

[研究助成 (A)]

セレン薄膜を用いた軽く柔軟いpiezophotronic型
ひずみセンサの研究

Selenium thin film based flexible piezophotronic device and its application to strain sensor

2231014



研究代表者

立命館大学 理工学部

教授

小林 大造

[研究の目的]

本研究ではひずみに応答して光起電力が変化する発電デバイスをひずみゲージとして応用することを試みた。従来のひずみゲージでは必要であったブリッジ回路と電圧源が無くとも、光起電力（開放電圧）を計測することでひずみの計測が可能になる。屋外の高圧送電線、鉄塔や橋梁などのひずみ計測では光発電によるセルフ給電を利用でき、特に本技術の強みが期待できる。将来的には、ひずみゲージ技術を基盤とする各種センサ全般においてワイヤレス化とメンテナンスフリー化によりビッグデータ収集を行うなどの応用により、人間と機械の調和の促進に大きく役立つことが期待できる。

[研究の内容、成果]

piezophotronic型ひずみセンサの提案

これまでに著者らはPNヘテロ接合型の光発電デバイスに圧電性半導体を組み込むことで、ひずみ印加の方向および大きさによって光生成キャリアの取り出しを促進・抑制できるデバイスの研究に取り組んできた。図1に示すように、本研究では可視光吸収に優れたP形半導体であるセレン薄膜と圧電性に優れたN形半導体である酸化亜鉛系薄膜のヘテロ接合を用いた。透明なPETフィルム基板側からの入射光の大半は透明なN形窓層を透過し、セレン薄膜で

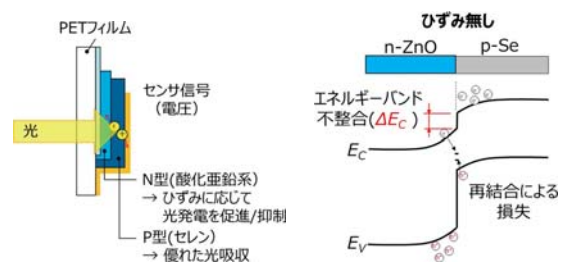


図1 酸化亜鉛/セレン薄膜ヘテロ接合構造およびエネルギーバンドダイアグラム

吸収される。その際にバンド間吸収によって励起された光生成キャリアを取り出す。ヘテロ接合による光発電デバイスでは接合界面のエネルギーバンド不整合（図1右のエネルギーバンドダイアグラムに図示した ΔE_c ）が光生成キャリアの取り出し効率に大きな影響を与える。例えばN形側の伝導帯がP形側よりも低い場合には再結合が増加するため開放電圧が小さくなる。反対にN形側の伝導帯がP形側よりも高い場合には再結合が減少するため開放電圧は大きくなるが、電子輸送の障壁となるため短絡電流が小さくなる。提案デバイスに曲げ変形を加えると図2に示すように酸化亜鉛系窓層には引張あるいは圧縮のひずみを印加され、圧電分極電荷

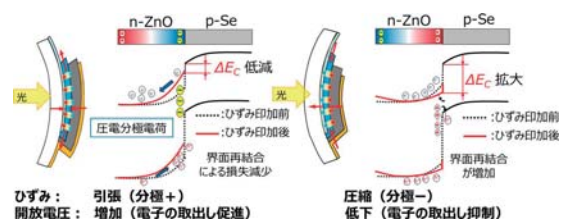
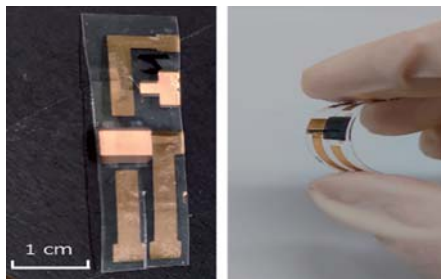


