

ホットキャリア型太陽電池

“ホット”なキャリア分布を利用する 超高効率太陽電池

バンドギャップに比べ高いエネルギーの太陽光を吸収して生成されたキャリアは、通常非常に短い時間でフォノンを放出しながらバンド端へ熱緩和し、そのエネルギーを失う。結晶系 Si 太陽電池では、こうしたキャリアの熱緩和による損失（熱損失）が全太陽光エネルギーに対して約 30%にもなっている。図 1 は高エネルギー光により励起した後の、半導体中キャリア分布の時間変化の様子を示している。光励起後、サブピコ秒のオーダーでキャリア-キャリア散乱によるキャリア内緩和が起こり、格子温度に比べ高温なキャリア分布が形成される。その後、数ピコ秒から数百ピコ秒の間に、フォノンとの相互作用によりキャリアはエネルギーを失い、格子温度と熱平衡に達する。その後、再結合をしながらキャリア分布は初期状態へと戻っていく。

ホットキャリア型太陽電池は、格子との相互作用による熱損失が起こる前に、高エネルギーのキャリアを外部へ取り出し有効利用することで、高い変換効率を達成しようとするもので、米国立再生可能エネルギー研究所(NREL)の Ross と Nozik によりはじめて提案された^[1]。ホットキャリア型太陽電池は、太陽光を吸収してホットなキャリア分布を発生させる「光吸収層（ホットキャリア発生層）」と、特定の運動エネルギーをもつキャリアのみを通過させる働きを持った一種のエネルギーフィルターである「エネルギー選択電極」で構成される(図 2)。光吸収層で発生したキャリアは、格子温度より高い温度を維持したままエネルギー選

