhysics®を用いた中間バンド型太陽電池ドリフト拡散シミュレータと深層強化学習アルゴリズム(DDPG)を組み合わせた逆設計手法のフローチャート

タや状態を交換する。まず、DDPG エージェントからの行動出力に基づいて、計算された IBSC モデルを更新する。次に、光学シミュレータを用いて、デバイスに入射する太陽光によって発生する光電界強度分布を計算し、CB-VB、CB-IB、IB-VB 間のキャリア生成率 G_{CV} , G_{CI} , G_{IV} をそれぞれ算出する。また、バンド間の再結合率 R_{CV} , R_{CI} , R_{IV} を式(3.25)~(3.28)より求める。次に、キャリア生成率と再結合率を用いて、自己無撞着ドリフト拡散法に基づく IBSC シミュレータを用いて電流-電圧特性を計算する。状態と報酬は、計算された電流密度、変換効率、キャリア密度などから求められ、DDPG エージェントに渡される。次に、DDPG の Critic エージェントが状態値関数を更新し、Actor エージェントが Critic エージェントからの状態値関数に基づいて新しい行動パラメータを出力する。これらの行動をシミュレータに渡すことで学習ループが形成され、目標性能を満たすように学習が行われる。本研究では、IBSC シミュレータおよび光学シミュレータとして、有限要素法および有限体積離散化を用いて電子とホールの変立ポアソン方程式および連続方程式を解く COMSOL MultiPhysics®の半導体モジュールと波動光学モジュールを用いた。

5.3 検証するデバイス設定

深層強化学習モデルを用いた IBSC の逆設計の性能を検証するため、従来の III-V 族化合物半導体を用いた IBSC の変換効率向上を目的とした逆設計を行った。図 5.2 に逆設計に用いた IBSC のデバイス構成を示し、表 5.1 に詳細なデバイスパラメータを示す。このデバイスは、AlGaAs $p-i-n$ 接合構造であり、トップ・エミッタ・ベースが 500 nm、ボトム・ベース層が 2000 nm である。i層には、図 5.2 に示すように、GaAs が 10 nm、AlGaAs が 20 nm、合計 1000 nm の厚さの GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As QW が 30 層含まれ

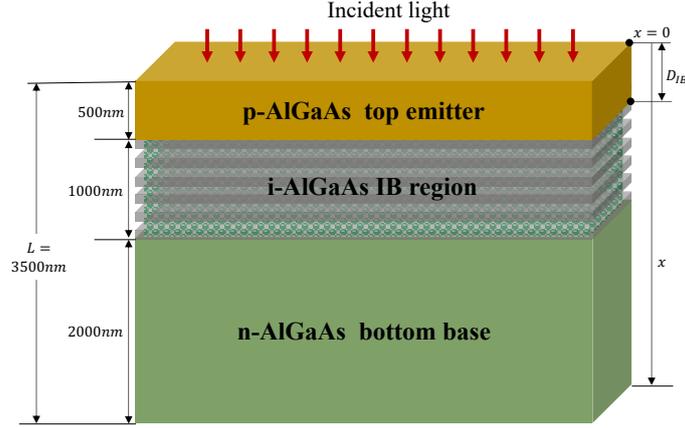


図 5.2 逆設計を行う GaAs/AlGaAs 中間バンド型太陽電池のデバイス構造

ている。トップ・エミッタ層のドーピングは $N_A = 5.0 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ であり、ボトム・ベース層のドーピングは $N_D = 7.0 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ である。すべてのドーパントは完全にイオン化していると仮定している。AlGaAs 中のアルミニウム濃度は 30% であるため、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の CB-VB 間のバンドギャップは $E_{CV} = 1.80\text{eV}$ 程度となる。以下に示す吸収係数プロファイルは、式(3.25)~(3.28)および式(5.4)-(5.6)に示す IBSC 素子の生成率と再結合率を計算するために必要である。

$$\alpha_{CI}(E) = 1.0 \times 10^4/\text{cm} \quad (E_{CI} \leq E \leq E_{IV}), \quad \alpha_{CI}(E) = 0 \quad (E \in \text{others}) \quad (5.8)$$

$$\alpha_{IV}(E) = 1.0 \times 10^4/\text{cm} \quad (E_{IV} \leq E \leq E_{CV}), \quad \alpha_{IV}(E) = 0 \quad (E \in \text{others}) \quad (5.9)$$

$$\alpha_{CV}(E) = 1.0 \times 10^4/\text{cm} \quad (E_{CV} \leq E), \quad \alpha_{CV}(E) = 0 \quad (E \in \text{others}) \quad (5.10)$$

ここで、吸収スペクトルの重なりなど、より複雑な光吸収条件を考慮することがしばしば重要であり、本研究で開発したシミュレーションスキームも、このようなシミュレーション条件に対応可能である。しかし今回は簡略化のため、また逆設計アルゴリズムの効率をより良く評価するために、様々な遷移間の吸収係数の重なりは無視する。IB 領域は、実用的な実験条件のほとんどと一致させるため、ノンドープと

表 5.1 逆設計に用いる GaAs/AlGaAs 中間バンド型太陽電池のデバイスパラメータ

parameter	Value
Top emitter thickness	500 nm
Bottom base thickness	2000 nm
IB region thickness	1000 nm
IB region AlGaAs thickness	10 nm
IB region QD layer thickness	20 nm
N_{IB} (effective density of states)	$5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
N_A (Top emitter)	$5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
N_D (Bottom base)	$7.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
N_D (IB region)	$1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
Percentage of Aluminum in AlGaAs	30 %
E_{CV}	1.80 eV
α_{CV}	$1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad (E_{CV} \leq E), 0 \quad (E \in \text{others})$
α_{CI}	$1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad (E_{CI} \leq E < E_{IV}), 0 \quad (E \in \text{others})$
α_{IV}	$1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad (E_{IV} \leq E < E_{CV}), 0 \quad (E \in \text{others})$

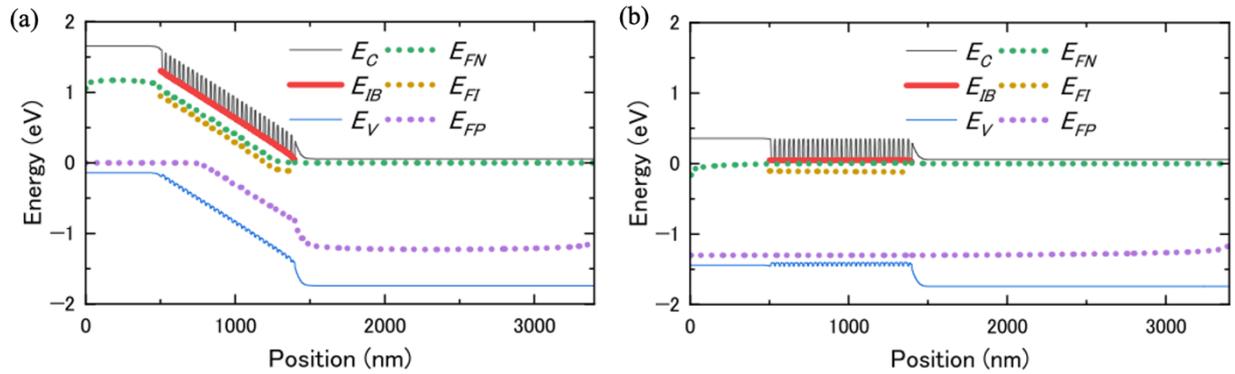


図 5.3 COMSOL MultiPhysics®を用いて計算された GaAs/AlGaAs 中間バンド型太陽電池のエネルギーバンド図 (a) 短絡状態 (b) 開放状態

した。VB、IB、CB の 3 つのバンドの有効状態密度は、COMSOL の材料データベースを参照して、3 種類のキャリア濃度 n, p, n_{ib} を計算するのに必要な値を $N_V = 4.2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $N_{IB} = 5.0 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $N_C = 9.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ と設定した。図 5.3 (a)、図 5.3 (b)は、表 5.1 に示した初期構造パラメータを用いた GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As IBSC の短絡時と開放時のバンド図を示している。光吸収によって、電子とホールに対して、1.2 eV のエネルギーギャップを持つ 2 つの擬フェルミ準位 E_{FN} と E_{FP} が確認できる。短絡状態では、 i 層中の電場が、エミッタからベース層への少数電子キャリアの移動を促進するために重要な役割を果たしている。しかし、後述するように、初期の素子構造を持つ IBSC の短絡電流はかなり低い値を示し、素子構造の改良・修正の必要性を示している。一方、開放電圧条件では、 p, i, n それぞれの領域にわたってほぼ平坦なバンドダイヤグラムが形成され、初期構造の IBSC が開放条件でもかなり良好に機能していることが確認できた。

図 5.1 のフローチャートに示す DDPG エージェントの作用パラメータは、①CB-IB 間のバンドギャップ E_{CI} と、②デバイス上部から IB 領域までの深さ d_{IB} ($0.0\text{nm} < d_{IB} < L - 1000\text{nm}$) の 2 つである。ここで、 L はデバイス長であり、ここでは図 5.2, 表 5.1 に示すように $L = 3500\text{nm}$ に固定している。 E_{CI} は本来、IB 領域の QW サイズによって決定されるが、今回は DDPG ベースの逆設計によって最適化される可変パラメータであると仮定した。 E_{CI} の取り得る範囲は AlGaAs のバンドギャップを基に想定し、ここでは $0.1\text{eV} \leq E_{CI} \leq 0.9\text{eV}$ と設定した。 d_{IB} はトップエミッタ層の膜厚と等しいとしたため、 d_{IB} を変化させるとトップエミッタ層の膜厚を変化させたのと同じ効果が得られる。また、IB 領域の厚さは 2000nm に固定されているため、 d_{IB} を変化させることは、トップエミッタ層とボトムベース層の厚さを同時に変化させることを意味する。本研究で DDPG エージェントの状態として定義したパラメータは、シミュレータによって計算された①電子密度 n 、②ホール密度 p 、および③IB の電子密度 n_{ib} の 3 つである。3 つのキャリア密度は IB 領域の中心点から得られると仮定した。DDPG の学習に用いる報酬関数は以下のように設定した。

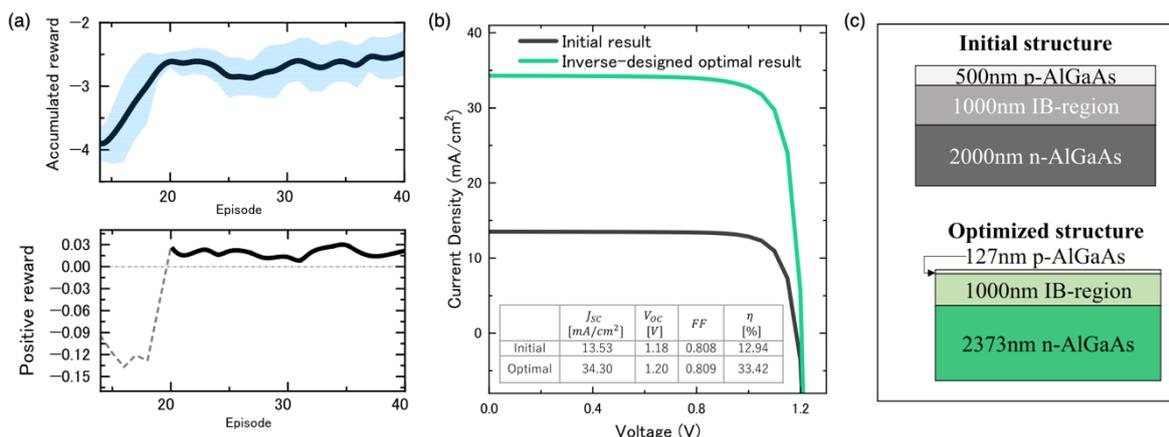


図 5.4 (a)DDPG トレーニング中に蓄積された学習曲線(上図)と正の報酬(下図)、(b)初期デバイスパラメータと逆設計された最適デバイスパラメータによるデバイス構造の電流-電圧曲線(J-V 曲線)、(c)初期構造と最適化された構造を持つ GaAs/AlGaAs 中間バンド型太陽電池のそれぞれの膜厚

$$Reward = \eta - \eta_{target} \quad (5.11)$$

ここで、 η はシミュレータによって計算された IBSC モデルの変換効率であり、 η_{target} は DDPG ベースの逆設計を実施する前に設定された目標値である。 η が η_{target} より小さい場合、負の報酬が与えられ、 η_{target} より大きい場合、正の報酬が割り当てられる。今回の研究では、IBSC の目標効率は、初期構造のデバイスの効率を参考に、 $\eta_{target} = 30\%$ とマイルドに設定した。また、初期構造での 2 つの行動パラメータは $E_{CI} = 0.3eV$ 、 $d_{IB} = 500nm$ とした。初期構造での変換効率は $\eta_{init} = 12.94\%$ であり、 $\eta_{target} = 30\%$ とのギャップが大きいため、エージェントが探索中に探索と利用を調整する自由度が十分にあり、良好な初期効率として機能した。

5.4 結果と議論

5.4.1 中間バンド型太陽電池の逆設計におけるエネルギー変換効率

図 5.4(a)の上図は、40 エピソード後の DDPG に基づく逆設計時の報酬学習曲線を示している。エピソードを繰り返すにつれて累積報酬が増加していることが確認できる。初期パラメータ探索段階で極端に低い効率値が蓄積されたため、全ての学習エピソードで累積報酬の値がマイナスになっていることがわかる。この研究の目的は、変換効率を目標値である 30%より高く保持する最適化されたデバイス構造を得ることであるため、うまく学習が進んでいることを明確にするために、図 5.4 (a)の下図に正の報酬を抽出してまとめた。2つの学習曲線は、提案した DDPG ベースの逆設計アプローチが、GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As IBSC のデバイス構造を最適化するために実行可能であることを示している。図 5.4(b)に示すように、変換効率に関しては、逆設計の結果は $\eta = 33.42\%$ となり、目標の 30%を上回った。この結果から、DDPG

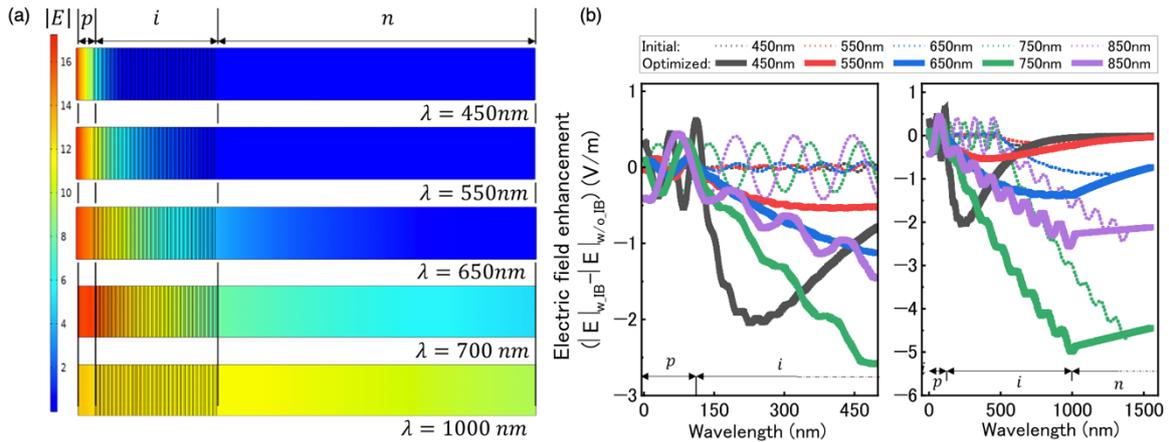


図 5.5 (a) 5つの波長における電場分布マッピング (b) 5つの波長における初期構造と最適化構造の電場分布比較

アルゴリズムとドリフト拡散シミュレータを組み合わせた逆設計手法の設計性能が優れていることがわかった。また、DDPG 学習スキームで行動パラメータとして設定した CB-IB 間のバンドギャップ E_{CI} は 0.64eV であり、詳細平衡理論によって得られた、IBSC の変換効率が最大となる場合の E_{CI} の値である 0.63eV に近い値であることがわかった。 $E_{CV} = 1.80\text{eV}$ 、 $E_{CI} = 0.63\text{eV}$ の場合、IBSC の詳細平衡理論における理論限界効率は 43.7% である。したがって、CB-IB 間のバンドギャップの E_{CI} は最適に位置しているものの、 $\eta_{target} \geq 30\%$ のようなはるかに高い目標効率を設定する、あるいは AlGaAs 領域と IB 領域の両方におけるドーピング濃度のような最適化すべき作用変数をより多く含めるなどの戦略によって、現在の最大効率 $\eta = 33.42\%$ を限界効率 43.7% に向けて改善する余地がまだあることは注目に値する。

最終的に、図 5.4 (c) に示すように、最適化されたデバイス構造では、トップエミッタの厚さが、初期の厚さ 500nm と比較して、 $d_{IB} = 127\text{nm}$ と減少した。これは、トップエミッタ層が初期構造よりも薄くなり、ボトムベース層が厚くなったことを意味する。シリコン太陽電池のような従来の pn 接合をベースとした太陽電池では、p エミッター層を薄くする方が、通常、高効率を達成するのに有利であることが知られている[96]。量子構造を用いた太陽電池では、p ドープトップエミッター層に QW を埋め込むことで変換効率がさらに向上するという報告と同様の傾向が見られた[97]。このことは、AI ベースの逆設計エージェントが、従来のデバイス設計アプローチで使用されていた領域知識や専門家の経験を模倣することが可能であることを示している。

5.4.2 中間バンド型太陽電池の逆設計における IB 層での光吸収量の増加

本節では、最適構造を逆設計したデバイスの性能向上の物理的意味について、より詳細な解析と考察を行う。図 5.4 (b) に示すように、初期構造のデバイスと最適構造のデバイスの J-V 曲線の間には、短絡電流に対して劇的な違いが見られる。図 5.4 (b) の電流-電圧特性に示すように、最適構造の J_{SC} は、初期構造のものよりもほぼ 2.5 倍高い。この違いをより深く理解するために、光電界分布の結果を図 5.5 (a) と図

5.5 (b)にプロットした。図 5.5 (a)は、最適化された構造を持つデバイスの代表的な 5 つの波長における電界マッピングを示す。図 5.5 (b)は、 $\Delta|E| = |E|_{w/oIB} - |E|_{w/IB}$ として定義される電界増強、すなわち、IB 構造のないデバイスと IB 構造のあるデバイスの差を示している。IB 領域が光吸収に大きく寄与し、より強い電界が発生すると予想されるため、電界差 $\Delta|E|$ はデバイス全体でほぼ負となることがわかった。図 5.5 (b)の左側に示した結果を精査すると、波長 450nm と 500nm において、初期構造のデバイスと最適構造のデバイス間に具体的な $\Delta|E|$ の差が存在し、電界増強 $\Delta|E|$ は最適構造のデバイスでのみ認識できた。一方、この 2 つの波長では、図 5.5 (a)に示すように、増強は QW 領域まで深く浸透しており、IB を介した電流増加に有利である。図 5.5 (b)の右側には、650nm、750nm、850nm の波長も示されており、これらは確かに電界増強 $\Delta|E|$ の主要な光源であるが、初期構造と最適構造の差は実際には非常に小さい。したがって、これらの波長における $\Delta|E|$ のプロファイルの違いは、IB の位置によるものでしかないと考えられる。実際、図 5.5 (b)の 2 構造モデルでは、IB の位置を互いにずらすことで、 $\Delta|E|$ の 2 つのプロファイルがほぼ重なり合い、 $\Delta|E|$ の差は非常に小さいか無視できる程度になる。

5.4.3 トポロジカルデータ解析 (TDA) によるパラメータの相関評価

次に、DDPG を用いて検索されたパラメータの特徴や目的パラメータとの相関を調べるために、探索された全パターンのデータを、トポロジカルデータ解析 (TDA: Topological data analysis) を用いて次元削減とクラスタリングを行った[98]。TDA はトポロジーを利用したデータ解析手法であり、全パラメータ間の相関やデータ間の傾向を明らかにすることが可能である。本研究では、3 つの状態パラメータである電子密度 n 、ホール密度 p 、IB の電子密度 n_{ib} と 2 つの行動パラメータである CB-IB 間のバンドギャップ E_{cl} 、IB 領域の位置 d_{IB} が最終的なパラメータ、すなわち第 6 のパラメータである目標変数の変換効率 η を決定する 5 つのパラメータと見なすことができる。したがって、6 次元のパラメータ空間を 2 次元 (2D) データに縮小し、より見やすくする必要がある。本研究では、標準的な次元削減法である t-SNE を TDA の指標として使用した[99]。

図 5.6 は、本実験で検索されたすべてのデータについて、t-SNE を用いて次元削減を行い、その後 TDA を用いてクラスタリングを行った結果を示している。探索によって得られた高次元データを 2 次元空間に縮小したときの位置に点をプロットしており、点の大きさが大きいほど周辺データの密度が高いことを示している。また、図 5.6 は 6 つの変数それぞれの値によって色分けされており、赤は変数値が大きいことを、青は変数値が小さいことを示す。図 5.6 (a)に示すように、初期状態のデータの周囲に分布するデータのほとんどは緑色である。したがって、初期状態のデバイス構造は最適な構造ではないと考えられ、逆設計を行うことで、初期状態のデバイス構造パラメータを持つデバイスの効率の悪さをさらに改善できる可能性が高いと考えられる。

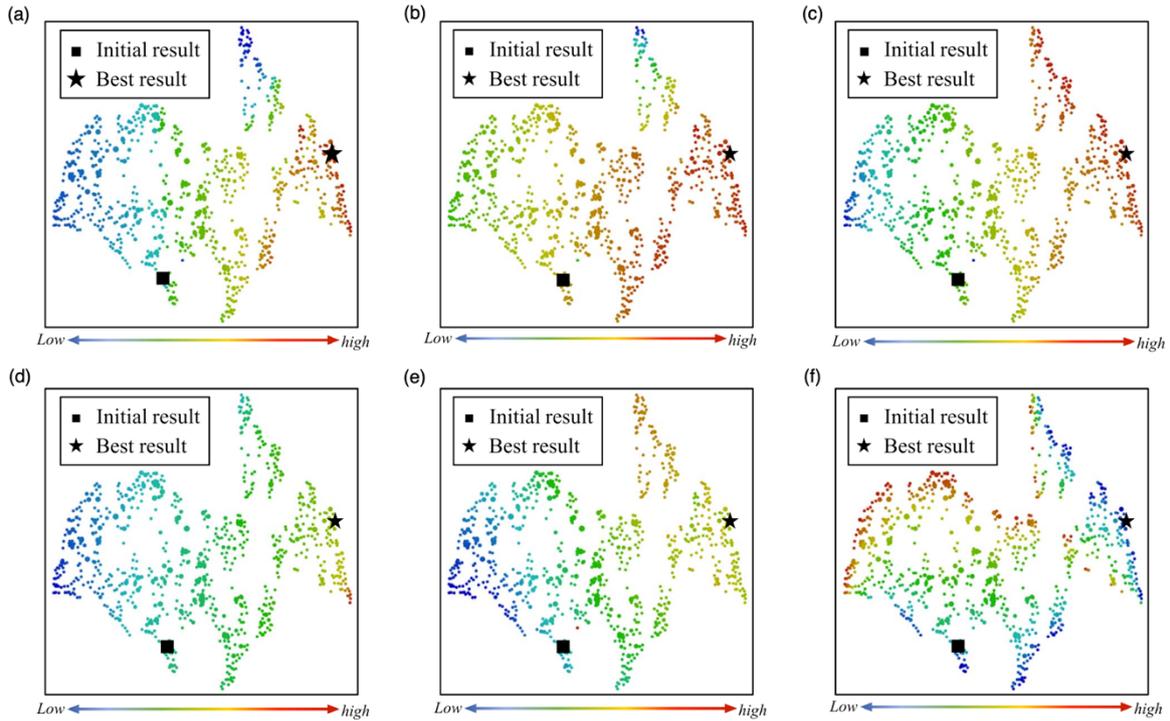


図 5.6 逆設計で得られた全てのパラメータの TDA マッピング (a) 変換効率 η によるカラーリング (b) 電子密度 n によるカラーリング (c) ホール密度 p によるカラーリング (d) IB における電子密度 n_{IB} によるカラーリング (e) CB-IB 間のバンドギャップ E_{CI} によるカラーリング (f) IB 層の位置 d_{IB} によるカラーリング

次に、図 5.6(a)と図 5.6(b)、図 5.6(c)、図 5.6(d)を比較すると、カラーリングの分布は類似しており、3つのキャリア濃度はいずれも変換効率 η と正の相関があることがわかる。特に、電子濃度 n と変換効率 η の相関係数 r は $r = 0.895$ であり、 n_{IB} と変換効率 η の相関係数 r は $r = 0.882$ である。図 5.6(a)と図 5.6(e)および図 5.6(f)を比較すると、CB-IB 間のバンドギャップ E_{CI} は変換効率 η と正の相関があるが、 E_{CI} の値が大きい赤色のデータでは変換効率が低いことがわかる。CB-VB 間のバンドギャップ E_{CV} が 1.80eV の GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As IBSC では、詳細平衡理論により、 E_{CI} が 0.63eV のときに変換効率が最大になることが知られている。また、 E_{CI} を 0.0eV から 0.63eV に変化させると変換効率は単調増加し、 E_{CI} を 0.63eV から 0.9eV に変化させると変換効率は単調減少するという傾向が報告されているため、図 5.6(a)と図 5.6(e)におけるカラーリングが詳細平衡理論における結果の傾向と一致していることが確認できる。図 5.6(a)と図 5.6(f)を比較すると、IB 領域の位置 d_{IB} と変換効率 η には負の相関があることがわかる。特に変換効率の高いデータの近傍では、 d_{IB} が青色になっているデータが多い。青色は d_{IB} の値が小さいことを意味するので、すなわち、 d_{IB} の値が小さいパラメータは変換効率の高いデータの近傍にあると考えられ、これは 5.4.1 の最後で述べた p トップエミッタ層が薄い最適構造で得られた結果と正確に一致する。

5.5 本章まとめ

本研究では、ドリフト拡散シミュレータと深層強化学習を併用した効率的な逆設計手法を開発した。ドリフト拡散シミュレータは、COMSOL Multiphysics®の半導体モジュールを用いて構築され、有限要素法を用いてポアソン方程式と電子とホール連続方程式を連立方程式で解いた。COMSOL MultiPhysics®の波動光学モジュールを用いて光吸収を厳密にシミュレートし、電場分布を求めた。DDPG アルゴリズムを学習アルゴリズムとして選択し、あらかじめ定義された目標パラメータ（ここでは IBSC 変換効率 η ）の下で、指定されたパラメータを最適化した。DDPG ベースの逆設計アプローチの性能を検証するため、GaAs 量子井戸を組み込んだ GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As IBSC をテストモデルとして使用した。学習では、徐々に向上していく明確な報酬曲線が得られ、探索された最適なデバイス構造における変換効率は $\eta = 33.42\%$ となり、目標の効率 30%を上回った。設計された構造と短絡電流の大幅な向上の物理的意味を検証するため、IB 領域での光吸収による電界増強を調べたところ、450nm から 600nm の光波長が短絡電流の大幅な向上に主に寄与していることがわかった。一方、目標パラメータ η との相関を明らかにするために TDA マッピングを行ったところ、 n, p, n_{ib} の 3 つのキャリア密度が変換効率と正の相関を持つ一方、IB 位置パラメータ d_{IB} は負の相関を持つことが確認された。このことは、GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As IBSC の高効率化には、 p トップエミッタの薄膜化が有利であることを示唆している。ここで紹介する我々の研究は、十分に訓練された AI エージェントが、太陽電池デバイスの物理的意味を持つ最適なパラメータを探索することで、目標効率を達成できることを示している。AI ベースの逆設計アプローチは、試行錯誤的な実験実証の回数を大幅に削減し、人間の手による手間のかかるデバイス設計に取って代わることで、効率的なデバイス設計ツールとして役立つ有望な可能性を示している。

第 6 章 深層強化学習を用いた PbS 量子ドット/ペロブスカイト太陽電池の逆設計

本章では、第 5 章 で提案したドリフト拡散シミュレータと深層強化学習を組み合わせた中間バンド型太陽電池の逆設計手法を用いて、PbS コロイド量子ドットとペロブスカイトによる中間バンド型太陽電池の変換効率向上を目的とした逆設計を行った内容と、その結果についてまとめる。

6.1 はじめに

第 5 章 では提案した逆設計手法を、現在主に中間バンド型太陽電池 (IBSC) の実験的研究で用いられている GaAs/AlGaAs ベースの太陽電池を扱い、目標の変換効率を上回る性能のデバイス構造を得ることができた。しかしながら、1.1 章で述べたようにドライプロセスで作製される III-V 族の IBSC は格子歪みによる欠陥が生じやすく、変換効率が低下してしまうという課題がある[3], [4], [6], [7], [10]。その解決策としてコロイド量子ドット (QD: Quantum Dot) /ペロブスカイト IBSC の実現が期待されている[12]–[14]。ペロブスカイト太陽電池はペロブスカイトの組成を調整することでバンドギャップをチューニングできる点や、コロイド量子ドットの濃度を調整することで量子ドット間のカップリング効果を制御できる点から IBSC に適した太陽電池であると考えられる[12], [20], [21]。ただ、現在提案されているコロイド量子ドット/ペロブスカイト IBSC は変換効率が非常に低く、さらなる改善が必要である。そこで本研究では、コロイド量子ドット/ペロブスカイト IBSC を対象として性能向上を目標とした逆設計を行った。

また、我々は先行研究におけるデバイスの性能が乏しい要因の 1 つとして、光吸収層がペロブスカイト層内に量子ドットを埋め込んだ構造になっていることが影響していると考えている。例として過去に III-V 族材料でも、バルク半導体内に量子ドットを埋め込んだ構造に近い、バルク IBSC が提案されている[100]。こちらの先行研究では、GaAs に N を加えた GaNAs 材料を用いており、GaNAs ではバルクの状態で中間準位が存在することから IBSC として提案しているが、IB での電子の充足率が低いことから 2 段階吸収が効率的に行えず、再結合率が増加してしまい、結果として性能が低下してしまうことが報告されている[100]。よってペロブスカイトによる IBSC でも同様の傾向により高い性能が見込めないと考えられるため、ペロブスカイト層内に量子ドットを埋め込む構造は避けるべきである。一方で、III-V 族 IBSC では主にバルク半導体と QD 層を交互に積層する構造の IBSC が多く提案されているが[3]–[11]、この構造では 2 段階吸収する位置とキャリアを取り出す位置を空間的に分離できるため、埋め込み型と比べてより電流を取り出しやすい構造と捉えることができる。したがって、ペロブスカイト IBSC でもペロブスカイト層と量子ドット層を交互に積層する構造の方が IBSC としての性能が引き出せると考えられる。

よって本研究では、積層型のコロイド量子ドット/ペロブスカイト IBSC をテストデバイスモデルとし

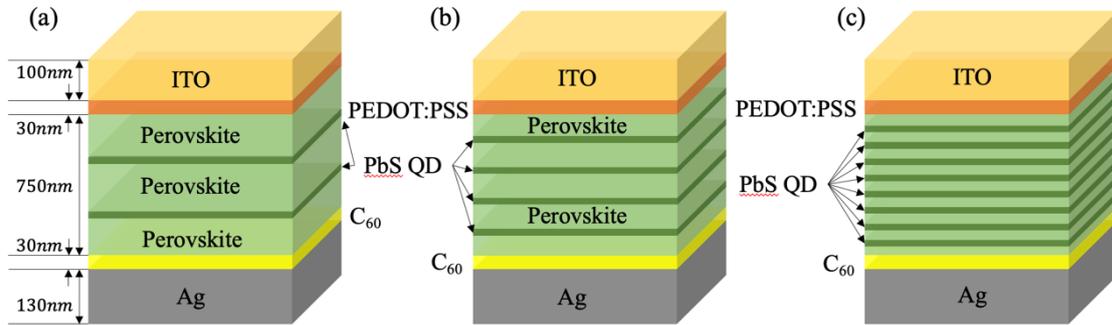


図 6.1 逆設計に用いるコロイド量子ドット/ペロブスカイト中間バンド型太陽電池デバイスの構造 (a) PbS QD 層が 2 層の場合 (b) PbS QD 層が 4 層の場合 (c) PbS QD 層が 9 層の場合