図2 piezophotronic型ひずみセンサの原理

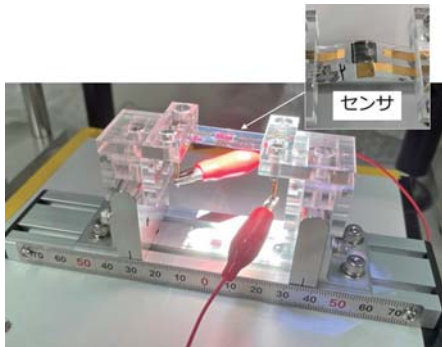
が生じる結果、エネルギーバンド不整合の大きさが変化する。これにより開放電圧および短絡電流を変化することができる。本研究では以上に述べたメカニズムを利用して、電圧および電流のひずみに対する応答を示すひずみセンサの検討を行った。

可視光環境におけるひずみ応答の高感度化

図3(a)に作製したデバイス、図3(b)にひずみ印加治具の写真を示す。図3(b)に示すように治具によって曲率を固定しながら疑似太陽光 (AM1.5, 100 mW/cm²) を照射し、電流電圧特性を測定した結果を図4に示す。図中の各曲線はデバイスの曲率半径を変化しながら測定した電流電圧特性である。X軸との交点に注目し、図4の拡大図を確認するとひずみが負(圧縮)から正(引張)へと移行するとともに開放電圧が増加していることがわかる。ひずみ +0.216 の場合にイレギュラーな傾向を示しているが、過剰な引張ひずみを与えたことで損傷を生じた可能性が考えられる。各曲率半径ごと(各ひずみ条件ごと)に開放電圧を抽出して



(a)



(b)

図3 (a) ピエゾフォトリソニックデバイスおよび (b) ひずみ印加治具の作製結果

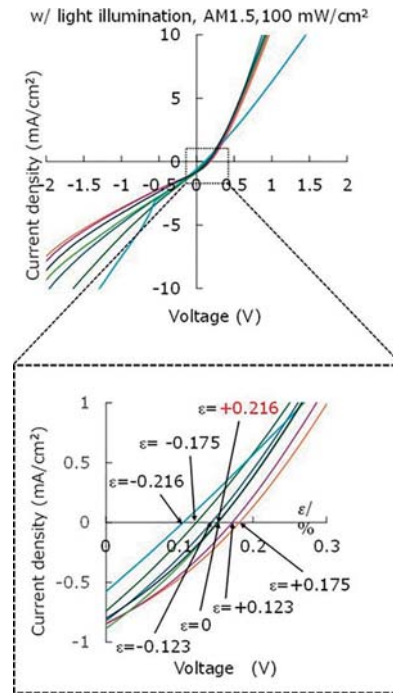


図4 曲率を変化しながら疑似太陽光 (AM1.5, 100 mW/cm²) を照射した電流電圧特性

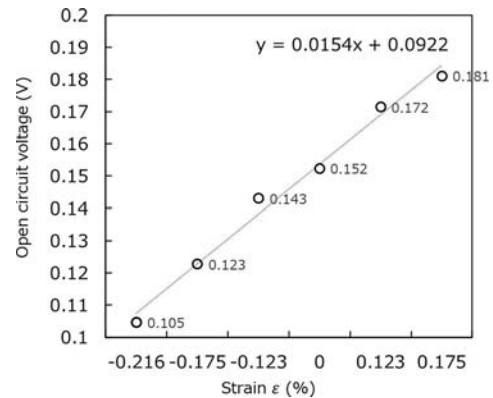


図5 ひずみー開放電圧特性

図5に示した。ひずみ ε は曲率半径 R およびフィルム厚さ h を用いて以下の式で近似して求めた。

$$\varepsilon \approx \frac{h}{2R}$$

ひずみに対する抵抗変化の応答特性の把握

圧電効果を利用した伝導帯オフセットの実質的な変化は光電変換性能のみでなくダイオード特性を変化させると考えられる。光照射がない場合においてもダイオード特性のひずみ応答性