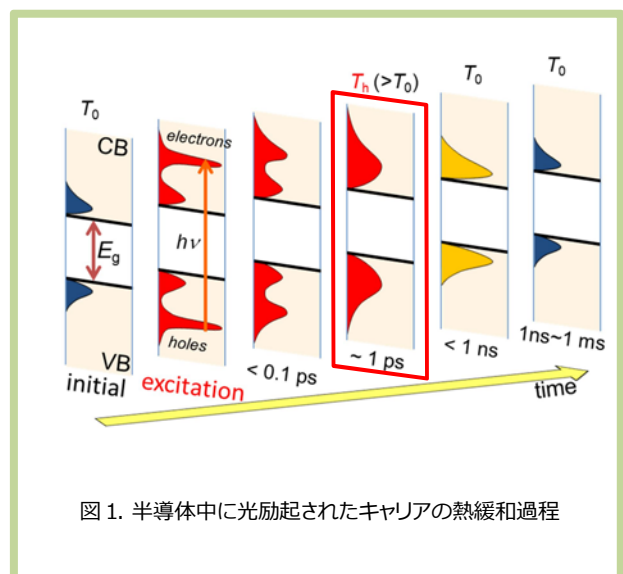


図 1. 半導体中に光励起されたキャリアの熱緩和過程

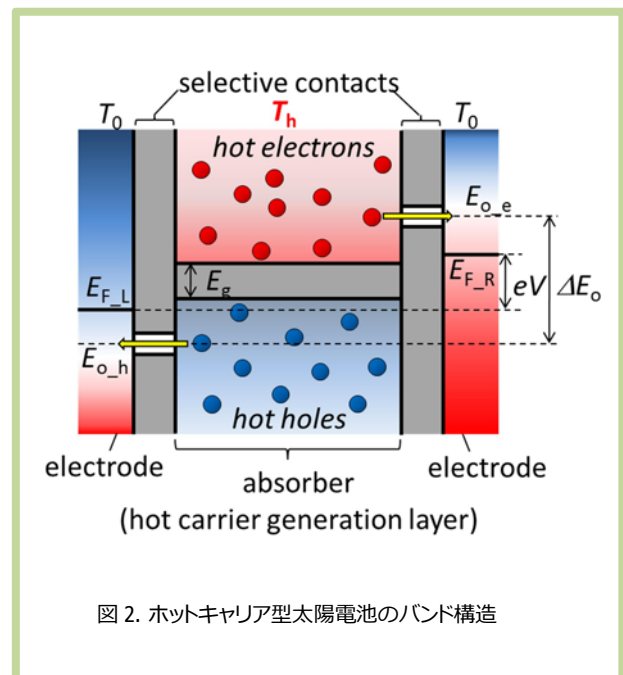


図 2. ホットキャリア型太陽電池のバンド構造

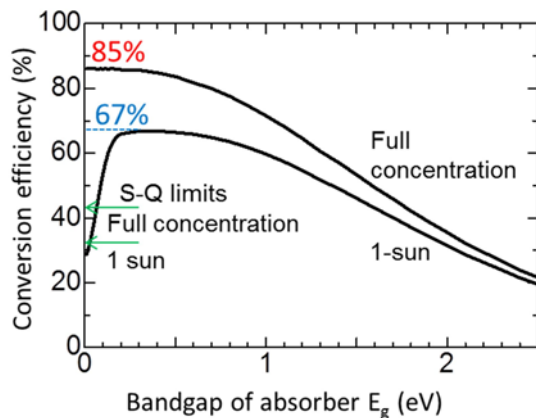


図 3. 光吸収層のバンドギャップエネルギーに対するホットキャリア型太陽電池の理論エネルギー変換効率

択電極に到達し、取り出しエネルギーと一致するキャリアのみが外部電極へと取り出され、電流となる。一方、取り出しエネルギーに一致しないキャリアは反射され、キャリア-キャリア散乱によりエネルギーの再分布が起こる。再度エネルギー選択電極に到達したキャリアのエネルギーが取り出しエネルギーに一致すれば、外部電極へ取り出されることになる。これらの過程を繰り返すことで光電変換を行うのが、ホットキャリア型太陽電池の基本動作原理である。詳細平衡モデルによれば、光吸収層のバンドギャップとエネルギー選択電極のキャリア取り出しエネルギーを最適化することで、理論変換効率は非集光下で67%、最大集光(46200倍集光)下で85%に達する(図3)。

ホットキャリア型太陽電池は従来型太陽電池の限界を大きく超えた変換効率を狙える太陽電池として注目されているが、現在は理論的研究が先行しており、未だ提案概念の実証を含めた基礎研究の段階にある。ホットキャリア型太陽電池の光吸収層には、太陽光スペクトル全体を吸収するため十分狭いバンドギャップを持ち、且つキャリアの熱緩和時間が長い材料が必要となる。そのため量子井戸や量子ドットなどのナノ構造内で起こるフォノンボトルネック効果により熱緩和時間の増大を図る方法や、InNのように質量差の大きい元素の組み合わせによる化合物材料が持

つ特異なフォノンのエネルギー分散構造を利用する方法が検討されている^[2]。一方エネルギー選択電極には、狭いエネルギーバンド幅を持つ半導体や希土類元素が作る準位を利用する方法の他、半導体二重障壁構造による共鳴トンネル現象を利用する方法が考えられている^[3]。

我々は、III-V族材料による二重障壁構造をエネルギー選択電極として用いることで、光励起により発生したホットキャリア取り出しの原理検証を目指した研究を行っている。二重障壁構造は、キャリアがトンネルできる程度に薄いポテンシャル障壁層で量子井戸あるいは量子ドットを挟みこんだ構造である。両側の電極間にバイアスを加えることで、エミッタ領域のポテンシャルが上昇し、エミッタ内のキャリアのエネルギーが量子構造内の離散準位と一致した時に共鳴的に電流が流れるため、その電流-電圧特性は負性微分抵抗を示す(図4)。即ち、ポテンシャル井戸内の離散準位と一致するエネルギーを持つキャリアだけがこの構造を通過できるため、エネルギー選択電極として動作することが期待できる。図5は我々がホットキャリア取り出しの原理検証のため作製したAlGaAs/GaAs二重障壁共鳴トンネル素子の構造模