て逆設計を行い、GaAs/AlGaAs ベースの太陽電池の場合と同様に効率的なデバイス設計ツールとしての有用性を検証した。

6.2 シミュレーション設定

本研究でも 5.2 章と同様に、シミュレーションに用いる深層強化学習モデルは、3.4.2 章で述べた深層決定型方策勾配法 (DDPG: Deep Deterministic Policy Gradient) を用いた。また、シミュレーションに用いる中間バンド型太陽電池のドリフト拡散モデルは、3.2.2 , 3.2.3 章で述べた計算式を使用し、中間バンドの連続性制約条件を満たすように 4.2.1 章で述べた中間バンドの擬フェルミ準位 E_{FI} を解析的に表現する計算手法を用いた。また、5.2.1 章と同様に、入射光によるキャリアの生成過程への影響をより詳細に考慮するために、COMSOL MultiPhysics® を用いて入射光に対するセル内の電界分布を計算し、その結果を元にキャリアの生成過程を計算した。さらに、5.2.2 章と同様に、COMSOL MultiPhysics® を用いる IBSC のドリフト拡散シミュレータと DDPG アルゴリズムを組み合わせ、逆設計のフローチャートを構成した。

6.3 検証するデバイス設定

今回使用するコロイド量子ドット/ペロブスカイト IBSC デバイスの構造を図 6.1 に示す。このデバイスは順構造のペロブスカイト太陽電池であり、入射面側から透明導電膜として ITO, ホール輸送層として poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), 光吸収層を Perovskite, 中間バンドを形成する層として PbS QD, 電子輸送層として C₆₀, 裏面電極として Ag の材料をそれぞれ設定している。ペロブスカイト材料は、トリプルカチオン型の Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃ を用いた。また前述のとおり、PbS QD 層は図のようにペロブスカイト層の中に薄膜として存在しており、ペロブスカイトと交互に積層していると仮定した。なお本研究では PbS QD 層の層数を 2 層 (図 6.1(a)) , 4 層 (図 6.1(b)) , 9

表 6.1 コロイド量子ドット/ペロブスカイト中間バンド型太陽電池デバイスのパラメータ

	E_g [eV]	χ [eV]	ϵ_r	N_c [1/cm ³]	N_v [1/cm ³]	μ_n [cm ² /(V*s)]	μ_p [cm ² /(V*s)]	N_A [1/cm ³]	N_D [1/cm ³]
ITO [101]	3.5	4.5	8.9	2.2×10^{18}	1.8×10^{19}	10	10	1×10^{16}	-
PEDOT:PSS [102]	1.6	3.4	3	1.8×10^{22}	2.2×10^{22}	4.5×10^{-4}	9.9×10^{-5}	7×10^{16}	-
Perovskite [103]	1.63	3.8	30	2.2×10^{18}	1.8×10^{19}	20	20	5×10^{14}	-
C ₆₀ [104]	1.7	3.9	4.2	8×10^{19}	8×10^{19}	0.08	3.5×10^{-3}	-	5×10^{16}
PbS [105, 106]	0.41	4.6	17.5	2×10^{18}	2×10^{18}	50	20	-	-

層 (図 6.1(c)) で変化させ、それぞれの設定で逆設計を行うことで、層数の違いによる逆設計の難易度の変化を調査した。今回の逆設計では、ITO 層の膜厚は 100nm、PEDOT:PSS 層は 30nm、光吸収層 (ペロブスカイトと PbS QD 層) は 750nm、PbS QD 層は全て 5nm、C60 層は 30nm、Ag 層は 130nm で固定した。

本研究で行う逆設計に用いたコロイド量子ドット/ペロブスカイト IBSC デバイスのパラメータを表 6.1 に示す。各材料のパラメータは文献[101]-[106]を参考にした。今回用いたトリプルカチオン型ペロブスカイトの CB-VB 間のバンドギャップは $E_{CV} = 1.63\text{eV}$ である。また、PbS はバルク半導体の場合のパラメータではなく、量子ドットの場合のパラメータを使用している。ドーピング・プロファイルは、ITO 層、PEDOT:PSS 層、ペロブスカイト層にそれぞれ $N_A = 1.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 、 $N_A = 7.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 、 $N_A = 5.0 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ であり、C₆₀ 層は $N_D = 5.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ である。また、第 5 章 における研究と同様に、すべてのドーパントは完全にイオン化していると仮定している。それぞれのバンド間における吸収係数は以下の通りである。

$$\alpha_{CI}(E) = 2.0 \times 10^3 / \text{cm} \quad (E_{CI} \leq E \leq E_{IV}), \quad \alpha_{CI}(E) = 0 \quad (E \in \text{others}) \quad (6.1)$$

$$\alpha_{IV}(E) = 5.0 \times 10^3 / \text{cm} \quad (E_{IV} \leq E \leq E_{CV}), \quad \alpha_{IV}(E) = 0 \quad (E \in \text{others}) \quad (6.2)$$

$$\alpha_{CV}(E) = 3.0 \times 10^4 / \text{cm} \quad (E_{CV} \leq E), \quad \alpha_{CV}(E) = 0 \quad (E \in \text{others}) \quad (6.3)$$

第 5 章 における研究と同様に、それぞれのバンド間における吸収係数の重なりは無視する。

逆設計のフローチャートに示す DDPG エージェントの Action パラメータは、光吸収層内に存在する、PbS QD 層によって分けられた各ペロブスカイト層の膜厚 d_1, \dots, d_9 である。具体的には、図 6.1(a) の PbS QD 層が 2 層の場合は、PEDOT:PSS 層と PbS QD 層の間に存在するペロブスカイト層の膜厚 d_1 と、2 つの PbS QD 層の間に存在するペロブスカイト層の膜厚 d_2 をそれぞれチューニングする。ペロブスカイト層は PbS QD 層と C₆₀ 層の間にもう 1 つ存在するが、光吸収層は 750nm で固定されているため、他の 2 つのペロブスカイト層の膜厚を調整することでもう 1 つのペロブスカイト層の膜厚は自動的に決定されるため、Action パラメータとして設定する必要がない。また、この Action パラメータを調整することは、光吸収層内に存在する PbS QD 層をどの位置に設けるか調整することと同義である。本研究では、PbS QD

層の層数を2層、4層、9層の3種類の場合でそれぞれ逆設計を行うが、Actionパラメータの数もそれぞれ2, 4, 9と定義される。PbS QD層の層数が2層の場合のActionパラメータ d_1, d_2 の取りうる範囲は5~500nmと設定し、PbS QD層の層数が4層の場合の d_1, d_2, d_3, d_4 と、PbS QD層の層数が9層の場合の d_1, \dots, d_9 の取りうる範囲は、それぞれ5~200nmと設定した。

次に、DDPGエージェントのStateとして定義したパラメータは、①入射光800nmにおける吸収率 A_{800nm} 、②入射光1000nmにおける吸収率 A_{1000nm} 、③入射光1200nmにおける吸収率 A_{1200nm} 、④電子密度 n 、⑤ホール密度 p 、⑥IBの電子密度 n_{IB} の6種類である。3つのキャリア密度は、入射面側から数えて1番目のPbS QD層内から得られると仮定した。

また、DDPGの学習に用いる報酬関数は $Reward = \eta$ とした。 η はシミュレータによって計算された中間バンド型太陽電池モデルの変換効率であり、今回は第5章の場合のように変換効率の目標値を設けずに設定した。ただし、以下の式で与えられる制約条件を違反する場合は、 $Reward = -10$ を与える。

$$750 - \left(\sum_{i=1}^N d_i + 5N \right) \geq 0, \quad (N = 2, 4, 9) \quad (6.4)$$

この制約条件の左辺は、自動的に膜厚が決定される一番裏面に近いペロブスカイト層の膜厚を示しており、この膜厚が負の値となってしまうと想定したデバイス構造ではなくなるため、罰則を与えてそのようなActionパラメータを選択しないようにDDPGエージェントを学習させる。これは、Actionパラメータ d_i が取りうる範囲が広いために生じる。 N はPbS QD層の層数を表しており、それぞれの逆設計において、 N が指定される。

今回は、DDPGによる逆設計の結果の妥当性を検証するため、人間が手作業で設計したと仮定するデバイス構造をそれぞれの逆設計実験につき3種類ずつ用意し、逆設計前の初期構造および逆設計によって得られた最適構造の2つの結果と比較した。人間が設計したデバイス構造は、量子ドット層がない状態における、すなわち光吸収層がペロブスカイトのみの場合のセルにおける、入射光の影響で生じる電界分布の干渉ピーク上にPbS QD層を配置することにより決定した[107]。電界分布は裏面金属による反射を考慮していないものと考慮したものの2種類を計算し、反射を考慮した結果から反射を考慮しない結果を割ることで干渉効果を算出した。具体的に設計したデバイス構造は以降のそれぞれの章でまとめる。

6.4 結果と議論

6.4.1 PbS QD層が2層の場合の逆設計結果

図6.2にPbS QD層が2層の場合のデバイス構造における逆設計結果を示す。図6.2(a)はDDPGアルゴリズムにおける学習曲線である。細い線グラフが各エピソードにおける累積報酬を示しており、太い線グラフが細い線グラフの移動平均、青い網掛け部分はその分散を示している。グラフの傾向としてエピソード

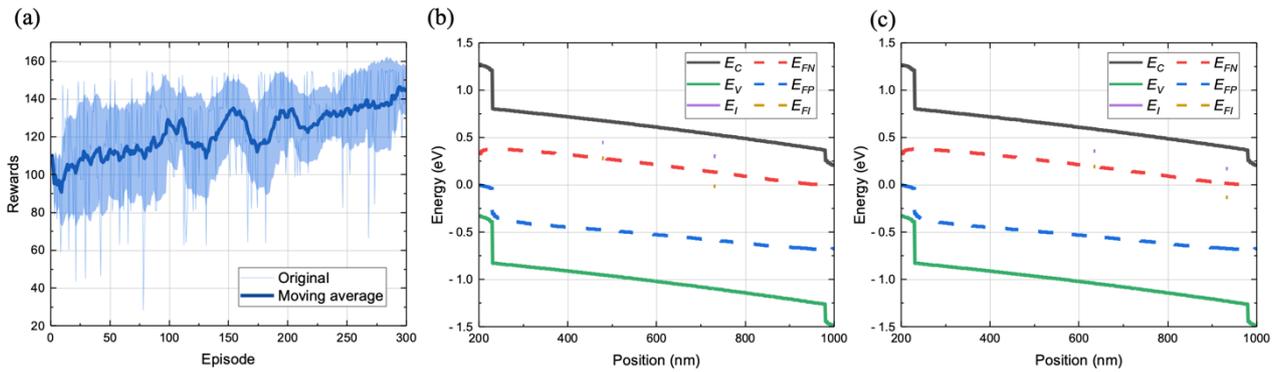


図 6.2 (a) PbS QD 層が 2 層の場合における DDPG による学習曲線 (b) 初期構造におけるエネルギーバンド図 (c) 逆設計によって得られた最適構造におけるエネルギーバンド図

ードを重ねるごとに累積報酬が増加していることが確認できる。これはコロイド量子ドット/ペロブスカイト中間バンド型太陽電池デバイスにおける逆設計の学習が可能であることを意味している。また、学習の初期段階である 0 エピソード付近ですでに累積報酬が 100 前後の値となっており、学習終盤の 200 エピソード付近では累積報酬が 140 前後になっていることから、学習初期からある程度高い報酬を得た状態で学習しており、終盤までの累積報酬の増加量はあまり大きくないことがわかる。これは、Action パラメータが 2 種類のみであり探索難易度が比較的容易であったためであると思われる。

図 6.2(b)(c)は、初期構造と逆設計によって得られた最適構造におけるエネルギーバンド図を示している。それぞれ PbS QD 層が位置している場所に中間準位である E_I と擬フェルミ準位である E_{FI} が存在していることが確認できる。2 つのグラフを比較すると、PbS QD 層が位置している場所の違いに応じて、中間準位の位置する場所が変化していることがわかる。

また、図 6.3(a)は初期のデバイス構造と逆設計で得られた最適な構造、並びに比較対象として人間の主観で決定したデバイス構造 case2, case3, case4 における電流-電圧特性を示している。それぞれのデバイス

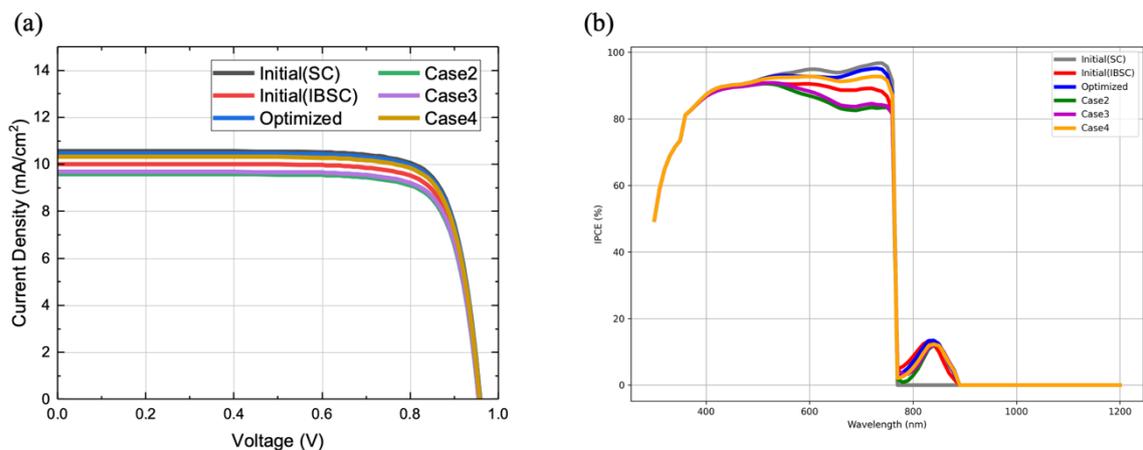


図 6.3 PbS QD 層が 2 層の場合における初期構造と最適構造および人間の方針による構造(case2~case4)の結果比較 (a) 電流-電圧特性 (b) 分光感度特性

表 6.2 (a) 各デバイス構造における Action パラメータ (b) 各デバイス構造における電気特性

(a)			(b)				
	d_1 [nm]	d_2 [nm]		J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	変換効率[%]
初期状態 (case1)	247	246	初期状態 (case1)	10.00	0.9567	0.802	7.675
case2	183	183	case2	9.576	0.9552	0.802	7.335
case3	183	371	case3	9.679	0.9556	0.802	7.422
case4	371	183	case4	10.32	0.9579	0.802	7.930
逆設計結果	403	292	逆設計結果	10.46	0.9583	0.802	8.038

構造における Action パラメータはエラー! 参照元が見つかりません。(a)に示す。初期構造は光吸収層の中で PbS QD 層が等間隔に配置されるような構造となっている。また case2~case4 のデバイス構造は、ペロブスカイトのみのセルに太陽光を入射させた際に裏面電極によって起こる反射光と入射光との間で発生する干渉効果により、光吸収層内部で電界分布が特に強まる箇所に PbS QD 層を配置したデバイス構造となっている。また、エラー! 参照元が見つかりません。(b)は各デバイス構造時の短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、Fill Factor、変換効率をまとめている。各デバイス構造を比較すると、逆設計によって得られた最適な構造が最も短絡電流密度が高く、変換効率も 8.038%で一番高いことがわかった。したがって、人間の判断で決定したデバイス構造よりも良い性能のデバイス構造を効率的に設計することができたことを意味する。ただし、他のデバイス構造との変換効率の差は 1%未満であり、ほとんど違いはない。こちらも Action パラメータが 2 種類のみであり探索範囲が限られるため、性能に大きな違いが現れなかったと考えられる。

図 6.3(b)は、初期のデバイス構造と逆設計で得られた最適な構造、並びに比較対象として人間の主観で決定したデバイス構造 case2, case3, case4 における分光感度特性を示している。グラフを確認すると、波長 700nm 付近でデバイス構造の違いによる変化が顕著に現れていることが確認できる。まず、QD 層を入れていない状態の結果 (SC) よりも、QD 層を入れているその他 5 種類の結果の方が、波長 700nm 付近の IPCE の値が低い。これは、QD 層が存在していることによって、QD 層にキャリアが溜まってしまい、再結合が起きやすいためであると考えられる。また、QD 層を入れている 5 種類の中では、逆設計により得られた最適構造の結果が最も IPCE の値が高いことが確認できる。したがって、AI を用いた逆設計では、CB-VB 間で吸収されるこの 700nm の波長領域での光吸収によって生じる電流が最も高くなるように、デバイス構造を調整したと考えられる。これは IB を介する 2 段階光吸収を高めているわけではなく、あくまで CB-VB 間での光学遷移を重視していると捉えることができる。このように逆設計された原因として、今回のデバイスは 2 つの QD 層の間隔が数十~数百 nm であるために、デバイスの深さ方向における、QD のカップリングを考慮しないという計算設定によるものと考えられる。

各デバイス構造における電界分布の違いを比較した結果を図 6.4 に示す。図 6.4(a)が QD 層を入れていない状態の電界分布を示しており、図 6.4(b)~(f)がそれぞれ初期構造、逆設計結果、case2, case3, case4 の

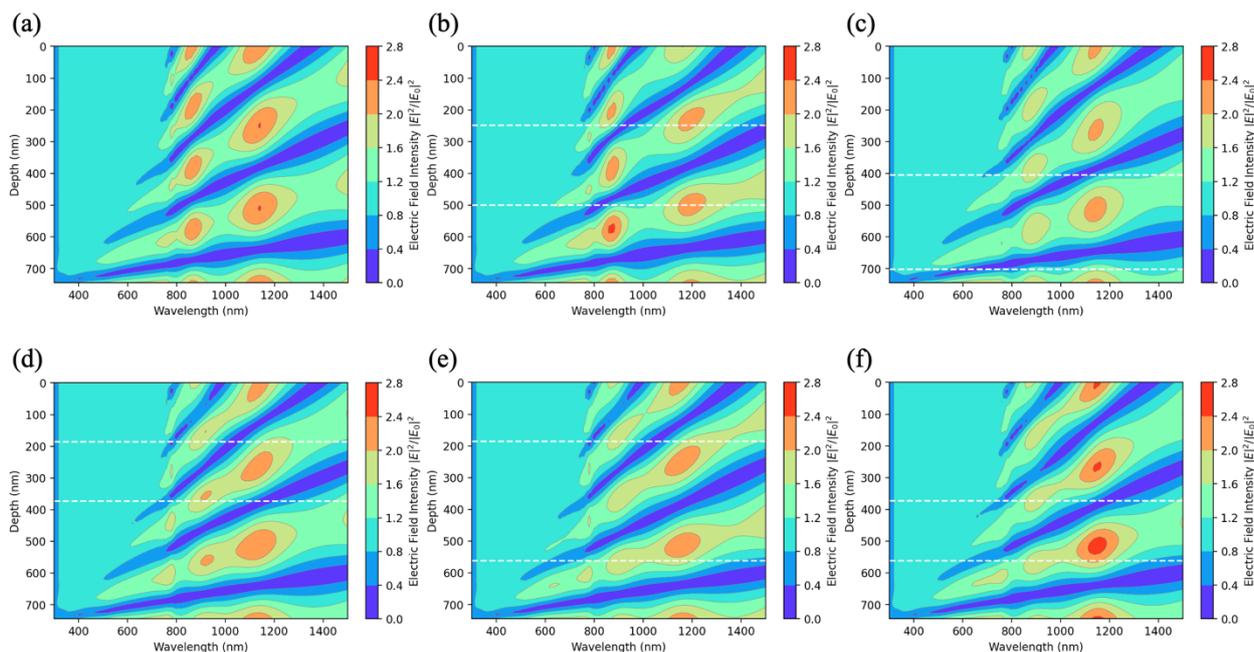


図 6.4 PbS QD 層が 2 層の場合における各デバイス構造の電界分布 ((b)~(f)は PbS QD 層を入れた後の電界分布 (a) PbS QD 層がない状態 (b) 初期構造 (c) 逆設計による最適構造 (d) 人間の基準による構造 (case2) (e) 人間の基準による構造 (case3) (f) 人間の基準による構造 (case4))

結果を示している。また、図 6.4(b)~(f)の結果は、QD 層が存在している上での電界分布となっており、QD 層が存在する位置を白い点線で示している。これらを比較すると、QD 層を入れることによって電界分布が変化し、さらに QD 層を入れる位置に応じてさらに電界分布に違いが生じることが確認できる。図 6.4(d)~(f)は、人の手によって設計されたデバイス構造であり、電界分布の干渉ピークに重なるように QD 層を入れていたが、QD 層を入れた後ではそのピークがずれているか消滅している。したがって、人間のデバイス設計基準では、QD 層を入れた後の電界分布まで考慮できていないと考えられるため、不十分な基準であると言える。また、性能が一番良かった逆設計結果である図 6.4(c)を確認すると、干渉ピークに重なるように QD 層が配置されているわけではないことが確認できる。したがって、人間が考慮できない特徴を逆設計では捉えて設計できていると考えられる。

図 6.5(a)は 2 つの Action パラメータをそれぞれ縦軸と横軸にとり、学習時に探索した値をデータ点としてプロットしたグラフである。また、それぞれのデータ点において、報酬の値に応じてカラーリングしている。プロットの分布を確認すると、2 つの Action パラメータの値がある程度高い位置にデータ点が密集していることがわかる。また、そのエリアのデータ点は報酬の値が高い緑~黄色のカラーリングをしており、その外側のエリアになるにつれて報酬の値が低い青のカラーリングになっている。このことから、より報酬が高くなる方向へ Action をチューニングするように学習が進められていったことが読み取ることができ、逆設計モデルの学習がうまくできていると捉えることができる。さらに、各 case と最適構造のデータ点を異なる記号でプロットしている。こちらを確認すると、最適構造の星型のデータ点が報酬の

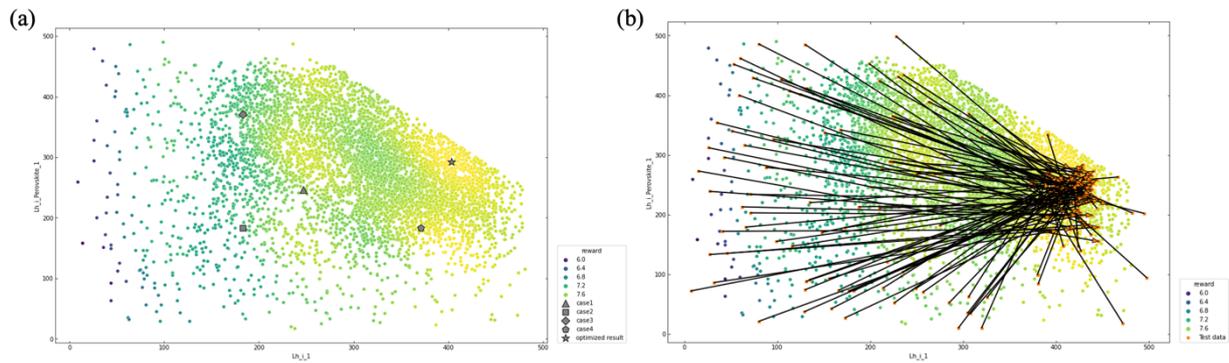


図 6.5 (a) PbS QD 層が 2 層の場合における Action パラメータと報酬によってプロットした学習時の探索データ分布 (b) 学習済み逆設計モデルを用いてデバイス設計のテストを行った結果

最も高い黄色のデータ点のエリア内部に存在していることから、局所的な最適解ではなく、大域的に最適な構造であることが確認できる。併せて他の case のデータ点は、報酬の最も高い黄色のデータ点のエリア以外の箇所に存在していることから、最も良い性能ではないことが確認できる。

次に上記の結果の通り学習された逆設計モデルを用いて、デバイス設計のテストを行った結果を図 6.5 (b)に示す。Action パラメータとして設定しているペロブスカイト層の膜厚をランダムに決定した 100 個のデータサンプルに対し、変換効率が向上するように学習済み逆設計モデルを用いてペロブスカイト層の膜厚を 1 度修正させる。そのランダムに決定された膜厚によるデータ点と、逆設計モデルにより修正した後の膜厚によるデータ点を図 6.5 (a)のグラフにプロットし、修正前と後の関係が明確になるように矢印で結んでいる。図 6.5 (b)を見ると、ランダムに決定された様々な膜厚のデータ点から、報酬の最も高い黄色のデータ点のエリアへ矢印が伸びていることが確認できる。したがって、性能が向上する方向へデバイス構造を修正することができていると捉えることができる。よって、コロイド量子ドット/ペロブスカイト中間バンド型太陽電池デバイスにおいても、逆設計モデルを活用した効率的なデバイス設計は実現可能であると考えられる。

6.4.2 PbS QD 層が 4 層の場合の逆設計結果

図 6.6 に PbS QD 層が 4 層の場合のデバイス構造における逆設計結果を示す。図 6.6 (a)は DDPG アルゴリズムにおける学習曲線である。PbS QD 層が 4 層の場合においてもグラフの傾向としてエピソードを重ねるごとに累積報酬が増加していることが確認できる。また、学習の初期段階である 0 エピソード付近では累積報酬が 30 前後の値であるが、学習終盤の 200 エピソード付近では累積報酬が 140 前後になっていることから、学習初期から終盤までの学習過程において累積報酬の増加量が大きく、Action パラメータが増えて探索空間が拡大した場合でも学習がうまく進めることができていると考えられる。

図 6.6 (b)(c)は、初期構造と逆設計によって得られた最適構造におけるエネルギーバンド図を示している。それぞれ PbS QD 層が位置している場所に中間準位である E_I と擬フェルミ準位である E_{FI} が存在して

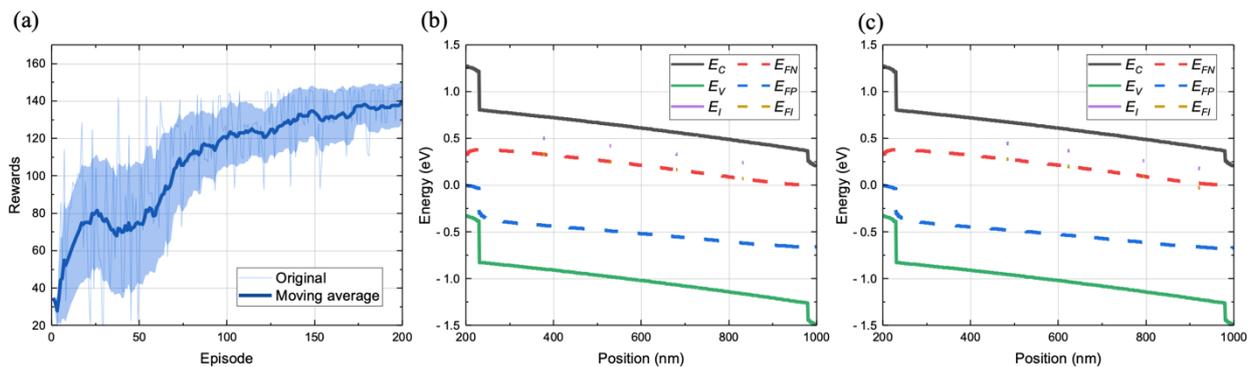


図 6.6 (a) PbS QD 層が 4 層の場合における DDPG による学習曲線 (b) 初期構造におけるエネルギーバンド図 (c) 逆設計によって得られた最適構造におけるエネルギーバンド図

いることが確認できる。2つのグラフを比較すると、PbS QD 層が 2 層の結果と同様に、PbS QD 層が位置している場所の違いに応じて、中間準位の位置する場所が変化していることが確認できる。

また、図 6.7 (a)は初期のデバイス構造と逆設計で得られた最適な構造、並びに比較対象として人間の主観で決定したデバイス構造 case2, case3, case4 における電流-電圧特性を示している。それぞれのデバイス構造における Action パラメータは表 6.3(a)に示す。初期構造は PbS QD 層が 2 層の場合と同じく光吸収層の中で PbS QD 層が等間隔に配置されるような構造となっている。また、表 6.3(b)は各デバイス構造時の短絡電流密度 J_{SC} 、開放電圧 V_{OC} 、Fill Factor、変換効率をまとめている。各デバイス構造を比較すると、PbS QD 層が 2 層の場合と同じく逆設計によって得られた最適な構造が最も短絡電流密度が高く、変換効率も 7.711%で一番高いことがわかった。したがって、人間の判断で決定したデバイス構造よりも良い性能のデバイス構造を効率的に設計することができたことを意味する。特に短絡電流密度は人間が決めたデバイス構造と比べて $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度の差が出る case が存在することから、逆設計手法を用いることで得られるデバイス設計の効率化は非常に高いと考えられる。

表 6.3 (a) 各デバイス構造における Action パラメータ (b) 各デバイス構造における電気特性

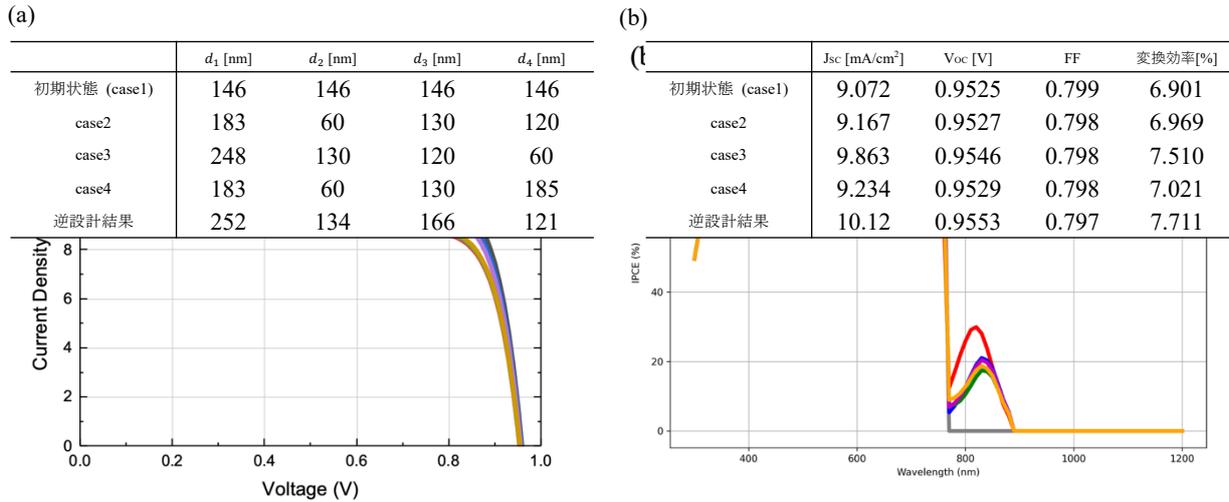


図 6.7 PbS QD 層が 4 層の場合における初期構造と最適構造および人間の方針による構造(case2~case4)の結果比較
(a) 電流-電圧特性 (b) 分光感度特性