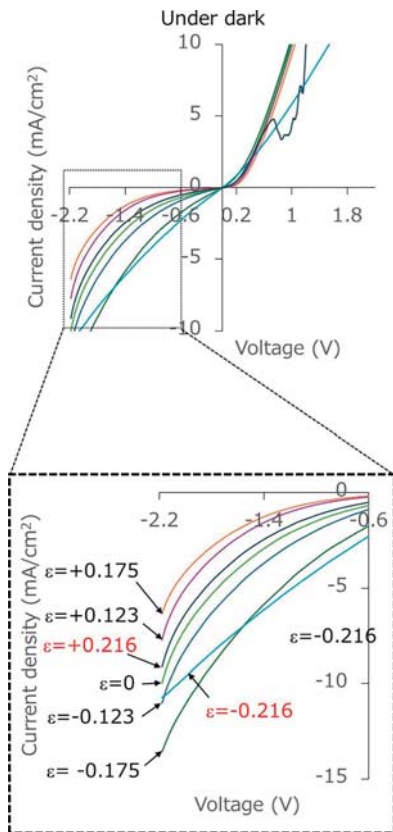
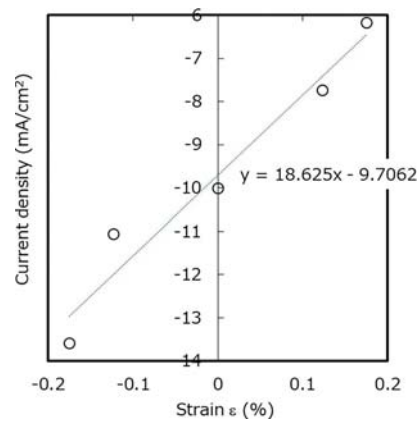


図6 暗時においてひずみを変化しながら測定した電流電圧特性

を利用したひずみセンサへ応用できる可能性を調べた。図6に暗時においてひずみを変化しながら電流電圧特性を調べた結果を示す。拡大図において電流電圧曲線に注目すると負のバイアス電圧条件において、ひずみ応答性が拡大している傾向がみられる。負のひずみから正のひずみへ移行するにしたがって電流が増加している傾向が確認できるがひずみ $+0.215$ および -0.215 においてイレギュラーな傾向を示している。こちらも引張および圧縮の過剰なひずみ印加によりデバイスが損傷した可能性が考えられる。各ひずみ条件におけるバイアス電圧 -2.2 V における電流密度を抽出した結果を図7に示す。図5に示したひずみ-開放電圧特性と比べて図7に示したひずみ-電流密度特性の方の傾きが大きく、高いひずみ感度を示している。以上より、光照射時の開放電圧のひずみ応答性を利用すれば電源フリーなひずみゲージとしての応用が期待できるが、一方で外部バイア



(暗時, バイアス電圧 -2.2 V)

図7 ひずみ-電流密度特性

ス電圧を印加した際の電流密度のひずみ応答性を利用すれば暗時においても高感度なひずみセンサとしての応用が期待できると考えられる。

透明電極の繰り返し負荷の耐久性向上

これまでの検討でデバイスを繰り返し曲げるによりデバイス性能が変化していくことを確認している。その主要原因の1つとして脆性なITO透明電極の亀裂による高抵抗化が挙げられる。対策として柔軟で伸縮性の高いグラフェン透明電極の適用により解決することを目指した。グラフェンは曲げに強いことと極めて移動度が高いことが特徴であるが極めて薄いため導電性そのものは十分に高いわけではない。実際にグラフェン単体では約 $3\text{ k}\Omega$ の高抵抗な値を示す。その他のひずみに強い透明導電膜の1つとして $20\text{ }\Omega$ 程度の低抵抗な銀ナノワイヤ透明電極が挙げられるが加熱により酸化しやすい課題を持つ。そこで導電性に優れた銀ナノワイヤ透明電極を耐熱性に優れたグラフェンで被覆したフレキシブル透明導電膜を検討した。ただし、本研究のターゲットとしている光発電デバイスへ応用するには、銀ナノワイヤ/グラフェン透明導電膜上にN形窓層材料であるZnMgO薄膜をスパッタ法で成膜を行う。図8に光発電デバイスの作製プロセスを示す。グラフェンは酸素プラズマよりエッチングされる材料であり作製過程において消失してしまう。そこで、本研