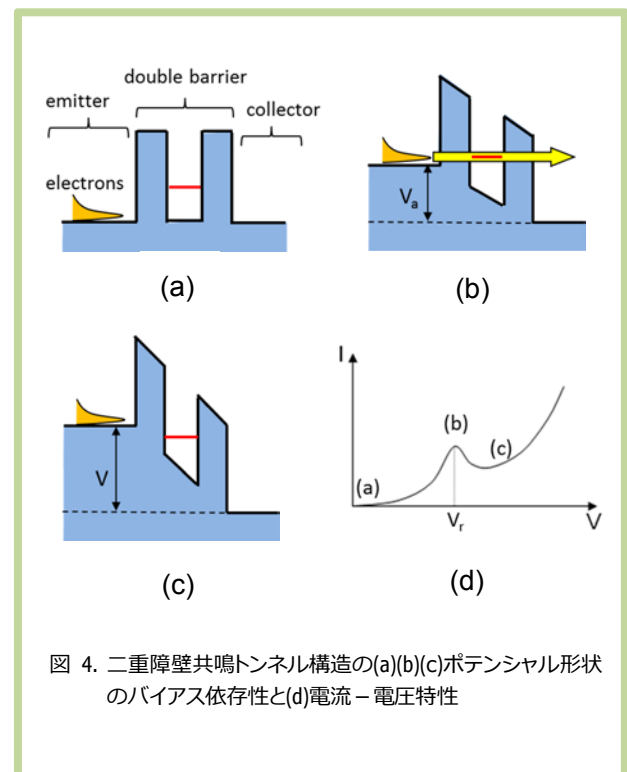


図 4. 二重障壁共鳴トンネル構造の(a)(b)(c)ポテンシャル形状のバイアス依存性と(d)電流-電圧特性

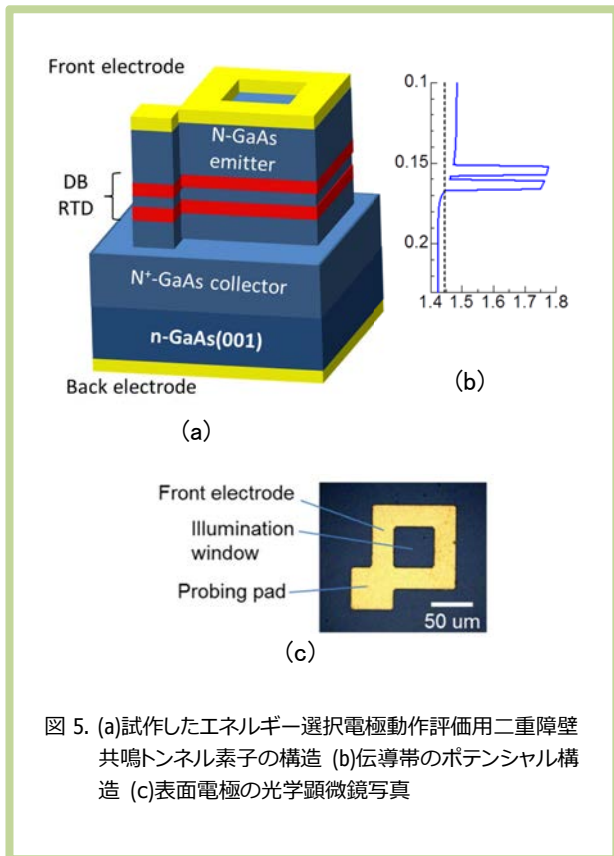


図 5. (a)試作したエネルギー選択電極動作評価用二重障壁共鳴トンネル素子の構造 (b)伝導帯のポテンシャル構造 (c)表面電極の光学顕微鏡写真

式図を示している。試料は分子線エピタキシ法により n-GaAs(001)基板上に作製しており、n-GaAs エミッタおよびコレクタ層の間に厚さ 6 nm の AlGaAs 障壁層と 3 nm の GaAs 井戸層をもつ二重障壁構造を形成した。試料の両面には金属電極を蒸着し、フォトリソグラフィによって $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ の面積を持つ光照射用の窓を形成した上でメサ状に加工し、素子分離してある。図 6 の電流 - 電圧特性に示す通り、作製した素子は明瞭な負性微分抵抗を示したことから、量子準位の形成と共鳴トンネル電流の存在が確認できた。エミッタ領域の電子は、エネルギーが高いほど低いバイアス電圧で共鳴条件を満たすため、光照射により高エネルギーの電子分布が発生すれば共鳴トンネルによる電流成分はより低電圧側にシフトすることが予想される。そこで、この試料の上面からレーザー光を照射しながら電流 - 電圧特性を測定することで、ホットエレクトロンの生成と二重障壁構造による取り出しの検証を試みた。図 7 に測定系を示す。低温プローバ内にセットした試料に種々の波長のレーザー光をパルス状に照射し、ロックインアンプで電流を検出すること