図 6.7 (b)は、初期のデバイス構造と逆設計で得られた最適な構造、並びに比較対象として人間の主観で決定したデバイス構造 case2, case3, case4 における分光感度特性を示している。グラフを確認すると、PbS QD 層が 2 層の場合の結果と同じく、波長 500~750nm 付近でデバイス構造の違いによる変化が顕著に現れていることが確認できる。まず、QD 層を入れていない状態の結果 (SC) よりも、QD 層を入れているその他 5 種類の結果の方が、波長 700nm 付近の IPCE の値が低くなっており、PbS QD 層が 2 層の場合の結果よりも値が低くなっていることが確認できる。これは、QD 層が存在していることによって、QD 層にキャリアが溜まってしまい、再結合が起きやすいためであり、QD 層の数が増加したことにより再結合率がさらに高まったと考えられる。また、QD 層を入れている 5 種類の中では、逆設計により得られた最適構造の結果が 700nm 付近で最も IPCE の値が高いことが確認できる。したがって、PbS QD 層が 2 層の場合と同様に、AI を用いた逆設計では、CB-VB 間で吸収されるこの 700nm の波長領域での光吸収によって生じる電流が最も高くなるように、デバイス構造を調整したと考えられる。

各デバイス構造における電界分布の違いを比較した結果を図 6.8 に示す。図 6.8 (a)が QD 層を入れていない状態の電界分布を示しており、図 6.8 (b)~(f)がそれぞれ初期構造、逆設計結果、case2, case3, case4 の結果を示している。また、図 6.8 (b)~(f)の結果は、QD 層が存在している上での電界分布となっており、QD 層が存在する位置を白い点線で示している。これらを比較すると、QD 層を入れることによって電界分布が変化しており、PbS QD 層が 2 層の場合よりも変化が大きいことが確認できる。図 6.8 (d)~(f)は、人の手によって設計されたデバイス構造であり、電界分布の干渉ピークに重なるように QD 層を入れたが、QD 層を入れた後では一部のピークがずれているか消滅している。特に 900nm 付近のピークは変化しているが、1200nm 付近のピークはあまり変化していない。これは、1200nm の波長よりも 900nm の

波長の光の方が QD による光吸収波長に近いと考えられる。また、性能が一番良かった逆設計結果である図 6.8(c)を確認すると、PbS QD 層が 2 層の場合と同様に干渉ピークに重なるように QD 層が配置されているわけではないことが確認できる。したがって、やはり人間が考慮できない特徴を逆設計では捉えて設計できていると考えられる。

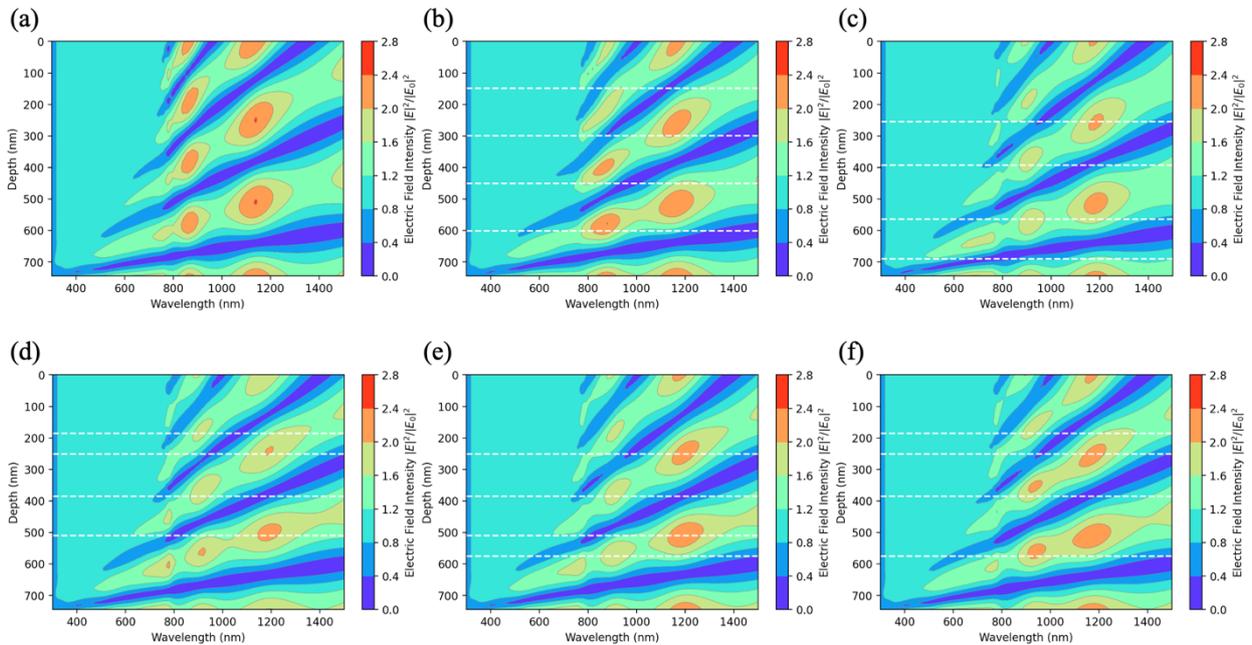


図 6.8 PbS QD 層が 4 層の場合における各デバイス構造の電界分布 ((b)~(f)は PbS QD 層を入れた後の電界分布) (a) PbS QD 層がない状態 (b) 初期構造 (c) 逆設計による最適構造 (d) 人間の基準による構造 (case2) (e) 人間の基準による構造 (case3) (f) 人間の基準による構造 (case4)

図 6.9 (a)は 4 つの Action パラメータを TDA の手法の 1 つである t-SNE を用いて次元削減し、2 次元データに変換してから、学習時に探索した値をデータ点としてプロットしたグラフである。また、それぞれのデータ点において、報酬の値に応じてカラーリングしている。プロットの分布を確認すると、報酬の値が高い緑~黄色のカラーリングをしているデータ点が広く分布しており、報酬の値が低い青のカラーリングのデータ点が一部に密集していることがわかる。このことから、学習初期は報酬が低い結果になっていたが、学習過程でより報酬が高くなる方向へ Action をチューニングするように学習が進められていったことが読み取ることができ、この逆設計モデルにおいても学習がうまくできていると捉えることができる。さらに、各 case と最適構造のデータ点を異なる記号でプロットしている結果を確認すると、最適構造の星型のデータ点が報酬の最も高い黄色のデータ点のエリア内部に存在していることから、探索で得られた中で性能が良いデータは星型のデータ点の周辺であることがわかる。

次に上記の結果の通り学習された逆設計モデルを用いて、デバイス設計のテストを行った結果を図 6.9 (b)に示す。PbS QD 層が 2 層の場合と同様に Action パラメータとして設定しているペロブスカイト層の膜厚をランダムに決定した 100 個のデータサンプルに対し、変換効率が向上するように学習済み逆設計

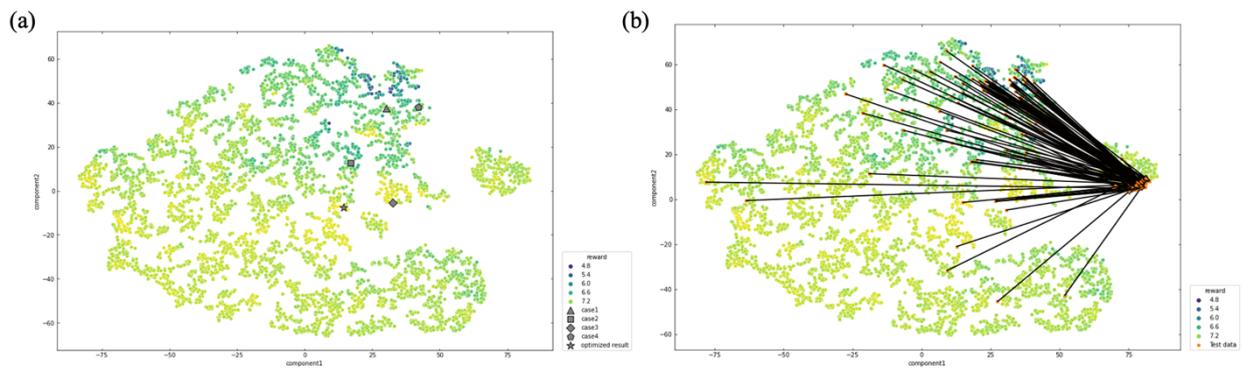


図 6.9 (a) PbS QD 層が 4 層の場合における Action パラメータと報酬によってプロットした学習時の探索データ分布 (b) 学習済み逆設計モデルを用いてデバイス設計のテストを行った結果

モデルを用いてペロブスカイト層の膜厚を 1 度修正させる。そのランダムに決定された膜厚によるデータ点と、逆設計モデルにより修正した後の膜厚によるデータ点を図 6.9 (a)のグラフにプロットし、修正前と後の関係が明確になるように矢印で結んでいる。図 6.9 (b)を見ると、ランダムに決定された様々な膜厚のデータ点が、とある一箇所のエリアへ矢印が伸びていることが確認できるが、このエリアは星型のデータ点の周辺ではないことから、最も性能の高いデバイス構造へ修正できたわけではないと考えられる。これは、学習の過程で最も性能の高いデバイス構造を発見することができたが、エピソードを重ねるとその最も良いデバイス構造ではなく、やや性能の劣るデバイス構造へ学習が収束していったと考えられる。これは DDPG の学習時に探索範囲を広げることを目的として、DDPG の Actor が出力した Action に対して意図的にノイズを加えて、ドリフト拡散モデルのシミュレータへ入力されていることが原因であると考えられる。すなわち、最も性能の高いデバイス構造を発見することができているのに、探索範囲を広げようとするあまり、余計にノイズをのせてしまっていると捉えることができる。したがって、DDPG の学習に関わるハイパーパラメータの調整によって、逆設計モデルの性能を向上させる余地があることを示唆している。

6.4.3 PbS QD 層が 9 層の場合の逆設計結果

図 6.10 に PbS QD 層が 4 層の場合のデバイス構造における逆設計結果を示す。図 6.10 (a)は DDPG アルゴリズムにおける学習曲線である。PbS QD 層が 9 層の場合においてもグラフの傾向としてエピソードを重ねるごとに累積報酬が増加していることが確認できる。また、学習の初期段階である 0 エピソード付近では累積報酬が -40 前後の値であるため、学習初期は式(6.4)の制約条件を違反して罰則を多く受け取っていることが窺える。学習終盤の 200 エピソード付近では累積報酬が 40 前後になっている。これらの結果から、PbS QD 層が 9 層の場合ではパラメータの数が多いため探索空間が非常に広く、200 エピソードでは学習しきれていない、もしくは現状の DDPG に関するハイパーパラメータの値や DDPG のアルゴリズムの性能では学習が難しい可能性があると考えられる。

図 6.10 (b)(c)は、初期構造と逆設計によって得られた最適構造におけるエネルギーバンド図を示している。それぞれ PbS QD 層が位置している場所に中間準位である E_I と擬フェルミ準位である E_{FI} が存在していることが確認できる。2つのグラフを比較すると、PbS QD 層が2層や4層の結果と同様に、PbS QD 層が位置している場所の違いに応じて、中間準位の位置する場所が変化していることが確認できる。

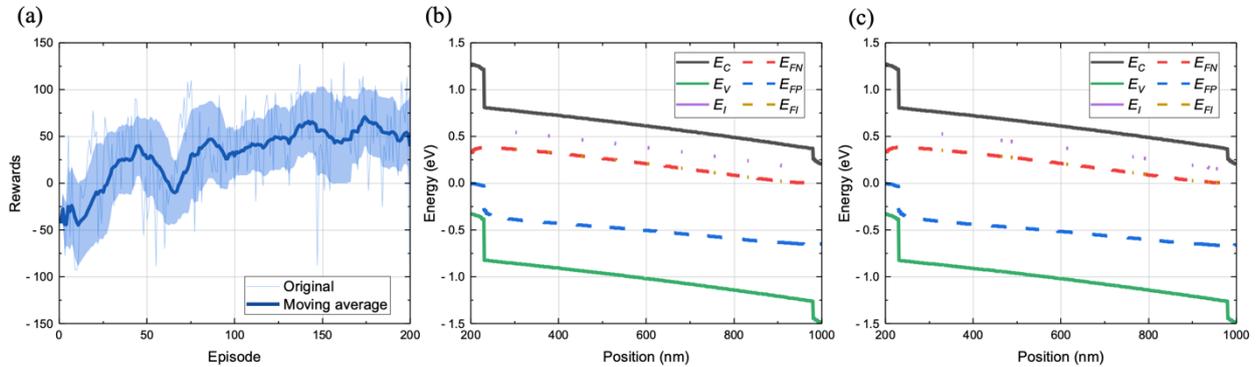


図 6.10 (a) PbS QD 層が9層の場合における DDPG による学習曲線 (b) 初期構造におけるエネルギーバンド図 (c) 逆設計によって得られた最適構造におけるエネルギーバンド図

また、図 6.11 (a)は初期のデバイス構造と逆設計で得られた最適な構造、並びに比較対象として人間の主観で決定したデバイス構造 case2, case3, case4 における電流-電圧特性を示している。それぞれのデバイス構造における Action パラメータは表 6.4(a)に示す。初期構造は PbS QD 層が4層の場合と同じく光吸収層の中で PbS QD 層が等間隔に配置されるような構造となっている。また、表 6.4(b)は各デバイス構造時の短絡電流密度 J_{SC} 、開放電圧 V_{OC} 、Fill Factor、変換効率をまとめている。各デバイス構造を比較すると、PbS QD 層が2層や4層の場合と同じく、逆設計によって得られた最適な構造が最も短絡電流密度が高く、変換効率も 6.913%で一番高いことがわかった。したがって、今回も人間の判断で決定したデバイス構造よりも良い性能のデバイス構造を効率的に設計することができている。しかしながら、PbS QD 層が2層や4層の場合の学習曲線のように累積報酬が140付近まで上昇していないことから、さらに変換効率が高いデバイス構造が存在する可能性が高いと考えられる。

表 6.4 (a) 各デバイス構造における Action パラメータ (b) 各デバイス構造における電気特性

(a)										(b)				
	d_1 [nm]	d_2 [nm]	d_3 [nm]	d_4 [nm]	d_5 [nm]	d_6 [nm]	d_7 [nm]	d_8 [nm]	d_9 [nm]	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	変換効率[%]	
初期状態 (case1)	70.5	70.5	70.5	70.5	70.5	70.5	70.5	70.5	70.5	7.484	0.9460	0.803	5.685	
case2	13	35	125	60	120	15	110	60	150	6.071	0.9370	0.808	4.598	
case3	183	53	10	112	5	5	102	10	53	8.691	0.9515	0.799	6.606	
case4	13	220	5	5	120	110	5	5	205	7.149	0.9442	0.803	5.420	
逆設計結果	97	130	18	122	145	22	104	31	14	9.074	0.9526	0.800	6.913	

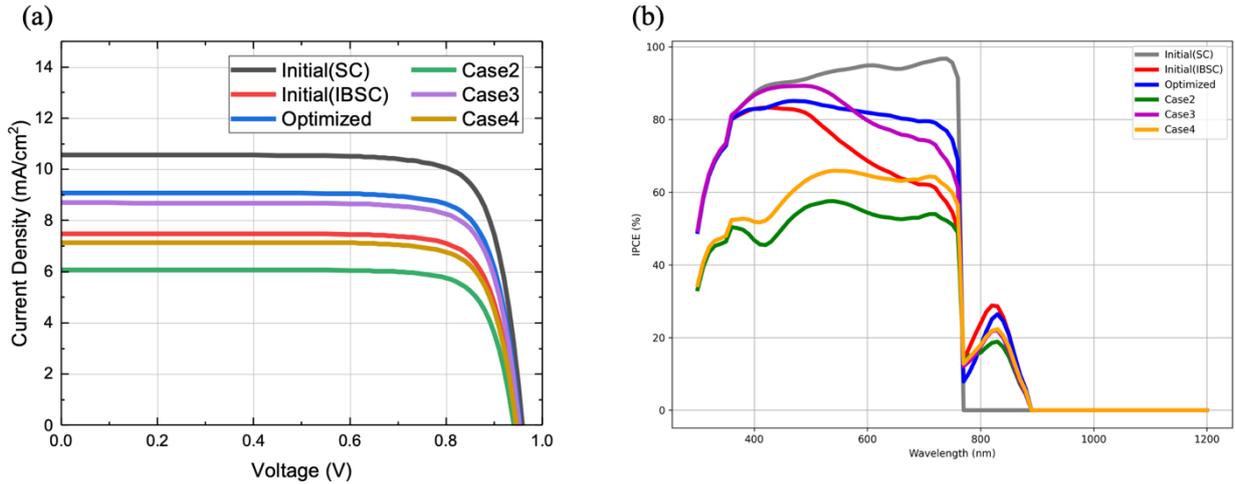


図 6.11 PbS QD 層が 9 層の場合における初期構造と最適構造および人間の方針による構造(case2~case4)の結果比較 (a) 電流-電圧特性 (b) 分光感度特性

図 6.11 (b)は、初期のデバイス構造と逆設計で得られた最適な構造、並びに比較対象として人間の主観で決定したデバイス構造 case2, case3, case4 における分光感度特性を示している。グラフを確認すると、PbS QD 層が 2 層や 4 層の場合の結果と同じく、波長 400~750nm 付近でデバイス構造の違いによる変化がより顕著に現れていることが確認できる。今回の結果も、QD 層が多く存在していることによって、QD 層にキャリアが溜まってしまふことが原因で、QD 層を入れていない状態の結果 (SC) よりも、QD 層を入れているその他 5 種類の結果の方が、全体的に IPCE の値が低くなっている様子が確認できる。また、QD 層を入れている 5 種類の中で比較すると、300~500nm 付近では、case4 が最も高い IPCE を示しており、600~700nm 付近では、逆設計により得られた最適構造の結果が最も IPCE の値が高いことが確認できる。しかし、表 6.4(b)に示す通り、逆設計の結果が最も良い性能を示していることから、AI を用いた逆設計では、CB-VB 間で吸収される短波長領域の中でさらに、吸収端波長に近い 600~700nm の波長領域での光吸収によって生じる電流が最も高くなるように、デバイス構造を調整したと考えられる。

各デバイス構造における電界分布の違いを比較した結果を図 6.13 に示す。図 6.13 (a)が QD 層を入れていない状態の電界分布を示しており、図 6.13 (b)~(f)がそれぞれ初期構造、逆設計結果、case2, case3, case4 の結果を示している。また、図 6.13 (b)~(f)の結果は、QD 層が存在している上での電界分布となっ

ており、QD 層が存在する位置を白い点線で示している。これらを比較すると、QD 層を入れることによって電界分布が変化しており、PbS QD 層が 2 層や 4 層の場合よりも顕著に変化していることが確認できる。図 6.13 (d)~(f)は、人の手によって設計されたデバイス構造であり、電界分布の干渉ピークに重なるように QD 層を入れていたが、QD 層を入れた後ではほとんどのピークがずれているか消滅している。特に 900nm 付近のピークは変化しているが、1200nm 付近のピークはあまり変化していない。挿入する QD 層の数が多いため、多重に干渉が生じて元の干渉ピークが大きく変化したと考えられる。また、性能が一番良かった逆設計結果である図 6.13 (c)を確認すると、PbS QD 層が 2 層や 4 層の場合と同様に干渉ピークに重なるように QD 層が配置されているわけではないことが確認できる。したがって、やはり人間が考慮できない特徴を逆設計では捉えて設計できていると考えられる。

図 6.12(a)は 9 つの Action パラメータを TDA の手法の 1 つである t-SNE を用いて次元削減し、2 次元データに変換してから、学習時に探索した値をデータ点としてプロットしたグラフである。また、それぞれのデータ点において、報酬の値に応じてカラーリングしている。プロットの分布を確認すると、報酬の値が高い黄色のカラーリングをしているデータ点よりも、報酬の値が低い緑や青のカラーリングのデータ点の方が多いことが確認できる。このことから、PbS QD 層が 2 層や 4 層の場合と比べて学習難易度が高まっており、学習不足もしくはアルゴリズムのチューニング不足か性能不足が懸念される。さらに、各 case と最適構造のデータ点を異なる記号でプロットしている結果を確認すると、最適構造の星型のデータ点が報酬の最も高い黄色のデータ点のエリア内部に存在しているが、そのエリアは非常に少ないことがわかる。

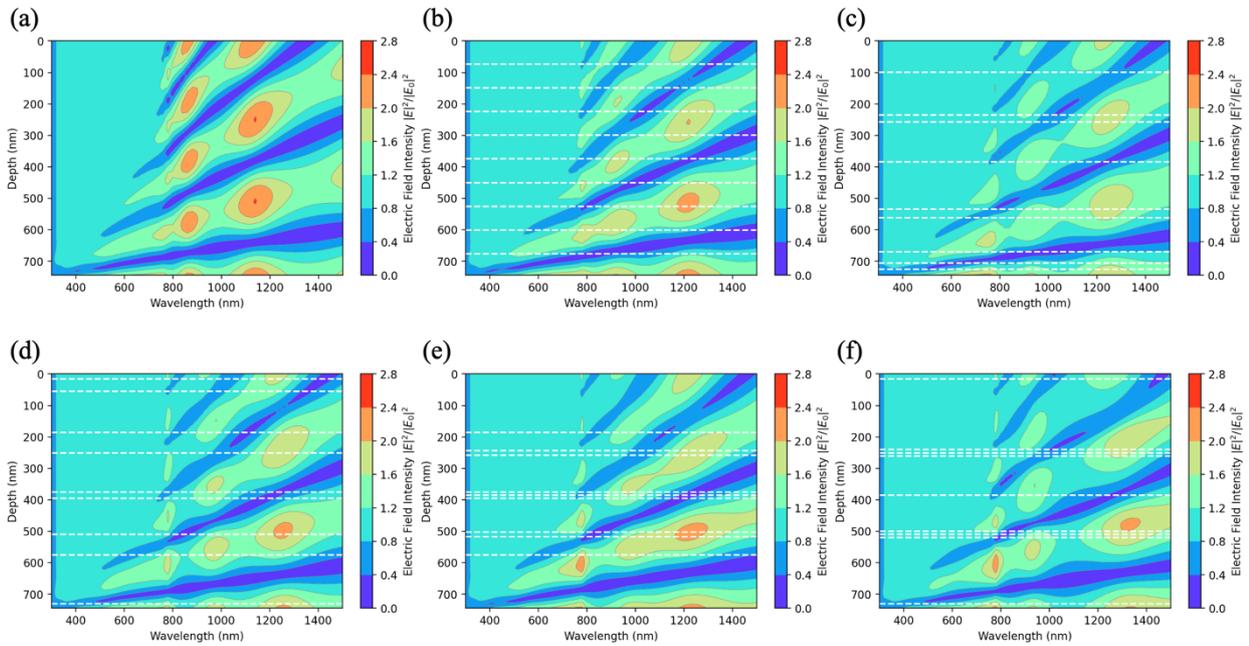


図 6.13 PbS QD 層が 9 層の場合における各デバイス構造の電界分布 ((b)~(f)は PbS QD 層を入れた後の電界分布) (a) PbS QD 層がない状態 (b) 初期構造 (c) 逆設計による最適構造 (d) 人間の基準による構造 (case2) (e) 人間の基準による構造 (case3) (f) 人間の基準による構造 (case4)

次に上記の結果の通り学習された逆設計モデルを用いて、デバイス設計のテストを行った結果を図 6.12 (b)に示す。PbS QD 層が 4 層の場合と同様に **Action** パラメータとして設定しているペロブスカイト層の膜厚をランダムに決定した 100 個のデータサンプルに対し、変換効率が向上するように学習済み逆設計モデルを用いてペロブスカイト層の膜厚を 1 度修正させる。そのランダムに決定された膜厚によるデータ点と、逆設計モデルにより修正した後の膜厚によるデータ点を図 6.12 (a)のグラフにプロットし、修正前と後の関係が明確になるように矢印で結んでいる。図 6.12 (b)を見ると、ランダムに決定された様々な膜厚のデータ点が、とある一箇所のエリアへ矢印が伸びていることが確認できるが、このエリアは星型のデータ点の周辺ではないことから、PbS QD 層が 4 層の場合と同様に最も性能の高いデバイス構造

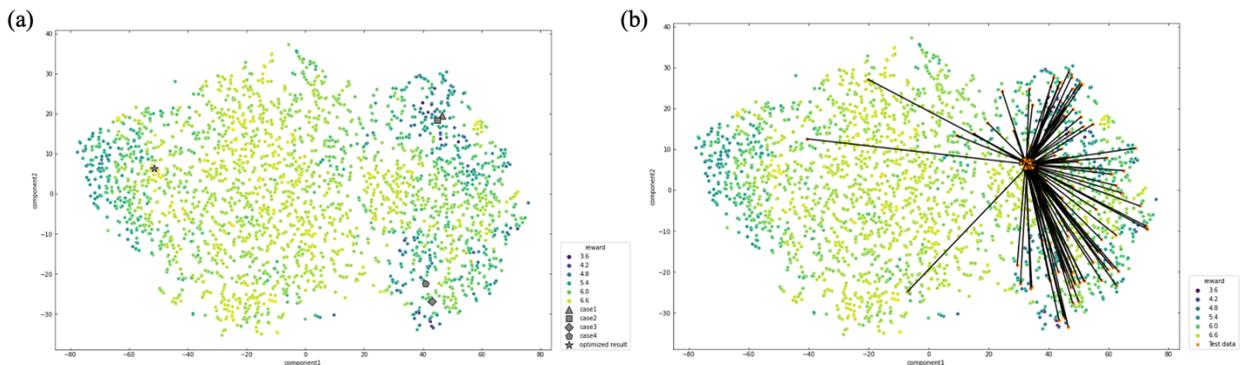


図 6.12 (a) PbS QD 層が 9 層の場合における Action パラメータと報酬によってプロットした学習時の探索データ分布 (b) 学習済み逆設計モデルを用いてデバイス設計のテストを行った結果

へ修正できたわけではないと考えられる。しかし、人間でもチューニングすることが難しい9つの Action パラメータを操作してランダムに決めた場合の性能から向上させることはできているため、逆設計モデルはデバイス設計の担当者にある程度サポートする役割としても活用可能であると考えられる。

6.5 本章まとめ

本研究では、ドリフト拡散シミュレータと深層強化学習を組み合わせた逆設計手法を、コロイド量子ドット/ペロブスカイト中間バンド型太陽電池デバイスの性能向上へ活用する。COMSOL MultiPhysics®の半導体モジュールと波動光学モジュールを用いてドリフト拡散シミュレータを構築し、DDPG アルゴリズムを学習アルゴリズムとして選択することで、逆設計のフローチャートを組んだ。逆構造のペロブスカイト太陽電池の光吸収層内に PbS QD 層を組み込んだ中間バンド型太陽電池をテストモデルとして使用し、PbS QD 層の層数の違いによる逆設計モデルの性能を比較した。層数が 2 層、4 層、9 層の全ての場合において、人間が決定したデバイス構造よりも高い変換効率を実現するデバイス構造を探索することができた。IPCE や電界分布の違いを比べることで、AI を用いた逆設計では、今回は CB-VB 間の光吸収によって得られる電流を高めるようにデバイス設計を行っていると考えられた。さらに探索データを 2 次元空間にプロットし、デバイス構造の修正テストの結果と照らし合わせることで、デバイスの性能を向上させるようにデバイス構造を求めることが可能であることを確認した。しかしながら、層数を増やしていくことによって Action パラメータの数が増え、探索空間が巨大になっていくことで学習難易度が向上し、テスト精度が低下していることから、学習エピソードの拡大や DDPG アルゴリズムのハイパーパラメータの調整、もしくは他の深層強化学習アルゴリズムへの変更などを行う必要があることを確認できた。本研究は、AI エージェントを用いた太陽電池デバイスの設計ツールが材料の種類を問わずに活用できることを示唆している。さらに、学習パラメータの増加に伴う学習モデルとしての改善点が浮き彫りになったことで、逆設計モデルには多くの発展の余地があることを示している。

第 7 章 埋込型 PbS 量子ドット/ペロブスカイト太陽電池の作製と性能評価

本章では PbS 量子ドット/ペロブスカイト中間バンド型太陽電池デバイスの実現を目指し、コロイド量子ドット層をペロブスカイト層に組み込んだ太陽電池の作製実験を行った結果についてまとめる。

7.1 はじめに

第 6 章 では、COMSOL Multiphysics を用いた中間バンド型太陽電池のドリフト拡散シミュレータと深層強化学習アルゴリズムの DDPG を組み合わせた逆設計手法を、コロイド量子ドット (QD: Quantum Dot) /ペロブスカイト中間バンド型太陽電池デバイスの逆設計に応用し、デバイス構造設計ツールとしてペロブスカイト材料を使った太陽電池にも活用できることを示した。そこで以降の章では逆設計モデルで得られたデバイス構造を実際に作製することで、シミュレーションと同様の高効率な太陽電池を実現できるかどうか検証を行う。また、実際に作製を行いその性能を評価することで、逆設計シミュレーションモデルを実際のデバイスの挙動に近づけて、より実用的なデバイス設計ツールへとアップデートさせることを目指す。

本章では、シミュレーションで扱った構造の太陽電池を作製する準備段階として、まず通常のペロブスカイト太陽電池とペロブスカイト太陽電池の光吸収層に PbS QD を組み込んだ太陽電池を作製し、その性能の違いや QD の濃度の違いについて評価を行う量子ドット濃度比較実験を行った。次に、通常のペロブスカイト太陽電池と PbS QD をペロブスカイト組み込んだ太陽電池のそれぞれに対し、光吸収層の膜厚を変化させた際の違いについて評価を行う光吸収層膜厚比較実験を行った。第 6 章 におけるシミュレーションで扱った、QD 層とペロブスカイト層を交互に積層させた構造の太陽電池の作製に関する実験は第 8 章 で述べる。

7.2 デバイスの作製方法

今回作製するデバイスの構造は、逆構造のペロブスカイト太陽電池であり、透明導電膜としてフッ素ドープ酸化スズ(Fluorine-doped Tin oxide: FTO)、ホール輸送層として poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate (PEDOT:PSS)、ペロブスカイトとして $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 、また、ペロブスカイトの中に組み込む量子ドットとしてオレイン酸リガンド PbS QD (溶媒は n-Octane)、電子輸送層として C_{60} 、短絡防止層として bathocuprine (BCP)、裏面電極として Ag を使用した。PbS QD は今回は他の研究室からお借りして使用した。

量子ドット濃度比較実験では比較対象として、ペロブスカイトのみのセル、ペロブスカイトに濃度

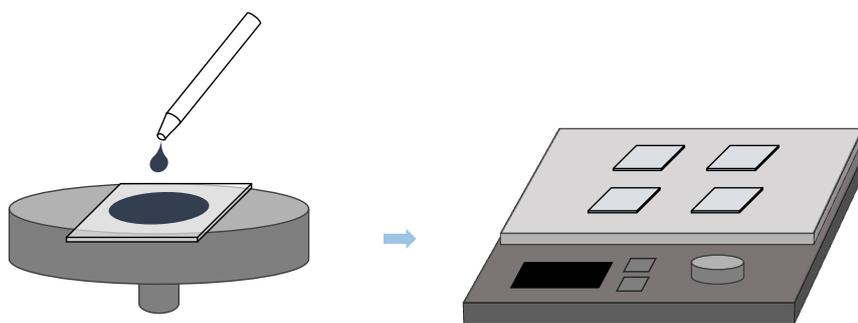


図 7.1 PEDOT:PSS のスピナーコートとアニーリングの様子

0.2mg/mL の PbS QD を組み込んだセル、ペロブスカイトに濃度 0.5mg/mL の PbS QD を組み込んだセル、ペロブスカイトに濃度 1.0mg/mL の PbS QD を組み込んだセルの 4 種類を作製した。ペロブスカイトの物質量は全て 1.4mol とした。

光吸収層膜厚比較実験では比較対象として、0.7mol のペロブスカイトのみのセル、0.7mol のペロブスカイトに濃度 0.5mg/mL の PbS QD を組み込んだセル、0.35mol のペロブスカイトのみのセル、0.35mol のペロブスカイトに濃度 0.5mg/mL の PbS QD を組み込んだセルの 4 種類を作製した。

それぞれのセルの作製過程の詳細については以降の章で述べる。

7.2.1 FTO ガラス基板の成型とエッチング

今回の実験では FTO 付きガラス基板を用いた。作製するセルは裏面電極と透明導電膜が接触して短絡することを防止するために、ガラス基板上に成膜されている FTO の一部をエッチングして除去した。FTO 基板を 20 mm × 100 mm サイズにカットし、FTO 膜を片側 5 mm のみ露出させた状態で残りの箇所をマスキングテープで保護した。その後、亜鉛粉末と塩酸を浸した綿棒で露出している FTO をエッチングした。エッチング後にマスキングテープを剥がし、基板を 20 mm × 20 mm サイズに切り出した。

7.2.2 FTO ガラス基板の洗浄

エッチングや成型によって、FTO 基板表面にガラスの粉末や亜鉛、塩酸などの不純物が付着しているため、FTO 基板を洗浄した。最初に中性洗剤を入れた蒸留水に基板を浸し、20 分間超音波洗浄を行った。その後、アセトンで基板表面を洗い流し、基板をアセトンに浸して 20 分間超音波洗浄を行った。その後、イソプロパノール(IPA)で基板表面を洗い流し、基板を IPA に浸して 20 分間超音波洗浄を行った。その後、エアダスターで基板表面の水滴を除去し、5 分間基板表面をプラズマ洗浄した。

7.2.3 PEDOT:PSS 層の成膜

次にホール輸送層として PEDOT:PSS を FTO 基板上に成膜した。成膜方法は回転している基板上に溶

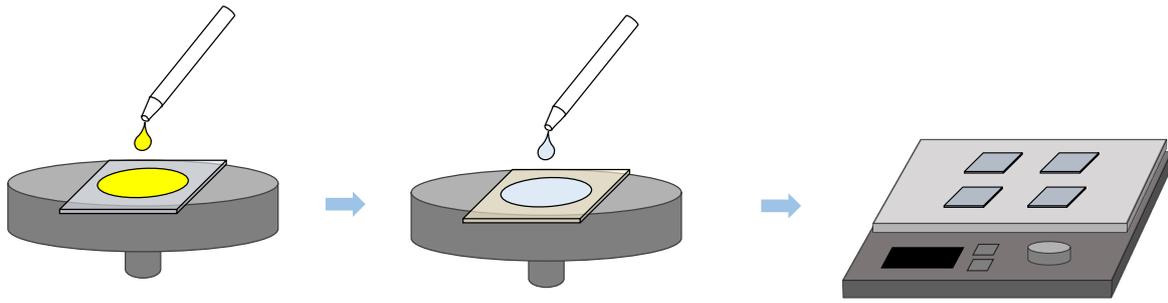


図 7.2 ペロブスカイトのスピニングとアンチソルベント、アニーリングの様子

液を滴下するスピニング法を用いた。スピニングは 500rpm で 10s 回転させた後、5000rpm で 40s 回転させた。また、成膜する際は PEDOT:PSS 溶液を 100 μ L 滴下した。その後、180 $^{\circ}$ C に設定したホットプレートの上にスピニング後の基板を載せて、20min 間アニールした。図 7.1 に PEDOT:PSS のスピニングとアニーリングの様子を示す。

7.2.4 ペロブスカイト層の成膜

次に、ペロブスカイトを成膜するために、ペロブスカイトの前駆体溶液を調製した。量子ドット濃度比較実験で扱う 1.4mol のペロブスカイト前駆体溶液の調製には、200.72mg の FAI と 591.46mg の PbI₂、26.096mg の MABr、85.51mg の PbBr、19.24mg の CsI を、0.8mL の N,N-Dimethylformamide Super Dehydrated (DMF) 溶媒と 0.2mL の Dimethylsulfoxide Super Dehydrated (DMSO) 溶媒を混合させた溶媒に入れて 2 時間攪拌した。対して光吸収層膜厚比較実験で扱う 0.7mol のペロブスカイト前駆体溶液の調製には、100.36mg の FAI と 295.73mg の PbI₂、13.048mg の MABr、42.755mg の PbBr、9.62mg の CsI を、0.8mL の DMF 溶媒と 0.2mL の DMSO 溶媒を混合させた溶媒に入れて 2 時間攪拌した。0.35mol のペロブスカイト前駆体溶液の調製には、50.18mg の FAI と 147.865mg の PbI₂、6.524mg の MABr、21.3775mg の PbBr、4.81mg の CsI を、0.8mL の DMF 溶媒と 0.2mL の DMSO 溶媒を混合させた溶媒に入れて 2 時間攪拌した。その後 PEDOT:PSS と同様にスピニング法を用いて基板上に成膜した。スピニングは基板上にペロブスカイトの前駆体溶液を 70 μ L 滴下した後に 1000rpm で 10s 回転させ、その後 6000rpm で 20s 回転させた。途中 25s 経過時にクロロベンゼン (CB) を回転中の基板上に 500 μ L 滴下させることでアンチソルベントを行った。アンチソルベントを行うことでペロブスカイトが急速に結晶化し、欠陥が少ない結晶を作製することが可能である。その後、100 $^{\circ}$ C に設定したホットプレートの上にスピニング後の基板を載せて、10min 間アニールした。図 7.2 にペロブスカイトのスピニングとアンチソルベント、アニーリングの様子を示す。

ペロブスカイトに PbS QD を組み込んだセルを成膜する場合は、ペロブスカイト前駆体溶液の中に、求める濃度になるように量を調整して PbS QD を入れた後に 2 時間攪拌した。このようにすることで、ペロブスカイト基板に PbS QD がほぼ偏りなく均一に分散させることができる。成膜方法は上記と同様の設定

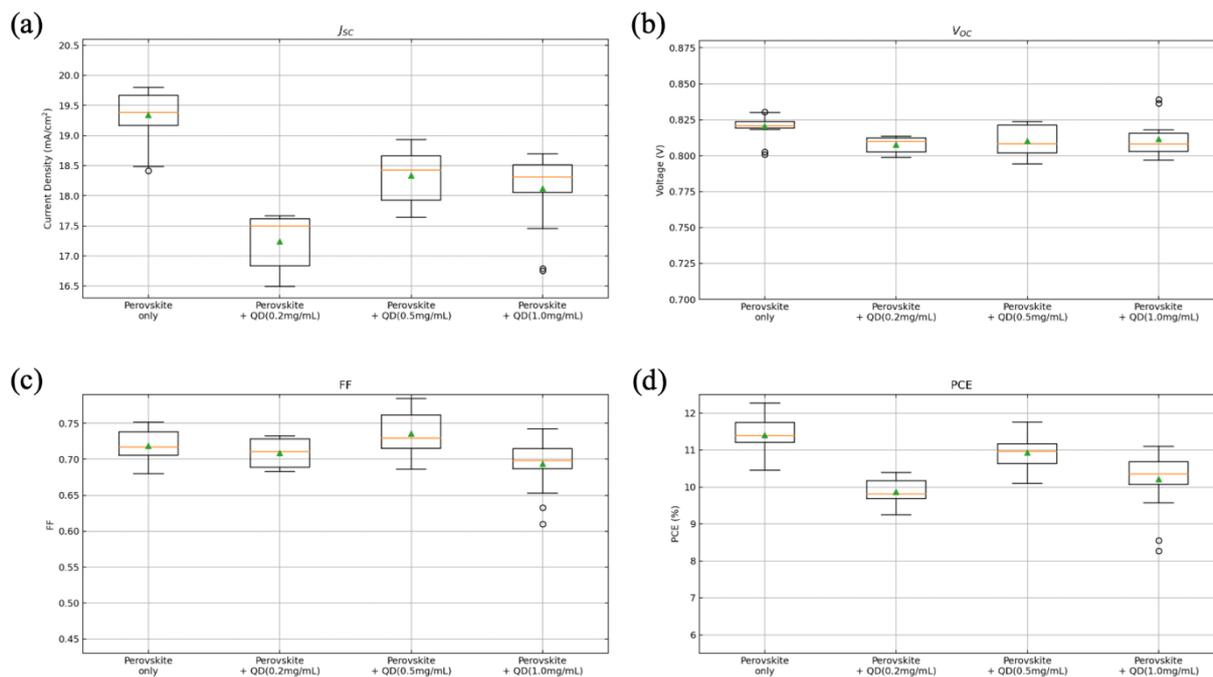


図 7.3 基板作製から 1 日後に測定した結果 (a)短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率

で行った。

7.2.5 C60 層・BCP 層・裏面電極の成膜

その後、C₆₀ 層を成膜する前に、FTO 表面に Ag 電極を蒸着させるために、先ほど成膜した PEDOT:PSS とペロブスカイトの一部をエッチングして除去した。具体的には、 γ -ブチロラクトン (GBL) を綿棒につけて、ペロブスカイト表面を擦ることで除去した。

その後、真空蒸着法によって C₆₀ 層、BCP 層、裏面電極をそれぞれ成膜した。真空度は 10^{-4} Pa 程度で行い、膜厚は C₆₀ が 25nm、BCP が 7nm、Ag が 130nm となるように蒸着を行った。

7.3 量子ドット濃度比較実験：結果と議論

7.3.1 基板作製から 1 日後の測定結果

図 7.3 に、基板作製から 1 日後に測定した際の電流電圧特性に関する結果を示す。それぞれのグラフで、三角の点は平均値を示している。図 7.3 を確認すると、PbS QD を含まないペロブスカイトだけのセルが最も短絡電流密度の平均値が高く、変換効率の平均値も同じく高かった。ペロブスカイトで励起して発生したキャリアが量子ドット内でトラップされてしまい、再結合が起きることで電流密度が低下した可能性があると考えられる。しかしながら、箱ひげ図の分布を確認すると、ペロブスカイトのみの結果よりも PbS QD を組み込んだ場合の結果が上回るデータも存在しているため、量子ドットを添加すること

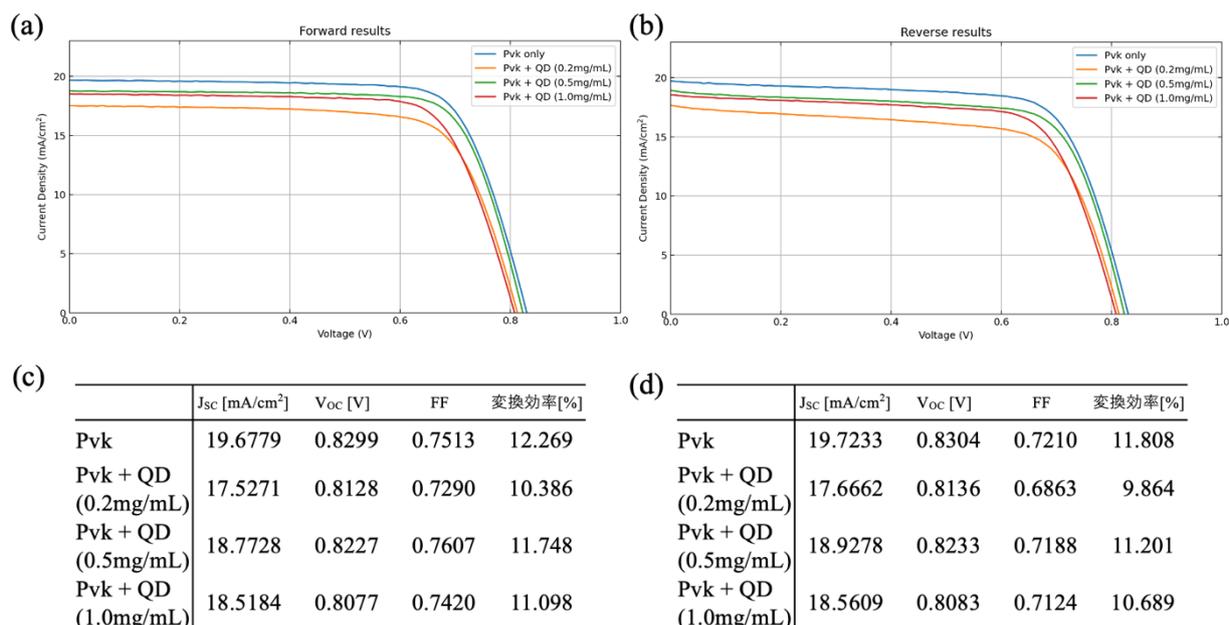


図 7.4 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性

が必ずしも悪影響を及ぼしているわけではないと思われる。図 7.3(c)では 0.5mg/mL の PbS QD を組み込んだ場合の FF の平均値が、ペロブスカイトのみの場合の FF の平均値よりも上回っているため、FF を向上させるために PbS QD を組み込むことは有効であると考えられる。また、QD 濃度の違いを検証すると、短絡電流密度や FF、変換効率に関しては、それぞれの項目における平均値が 0.5mg/mL の場合が一番高いことがわかった。つまり文献[21]でも報告されているように、ペロブスカイトの中に組み込む PbS QD の濃度は高すぎても低すぎても性能が向上しないと思われる。

図 7.4 は 4 種類のパターンにおいて、それぞれ最も性能が良いセルを選択して電流-電圧特性をプロットした結果を示している。結果は図 7.3 の統計データと同じくペロブスカイトのみの場合が最も変換効率が高く、PbS QD を添加した 3 種類の中では 0.5mg/mL の濃度で添加した場合が最も性能が良かった。また、電圧を正の方向に印加した際の結果 (forward) と電圧を負の方向に印加した際の結果 (reverse) の違いを比較すると、どのパターンにおいても forward の結果の方が高い値となっていた。こちらは高いヒステリシス特性を有するペロブスカイト太陽電池にはよく見られる傾向である。

7.3.2 基板作製から 1 週間後の測定結果

図 7.5 に、基板作製から 1 週間後に測定した際の電流電圧特性に関する結果を示す。図 7.3 の結果と比較すると、開放電圧や FF、変換効率の平均値がどのパターンにおいてもやや低下している。これは湿気や大気暴露によってペロブスカイト結晶が劣化してしまうことが原因と思われる。しかし、短絡電流密度はどのパターンにおいても平均値がやや上昇していることが確認できる。また、短絡電流密度や開放電

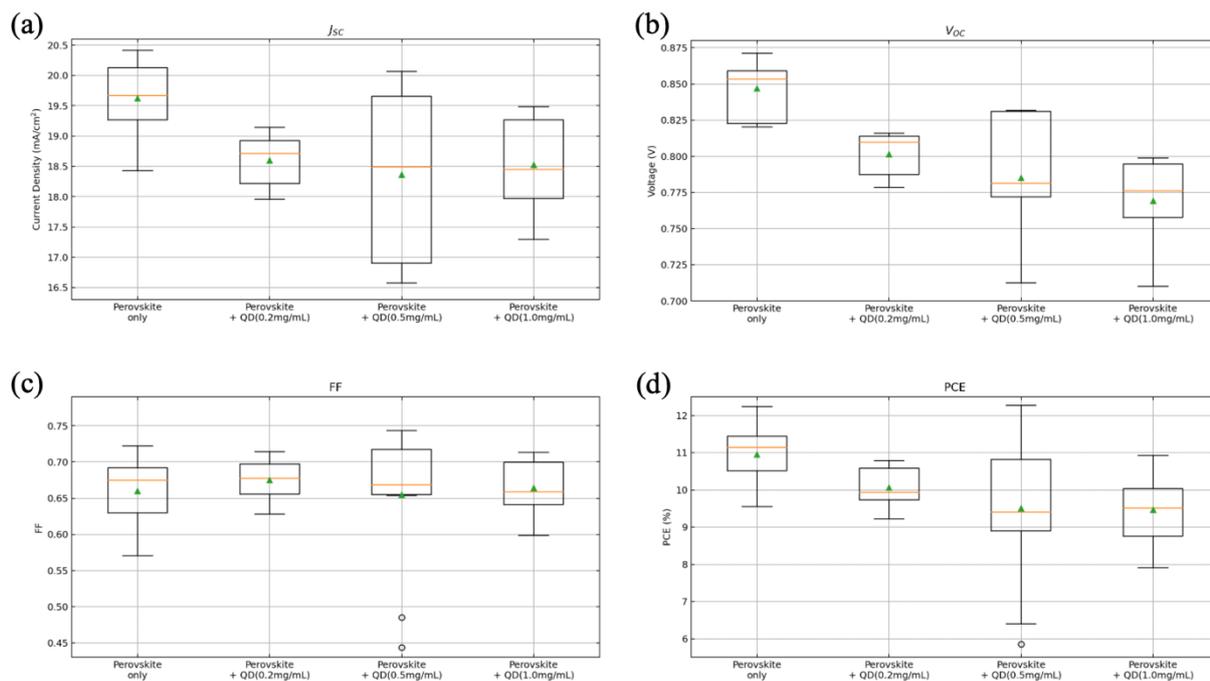


図 7.5 基板作製から 1 週間後に測定した結果 (a)短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率

圧においては最大値が上昇しているデータが確認できており、時間経過に伴う湿気や大気暴露によって、反対に結晶構造の安定性が向上したり、欠陥が少なくなっている可能性が示唆される。

また、PbS QD を含まないペロブスカイトだけのセルが最も短絡電流密度の平均値が高く、変換効率の

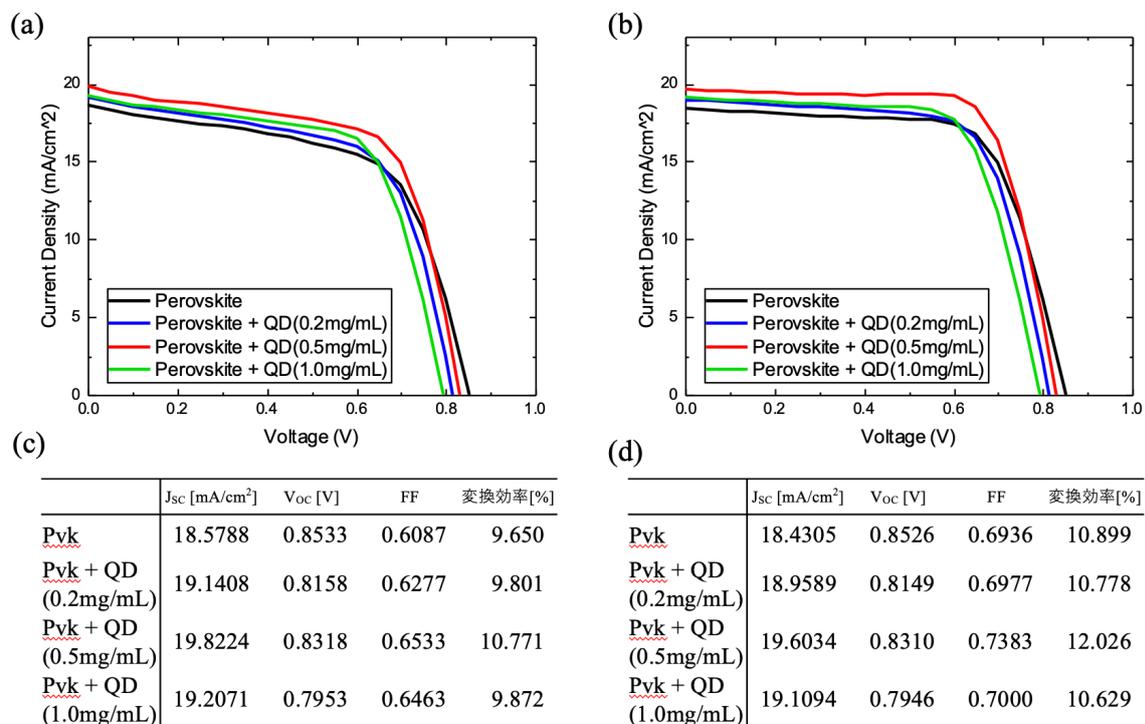


図 7.6 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性

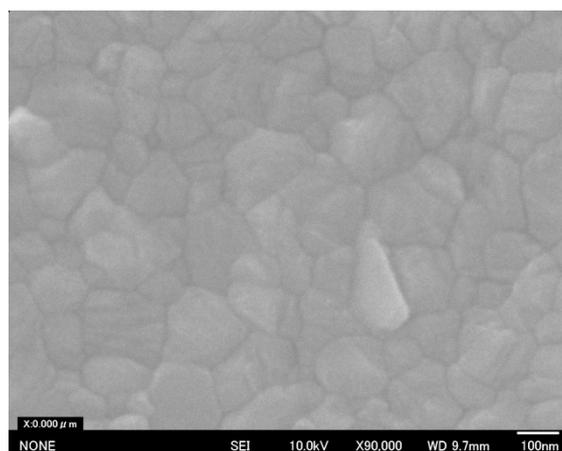


図 7.7 ペロブスカイト表面の FE-SEM 測定結果

平均値も同じく高い傾向は図 7.3 の結果から変化しなかった。また、箱ひげ図の分布を図 7.3 の結果と比較すると、どの項目においても全てのパターンにおいて分散が大きくなっていることがわかる。複数のセルを同一の条件で作製して統計データを取得しているが、それぞれのセルで劣化の程度に差が生じたため、このような結果になったと思われる。特に 0.5mg/mL の濃度の場合が最も分散が大きくなっており、平均値では 0.5mg/mL の濃度の方が全ての項目において上回る結果となった。

図 7.6 は 4 種類のパターンにおいて、それぞれ最も性能が良いセルを選択して電流-電圧特性をプロットした結果を示している。結果の傾向は図 7.4 の場合と異なり、forward の場合と reverse の場合ともに、PbS QD を 0.5mg/mL の濃度で添加した場合が最も性能が良かった。

7.3.3 ペロブスカイト表面の SEM 測定結果

また、PbS QD を添加していないペロブスカイト太陽電池における、ペロブスカイト層の表面を FE-SEM によって測定した結果を図 7.7 に示す。測定結果には、100nm 程度の大きな結晶粒がいくつも生成されていることが確認できる。また、表面にピンホールなどが見られないことから、欠陥がほとんど生じておらず、高品質に成膜できたことがわかった。

7.4 光吸収層の膜厚比較実験：結果と考察

7.4.1 電流-電圧測定・EQE 測定結果

今回作製したセルの電流-電圧特性に関する結果を図 7.9 に示す。図 7.9 (a)は 4 種類のセルの短絡電流密度 J_{sc} の箱ひげ図比較結果を示している。それぞれのグラフで、三角の点は平均値を示している。4 種類を比べると、ペロブスカイトが 0.7mol の 2 つが比較的 J_{sc} の値が高くなり、対照的にペロブスカイトが 0.35mol の 2 つが J_{sc} の値が低いことが確認できる。これはペロブスカイトの物質量の違いによって光吸収

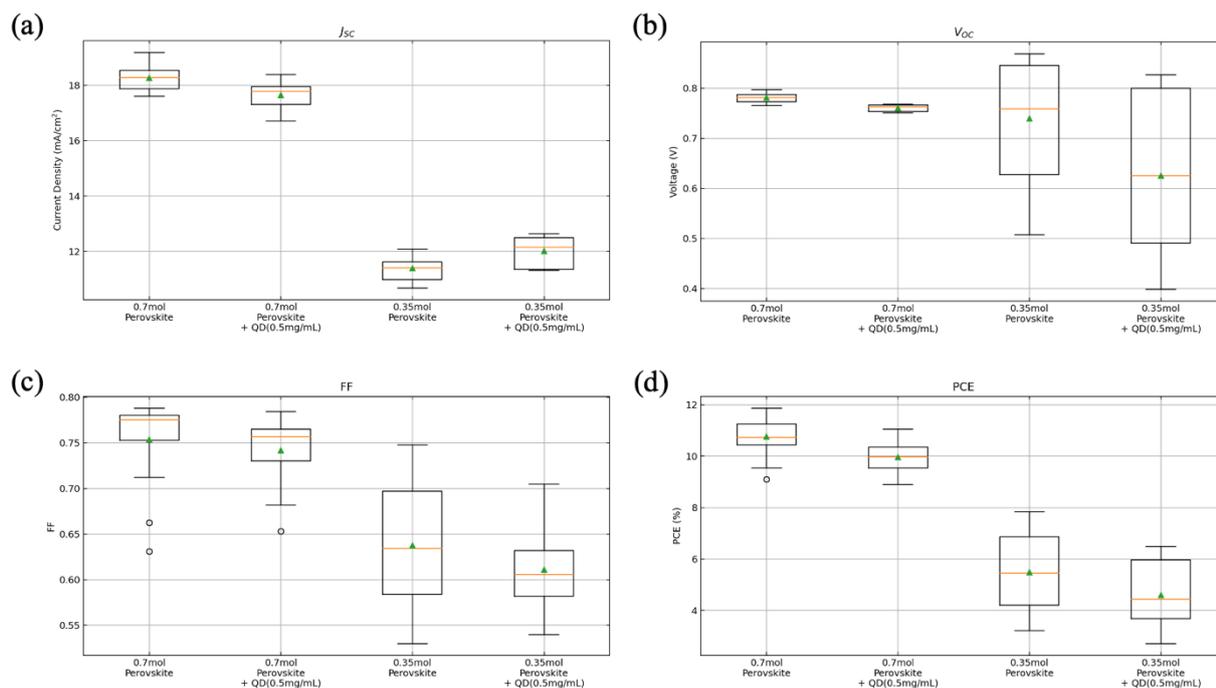


図 7.8 0.7mol と 0.35mol のペロブスカイトセルと 0.5mg/mL の PbS QD を組み込んだペロブスカイトセルの結果 (a) 短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率

層の膜厚が変化し、実質的に入射光の吸収量に違いが生じたことが原因であると考えられる。この J_{sc} の値の違いに伴って、図 7.9 (d) の変換効率に関する箱ひげ図の違いが生じている。図 7.9 (a) の J_{sc} に関して、PbS QD がある場合とない場合を比べると、0.7mol のペロブスカイトでは PbS QD を含まないペロブスカイトの方が J_{sc} の値が高いが、0.35mol のペロブスカイトでは PbS QD を含むペロブスカイトの方が J_{sc} の値が高い。これは、0.35mol のペロブスカイトが 0.7mol のペロブスカイトの場合に比べて、ペロブスカイトに対する PbS QD の割合が増加したことで、ペロブスカイト結晶に対するパッシベーション効果が向上した可能性がある。図 7.9 (b)(c) の開放電圧 V_{oc} や FF の結果では、0.7mol のペロブスカイトの 2 種類よりも 0.35mol のペロブスカイトの 2 種類の方が箱ひげ図の箱の長さが長く、データのばらつきが大きいことが確認できる。これは、0.7mol のペロブスカイトに比べて 0.35mol のペロブスカイトの方が膜厚が薄く、作製時の実験的操作のわずかな違いによるばらつきの影響を受けやすいためであると考えられる。

図 7.10 は 4 種類のパターンにおいて、それぞれ最も性能が良いセルを選択して電流-電圧特性をプロットした結果を示している。結果は図 7.9 の統計データと同じく 0.7mol のペロブスカイトの 2 種類が比較の変換効率が高く、対照的に 0.35mol のペロブスカイトの 2 種類が比較の変換効率が低いことが確認できた。図 7.10 において開放電圧 V_{oc} について着目してみると、正の方向に電圧を印加した forward の場合と負の方向に電圧を印加した reverse の場合のどちらにおいても、0.35mol のペロブスカイトのみのセルが一番高い結果となっている。図 7.9 (b) を確認すると、統計的には 0.35mol のペロブスカイトのみのセルはばらつきが高いが、最大値では一番高い。これは、膜厚が薄い 0.35mol のペロブスカイトの方が、成膜

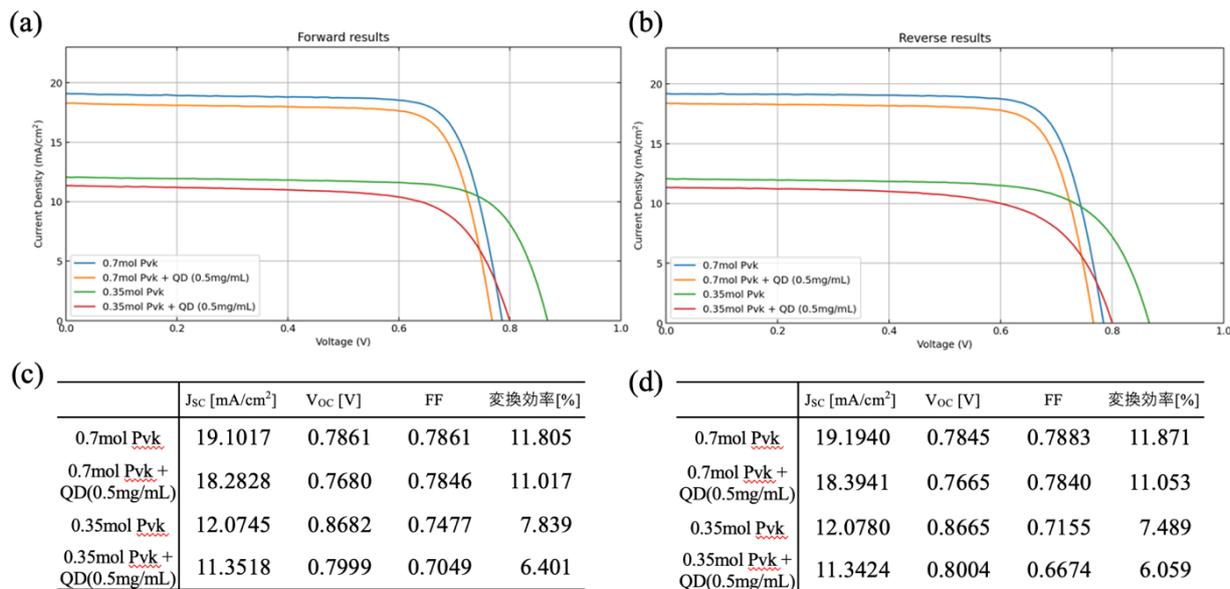


図 7.9 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性

時にペロブスカイト結晶に生じる欠陥を少なくできる可能性が高いことを示唆している。

図 7.10 でプロットした、最も性能が良い 4 種類のセルに対して EQE 測定を行った結果を図 7.10 に示す。図 7.10 (a)において 4 種類を比較すると、0.7mol のペロブスカイトの 2 種類に比べて 0.35mol のペロブスカイトの 2 種類の方が、吸収端波長付近である 550nm~800nm の波長領域において EQE の値が小さいことが確認できる。これは、0.35mol のペロブスカイトでは、膜厚が薄いことによって入射光の吸収量が減少していることが原因であり、短絡電流密度 J_{sc} が減少した図 7.9 (a)の結果を裏付ける結果と言えるだろう。また、PbS QD の有無によって EQE の値が異なっているが、興味深いことに 0.7mol のペロブスカイトの場合では、PbS QD を組み込むことによって EQE が減少し、一方で 0.35mol のペロブスカイトの場合では、PbS QD を組み込むことによって EQE が増加していることが確認できる。こちらも図 7.9 (a)における考察と同様に、0.35mol のペロブスカイトの方がパッシベーション効果が向上していることに由来する可能性があることが考えられる。また、図 7.10 (b)に示す 800nm 以降の長波長側を確認すると、