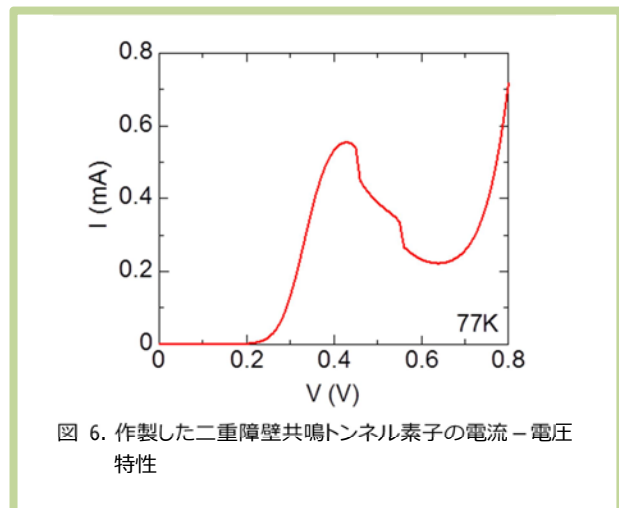


図 6. 作製した二重障壁共鳴トンネル素子の電流 - 電圧特性

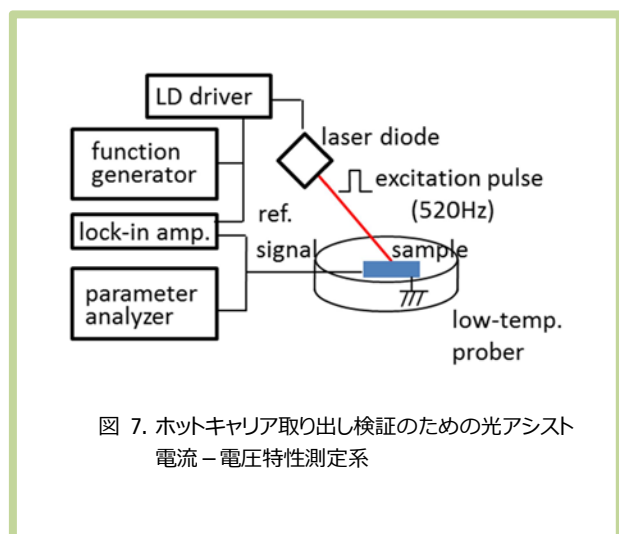


図 7. ホットキャリア取り出し検証のための光アシスト電流 - 電圧特性測定系

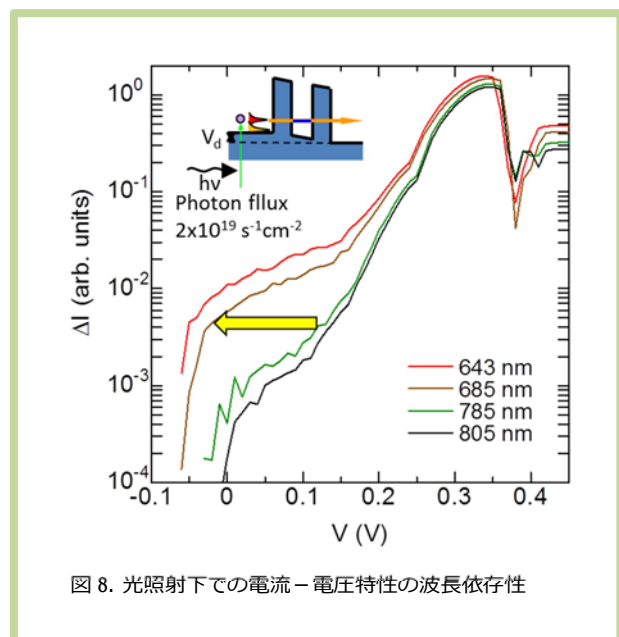


図 8. 光照射下での電流 - 電圧特性の波長依存性

により、光照射によるトンネル電流の微小な変化を検出した。試料温度は 77 K とし、照射光の光子フラッ

クスが一定になるように照射する光強度を調整した。図 8 に測定した電流 - 電圧特性を示す。高エネルギーの光を照射する程, トンネル電流のテイルがより低電圧側へシフトしていることが分かる。805 nm と 643 nm の照射光で比べた場合, トンネル電流は 50~100 mV 程度シフトしており, 高エネルギー励起によるホットエレクトロン分布の発生と二重障壁構造による引き抜きが起きていると考えている。