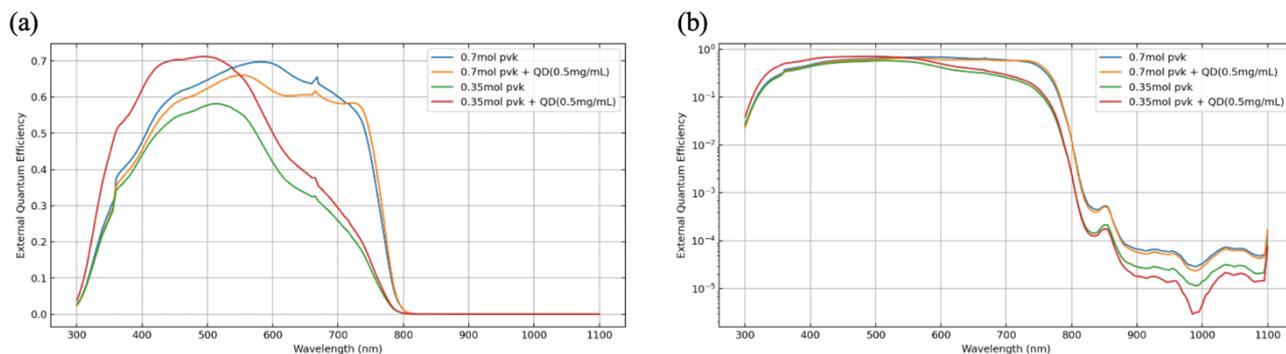


図 7.10 最も性能が良いセルにおける EQE 測定結果 (a) 縦軸を線形表示した場合 (b) 縦軸を対数表示した場合

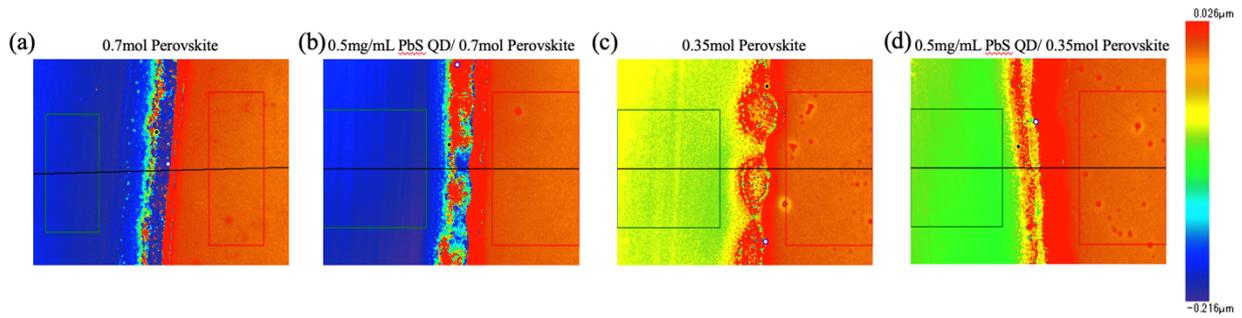


図 7.11 白色光干渉顕微鏡による膜厚測定結果の 2D プロット (カラーリング範囲は全て同じ) (a) 0.7mol ペロブスカイトのみのセル (b) 0.5mg/mL PbS QD を 0.7mol ペロブスカイトに組み込んだセル (c) 0.35mol ペロブスカイトのみのセル (d) 0.5mg/mL PbS QD を 0.35mol ペロブスカイトに組み込んだセル

PbS QD がない場合よりも PbS QD がある場合の方が EQE の値が小さい。今回利用している PbS QD の発光ピークは 933nm であるため、吸収ピークがやや短波長側であることを考慮しても、PbS QD による光吸収は確認できない。したがって、PbS QD による中間準位の形成および中間準位を介した 2 段階吸収は発生していないと考えられる。文献[12]では、PbS の vol% が 11% や 14% の場合に PbS QD による光吸収が確認できているため、PbS QD の濃度が低いことが原因であると考えられる。ただし、7.3 章の結果より PbS QD の濃度を高めすぎると太陽電池としての性能が低下することがわかっているため、PbS QD の組み込み方や適切な濃度設定など、さらなる調査が必要であると考えられる。

7.4.2 膜厚測定結果

作製した 4 種類のパターンにおいて、白色光干渉顕微鏡を用いて光吸収層の膜厚を測定した結果を図 7.11 と図 7.12 に示す。ペロブスカイト層または PbS QD を組み込んだペロブスカイト層を成膜した後に、GBL を用いて成膜した層の一部を除去し、露出した PEDOT:PSS 層と除去していない光吸収層との境界部に白色光を当てて、その反射光の位相差から膜厚を測定した。図 7.11 はそれぞれのセルにおいて、白色光を当てた境界部付近の 2 次元プロットを示しており、膜厚の高低差でカラーリングしている。また、図 7.11 (a)~(d)において全て同一のカラーリング範囲を適用している。図 7.11 の 2 次元プロット全てにおいて、右側が光吸収層が残っている面、左側が光吸収層を除去して PEDOT:PSS 層が露出している面を示している。

図 7.12 は図 7.11 の結果を 1 次元にした結果であり、図 7.11 の画像に含まれる黒い横線の箇所の結果を図 7.12 に示している。図 7.12 の横軸は図 7.11 の画像に映る範囲における左端からの距離を示しており、図 7.12 の縦軸は図 7.11 のカラーリング範囲に対応した高さを表している。図 7.11 と図 7.12 の結果より、それぞれのセルにおける光吸収層の膜厚を測定した。図 7.11 に表示されている長方形で指定された範囲における高さの平均値を計算し、右側の光吸収層における高さの平均値と左側の PEDOT:PSS 層

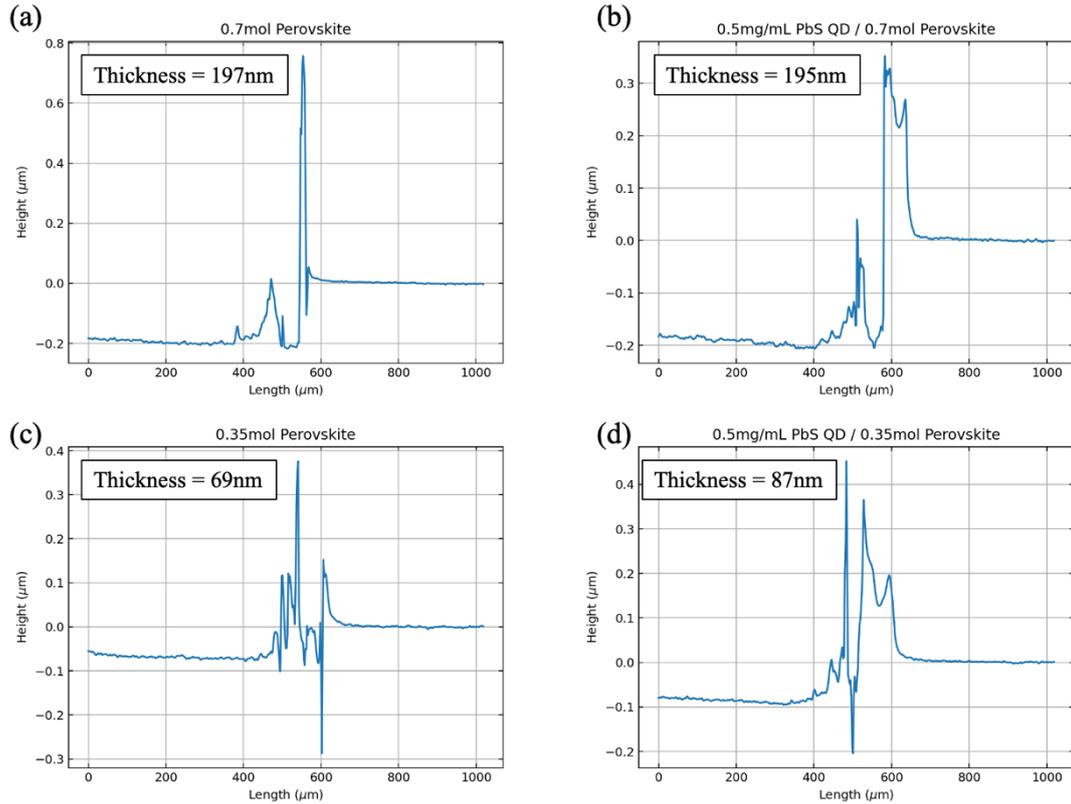


図 7.12 白色光干渉顕微鏡による膜厚測定結果の 1D プロット (図 7.11 の黒い横線の位置でプロット) (a) 0.7mol ペロブスカイトのみのセル (b) 0.5mg/mL PbS QD を 0.7mol ペロブスカイトに組み込んだセル (c) 0.35mol ペロブスカイトのみのセル (d) 0.5mg/mL PbS QD を 0.35mol ペロブスカイトに組み込んだセル

における高さの平均値との差分を光吸収層の膜厚として算出した。それぞれの膜厚を図 7.12 のグラフの左上に示している。0.7mol のペロブスカイトのみのセルでは 197nm であり、0.5mg/mL PbS QD を 0.7mol のペロブスカイトに組み込んだセルでは 195nm、0.35mol のペロブスカイトのみのセルでは 69nm であり、0.5mg/mL PbS QD を 0.35mol のペロブスカイトに組み込んだセルでは 87nm だった。これらを比較すると、0.7mol のペロブスカイトでは 200nm 程度の膜厚であり、0.35mol のペロブスカイトでは 80nm 前後であることが確認できる。また、0.7mol のペロブスカイトの場合は、PbS QD の有無による違いは見られないのに対し、0.35mol のペロブスカイトの場合は、PbS QD を組み込むことによってわずかに膜厚が増加していることがわかった。また、図 7.12 の全ての結果において、光吸収層と PEDOT:PSS 層の境界部では高いピークが確認できるが、こちらは GBL を用いて光吸収層を除去した際に生じた、境界部にペロブスカイトが盛り上がった山が原因であり、スピンのコーティング時に生じたものではないと考えられる。

図 7.13 に、今回作製した 0.7mol のペロブスカイトセルと 0.35mol のペロブスカイトセルの画像を示している。図 7.13 (a)が 0.7mol のペロブスカイトセルであり、図 7.13 (b)が 0.35mol のペロブスカイトセルである。両者を比較すると、0.7mol のペロブスカイトセルよりも 0.35mol のペロブスカイトセルの方が膜厚が小さいことによって、セルがやや半透明となり背景が透けて見えることが確認できた。したがって可

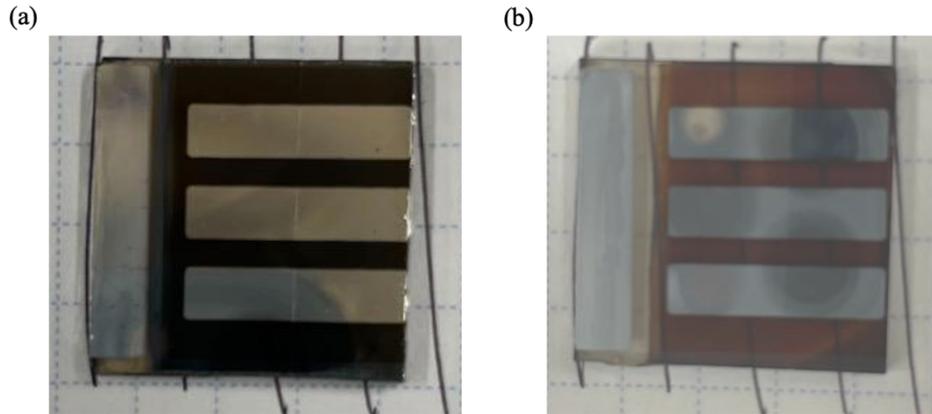


図 7.13 作製したセルの画像 (a) 0.7mol ペロブスカイトのみのセル (b) 0.35mol ペロブスカイトのみのセル

視光領域と重なる 550nm～800nm 付近の光を十分に吸収できていないことが裏付けられる。

7.5 本章まとめ

本研究では、逆設計モデルで得られたデバイス構造を実際に作製することで、シミュレーションと同様の高効率な太陽電池を実現できるかどうか検証を行うことを目標とした実験の初期段階として、通常のペロブスカイト太陽電池とペロブスカイト太陽電池の光吸収層に PbS QD を組み込んだ太陽電池を作製し、量子ドットの濃度の違いによる性能比較ならびに光吸収層の膜厚の違いによる性能比較を行った。

量子ドット濃度比較実験では、電流-電圧特性を測定したところ、作製から 1 日後の測定では PbS QD を添加していないペロブスカイト太陽電池が最も良い性能が得られることがわかった。また、PbS QD を添加した場合は、0.5mg/mL の濃度で添加した場合が最も性能が高くなった。FF について着目すると、ペロブスカイトのみの場合よりも 0.5mg/mL の濃度で PbS QD を添加した場合の方が高い値を測定できているデータも存在しており、量子ドットを添加したことによるペロブスカイト界面へのパッシベーション効果が期待できることが確認できた。続いて作製から 1 週間後の測定では劣化の影響によりデータのばらつきが増えていたが、0.5mg/mL の濃度で PbS QD を添加した場合が最も性能が良いことがわかった。さらに、時間経過後の方が性能が向上しているデータも得られており、ペロブスカイト太陽電池は時間経過による劣化だけでなく、結晶構造の安定性の向上も併せて生じている可能性が示唆された。

光吸収層膜厚比較実験では、電流-電圧特性を測定したところ、0.7mol のペロブスカイトセルよりも 0.35mol のペロブスカイトセルの方が短絡電流密度や変換効率が低下しており、薄膜化に伴い入射光の吸収量が低下したことを確認できた。この傾向は 550nm～800nm 付近で 0.35mol のペロブスカイトセルの EQE が低下したことから裏付けられる。また、白色光干渉顕微鏡によりそれぞれのセルの膜厚を測定したところ、0.7mol のペロブスカイトセルでは光吸収層が 200nm 程度、0.35mol のペロブスカイトセルでは光吸収層が 80nm 前後であることがわかった。さらに 0.35mol のペロブスカイトセルでは PbS QD の有無

によって膜厚への直接的な違いが見られた。実際のセルを確認したところ、0.35mol のペロブスカイトセルではやや半透明であり、可視光領域と重なる 550nm～800nm 付近の光を十分に吸収できていないことが裏付けられた。

第 8 章 積層型 PbS 量子ドット/ペロブスカイト太陽電池の作製と性能評価

本章では PbS 量子ドット/ペロブスカイト中間バンド型太陽電池デバイスの実現を目指し、コロイド量子ドット層とペロブスカイト層を交互に積層させた太陽電池の開発に取り組んだ結果についてまとめる。

8.1 はじめに

第 7 章 では、今までシミュレーションで扱っていたコロイド量子ドット (QD: Quantum Dot) /ペロブスカイト太陽電池デバイスを実際に作製し、ペロブスカイトのみの太陽電池と PbS QD が組み込まれたペロブスカイト太陽電池の性能の違いについて検証した。さらに、ペロブスカイト層に組み込む PbS QD の濃度の違いに関する比較や、時間が経過した際の性能の低下具合について比較を行った。その結果、時間経過によって、PbS QD が組み込まれたペロブスカイト太陽電池が、相対的に一番変換効率の高い状態になることや、PbS QD の濃度が低すぎても高すぎても性能が低下することが確認できた。また、光吸収層の膜厚の違いによる性能の比較検証では、0.7mol のペロブスカイトセルよりも 0.35mol のペロブスカイトセルの方が短絡電流密度や変換効率が低下しており、薄膜化に伴い入射光の吸収量が低下したことを確認できた。膜厚測定では、0.7mol のペロブスカイトセルでは光吸収層が 200nm 程度、0.35mol のペロブスカイトセルでは光吸収層が 80nm 前後であることが確認できた。しかし、第 7 章 で作製していたデバイスは、ペロブスカイト前駆体溶液の中に PbS QD を加えて攪拌した上でスピコートしているため、ペロブスカイト層の中に PbS QD が十分に拡散しており、第 6 章 での逆設計で扱ったような、量子ドット層とペロブスカイト層が交互に積層されている構造になっていない。

そこで本章では、シミュレーション時の構造に近づけるため、ペロブスカイト層の上に量子ドット層が成膜されている構造 (Perovskite/QD 構造) の太陽電池や、ペロブスカイト層の間に量子ドット層が成膜されている構造 (Perovskite/QD/Perovskite 構造) の太陽電池、さらには 3D ペロブスカイトと 2D ペロブスカイトを用いた積層構造 (3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造) の太陽電池を作製し、それぞれの構造における性能評価を行った。

8.2 デバイスの作製方法

今回作製するデバイスの構造は、第 7 章 におけるデバイス構造とは異なり、順構造のペロブスカイト太陽電池を採用し、透明導電膜として酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide: ITO)、電子輸送層として SnO₂、ペロブスカイトとして MAPbI₃ (CH₃NH₃PbI₃)、また、ペロブスカイト層の上に成膜する量子ドットとしてペロブスカイト (MAPbI₃) リガンド PbS QD、ホール輸送層として 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-

methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD)、裏面電極として Au を使用した。PbS QD は今回は他の研究室からお借りして使用した。3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造の太陽電池作製実験では、2D ペロブスカイトとして(BA)₂(FA)₂Pb₃I₁₀を使用した。

Perovskite/QD 構造の太陽電池作製実験では、比較対象として、ペロブスカイトのみのセルとペロブスカイト層の上に濃度 0.5mg/mL の PbS QD を成膜したセルを作製した。ペロブスカイト層の上に濃度 0.5mg/mL の PbS QD を成膜したセルでは、PbS QD 溶液に用いる溶媒として、ペロブスカイト前駆体溶液と同じ DMF を使用してしまうと、PbS QD 溶液をペロブスカイト層の上に滴下した際にペロブスカイト層の結晶構造が崩壊してしまい、うまく成膜することができない。そのため、PbS QD 溶液に用いる溶媒の候補として、トルエン (Toluene)、ヘキサン (Hexane)、オクタン (Octane)、クロロベンゼン (CB: Chlorobenzene) を用意し、それぞれ成膜して違いを検証した。極性が高い溶媒ほど PbI₂ が溶解しやすいという特徴があるため[108]、DMF に比べて双極子モーメントや比誘電率が小さい上記の溶媒は、ペロブスカイト結晶が溶解する可能性が低いと考えて選択した。

Perovskite/QD/Perovskite 構造の太陽電池作製実験では、1層目のペロブスカイトは DMF と DMSO を溶媒として用いたペロブスカイト前駆体溶液を使用して成膜した。間に挟まる形となる PbS QD 層は、上記の作製実験で良い結果を示す溶媒を用いた PbS QD 溶液を使用して成膜した。PbS QD 層の上に成膜する2層目のペロブスカイトは、メソキシエタノール (ME: 2-Methoxyethanol) を溶媒として用いたペロブスカイト前駆体溶液を使用して成膜した。DMF を使用しない理由は、PbS QD 溶液の溶媒選択と同様に、1層目のペロブスカイト層の結晶構造を破壊するのを防ぐためであり、ME は低極性溶媒かつペロブスカイトの溶媒として使用された報告があるため、今回採用した[109]。

3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造の太陽電池作製実験では、1層目のペロブスカイトは Perovskite/QD/Perovskite 構造の太陽電池と同じく DMF と DMSO を溶媒として用いたペロブスカイト前駆体溶液を使用して成膜した。間に挟まる形となる PbS QD 層は、上記の作製実験で良い結果を示す溶媒を用いた PbS QD 溶液を使用して成膜した。PbS QD 層の上に成膜する2層目のペロブスカイトは、炭酸プロピレン (PC: Propylene carbonate) を溶媒として用いた2D ペロブスカイト前駆体溶液を使用して成膜した。ペロブスカイトの前駆体溶液として用いる溶媒は、その種類によってペロブスカイト材料を溶解するものと溶解しないものがあるが、溶媒ごとに決まっている Gutmann's donor number (D_N) という指標に依存していることが判明している[110], [111]。この donor number はルイス塩基性の定量的尺度であり、今回のペロブスカイト前駆体溶液における溶媒に関しては、溶液中で Pb²⁺が存在できる割合に対応する。炭酸プロピレンは donor number の値が $D_N = 15$ kcal/mol であり、2D ペロブスカイト材料は溶解するが、3D ペロブスカイト材料は溶解しないことが報告されている[112]。そのため、今回の実験で採用した。

それぞれのセルの作製過程の詳細については以降の章で述べる。

8.2.1 ITO ガラス基板の成型とエッチング

今回の実験では ITO 付きガラス基板を用いた。今回は第 7 章 での実験とは異なり、ガラス基板上に成膜されている透明導電膜の一部をエッチングせずにそのまま使用した。FTO の場合は表面がざらざらしているが、ITO は FTO よりも滑らかな表面をしているため、エッチングによる段差の影響で、上に成膜するペロブスカイト層やキャリア輸送層などにも段差が生じてしまうことを防ぐためである。ITO 基板を 20 mm × 20 mm サイズに切り出した。

8.2.2 ITO ガラス基板の洗浄

成型によって ITO 基板表面にガラスの粉末などの不純物が付着しているため、ITO 基板を洗浄した。最初に中性洗剤を入れた蒸留水に基板を浸し、20 分間超音波洗浄を行った。その後、アセトンで基板表面を洗い流し、基板をアセトンに浸して 20 分間超音波洗浄を行った。その後、イソプロパノール(IPA)で基板表面を洗い流し、基板を IPA に浸して 20 分間超音波洗浄を行った。その後、エアダスターで基板表面の水滴を除去し、5 分間基板表面をプラズマ洗浄した。

8.2.3 SnO₂ 層の成膜

次に電子輸送層として SnO₂ を ITO 基板上に成膜した。SnO₂ は 15%濃度の溶液を蒸留水で希釈し、3.75%濃度の状態で成膜した。成膜方法は回転している基板上に溶液を滴下するスピncコート法を用いた。スピncコートは 3000rpm で 20s 回転させた。また、成膜する際は 3.75%濃度の SnO₂ 溶液を 80 μ L 滴下した。その後、150 $^{\circ}$ Cに設定したホットプレートの上にスピncコーティング後の基板を載せて、30min 間アニールした。

8.2.4 ペロブスカイト層の成膜

次にペロブスカイトを成膜するために、ペロブスカイトの前駆体溶液を調製した。ペロブスカイト前駆体溶液の調製には、462mg の PbI₂ と 159mg の MAI を、0.8mL の N,N-Dimethylformamide Super Dehydrated (DMF) 溶媒と 0.2mL の Dimethylsulfoxide Super Dehydrated (DMSO) 溶媒を混合させた溶媒に入れて 2 時間攪拌した。その後 SnO₂ と同様にスピncコート法を用いてそれぞれ基板上に成膜した。スピncコートは基板上にペロブスカイトの前駆体溶液を 50 μ L 滴下した後に 3000rpm で 30s 回転させた。途中 25s 経過時にクロロベンゼン (CB: Chlorobenzene) を回転中の基板上に 500 μ L 滴下させることでアンチソルベントを行った。その後、100 $^{\circ}$ Cに設定したホットプレートの上にスピncコーティング後の基板を載せて、10min 間アニールした。

8.2.5 PbS 量子ドット層の成膜

次に、ペロブスカイト層の上に PbS QD 層を成膜した。PbS QD 溶液は前述の通り、トルエン (Tolene)、ヘキサン (Hexane)、オクタン (Octane)、クロロベンゼン (CB: Chlorobenzene) を溶媒として作製し、その違いを比較した。それぞれの溶液は、PbS QD が 5mg/mL の濃度になるように 1mL の溶媒に PbS QD を溶かして、十分な時間攪拌して調製した。成膜方法は基板を回転させた状態から溶液を滴下するダイナミックスピコート法を用いた。スピコートは 3000rpm で 20s 回転させ、成膜する際は PbS QD 溶液を 30 μ L 滴下した。その後、100 $^{\circ}$ C に設定したホットプレートの上にスピコーティング後の基板を載せて、10min 間アニールした。

8.2.6 2 層目のペロブスカイト層の成膜

Perovskite/QD/Perovskite 構造の太陽電池作製実験では、PbS QD 層の上に 2 層目のペロブスカイト層を成膜した。メソキシエタノール (ME: 2-Methoxyethanol) は DMF や DMSO に比べて極性が低く配位能力が低いので、MAI を先に溶解させた状態でなければ PbI₂ を完全に溶解させることができない[109]。そのため今回は、先に 159mg の MAI を 1mL のメソキシエタノール (ME: 2-Methoxyethanol) 溶媒に入れて 2 時間攪拌した。その後、462mg の PbI₂ を加えて再度十分な時間攪拌することでペロブスカイト前駆体溶液を調製した。その後スピコート法を用いて PbS QD 層の上に成膜した。スピコートは基板上にペロブスカイトの前駆体溶液を 50 μ L 滴下した後に 3000rpm で 30s 回転させた。ME は沸点が低く、ME が滴下後すぐに除去されるため、アンチソルベントを行う必要がないことが報告されている[109]。したがって今回の実験でもアンチソルベントを行わなかった。その後、100 $^{\circ}$ C に設定したホットプレートの上にスピコーティング後の基板を載せて、10min 間アニールした。

3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造の太陽電池作製実験では、PbS QD 層の上に 2D ペロブスカイトである (BA)₂(FA)₂Pb₃I₁₀ 層を成膜した。2D ペロブスカイト前駆体溶液の調製には、0.25mol の (BA)₂(FA)₂Pb₃I₁₀ が形成できるように、32mg の BAI と 11mg の FAI、115mg の PbI₂、3.17mg のチオ尿素 (THA: Thiourea) を、1mL の炭酸プロピレン溶媒に入れて、70 $^{\circ}$ C に加熱しながら 2 時間攪拌した。その後スピコート法を用いてそれぞれ基板上に成膜した。スピコートは基板上にペロブスカイトの前駆体溶液を 50 μ L 滴下した後に 6000rpm で 60s 回転させた。スピコートの際はセルを事前に 110 $^{\circ}$ C に加熱した状態にしておくことで、性能の向上やスピコート後のアニールをスキップすることができることが報告されており [113]、今回はこの報告に従ってスピコートした。

8.2.7 Spiro-OMeTAD 層の成膜

次にホール輸送層として Spiro-OMeTAD を光吸収層の上に成膜した。Spiro-OMeTAD 溶液の調整には、90mg の Spiro-OMeTAD を 1mL のクロロベンゼン (CB) に入れて調製した。さらに添加剤として 3%濃度の 4-tert-Butylpyridine (TBP) を 32 μ L と、3%濃度の Zinc (II) Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Zn(TFSI)₂) 溶液を 32 μ L 加えて、十分な時間攪拌した。3%濃度の Zn(TFSI)₂ 溶液は、190mg の Zn(TFSI)₂ を 500 μ L のアセトニトリル (Ac: Acetonitrile) に入れて、十分な時間攪拌して調製した。成膜方法は PbS QD 層と同様にダイナミックスピコート法を用いた。スピコートは 3000rpm で 15s 回転させ、成膜する際は Spiro-OMeTAD 溶液を 70 μ L 滴下した。Spiro-OMeTAD は熱によって劣化しやすいため、アニールは行わなかった。

8.2.8 裏面電極の成膜

その後、ITO 表面に Au 電極を蒸着させるために、先ほど成膜した SnO₂ とペロブスカイト、Spiro-OMeTAD の一部をエッチングして除去した。具体的には、カッターナイフを用いて、基板表面を削ることで除去した。

その後、真空蒸着法によって Au 電極をそれぞれ成膜した。真空度は 10⁻⁴Pa 程度で行い、Au の膜厚は 100nm となるように蒸着を行った。

8.3 Perovskite/QD 構造成膜実験：結果と議論

8.3.1 電流-電圧測定・EQE 測定結果

ペロブスカイトのみのセルと、Perovskite/QD 構造になるように作製した 3 種類のセルそれぞれにおける電流-電圧特性の結果を図 8.1 に示す。図 8.1 のそれぞれのグラフで、三角の点は平均値を示している。Perovskite/QD 構造の 3 種類のセルは全て 0.5mg/mL の濃度の PbS QD であり、PbS QD 溶液の溶媒として、ヘキサン (Hexane)、オクタン (Octane)、クロロベンゼン (CB: Chlorobenzene) の 3 種類を使用した。作製時はトルエン (Toluene) を溶媒として用いたセルの作製も試みていたが、PbS QD がトルエンに全く溶解しなかった。さらに十分な時間攪拌したところ、トルエンが全て揮発したため、トルエンを溶媒とした PbS QD 溶液を調製することはできなかった。ヘキサンやオクタンについても PbS QD がすぐに溶解することはできなかったが、十分な時間攪拌したところ溶解したため、セルを作製できた。図 8.1(a)はそれぞれのセルの短絡電流密度 J_{SC} を示しており、Perovskite/QD 構造の 3 種類のセルは、ペロブスカイトのみのセルと比べて J_{SC} の平均値が低いことがわかった。Perovskite/QD 構造の 3 種類のセルの中では、CB を溶媒とした場合が最も J_{SC} の平均値が高く、またデータのばらつきも少ないことがわかる。したがって、

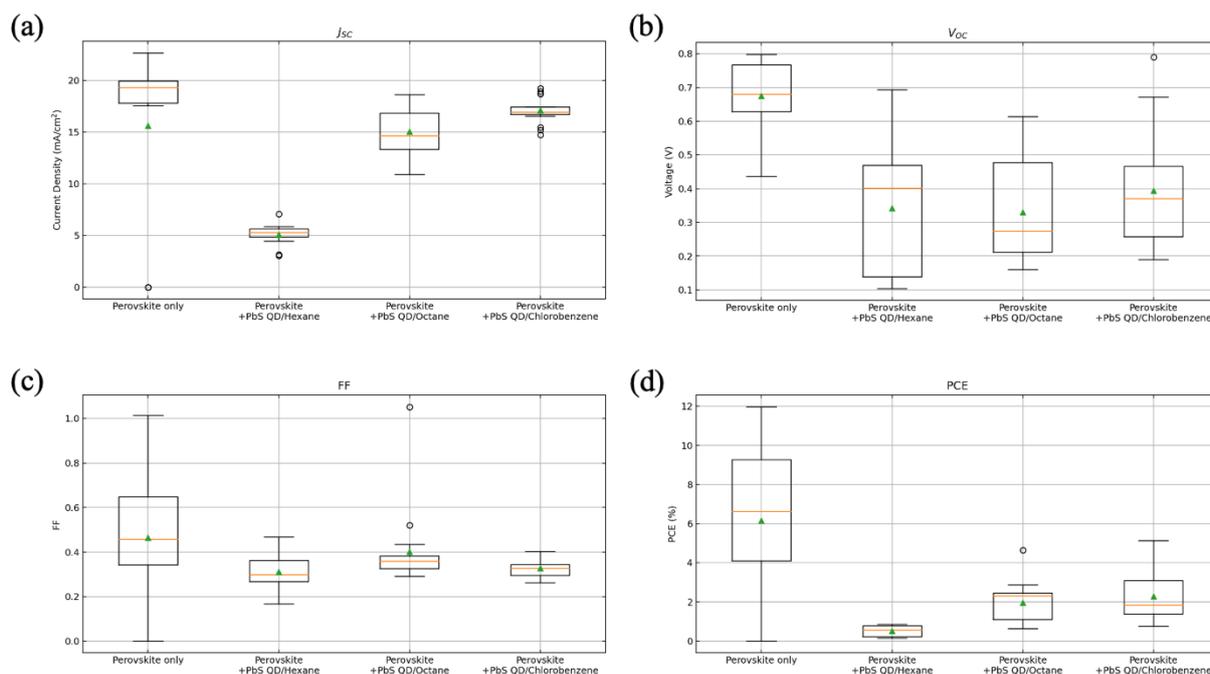


図 8.1 ペロブスカイトのみのセルと 0.5mg/mL の PbS QD 層を積層したペロブスカイトセル(溶媒は Hexane, Octane, Chlorobenzene の 3 種類) の結果 (a)短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率

CB が PbS QD 溶液の溶媒として最も適している可能性が高い。ヘキサンの場合は、 J_{sc} の平均値が一番低かったため、光吸収層がうまく成膜できていない可能性があることがわかった。図 8.1(b)の開放電圧 V_{oc} でも、CB を溶媒とした場合が、ペロブスカイトのみのセルの結果には劣るものの 3 種類の Perovskite/QD 構造のセルの中では V_{oc} の平均値が最も高いことが確認できた。ヘキサンやオクタンの場合も著しく V_{oc} が低い結果ではないため、溶媒の違いによる V_{oc} への影響は見られないと考えられる。図 8.1(d)の変換効率の比較では、図 8.1(a)や図 8.1(b)の結果からも裏付けられる通り、CB を溶媒とした場合が Perovskite/QD 構造の 3 種類のセルの中で最も変換効率の平均値が高いことがわかった。しかしながら、ペロブスカイトのみのセルの結果と比べると変換効率が低いいため、成膜プロセスや溶媒におけるさらなる理解と研究が必要である。

図 8.2 は、今回作製した 4 種類のセルそれぞれに対し最も変換効率がよかったセルを選出して電流-電圧特性をプロットした結果を示している。図 8.2(a)(c)が電圧を正の方向 (forward) に印加した際の結果であり、対して図 8.2(b)(d)が電圧を負の方向 (reverse) に印加した際の結果である。結果を比較すると、図 8.1 のそれぞれの結果と同様の傾向があり、ペロブスカイトのみの結果が最も性能が良く、ヘキサンを溶媒として用いたセルが最も性能が悪かった。forward と reverse の結果を比較すると、forward の結果よりも reverse の結果でどのパターンでも V_{oc} が減少していることがわかった。特に Perovskite/QD 構造の 3 種類のセルの結果で顕著に現れており、forward の結果において CB を溶媒としたセルではペロブスカイトのみのセルよりも V_{oc} が高いのに対し、reverse の結果では 4 種類のデータの中で最も V_{oc} が低いことが確

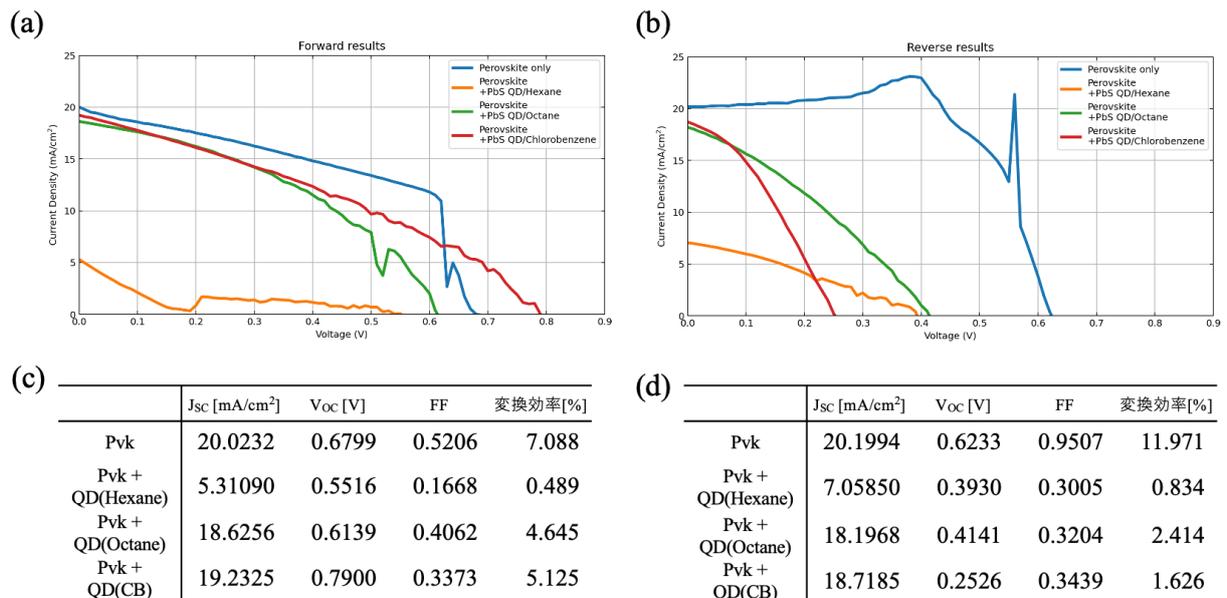


図 8.2 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性

認できる。したがってヒステリシスが強く生じており、光吸収層の結晶構造が不安定となっていると考えられる。さらに実験を重ねて同様の結果が得られるか検証を進める必要がある。

図 8.3 は図 8.2 でプロットした Perovskite/QD 構造の 3 種類のセルにおける EQE 測定の結果について示している。図 8.3(a)は縦軸を線形表示したプロットであり、図 8.3(b)は縦軸を対数表示したプロットである。3 種類を比較すると、ヘキサンを溶媒として用いたセルの EQE がその他 2 種類と比べて可視光領域で低い値を示している。したがって、ヘキサンを溶媒として用いたセルでは、入射光を十分に吸収できていないと考えられる。これは図 8.2(a)のグラフにおけるヘキサンを溶媒として用いたセルの電流-電圧特性からも窺える。よって、ヘキサンを用いた場合に PbS QD 層の下層のペロブスカイト層に悪影響を及ぼしており、ペロブスカイト結晶構造を崩壊させている可能性がある。対してオクタンを溶媒として用いたセルと CB を溶媒として用いたセルではほとんどの波長領域で同様の EQE 特性が見られた。しかし、

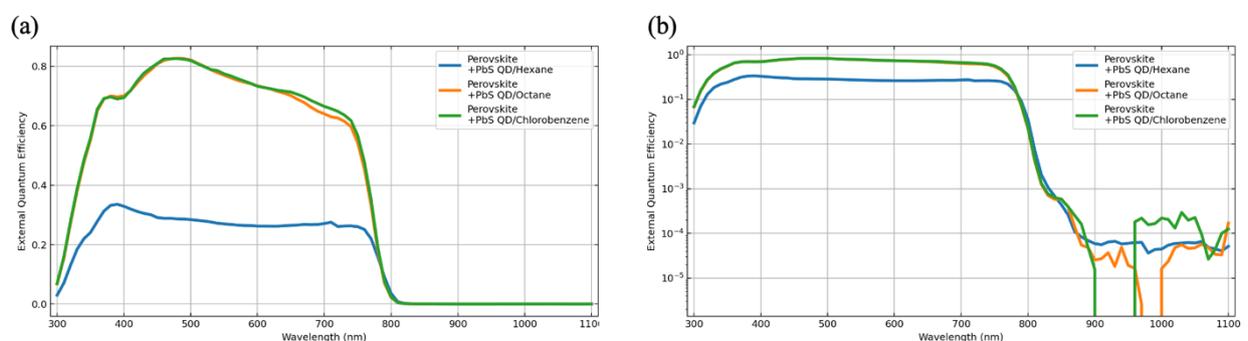


図 8.3 PbS QD 層を積層した 3 種類のセルそれぞれに対して最も性能が良いセルにおける EQE 測定結果 (a) 縦軸を線形表示した場合 (b) 縦軸を対数表示した場合

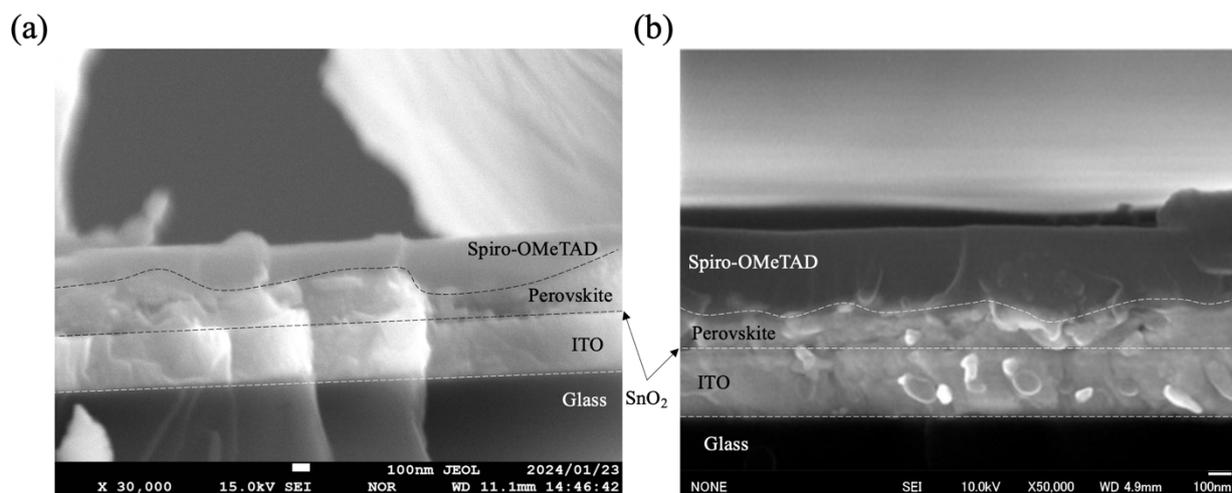


図 8.4 セル断面の SEM 測定結果 (a) PbS QD 層を積層していないペロブスカイト層のみのセル (b) Chlorobenzene を PbS QD 溶液の溶媒として用いて積層したセル

700nm 付近では、わずかに CB を溶媒として用いたセルの EQE の結果がオクタンを溶媒として用いたセルの結果上回っていることが確認できる。したがって、この違いにより図 8.1 や図 8.2 の結果でオクタンを溶媒として用いたセルよりも CB を溶媒として用いたセルの方がわずかに良い性能を引き出していることが裏付けられる。図 8.3(b)では、長波長領域における 3 種類のセルにおける EQE の違いが確認できるが、オクタンを溶媒として用いたセルと CB を溶媒として用いたセルでは EQE が負の値をとる波長領域が存在している。したがって、測定ノイズの影響を大きく受けていると考えられるため、PbS QD 層で光吸収が起きているかどうかの判断は不可能であると考えられる。

8.3.2 セルの SEM 測定および EDS 測定結果

図 8.1 や図 8.2 の結果で、Perovskite/QD 構造の 3 種類のセルの中で比較的良好な性能を示していた CB を溶媒として用いたセルに関して、セルの断面で SEM 測定を行った結果について図 8.4 に示す。また、図 8.4 の画像内にそれぞれの層の名称を記載した。図 8.4 を見ると、(a)(b)どちらも裏面電極の Au が確認できないため、測定した範囲は Au が蒸着されていない箇所になっていると考えられる。また、画像の一番上の層が Spiro-OMeTAD 層であると考え、その下の層が PbS QD 層とペロブスカイト層であると考えられる。この層をよく確認すると、図 7.7 の SEM 測定結果でも見られたペロブスカイトの結晶構造がわずかに確認できる。この下には膜厚がほぼ一定の層が存在しており、透明導電膜の ITO 層であると考えられる。SnO₂ 層については特定できなかった。図 8.4 の(a)と(b)を比較すると、どちらもほとんど類似している断面図となっており、PbS QD 層が確認できない。従って、セルの断面ではなくセルの表面を観察し、PbS QD 層が存在するか確認を行った。

図 8.5 は光吸収層まで成膜したセルの表面の SEM 測定結果を示しており、(a)と(c)はペロブスカイト層

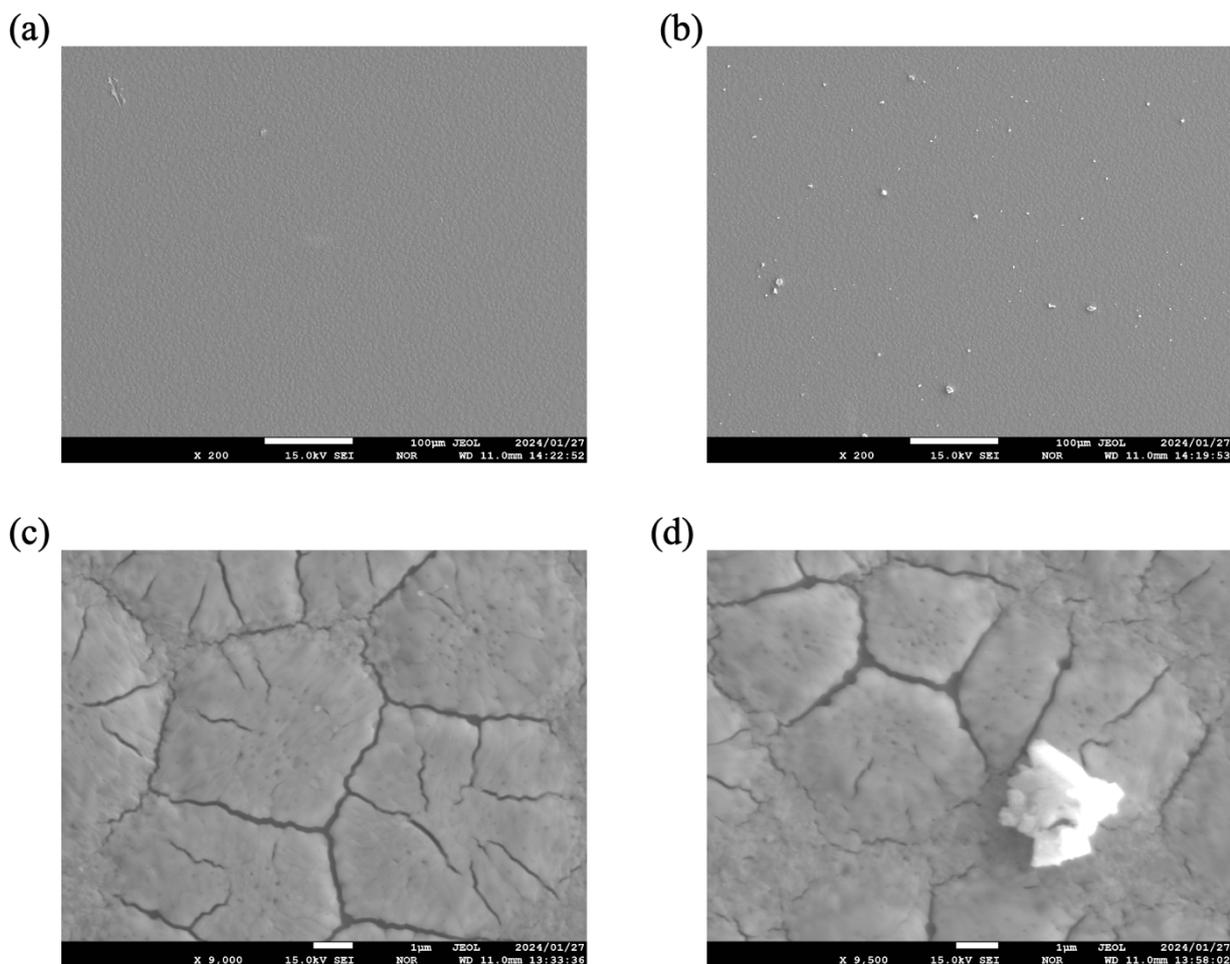


図 8.5 セル表面の SEM 測定結果 (a) PbS QD 層を積層していないペロブスカイト層のみのセル (倍率 200 倍) (b) Chlorobenzene を PbS QD 溶液の溶媒として用いて積層したセル (倍率 200 倍) (c) PbS QD 層を積層していないペロブスカイト層のみのセル (倍率 9000 倍) (d) Chlorobenzene を PbS QD 溶液の溶媒として用いて積層したセル (倍率 9500 倍)

のみ成膜したセル、(b)と(d)はペロブスカイト層の上に PbS QD 層を成膜したセルである。(a)と(b)は倍率が 200 倍であり、(c)と(d)は高倍率の画像になっている。図 8.5(a)と(b)を比較すると、どちらもペロブスカイトの結晶構造が確認できるが、(b)ではペロブスカイトの結晶構造の上に白色の粒状の物質が散らばっていることが確認できる。図 8.5(c)と(d)を比較すると、どちらも図 7.7 に見られたようなペロブスカイトの結晶構造が形成されている様子が確認できる。図 8.5(d)では白い粒状の物質も確認でき、その直径が $2\mu\text{m}$ 程度であることがわかった。この粒状の物質の正体を明らかにするために、電子線元素状態分析装置 (EPMA)を利用してエネルギー分散型分析測定 (EDS) を行い、セル表面の元素分析を行った。

図 8.6 は PbS QD 層を積層したセル表面における EDS 測定結果を示している。図 8.6(a)はセル表面のどの位置にどの元素が存在するかを示した結果であり、今回は S, In, Sn, I, Pb の 5 種類の元素の分析を行った。S は PbS QD に含まれており、In と Sn は ITO 層に含まれている。I と Pb はペロブスカ

(a)

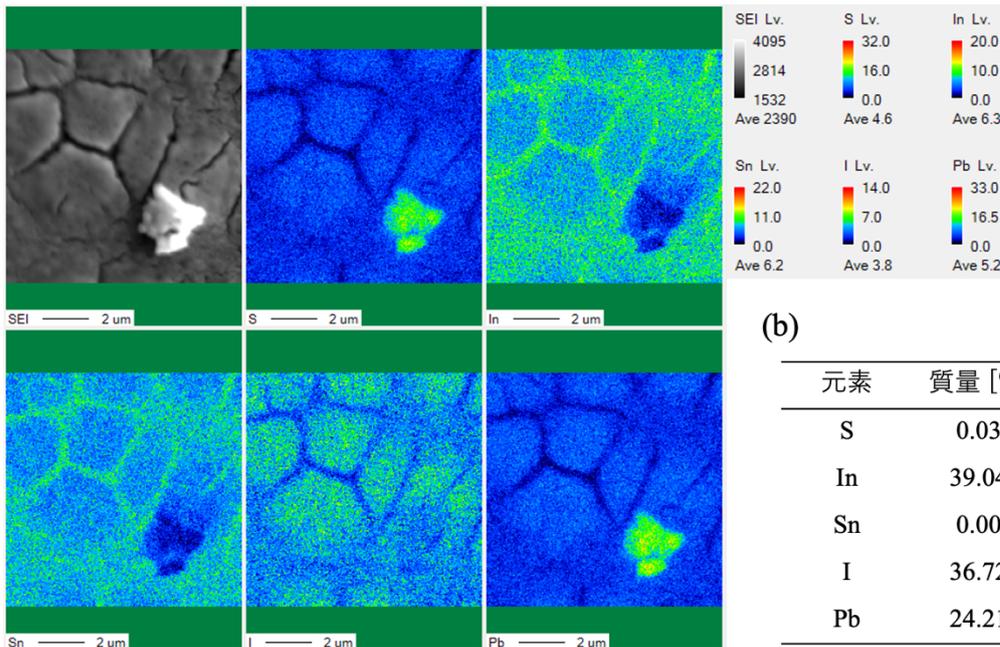


図 8.6 PbS QD 層を成膜したセル表面における EDS 測定結果 (a) 各元素の分布と割合の結果 (b) 各元素の質量割合と原子数割合

イトの構成元素である。図 8.6 (a)を確認すると、背面の結晶構造部分に I が多く検出されていることがわかる。よって、背面の結晶構造はペロブスカイトの結晶構造と考えられる。また結晶構造のヒビの位置では In が検出されているが、ペロブスカイト層の下層に ITO 層があるためであると考えられる。白色の粒状の物質については、S と Pb が共に多く検出されていることが読み取れる。従って、この白色の粒状の物質は PbS QD の塊である可能性が高いと考えられる。図 8.6 (b)は今回検出した各元素の質量割合や原子数割合を示した表である。図 8.6 (a)で観察しているセル表面の箇所はペロブスカイトの結晶と PbS QD の塊がある箇所であるため、図 8.6 (b)の元素の構成割合は妥当であると考えられる。

図 8.4～図 8.6 の結果より、PbS QD はペロブスカイト層の上に存在しており、直径が $2\mu\text{m}$ 程度の塊として数十～数百 μm 間隔で散らばっていることが確認できた。しかし断面から層として確認できるほどは存在しておらず、PbS QD 層と呼称することはできないと考えられる。今回は 5mg/mL の濃度の PbS QD 溶液を用いてペロブスカイト層上にスピコートしたが、PbS QD 溶液の濃度を増加させることで PbS QD の堆積量を増加させ、PbS QD 層と呼称できる程度は成膜することができる可能性がある。

8.4 Perovskite/QD/Perovskite 構造成膜実験：結果と議論

8.4.1 電流-電圧測定・EQE 測定結果

Perovskite/QD 構造の成膜実験において、CB を PbS QD 溶液の溶媒として用いることでペロブスカイト

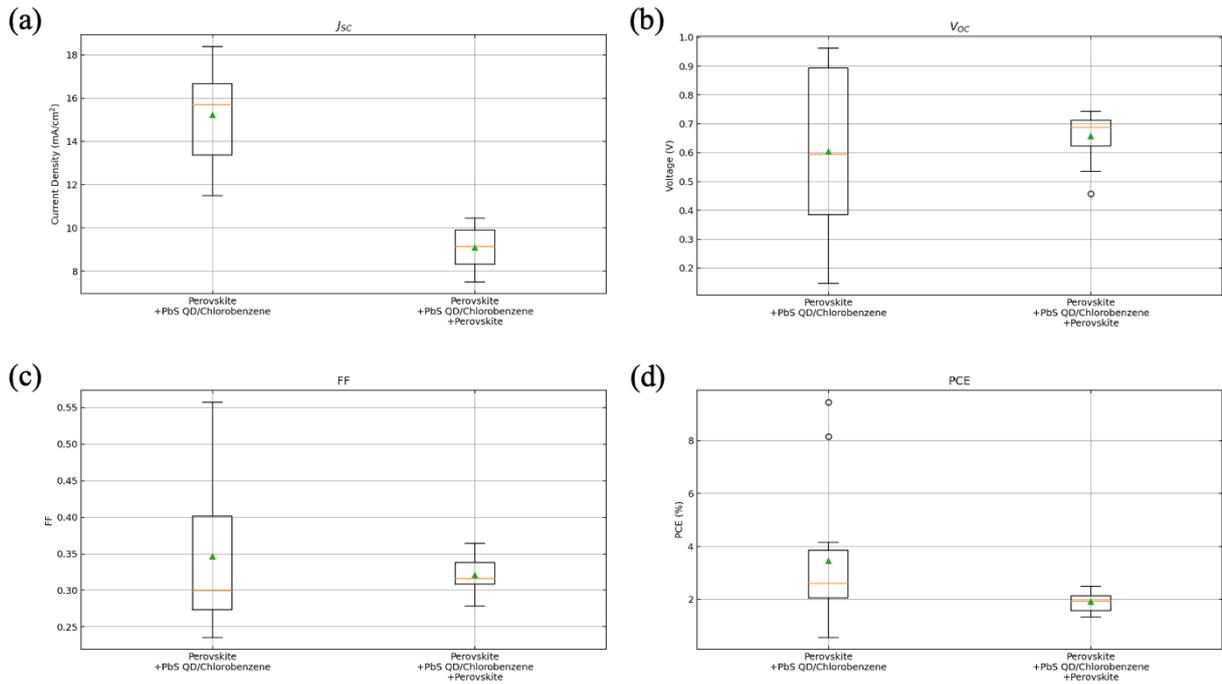


図 8.7 Perovskite/QD 構造のセルと Perovskite/QD/Perovskite 構造のセル (QD 層はどちらも 0.5mg/mL の PbS QD/Chlorobenzene) の結果 (a)短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率

層の上に PbS QD を成膜した Perovskite/QD 構造が構築できることがわかった。したがって、CB を PbS QD 溶液の溶媒として設定し、Perovskite/QD/Perovskite 構造の成膜に挑戦した。また、比較対象として Perovskite/QD 構造のセルを再度作製した。Perovskite/QD 構造のセルと Perovskite/QD/Perovskite 構造のセルそれぞれの電流-電圧特性の結果を図 8.7 に示す。それぞれのグラフで、三角の点は平均値を示している。図 8.7 (a)は短絡電流密度 J_{sc} における箱ひげ図であり、2 種類のセルを比較すると、Perovskite/QD 構造のセルは平均で 15mA/cm² 程度であるのに対し、Perovskite/QD/Perovskite 構造のセルでは平均が 9mA/cm² 程度であり、Perovskite/QD/Perovskite 構造のセルの方が低いことが確認できる。一方で、図 8.7 (b)の開放電圧 V_{oc} の結果では、Perovskite/QD/Perovskite 構造のセルの方が Perovskite/QD 構造のセルよりもわずかに高い結果が得られていることがわかる。図 8.7 (c)の Fill Factor や図 8.7 (d)の変換効率の比較結果では、Perovskite/QD/Perovskite 構造のセルの方が低いことから、Perovskite/QD/Perovskite 構造のセルは、 V_{oc} は高い一方で J_{sc} が低いことで性能が低下しているセルであると考えられる。つまり、PbS QD によってペロブスカイト界面におけるパッシベーション効果は得られるものの、ペロブスカイト結晶内で欠陥などが多く存在している可能性が考えられる。

図 8.8 に今回作製したセルの中で最も良い性能を示したセルを選出し、電流-電圧特性をプロットした結果を示す。図 8.8 (a)(c)が電圧を正の方向 (forward) に印加した際の結果であり、対して図 8.8 (b)(d)が電圧を負の方向 (reverse) に印加した際の結果である。図 8.8 を確認すると、図 8.7 の違いと同様の傾向が確認されている。図 8.8 (a)(b)どちらのグラフにおいても、Perovskite/QD 構造のセルのプロットは滑

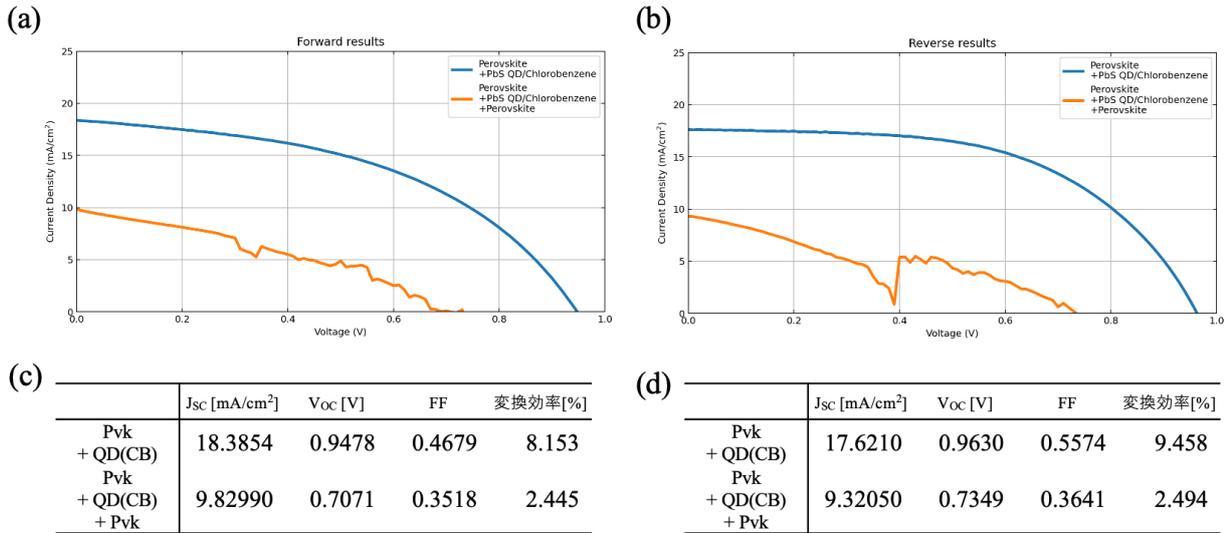


図 8.8 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性

らかな曲線を描いているのに対し、Perovskite/QD/Perovskite 構造のセルでは滑らかでない様子が確認できる。したがって、Perovskite/QD/Perovskite 構造の成膜が正しくできていない可能性が高いと考えられる。

原因は、2 層目のペロブスカイトの溶媒としてメソキシエタノール (ME: 2-Methoxyethanol) を選択したことによる可能性が高い。2015 年代の研究では、ペロブスカイトが溶媒に対して溶解するか否かは、溶媒の極性や比誘電率、ハンセンパラメータに依存すると考えられており[114],[115]、今回もその情報を参考に低極性溶媒であるメソキシエタノールを選択した。しかし 2018 年以降では比誘電率よりも、Gutmann's donor number (D_N)の値に依存することが判明した[110]。donor number が $D_N = 18$ kcal/mol以上の溶媒はペロブスカイトを溶解することがわかっており、今回用いたメソキシエタノールは donor number が $D_N = 20$ kcal/molであった[111]。従って、1 層目のペロブスカイト層が溶けてしまったと考えられる。

図 8.9 は図 8.8 でプロットした 2 種類のセルにおける EQE 測定の結果について示している。図 8.9 (a) は縦軸を線形表示したプロットであり、図 8.9 (b)は縦軸を対数表示したプロットである。図 8.9 (a)において 2 種類のセルを比較すると、可視光領域において Perovskite/QD 構造のセルでは EQE が 0.8 まで上昇

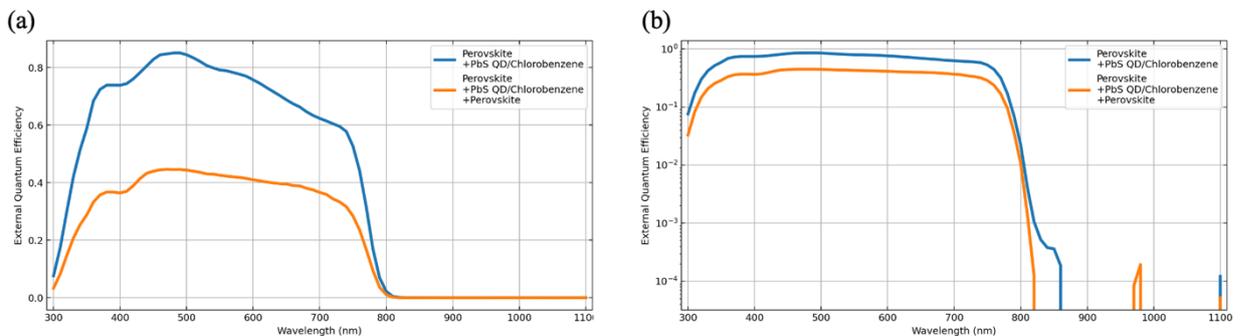


図 8.9 最も性能が良いセルにおける EQE 測定結果 (a) 縦軸を線形表示した場合 (b) 縦軸を対数表示した場合

していることが確認できる一方で、Perovskite/QD/Perovskite 構造のセルでは、EQE が 0.5 にも満たない様子が確認できる。したがって、入射光を十分に吸収できておらず、光吸収層の成膜が正しくできていないことが窺える。これは 2 層目のペロブスカイト層の成膜時に 1 層目のペロブスカイト層が溶けてしまったことが原因であると考えられる。図 8.9 (b) では長波長領域における 2 種類のセルの違いを確認できるが、EQE が負の値になっている箇所が多く、測定ノイズの影響を大いに受けていると考えられる。したがって、PbS QD 層における光吸収が行われているかどうかを判断することはできない。

8.5 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造成膜実験：結果と議論

8.4 章では 2 層目のペロブスカイトの前駆体溶液としてメソキシエタノールを使用したところ、1 層目のペロブスカイト層が溶けてしまい、うまく積層することができなかった。これはメソキシエタノールの donor number が高くペロブスカイトを溶解してしまう特性があることが原因である可能性が高い。しかし、ペロブスカイト太陽電池はペロブスカイト前駆体溶液によるスピコートで成膜するため、ペロブスカイトを溶解する溶媒を使用する必要があるため矛盾が生じる。

近年の研究では、3D ペロブスカイト界面のパッシベーションとして 2D ペロブスカイトを利用することが提案されており、3D ペロブスカイトと 2D ペロブスカイトの両方を溶解させる溶媒と、2D ペロブスカイトは溶解するが 3D ペロブスカイトは溶解しない溶媒が存在することが報告されている[112]。よって、この溶媒を利用し、2 層目のペロブスカイト層を 2D ペロブスカイトで構成することにより、うまく積層できる可能性がある。従って、3D ペロブスカイトである MAPbI_3 と 2D ペロブスカイトである $(\text{BA})_2(\text{FA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ を用いた積層構造 (3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造) の太陽電池を作製し、それぞれの構造における性能評価を行った。