ここまで検討した量子井戸をベースとした二重障壁構造は, 障壁層界面に垂直な方向にのみエネルギー選択性を持っている。しかし, より理想的なホットキャリア型太陽電池ではエネルギー選択電極がキャリアの全エネルギーに対して選択性を持つ必要がある。したがって量子井戸よりも量子ドット中の離散準位による共鳴トンネルを利用することが望ましい。そこで我々は次の段階として, 量子ドット共鳴トンネル構造の作製と, エネルギー選択電極としての動作検証を試みている。これまでに試作した InAs/AlGaAs 量子ドット二重障壁共鳴トンネル構造試料の構造模式図と, 導電性 AFM により評価した電流 - 電圧特性を図 9 および図 10 にそれぞれ示す。最表面に形成した InAs 量子ドットは, 導電性カンチレバーとのコンタクトをとるための電極として形成してある。バイアス電圧を印加することで共鳴トンネル効果を示す複数の電流ピークが観測されたことから, 作製した量子ドット二重障壁構造がエネルギー選択性を持つことを確認した。AlGaAs 障壁層の Al 組成を増加させ, エネルギー障壁を高くすることでトンネルピークが高電圧側にシフトしていることから, 量子ドット内の共鳴準位が高エネルギー側にシフトしていることが分かる。また Al 組成 0.6 の試料における負バイアスでの電流ピークは, 基板側からの電子注入による量子ドット共鳴電流が観測されたことを示しており, 共鳴準位が GaAs 層の伝導帯端より高エネルギー側に形成されていることを意味している。今後, 光照射によるホットキャリアの生成と量子ドット準位を介したキャリアの取り出しを検証することで, ホットキャリア型太陽電池としての動作実証に繋がることを期待される。

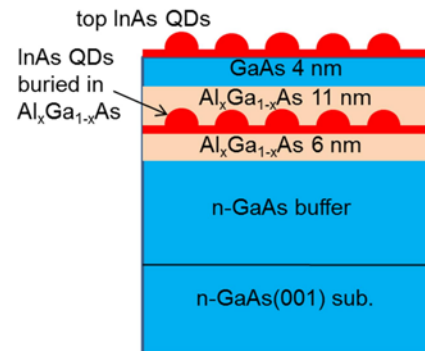


図 9. 作製した InAs/AlGaAs 量子ドット二重障壁共鳴トンネル素子の構造

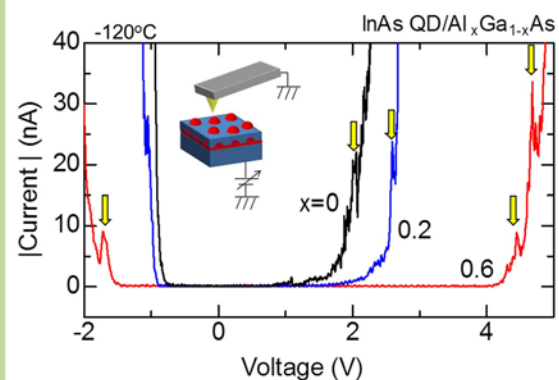


図 10. 導電性 AFM により評価した InAs/AlGaAs 量子ドット二重障壁共鳴トンネル素子の電流 - 電圧特性。AlGaAs 障壁層の Al 組成は 0, 0.2, および 0.6。

参考文献

- [1] R. T. Ross and A. J. Nozik, "Efficiency of hot-carrier solar energy converters," J. Appl. Phys., Vol. 53, 3813 (1982).
- [2] G. J. Conibeer, D. König, M. A. Green, J. F. Guillemoles, "Slowing of carrier cooling in hot carrier solar cells," Thin Solid Films, vol. 516, 6948 (2008).
- [3] G. J. Conibeer, C.-W. Jiang, D. König, S. Shrestha, T. Walsh, M. A. Green, "Selective energy contacts for hot carrier solar cells," Thin Solid Films, vol. 516, 6968 (2008).