8.5.1 セルの SEM 測定および EDS 測定結果

作製した 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルと、3D-Perovskite のみのセルそれぞれの断面の SEM 測定結果を図 8.10 に示す。(a) が 3D-Perovskite のみのセルであり、(b) が 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルである。2 つを比較すると、どちらもほとんど均一な膜厚の白色の層が存在しており、こちらは ITO 層であると考えられる。図 8.10(b) では、ITO 層の上の層をしてみると、図 8.10(a) に見られるようなペロブスカイト層が確認できない。従って、作製した 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルも作製段階でペロブスカイト層が溶けてしまった可能性があると考えられる。

EPMA 装置で EDS 測定を行った結果を図 8.11 に示す。今回は、図 8.6 の測定時と同様に分析する元素として S, In, Sn, I, Pb の 5 種類を選定した。結果を確認すると、図 8.10 の結果より ITO 層と推察した層では In や Sn が多く検出されている。よって、この層は ITO 層である可能性が高いと考えられる。また

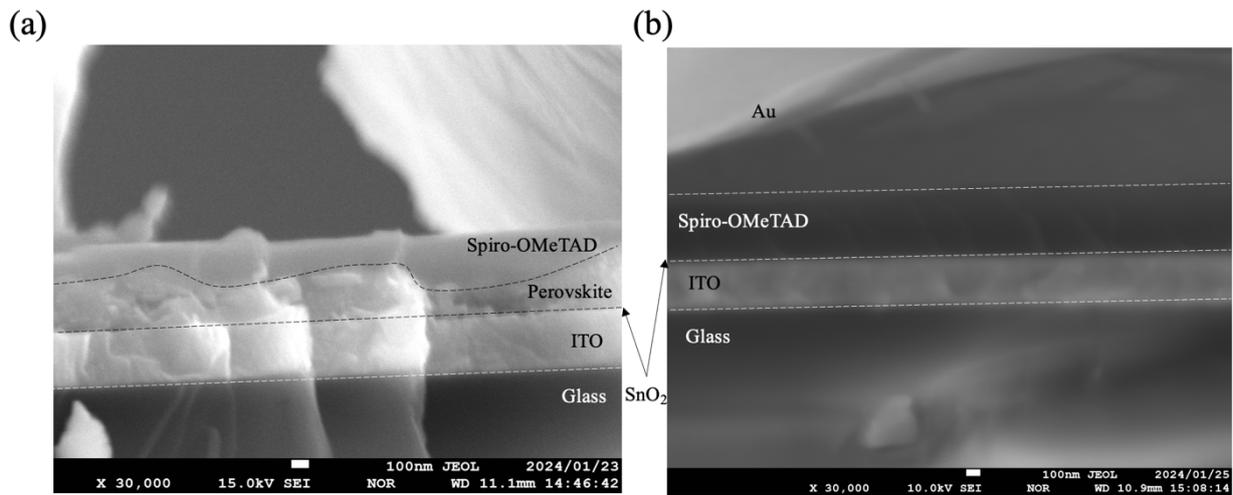


図 8.10 セル断面の SEM 測定結果 (a) PbS QD 層を積層していないペロブスカイト層のみのセル (b) 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造を実際に作製したセル

この ITO 層の上の層ではペロブスカイト層があるはずだが、図 8.11 の EDS 測定結果では I や Pb がこの領域で特徴的に検出されていない。従って、3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルも作製段階でペロブスカイト層が溶けてしまった可能性が高いと考えられる。

2D ペロブスカイト表面の様子を観察するために、2D ペロブスカイトのスピンコートまで行った状態のセルの表面を SEM 測定した。図 8.12 にその結果をまとめており、図 8.12 (a)が低倍率の 200 倍図 8.12

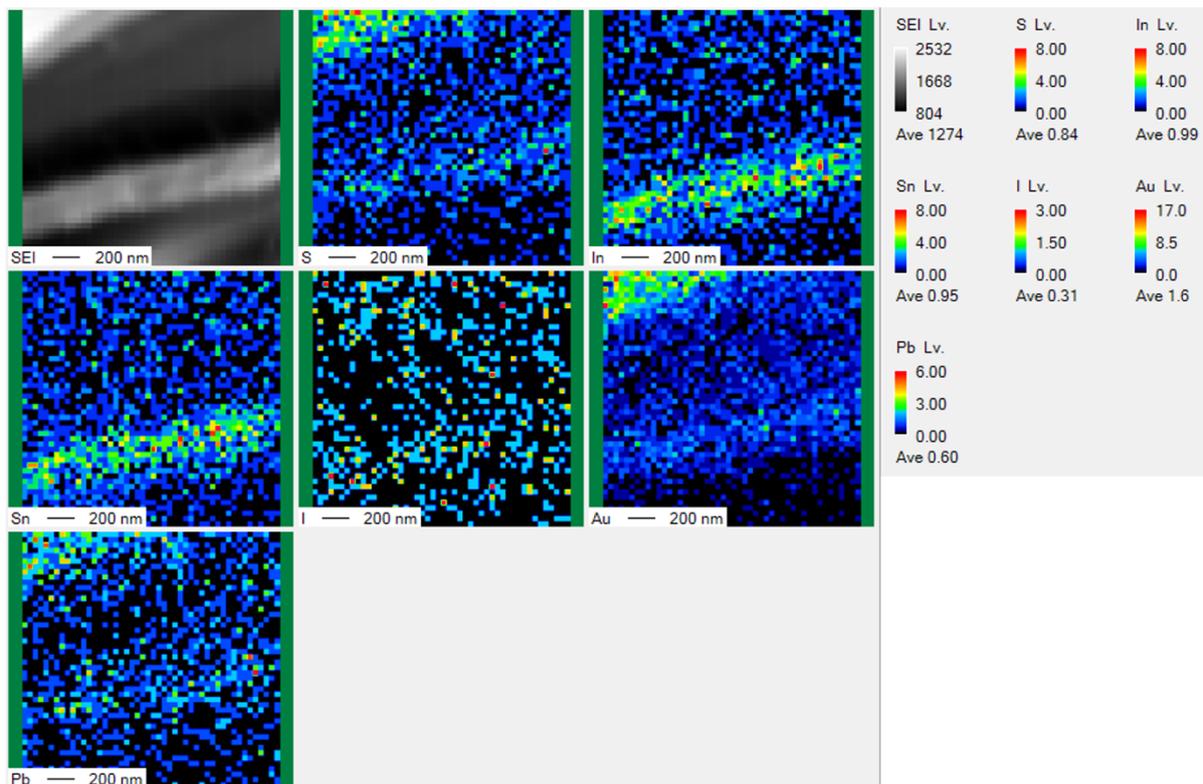


図 8.11 Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造を成膜したセル断面における EDS 測定結果

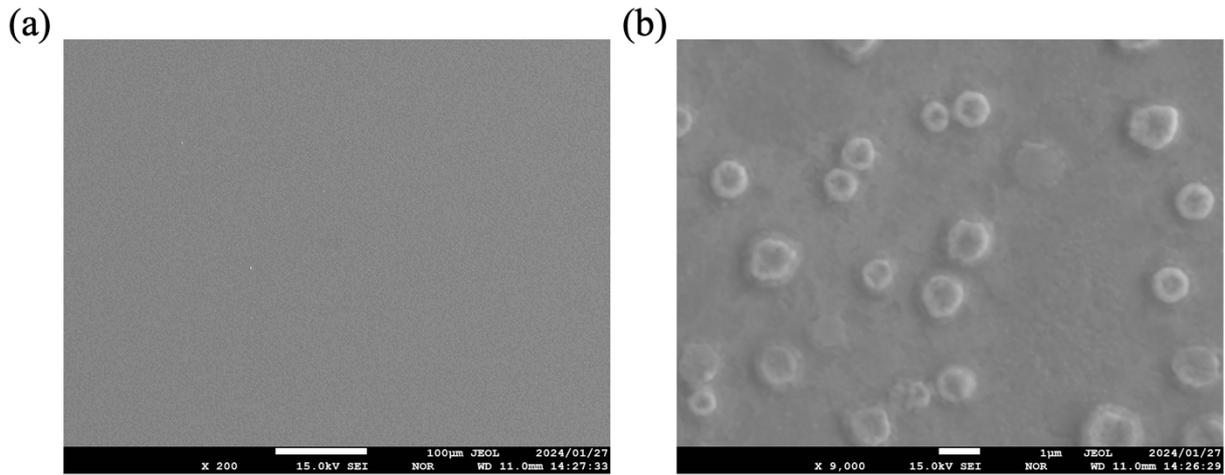


図 8.12 セル表面の SEM 測定結果 (a) PbS QD 層を積層していないペロブスカイト層のみのセル (b) 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造を実際に作製したセル

(b)が高倍率の9000倍のSEM画像である。図 8.12 (a)を確認すると、図 8.5に見られたようなペロブスカイトの結晶構造が確認できない。これは図 8.10 や図 8.11 で示された結果と一致する。図 8.12 (a)を注意深く確認すると、図 8.6 で明らかになった PbS QD の白い塊がわずかに存在していることが窺える。よって、2D ペロブスカイトのスピコート時に PbS QD のほとんどがセルの表面から消失していることが考えられる。図 8.12 (b)を観察すると、セル表面に円形の粒が複数形成していることが確認できる。残念なことに、2D ペロブスカイトの結晶構造とは異なるため、2D ペロブスカイトがうまく成膜できていないこ

(a)

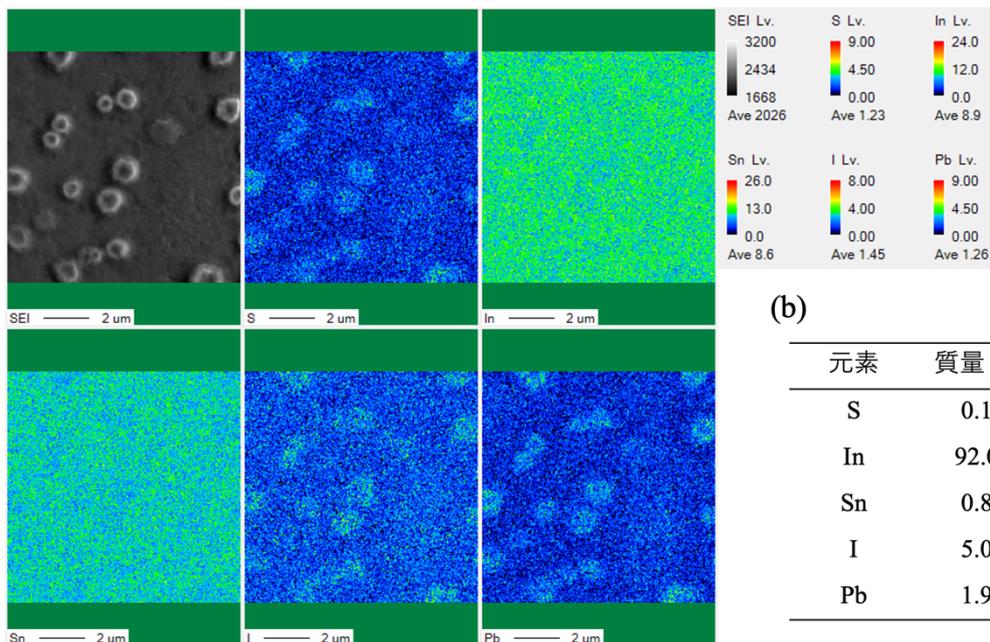


図 8.13 Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造を成膜したセル表面における EDS 測定結果 (a) 各元素の分布と割合の結果 (b) 各元素の質量割合と原子数割合

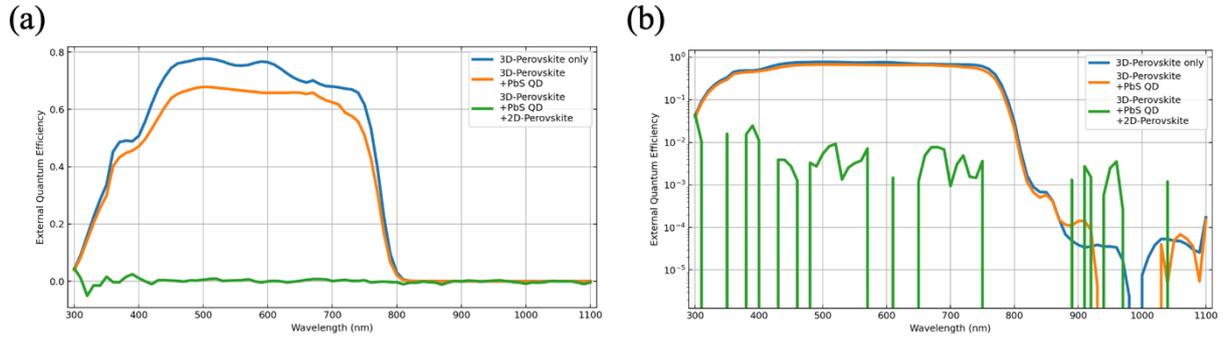


図 8.14 最も性能が良いセルにおける EQE 測定結果 (a) 縦軸を線形表示した場合 (b) 縦軸を対数表示した場合

とが窺える。

図 8.12 のセル表面も図 8.11 と同様に EDS 測定により元素分析を行った。その結果を図 8.13 に示す。今回も同様に分析する元素として S, In, Sn, I, Pb の 5 種類を選定した。結果を確認すると、セル表面の全体的に In や Sn が多く検出されていることが確認できる。従って、ペロブスカイト層はほとんど成膜できておらず、下層の ITO 層が露出していると考えられる。また、I や Pb は図 8.12 (b) で確認できた円形の粒の位置でわずかに検出されている。よって、この円形の粒がペロブスカイトの残留物である可能性が高い。

図 8.10～図 8.13 の結果より、今回作製した 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルも 2 層目のペロブスカイト層の成膜時に 1 層目のペロブスカイト層が溶けてしまった可能性が高いと考えられる。しかし、今回 2D ペロブスカイト前駆体溶液に用いた溶媒である炭酸プロピレンは先行研究で報告されているとおり 3D のペロブスカイトは溶解しない。よって、炭酸プロピレン以外の要因で 3D ペロブスカイトが溶解した可能性がある。どのような場合で溶解するのか、さらなる検証が必要である。

8.5.2 電流-電圧測定・EQE 測定結果

続いて、今回作製した 3D ペロブスカイトのみのセル、3D-Perovskite/QD 構造のセル、3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルの 3 種類に対して、EQE 測定を行った結果を図 8.14 に示す。図 8.14 (a) が縦軸を線形表示したもの、図 8.14 (b) が縦軸を対数表示したものである。3 種類のセルの結果を比較すると、3D-Perovskite/QD 構造のセルに比べて 3D ペロブスカイトのみのセルの方が短波長領域で EQE の値が大きいことが確認できる。対して 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルの EQE はほとんどの波長領域で EQE の値が 0 に近い値となっていることがわかる。上記の SEM 測定および EDS 測定によって判明した通り、ペロブスカイト層が存在していないため、入射光をほとんど吸収していない結果になったと考えられる。図 8.14 (b) では長波長領域の比較ができるが、長波長領域においても入射光をほとんど吸収していないことが確認できた。

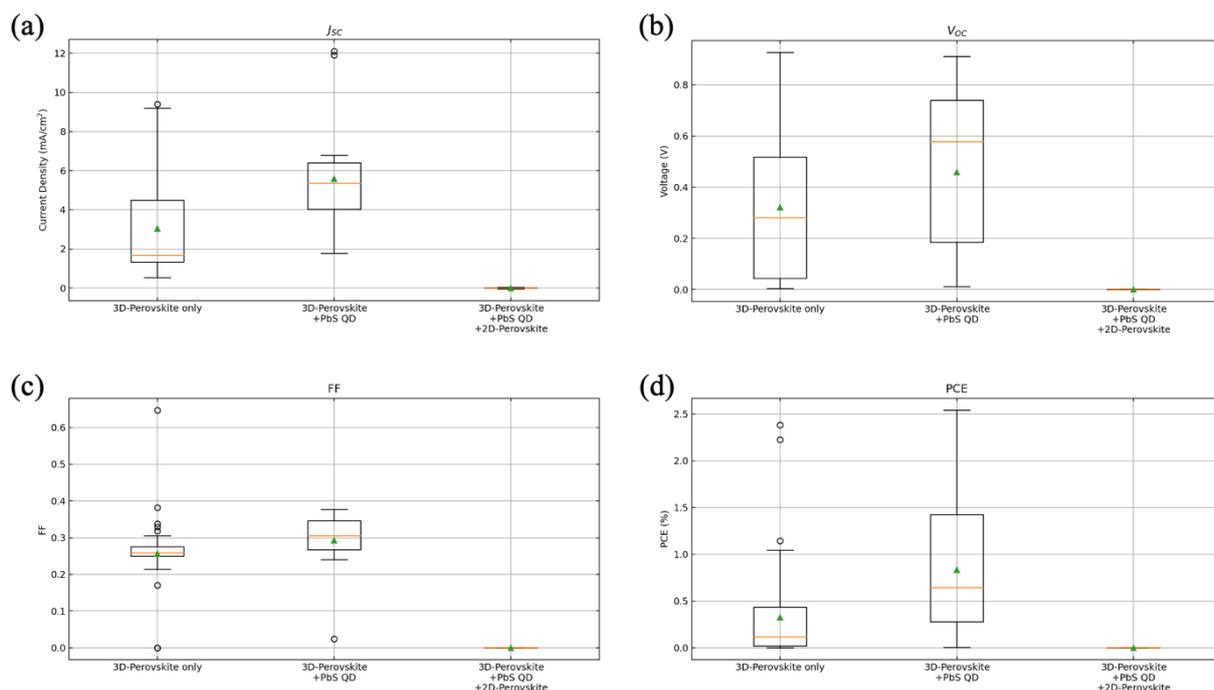


図 8.15 3D-Perovskite のみのセルと 3D-Perovskite/QD 構造のセル、3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセル (QD 層はどちらも 5mg/mL の PbS QD/Chlorobenzene) の結果 (a)短絡電流密度 (b) 開放電圧 (c) Fill Factor (d) 変換効率

次に、3 種類のセルそれぞれにおいて電流電圧特性を測定した結果の箱ひげ図を図 8.15 に示す。(a)(b)(c)(d)はそれぞれ、短絡電流密度、開放電圧、Fill Factor, 変換効率を示している。3 種類のセルの結果を比較すると、3D ペロブスカイトのみのセルよりも 3D-Perovskite/QD 構造のセルの方が 4 つの値全てにおいて、平均値が上回っていることがわかる。これは PbS QD による 3D ペロブスカイト層と Spiro-OMeTAD 層の界面のパッシベーション効果による結果と考えられる。対して、3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルの結果は、図 8.14 の EQE の結果と同様に、4 つの値全てにおいて、0 を示している。また、箱ひげ図が全て 0 に集約されていることから、作製した 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセル全てにおいてペロブスカイトの成膜がうまくできていないことが考えられる。

図 8.16 は図 8.15 の結果の中で、それぞれ最も良い性能だったデータをプロットしたものである。(a)と(c)は負から正の方向へ電圧を印加した場合 (forward)、(b)と(d)は正から負の方向へ電圧を印加した場合の結果である。図 8.15 の傾向と同じく、3D ペロブスカイトのみのセルよりも 3D-Perovskite/QD 構造のセルの方が良い性能であることが確認でき、3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルは変換効率が 0%であることが確認できる。

8.5.1 章の末尾で述べたように、今回作製した 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルも 2 層目のペロブスカイト層の成膜時に 1 層目のペロブスカイト層が溶けてしまった可能性が高いと考えられる。今後は 1 層目のペロブスカイト層が溶解した原因について究明していく。

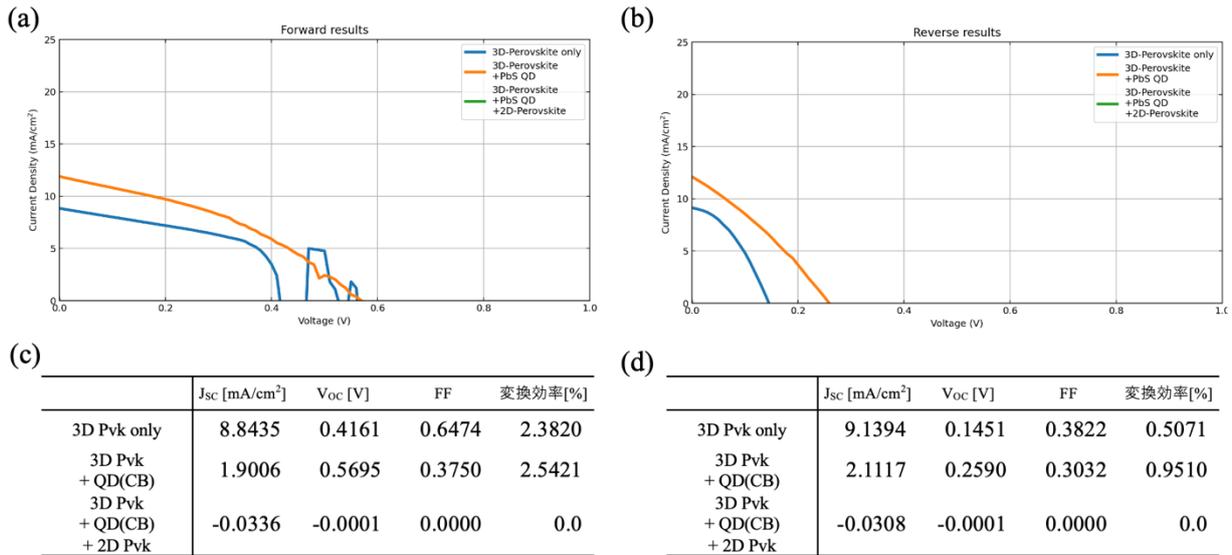


図 8.16 最も性能が良いセルの電流-電圧特性 (a) 電圧を正の方向に印加した際の結果 (b) 電圧を負の方向に印加した際の結果 (c) (a)の結果における電気特性 (d)(b)の結果における電気特性

8.6 本章まとめ

本研究では、逆設計モデルで採用したコロイド量子ドット層とペロブスカイト層を交互に積層させた太陽電池を実際に作製するために、ペロブスカイト層の上に量子ドット層が成膜されている構造 (Perovskite/QD 構造) の太陽電池や、ペロブスカイト層の間に量子ドット層が成膜されている構造 (Perovskite/QD/Perovskite 構造) の太陽電池、さらには 3D ペロブスカイトと 2D ペロブスカイトを用いた積層構造 (3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造) の太陽電池を作製し、それぞれ性能評価を行った。

Perovskite/QD 構造の成膜実験では、PbS QD 溶液に用いる溶媒として、トルエン (Tolene)、ヘキサン (Hexane)、オクタン (Octane)、クロロベンゼン (CB: Chlorobenzene) の 4 種類を使用し、溶媒の違いによる性能の違いについて検証した。しかし作製時に PbS QD がトルエンに全く溶解せず、十分な時間攪拌したところ、トルエンが全て揮発したため、トルエンを溶媒とした PbS QD 溶液を調製することはできなかった。したがってヘキサン、オクタン、CB の 3 種類の溶媒を使用したセルを作製し比較した。結果として、PbS QD の積層した 3 種類のセルはペロブスカイトのみのセルよりも性能は低下するものの、3 種類の中では CB を溶媒として用いたセルが最も性能が良かった。一方でヘキサンを溶媒として用いたセルでは、EQE 測定によって入射光を十分に吸収できていないことが判明し、ペロブスカイトとの相性が良くない可能性があることがわかった。CB を溶媒として用いたセルの断面およびペロブスカイト表面に対して SEM 測定と EDS 測定を行ったところ、ペロブスカイト層の上に PbS QD の塊が散らばっていることを確認することができ、ペロブスカイト層を破壊せずに PbS QD を堆積することができた。しかし PbS QD 層と呼称できるほど堆積していないことが判明した。

Perovskite/QD/Perovskite 構造の成膜実験では、PbS QD 溶液に用いる溶媒として CB を採用した。また、2 層目のペロブスカイトを成膜する際の前駆体溶液に用いる溶媒は、低極性溶媒であるメソキシエタノール (ME: 2-Methoxyethanol) を選択した。Perovskite/QD 構造のセルと Perovskite/QD/Perovskite 構造のセルを比較したところ、Perovskite/QD 構造のセルよりも Perovskite/QD/Perovskite 構造のセルの方が性能が低く、2 層目のペロブスカイトを成膜したことによって性能が低下している可能性があることがわかった。EQE 測定による比較では、Perovskite/QD/Perovskite 構造のセルが入射光を十分に吸収できていないことが確認でき、光吸収層が設計通り正しく成膜できていない可能性が高いことがわかった。原因はメソキシエタノールの donor number が 20 kcal/mol であり、ペロブスカイトを溶解するボーダーラインである 18 kcal/mol を超えていたことであると考えられる。

3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造の成膜実験では、PbS QD 溶液に用いる溶媒として CB を採用した。また、ペロブスカイト前駆体溶液に用いられる溶媒のうち、3D ペロブスカイトは溶けないが 2D ペロブスカイトは溶解する溶媒があることを確認し、2 層目のペロブスカイトとして、2D ペロブスカイトである (BA)₂(FA)₂Pb₃I₁₀ を用いた。溶媒は条件に適していることが先行研究によって報告されている炭酸プロピレン (PC: Propylene carbonate) を使用した。SEM 測定および EDS 測定を行い、3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルの断面や表面を確認したところ、ペロブスカイト層がうまく成膜できておらず、2D ペロブスカイトのスピンコート時に 1 層目の 3D ペロブスカイト層を溶かしてしまった可能性が高いことがわかった。EQE 測定や電流電圧特性の測定結果においても、3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造のセルの性能が全く検出されず、ペロブスカイト層が存在していないことが確認できた。3D ペロブスカイトを溶解しない溶媒を使用したにもかかわらずスピンコート時に溶けてしまった原因について今後検証を進める。

第 9 章 結論と今後の展望

本研究ではコロイド量子ドットとペロブスカイトを用いた中間バンド型太陽電池における高効率化を目的としたデバイス設計方法として、深層強化学習アルゴリズムを用いた、中間バンド型太陽電池の逆設計手法を提案した。具体的な本研究の取り組みは以下の通りである。

1. 中間バンドの連続性制約条件を考慮した中間バンド型太陽電池のデバイスシミュレータの開発
2. AI 予測最適化手法と上記シミュレータを融合させた、中間バンド型太陽電池デバイスの逆設計手法の確立
3. コロイド量子ドットとペロブスカイトによる中間バンド型太陽電池への逆設計モデルの活用
4. コロイド量子ドット層をペロブスカイトと交互に積層する新たなペロブスカイト中間バンド型太陽電池の開発

以上の研究により、以下の結論が得られた。

- 中間バンドの連続性制約条件を考慮した中間バンド型太陽電池のデバイスシミュレータの開発
 - 今までは IBSC のシミュレーションに自己無撞着ドリフト拡散モデルが使用されていた。
 - しかし、自己無撞着計算では、IB におけるキャリアの連続性条件が十分に満たされていない。
 - この問題を解決するため、本研究では、IB におけるキャリアの連続性条件を解析的に表現し、自己無撞着とのハイブリッド IBSC ドリフト拡散モデルを提案した。
 - 提案手法と参考論文を比較し、エネルギーバンド図や正味のキャリア生成率の誤差 δ_{IB} 、電流-電圧特性の集光倍率依存性の違いから、IBSC ドリフト拡散モデルのシミュレーションを飛躍的に改善することに成功した。
 - 本研究は、新たなハイブリッド IBSC シミュレーション手法として、より精度の高い IBSC のデバイス設計に大いに貢献できることが期待できる。
- AI 予測最適化手法と上記シミュレータを融合させた、中間バンド型太陽電池デバイスの逆設計手法の確立
 - 逆設計は、目的の性能を実現するデバイス構造の設計手法であり、太陽電池デバイスの性能を向上させる目的の逆設計手法は今まで報告されていなかった。
 - 本研究では、AI 技術と前章で提案したドリフト拡散モデルを融合させて、IBSC デバイスの

逆設計手法を提案した。

- GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As デバイスをモデルとしたベンチマークでは、目標変換効率を上回るパラメータの組み合わせを発見でき、参考文献や詳細平衡理論の結果と比べても妥当性があることがわかった。
- 世界初の、AI を活用した太陽電池デバイス設計ツールとして、手間のかかるデバイス設計の効率化に貢献し、太陽電池業界全体の発展のために活躍することが期待できる。
- コロイド量子ドットとペロブスカイトによる中間バンド型太陽電池への逆設計モデルの活用
 - 前章で提案した逆設計手法を、ペロブスカイト中間バンド型太陽電池の逆設計に応用した。
 - バルク（埋込型）III-V 族中間バンド型太陽電池は、電流を取り出しにくいことが報告されており、III-V 族では積層型の中間バンド型太陽電池が主流となっている。
 - 本研究では、III-V 族中間バンド型太陽電池を参考に積層型のペロブスカイト中間バンド型太陽電池を新たに提案し、前章で提案した逆設計手法を活用しデバイス構造の最適化を行った。
 - QD 層が 2 層、4 層、9 層それぞれの場合で、初期構造よりも良い性能のデバイス構造を求めることができ、逆設計手法の有用性を実証した。
 - 従来人間が考えるデバイス構造の指針は最適ではないことを発見し、さらに AI 技術を活用した逆設計手法がその解決策になり得ることを世界で初めて実証した。
- コロイド量子ドット層をペロブスカイトと交互に積層する新たなペロブスカイト中間バンド型太陽電池の開発
 - 本研究では、逆設計モデルで採用したコロイド量子ドット層とペロブスカイト層を交互に積層させた太陽電池を実際に作製するために、Perovskite/QD 構造の太陽電池や、Perovskite/QD/Perovskite 構造の太陽電池を作製し、その性能評価を行った。
 - 予備実験として QD 埋込型ペロブスカイト太陽電池を作製し、参考論文の結果における QD 濃度の傾向を再現できた。
 - Perovskite/QD 構造の作製実験では、低極性溶媒を用いることでペロブスカイト層上に PbS QD を成膜できた。しかし QD 層と呼べるほど PbS QD が存在していないことがわかった。
 - Perovskite/QD/Perovskite 構造の作製実験では、donor number が高い溶媒では 1 層目のペロブスカイト層を溶解してしまうことがわかった。
 - 2D ペロブスカイトを 2 層目として用いる 3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造の作製実験では、2D ペロブスカイトの前駆体溶液によって 3D ペロブスカイトが溶解してしまい、さら

なる検証が必要であることがわかった。

今後は、3D-Perovskite/QD/2D-Perovskite 構造の成膜方法の確立を進めて、逆設計モデルで得られたデバイス構造を実際に作製し、シミュレーションと同様の高効率な太陽電池を実現できるかどうか検証を行う。また、実際に作製を行いその性能を評価することで、逆設計シミュレーションモデルを実際のデバイスの挙動に近づけて、より実用的なデバイス設計ツールへとアップデートさせることを目指す。

謝辞

本研究を進めるに当たり、指導教員の曾我部 東馬准教授からは多大な助言を賜りました。厚く感謝を申し上げます。また、副指導教員である沈 青教授や早瀬 修二特任教授、山口 浩一教授、宮下 直也准教授、坂本 克好助教、東京大学 岡田 至崇教授からも日頃から数々のアドバイスを賜りました。謹んで感謝を申し上げます。

さらに、COMSOL Multiphysics によるデバイスシミュレーションにおいて数々のサポートをいただいた東京大学 樗木 悠亮助教や、ペロブスカイトの作製実験で多くのご指導をしていただきました元早瀬研究室 實平 義隆氏、Chen Mengmeng 氏、早瀬研究室 北村 武史氏、PbS QD をご提供いただきました沈研究室の Wei Yuyao 氏、EPMA 装置の使用方法をご指導いただきました中村仁研究室の学生の皆さんに、心より御礼申し上げます。

また、日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた曾我部研究室の皆様には感謝の意を表します。

参考文献

- [1] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Jun. 2004.
- [2] A. Luque and A. Martí, “Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 26, pp. 5014–5017, Jun. 1997.
- [3] A. Luque, A. Martí, and C. Stanley, “Understanding intermediate-band solar cells,” *Nature Photonics*, vol. 6, pp. 146–152, Mar. 2012.
- [4] Y. Okada, N. J. Ekins-Daukes, T. Kita, R. Tamaki, M. Yoshida, A. Pusch, O. Hess, C. C. Phillips, D. J. Farrell, K. Yoshida, N. Ahsan, Y. Shoji, T. Sogabe, and J.-F. Guillemoles, “Intermediate band solar cells: Recent progress and future directions,” *Applied Physics Reviews*, vol. 2, no. 2, p. 021302, Apr. 2015.
- [5] A. Martí, E. Antolín, C. R. Stanley, C. D. Farmer, N. López, P. Díaz, E. Cánovas, P. G. Linares, and A. Luque, “Production of Photocurrent due to Intermediate-to-Conduction-Band Transitions: A Demonstration of a Key Operating Principle of the Intermediate-Band Solar Cell,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 24, p. 247701, Dec. 2006.
- [6] S. M. Hubbard, C. D. Cress, C. G. Bailey, R. P. Raffaele, S. G. Bailey, and D. M. Wilt, “Effect of strain compensation on quantum dot enhanced GaAs solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 12, p. 123512, Mar. 2008.
- [7] Y. Okada, T. Morioka, K. Yoshida, R. Oshima, Y. Shoji, T. Inoue, and T. Kita, “Increase in photocurrent by optical transitions via intermediate quantum states in direct-doped InAs/GaNAs strain-compensated quantum dot solar cell,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 2, p. 024301, Jan. 2011.
- [8] T. Sogabe, Y. Shoji, M. Ohba, K. Yoshida, R. Tamaki, H.-F. Hong, C.-H. Wu, C.-T. Kuo, S. Tomić, and Y. Okada, “Intermediate-band dynamics of quantum dots solar cell in concentrator photovoltaic modules,” *Sci Rep*, vol. 4, no. 1, p. 4792, Apr. 2014.
- [9] E. López, A. Datas, I. Ramiro, P. G. Linares, E. Antolín, I. Artacho, A. Martí, A. Luque, Y. Shoji, T. Sogabe, A. Ogura, and Y. Okada, “Demonstration of the operation principles of intermediate band solar cells at room temperature,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 149, pp. 15–18, May 2016.
- [10] Y. Shoji, R. Tamaki, and Y. Okada, “Multi-stacked GaSb/GaAs type-II quantum nanostructures for application to intermediate band solar cells,” *AIP Advances*, vol. 7, no. 6, p. 065305, Jun. 2017.
- [11] S. Asahi, H. Teranishi, K. Kusaki, T. Kaizu, and T. Kita, “Two-step photon up-conversion solar cells,” *Nat Commun*, vol. 8, no. 1, p. 14962, Apr. 2017.
- [12] H. Hosokawa, R. Tamaki, T. Sawada, A. Okonogi, H. Sato, Y. Ogomi, S. Hayase, Y. Okada, and T. Yano, “Solution-processed intermediate-band solar cells with lead sulfide quantum dots and lead halide perovskites,” *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, p. 43, Jan. 2019.
- [13] Z. Hu, Z. Lin, J. Su, J. Zhang, J. Chang, and Y. Hao, “A Review on Energy Band-Gap

Engineering for Perovskite Photovoltaics,” *Solar RRL*, vol. 3, no. 12, p. 1900304, 2019.

[14] U. D. Menda, G. Ribeiro, J. Deuermeier, E. López, D. Nunes, S. Jana, I. Artacho, R. Martins, I. Mora-Seró, M. J. Mendes, and I. Ramiro, “Thermal-Carrier-Escape Mitigation in a Quantum-Dot-In-Perovskite Intermediate Band Solar Cell via Bandgap Engineering.” arXiv, 26-Feb-2023.

[15] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009.

[16] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, and N.-G. Park, “Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%,” *Sci Rep*, vol. 2, p. 591, 2012.

[17] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, “Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites,” *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, Nov. 2012.

[18] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin, and J. You, “Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells,” *Nat. Photonics*, vol. 13, no. 7, pp. 460–466, Jul. 2019.

[19] R. Lin, K. Xiao, Z. Qin, Q. Han, C. Zhang, M. Wei, M. I. Saidaminov, Y. Gao, J. Xu, M. Xiao, A. Li, J. Zhu, E. H. Sargent, and H. Tan, “Monolithic all-perovskite tandem solar cells with 24.8% efficiency exploiting comproportionation to suppress Sn(II) oxidation in precursor ink,” *Nat Energy*, vol. 4, no. 10, pp. 864–873, Oct. 2019.

[20] J. C. Yu, B. Li, C. J. Dunn, J. Yan, B. T. Diroll, A. S. R. Chesman, and J. J. Jasieniak, “High-Performance and Stable Semi-Transparent Perovskite Solar Cells through Composition Engineering,” *Advanced Science*, vol. 9, no. 22, p. 2201487, 2022.

[21] J. Han, S. Luo, X. Yin, Y. Zhou, H. Nan, J. Li, X. Li, D. Oron, H. Shen, and H. Lin, “Hybrid PbS Quantum-Dot-in-Perovskite for High-Efficiency Perovskite Solar Cell,” *Small*, vol. 14, no. 31, p. 1801016, 2018.

[22] A. S. Lin and J. D. Phillips, “Drift-Diffusion Modeling for Impurity Photovoltaic Devices,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 56, no. 12, pp. 3168–3174, Feb. 2009.

[23] K. Yoshida, Y. Okada, and N. Sano, “Device simulation of intermediate band solar cells: Effects of doping and concentration,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 8, p. 084510, Oct. 2012.

[24] R. Strandberg and T. W. Reenaas, “Drift-diffusion model for intermediate band solar cells including photofilling effects,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, no. 1, pp. 21–32, 2011.

[25] 環境省, “2019 年度 (令和元年度) の温室効果ガス排出量 (速報値) について,” 2019. [Online]. Available: https://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg-mrv/emissions/material/sokuhou_all_2019.pdf. [Accessed: 01-Dec-2023].

- [26] 外務省, “パリ協定に基づく成長戦略としての長期戦略,” 2021. [Online]. Available: <https://www.env.go.jp/content/900440767.pdf>. [Accessed: 01-Dec-2023].
- [27] A. E. Becquerel, “Memoire sur les effects d’electricites produits sous l’influence des rayons solaires,” *Comptes Rendus de l’Academie des Sciences*, vol. 9, pp. 561–567, 1839.
- [28] J. Perlin, “Silicon Solar Cell Turns 50,” National Renewable Energy Lab., Golden, CO. (US), NREL/BR-520-33947, Aug. 2004.
- [29] Z.I. Alferov, V.M. Andreev, M.B. Kagan, I.I. Protasov, and V.G. Trofim, “Solar-energy converters based on p-n Al_xGa_{12x}As-GaAs heterojunctions,” *Fiz. Tekh. Poluprovodn.*, vol. 4, no. 2378, 1970.
- [30] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, “NEDO 再生可能エネルギー技術白書 第2版 第2章 太陽光発電,” 2014. [Online]. Available: <https://www.nedo.go.jp/content/100544817.pdf>. [Accessed: 01-Dec-2023].
- [31] 国立研究開発法人 産業技術総合研究所, “太陽電池の分類：AIST太陽光発電技術開発,” 2018. [Online]. Available: https://unit.aist.go.jp/rpd-envene/PV/ja/about_pv/types/groups2.html. [Accessed: 01-Dec-2023].
- [32] 山口 浩一, 半導体光デバイス. コロナ社, 2020.
- [33] L. C. Hirst and N. J. Ekins-Daukes, “Fundamental losses in solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, no. 3, pp. 286–293, 2011.
- [34] National Renewable Energy Laboratory, “ASTM G-173-03, Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5.” [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra.html>. [Accessed: 01-Dec-2023].
- [35] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 株式会社 住環境計画研究所, “平成 21 年度 業務用太陽熱利用システムの設計ガイドライン.” [Online]. Available: https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/attaka_eco/reference/pdf/sekkei/sekkei.pdf. [Accessed: 01-Dec-2023].
- [36] National Renewable Energy Laboratory, “Best Research-Cell Efficiency Chart.” [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. [Accessed: 01-Dec-2023].
- [37] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko, “Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals,” *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 34, p. 345, Sep. 1981.
- [38] K. Uchida, K. Matsuzawa, J. Koga, R. Ohba, S. Takagi, and A. Toriumi, “Analytical Single-Electron Transistor (SET) Model for Design and Analysis of Realistic SET Circuits,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 4S, p. 2321, Apr. 2000.
- [39] D. L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe, “1.3 μm room-temperature GaAs-based quantum-dot laser,” *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 18, pp. 2564–2566, Nov. 1998.
- [40] S. Baskoutas and A. F. Terzis, “Size-dependent band gap of colloidal quantum dots,” *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 1, p. 013708, Jan. 2006.

- [41] D. Loss and D. P. DiVincenzo, “Quantum computation with quantum dots,” *Phys. Rev. A*, vol. 57, no. 1, pp. 120–126, Jan. 1998.
- [42] 岡田 至崇, “量子ドット太陽電池 —現状と展望—,” 日本エネルギー学会機関誌えねるみくす, vol. 96, no. 2, pp. 142–147, 2017.
- [43] M. Green, G. Conibeer, I. Perez-Wurfl, S. Huang, D. König, D. Song, A. Gentle, X. Hao, S. Park, F. Gao, Y. H. So, and Y. Huang, “Progress with silicon-based tandem cells using group IV quantum dots in a dielectric matrix,” presented at the European PhotoVoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC), 2008.
- [44] A. J. Nozik, “Quantum dot solar cells,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, no. 1, pp. 115–120, Apr. 2002.
- [45] R. T. Ross and A. J. Nozik, “Efficiency of hot-carrier solar energy converters,” *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 5, pp. 3813–3818, May 1982.
- [46] R. Oshima, A. Takata, Y. Shoji, K. Akahane, and Y. Okada, “InAs/GaNAs strain-compensated quantum dots stacked up to 50 layers for use in high-efficiency solar cell,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 42, no. 10, pp. 2757–2760, Sep. 2010.
- [47] K. Yoshida, Y. Okada, and N. Sano, “Self-consistent simulation of intermediate band solar cells: Effect of occupation rates on device characteristics,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 13, p. 133503, Sep. 2010.
- [48] A. S. Lin, “Modeling of Solar Cell Efficiency Improvement Using Optical Gratings and Intermediate Absorption Band.,” Ph.D. Thesis, University of Michigan, 2010.
- [49] 森 瑞希, “光干渉を考慮した薄膜中間バンド型太陽電池のデバイスシミュレーション,” 修士論文, 東京大学 大学院 工学系研究科, 2016.
- [50] 宮坂 力, “ペロブスカイト半導体の光電変換における高電圧・高効率化の材料開発,” 応用物理, vol. 90, no. 11, pp. 662–669, 2021.
- [51] 五反田 武志, “ペロブスカイト太陽電池の研究と期待 新型太陽電池が日本のGXに貢献する,” 応用物理学会, 2021. [Online]. Available: <https://www.jsap.or.jp/columns/gx/e1-4>. [Accessed: 03-Dec-2023].
- [52] J.-Y. Jeng, Y.-F. Chiang, M.-H. Lee, S.-R. Peng, T.-F. Guo, P. Chen, and T.-C. Wen, “CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 27, pp. 3727–3732, 2013.
- [53] L. Meng, J. You, T.-F. Guo, and Y. Yang, “Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 1, pp. 155–165, Jan. 2016.
- [54] 濱田 健吾, “鉛フリー錫ペロブスカイト太陽電池の高効率化に関する研究,” 博士論文, 九州工業大学大学院 生命体工学研究科, 2020.
- [55] J. Ferber, R. Stangl, and J. Luther, “An electrical model of the dye-sensitized solar cell,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 53, no. 1, pp. 29–54, May 1998.
- [56] Y. Yang, K. Ri, A. Mei, L. Liu, M. Hu, T. Liu, X. Li, and H. Han, “The size effect of TiO₂ nanoparticles on a printable mesoscopic perovskite solar cell,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9103–9107, Apr. 2015.

[57] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, and Y. Yang, “Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells,” *Science*, vol. 345, no. 6196, pp. 542–546, Aug. 2014.

[58] L. Zuo, Z. Gu, T. Ye, W. Fu, G. Wu, H. Li, and H. Chen, “Enhanced Photovoltaic Performance of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells through Interfacial Engineering Using Self-Assembling Monolayer,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 7, pp. 2674–2679, Feb. 2015.

[59] J. You, Z. Hong, Y. M. Yang, Q. Chen, M. Cai, T.-B. Song, C.-C. Chen, S. Lu, Y. Liu, H. Zhou, and Y. Yang, “Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1674–1680, Feb. 2014.

[60] K. Wojciechowski, T. Leijtens, S. Siprova, C. Schlueter, M. T. Hörantner, J. T.-W. Wang, C.-Z. Li, A. K.-Y. Jen, T.-L. Lee, and H. J. Snaith, “C60 as an Efficient n-Type Compact Layer in Perovskite Solar Cells,” *J Phys Chem Lett*, vol. 6, no. 12, pp. 2399–2405, Jun. 2015.

[61] 近松 真之, “ペロブスカイト太陽電池の研究開発動向,” *AIST 太陽光発電研究成果報告会*, 2019. [Online]. Available: <https://unit.aist.go.jp/rpd-envene/PV/ja/results/2019/oral/T1.pdf>. [Accessed: 04-Dec-2023].

[62] T. Singh and T. Miyasaka, “Stabilizing the Efficiency Beyond 20% with a Mixed Cation Perovskite Solar Cell Fabricated in Ambient Air under Controlled Humidity,” *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 3, p. 1700677, 2018.

[63] M. Zhang, M. Lyu, H. Yu, J.-H. Yun, Q. Wang, and L. Wang, “Stable and Low-Cost Mesoscopic CH₃NH₃PbI₂Br Perovskite Solar Cells by using a Thin Poly(3-hexylthiophene) Layer as a Hole Transporter,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 21, no. 1, pp. 434–439, 2015.

[64] L. K. Ono, P. Schulz, J. J. Endres, G. O. Nikiforov, Y. Kato, A. Kahn, and Y. Qi, “Air-Exposure-Induced Gas-Molecule Incorporation into Spiro-MeOTAD Films,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 8, pp. 1374–1379, Apr. 2014.

[65] D. Bi, L. Yang, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and E. M. J. Johansson, “Effect of Different Hole Transport Materials on Recombination in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite-Sensitized Mesoscopic Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 1532–1536, May 2013.

[66] Z. Wu, S. Bai, J. Xiang, Z. Yuan, Y. Yang, W. Cui, X. Gao, Z. Liu, Y. Jin, and B. Sun, “Efficient planar heterojunction perovskite solar cells employing graphene oxide as hole conductor,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 18, pp. 10505–10510, Aug. 2014.

[67] J. A. Christians, R. C. M. Fung, and P. V. Kamat, “An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 2, pp. 758–764, Jan. 2014.

[68] J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y. M. Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, and Y. Yang, “Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers,” *Nat Nanotechnol*, vol. 11, no. 1, pp. 75–81, Jan. 2016.

[69] R. Chen, W. Zhang, X. Guan, H. Raza, S. Zhang, Y. Zhang, P. A. Troshin, S. A.

Kuklin, Z. Liu, and W. Chen, “Rear Electrode Materials for Perovskite Solar Cells,” *Advanced Functional Materials*, vol. 32, no. 26, p. 2200651, 2022.

[70] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, and M. K. Nazeeruddin, “One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering,” *Nat Commun*, vol. 8, no. 1, p. 15684, Jun. 2017.

[71] T. Miyasaka, A. Kulkarni, G. M. Kim, S. Oez, and A. Jena, “Perovskite Solar Cells: Can We Go Organic-Free, Lead-Free, and Dopant-Free?,” *Advanced Energy Materials*, vol. 2019, 1902500, Oct. 2019.

[72] S. Öz, A. K. Jena, A. Kulkarni, K. Mouri, T. Yokoyama, I. Takei, F. Ünlü, S. Mathur, and T. Miyasaka, “Lead(II) Propionate Additive and a Dopant-Free Polymer Hole Transport Material for CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 1292–1299, Apr. 2020.

[73] X. Jiang, Z. Zang, Y. Zhou, H. Li, Q. Wei, and Z. Ning, “Tin Halide Perovskite Solar Cells: An Emerging Thin-Film Photovoltaic Technology,” *Acc. Mater. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 210–219, Apr. 2021.

[74] K. Nishimura, M. A. Kamarudin, D. Hirotani, K. Hamada, Q. Shen, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, and S. Hayase, “Lead-free tin-halide perovskite solar cells with 13% efficiency,” *Nano Energy*, vol. 74, no. 104858, Aug. 2020.

[75] A. Kulkarni, A. K. Jena, M. Ikegami, and T. Miyasaka, “Performance enhancement of AgBi₂I₇ solar cells by modulating a solvent-mediated adduct and tuning remnant BiI₃ in one-step crystallization,” *Chem Commun (Camb)*, vol. 55, no. 28, pp. 4031–4034, Apr. 2019.

[76] 森 伸也, “半導体デバイスシミュレーションのコツ (基礎編),” *応用物理*, vol. 86, no. 12, pp. 1075–1078, 2017.

[77] 森 伸也, “半導体デバイスシミュレーションのコツ (実用編),” *応用物理*, vol. 87, no. 1, pp. 44–48, 2018.

[78] A. Luque, A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, C. Stanley, C. Farmer, and P. Díaz, “Operation of the intermediate band solar cell under nonideal space charge region conditions and half filling of the intermediate band,” *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 9, p. 094503, May 2006.

[79] “COMSOL,” *COMSOL*. [Online]. Available: <https://www.comsol.jp/>. [Accessed: 01-Dec-2023].

[80] 曾我部 東馬, *強化学習アルゴリズム入門 - 「平均」から始める基礎と応用*. オーム社, 2019.

[81] D. Silver, A. Huang, C. J. Maddison, A. Guez, L. Sifre, G. van den Driessche, J. Schrittwieser, I. Antonoglou, V. Panneershelvam, M. Lanctot, S. Dieleman, D. Grewe, J. Nham, N. Kalchbrenner, I. Sutskever, T. Lillicrap, M. Leach, K. Kavukcuoglu, T. Graepel, and D. Hassabis, “Mastering the game of Go with deep neural networks and tree search,” *Nature*, vol. 529, no. 7587, pp. 484–489, Jan. 2016.

- [82] R. Bellman, “A Markovian Decision Process,” *Journal of Mathematics and Mechanics*, vol. 6, no. 5, pp. 679–684, 1957.
- [83] T. P. Lillicrap, J. J. Hunt, A. Pritzel, N. Heess, T. Erez, Y. Tassa, D. Silver, and D. Wierstra, “Continuous control with deep reinforcement learning,” *arXiv.org*, 09-Sep-2015. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/1509.02971v6>. [Accessed: 01-Dec-2023].
- [84] D. Silver, G. Lever, N. Heess, T. Degris, D. Wierstra, and M. Riedmiller, “Deterministic policy gradient algorithms,” in *Proceedings of the 31st International Conference on International Conference on Machine Learning - Volume 32*, Beijing, China, 2014, p. I-387-I-395.
- [85] V. Mnih, K. Kavukcuoglu, D. Silver, A. Graves, I. Antonoglou, D. Wierstra, and M. Riedmiller, “Playing Atari with Deep Reinforcement Learning,” *arXiv.org*, 19-Dec-2013. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/1312.5602v1>. [Accessed: 01-Dec-2023].
- [86] 株式会社 グリッド, “ReNomRLで実装したDDPG.” [Online]. Available: https://www.renom.jp/ja/notebooks/product/renom_rl/ddpg/notebook.html. [Accessed: 01-Dec-2023].
- [87] L. Cuadra, A. Marti, and A. Luque, “Influence of the overlap between the absorption coefficients on the efficiency of the intermediate band solar cell,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 51, no. 6, pp. 1002–1007, Jun. 2004.
- [88] G. Wei, K.-T. Shiu, N. C. Giebink, and S. R. Forrest, “Thermodynamic limits of quantum photovoltaic cell efficiency,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 22, p. 223507, Nov. 2007.
- [89] A. Luque, A. Martí, C. Stanley, N. López, L. Cuadra, D. Zhou, J. L. Pearson, and A. McKee, “General equivalent circuit for intermediate band devices: Potentials, currents and electroluminescence,” *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 1, pp. 903–909, Jun. 2004.
- [90] R. Strandberg and T. W. Reenaas, “Photofilling of intermediate bands,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 12, p. 124512, Jun. 2009.
- [91] A. Marti, L. Cuadra, and A. Luque, “Quasi-drift diffusion model for the quantum dot intermediate band solar cell,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 49, no. 9, pp. 1632–1639, Sep. 2002.
- [92] A. S. Lin, W. Wang, and J. D. Phillips, “Model for intermediate band solar cells incorporating carrier transport and recombination,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 6, p. 064512, Mar. 2009.
- [93] C. Valagiannopoulos, T. A. Tsiftsis, and V. Kovanis, “Metasurface-enabled interference mitigation in visible light communication architectures,” *J. Opt.*, vol. 21, no. 11, p. 115702, Oct. 2019.
- [94] T. Sogabe, Y. Shoji, N. Miyashita, D. J. Farrell, K. Shiba, H.-F. Hong, and Y. Okada, “High-efficiency InAs/GaAs quantum dot intermediate band solar cell achieved through current constraint engineering,” *Next Materials*, vol. 1, no. 2, p. 100013, Jun. 2023.
- [95] T. Sogabe, T. Kaizu, Y. Okada, and S. Tomić, “Theoretical analysis of GaAs/AlGaAs

quantum dots in quantum wire array for intermediate band solar cell,” *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 6, no. 1, p. 011206, Nov. 2013.

[96] Jenny Nelson, *THE PHYSICS OF SOLAR CELLS*. Imperial College Press, 2004.

[97] A. Kechiantz, A. Afanasev, and J.-L. Lazzari, “Impact of spatial separation of type-II GaSb quantum dots from the depletion region on the conversion efficiency limit of GaAs solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 8, pp. 1003–1016, 2015.

[98] C. Epstein, G. Carlsson, and H. Edelsbrunner, “Topological data analysis,” *Inverse Problems*, vol. 27, no. 12, p. 120201, Feb. 2011.

[99] L. van der Maaten and G. Hinton, “Visualizing Data using t-SNE,” *Journal of Machine Learning Research*, vol. 9, no. 86, pp. 2579–2605, 2008.

[100] N. Ahsan, N. Miyashita, M. Monirul Islam, K. Man Yu, W. Walukiewicz, and Y. Okada, “Two-photon excitation in an intermediate band solar cell structure,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 17, p. 172111, Apr. 2012.

[101] A. Rahman, “Design and Simulation of High-performance Planar npp+ Heterojunction CH₃NH₃PbI₃ Based Perovskite Solar Cells Using BaSnO₃ ETM and Cu₂O HT.” 2021.

[102] N. Touafek, R. Mahamdi, and C. Dridi, “Boosting the performance of planar inverted perovskite solar cells employing graphene oxide as HTL,” *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 16, no. 2, pp. 705–712, 2021.

[103] M. Liu, S. Dahlström, C. Ahläng, S. Wilken, A. Degterev, A. Matuhina, M. Hadadian, M. Markkanen, K. Aitola, A. Kamppinen, J. Deska, O. Mangs, M. Nyman, P. D. Lund, J.-H. Smått, R. Österbacka, and P. Vivo, “Beyond hydrophobicity: how F4-TCNQ doping of the hole transport material improves stability of mesoporous triple-cation perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, no. 21, pp. 11721–11731, May 2022.

[104] L. Hao, T. Li, X. Ma, J. Wu, L. Qiao, X. Wu, G. Hou, H. Pei, X. Wang, and X. Zhang, “A tin-based perovskite solar cell with an inverted hole-free transport layer to achieve high energy conversion efficiency by SCAPS device simulation,” *Opt Quant Electron*, vol. 53, no. 9, p. 524, Aug. 2021.

[105] J. Ray, T. Chaudhuri, C. Panchal, K. Patel, K. Patel, G. Bhatt, and P. Suryavanshi, “PbS-ZnO solar cell: A numerical simulation,” *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 9, pp. 03041–1, Jan. 2017.

[106] M. Mehrabian, S. Dalir, S. Nia, S. Beygzadeh, and A. Nabati, “Simulation-based investigation of Depleted hetero-junction CdS/PbS (bulk and quantum dot) solar cell,” *Optics and Photonics Journal*, vol. 1, Jun. 2018.

[107] Y. Oteki, N. Miyashita, M. Giteau, K. Shiba, T. Sogabe, and Y. Okada, “Enhanced current generation in quantum-dot intermediate band solar cells through optimizing the position of quantum dot layers,” *Optical Materials: X*, vol. 16, p. 100207, Oct. 2022.

[108] A. J. Doolin, R. G. Charles, C. S. P. D. Castro, R. G. Rodriguez, E. V. Péan, R. Patidar, T. Dunlop, C. Charbonneau, T. Watson, and M. L. Davies, “Sustainable solvent

selection for the manufacture of methylammonium lead triiodide (MAPbI₃) perovskite solar cells,” *Green Chem.*, vol. 23, no. 6, pp. 2471–2486, Mar. 2021.

[109] Y. Xie, X. Xu, Y. Cui, L. Qiao, K. Chi, D. Shi, Y. Bai, Z. Wu, and S. He, “Colloidal chemistry of MAPbI₃ perovskite ink using 2-methoxyethanol as the solvent,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 677, p. 132406, Nov. 2023.

[110] J. C. Jr. Hamill, J. Schwartz, and Y.-L. Loo, “Influence of Solvent Coordination on Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Formation,” *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 92–97, Jan. 2018.

[111] S. H. Lee, S. Hong, and H. J. Kim, “Selection of a Suitable Solvent Additive for 2-Methoxyethanol-Based Antisolvent-Free Perovskite Film Fabrication,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 34, pp. 39132–39140, Aug. 2022.

[112] S. Sidhik, Y. Wang, M. De Siena, R. Asadpour, A. J. Torma, T. Terlier, K. Ho, W. Li, A. B. Puthirath, X. Shuai, A. Agrawal, B. Traore, M. Jones, R. Giridharagopal, P. M. Ajayan, J. Strzalka, D. S. Ginger, C. Katan, M. A. Alam, J. Even, M. G. Kanatzidis, and A. D. Mohite, “Deterministic fabrication of 3D/2D perovskite bilayer stacks for durable and efficient solar cells,” *Science*, vol. 377, no. 6613, pp. 1425–1430, Sep. 2022.

[113] S. Hu, X. Yang, B. Yang, Y. Zhang, H. Li, and C. Sheng, “Excitonic Solar Cells Using 2D Perovskite of (BA)₂(FA)₂Pb₃I₁₀,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 3, pp. 2212–2219, Jan. 2021.

[114] M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, G. Maculan, and O. M. Bakr, “Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 100, pp. 17658–17661, Dec. 2015.

[115] J. Tait, K. Gardner, T. Merckx, W. Qiu, U. Paetzold, L. Kootstra, M. Jaysankar, R. Gehlhaar, D. Cheyens, P. Heremans, and J. Poortmans, “Nonhazardous Solvent Systems for Processing Perovskite Photovoltaics,” *Advanced Energy Materials*, vol. 6, May 2016.

関連論文の印刷公表の方法及び時期

1. 関連論文

- [1] **K. Shiba**, N. Miyashita, Y. Okada, and T. Sogabe, “Inverse design of intermediate band solar cell via a joint drift-diffusion simulator and deep reinforcement learning scheme,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. SK, p. SK1046, Jun. 2023
- [2] **K. Shiba**, Y. Okada, and T. Sogabe, “Drift–Diffusion Simulation of Intermediate Band Solar Cell: Effect of Intermediate Band Continuity Constraint,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2023, p. e5578627, Nov. 2023

2. 参考論文

- [1] M. Watabe, **K. Shiba**, C.-C. Chen, M. Sogabe, K. Sakamoto, and T. Sogabe, “Quantum Circuit Learning with Error Backpropagation Algorithm and Experimental Implementation,” *Quantum Reports*, vol. 3, no. 2, pp. 333–349, Jun. 2021.
- [2] C.-C. Chen, M. Watabe, **K. Shiba**, M. Sogabe, K. Sakamoto, and T. Sogabe, “On the Expressibility and Overfitting of Quantum Circuit Learning,” *ACM Transactions on Quantum Computing*, vol. 2, no. 2, p. 8:1-8:24, Jul. 2021.
- [3] C.-C. Chen, **K. Shiba**, M. Sogabe, K. Sakamoto, and T. Sogabe, “Hybrid Quantum–Classical Dynamic Programming Algorithm,” in *Advances in Artificial Intelligence*, Cham, 2021, pp. 192–199.
- [4] **K. Shiba**, C.-C. Chen, M. Sogabe, K. Sakamoto, and T. Sogabe, “Quantum-Inspired Classification Algorithm from DBSCAN–Deutsch–Jozsa Support Vectors and Ising Prediction Model,” *Applied Sciences*, vol. 11, no. 23, p. 11386, Jan. 2021.
- [5] T. Kimura, **K. Shiba**, C.-C. Chen, M. Sogabe, K. Sakamoto, and T. Sogabe, “Variational Quantum Circuit-Based Reinforcement Learning for POMDP and Experimental Implementation,” *Mathematical Problems in Engineering*, vol. 2021, p. e3511029, Dec. 2021.
- [6] T. Sogabe, **K. Shiba**, and K. Sakamoto, “Hydrodynamic and Energy Transport Model-Based Hot-Carrier Effect in GaAs pin Solar Cell,” *Electronic Materials*, vol. 3, no. 2, pp. 185–200, Jun. 2022.
- [7] T. Kimura, **K. Shiba**, C.-C. Chen, M. Sogabe, K. Sakamoto, and T. Sogabe, “Quantum circuit architectures via quantum observable Markov decision process planning,” *J. Phys. Commun.*, vol. 6, no. 7, p. 075006, Jul. 2022.
- [8] T. Sogabe, T. Kimura, C.-C. Chen, **K. Shiba**, N. Kasahara, M. Sogabe, and K. Sakamoto, “Model-Free Deep Recurrent Q-Network Reinforcement Learning for Quantum Circuit Architectures Design,” *Quantum Reports*, vol. 4, no. 4, pp. 380–389, Dec. 2022.
- [9] C.-C. Chen, M. Sogabe, **K. Shiba**, K. Sakamoto, and T. Sogabe, “General Vapnik–Chervonenkis dimension bounds for quantum circuit learning,” *J. Phys. Complex.*, vol. 3, no. 4, p. 045007, Jan. 2022.
- [10] Y. Oteki, N. Miyashita, M. Giteau, **K. Shiba**, T. Sogabe, and Y. Okada, “Enhanced current generation in quantum-dot intermediate band solar cells through optimizing the position of quantum dot layers,” *Optical Materials: X*, vol. 16, p. 100207, Oct. 2022.
- [11] **K. Shiba**, R. Sugiyama, K. Yamaguchi, T. Sogabe, “Quantum Dot Phase Transition Simulation with Hybrid Quantum Annealing via Metropolis-Adjusted Stochastic Gradient Langevin Dynamics,” *Advances in Condensed Matter Physics* Vol.2022, Article ID 9711407, Apr. 2022.