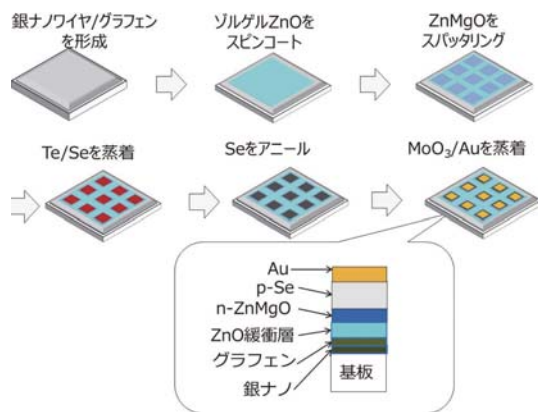


図8 ピエゾフォトリソニックデバイスの作製プロセス

究ではスパッタ工程でのプラズマからグラフェンを保護するため、グラフェンとN形ZnMgO層の間にダメージフリーなゾルゲル法によってZnOを成膜し、プラズマダメージの低減を試みた。光学特性としてはグラフェンのみでは可視光波長において最大97.7%と高い透過率を示した。銀ナノワイヤ/グラフェン積層膜でも可視光領域で約80%の透過率を示した。

次に、各透明導電膜の曲げ耐久性を比較した。グラフェン、銀ナノワイヤ/グラフェン、およびITOを曲率半径15 mmの固定治具に指で20回繰り返し押さえつけて戻したときの、2点間(25 mm)のテスト抵抗を測定し比較した。グラフェンと銀ナノワイヤ/グラフェンに関しては抵抗値に変化は見られなかったがITOでは曲げ回数が増加するごとに抵抗値が大きくなった。これは曲げによりITOに亀裂が発生し、電流が流れにくくなったことが原因であると考えられる。主に曲げ方向に直交する方向に亀裂が生じており、電流パス方向の抵抗を顕著に増大すると考えられる。著者らの先行研究において、フレキシブル光発電デバイスへ印加する曲げ変形の曲率半径および繰り返し回数によってITO薄膜の亀裂が増加することを報告している。

銀ナノワイヤ/グラフェンについて大気中200℃のホットプレートで2時間加熱し、その前後での2点間(15 mm)のテスト抵抗を測定した。この場合、加熱前後において6.6 Ω およ

び16.4 Wと透明電極として使用可能な水準の抵抗値を示した。次に銀ナノワイヤ、グラフェン、銀ナノワイヤ/グラフェンおよびITOについて大気中300℃のホットプレートで2時間加熱し、30分ごとに2点間(15 mm)のテスト抵抗を測定し比較した。

銀ナノワイヤのみでは30分経過した時点で、高抵抗化し、抵抗測定器はオーバーレンジを示した。一方で銀ナノワイヤ/グラフェンでは1時間後には79 Ω、2時間後には1832 Ωを示し、高抵抗化を抑制する効果が確認できた。

フレキシブル透明電極を用いた光発電デバイス

銀ナノワイヤ/グラフェン透明導電膜の上にゾルゲルZnO緩衝層有無のそれぞれについてZnMgO/Se光発電デバイスを作製し、光発電特性を比較した。デバイス作製結果を図9に示す。図10(a)はゾルゲルZnO緩衝層無しの場合、図10(b)はゾルゲルZnO緩衝層有りの場合の光照射時と暗時の電流密度-電圧(J - V)特性である。

図10(a)から、ゾルゲルZnO緩衝層無しの場合は暗時と光照射時の両方において電圧を掃引しても電流密度は殆どゼロを示した。これはZnMgOスパッタリング工程におけるプラズマへの暴露により銀ナノワイヤ/グラフェンが損傷したためと考えられる。一方で図10(b)から、ゾルゲルZnO緩衝層有りの場合は暗時に比べて、光照射時の電流密度が負方向へオフセットしており、小さいながらも光起電力は得られていることがわかる。ただし、高効率な光



図9 フレキシブルなピエゾフォトリソニックデバイスの作製結果

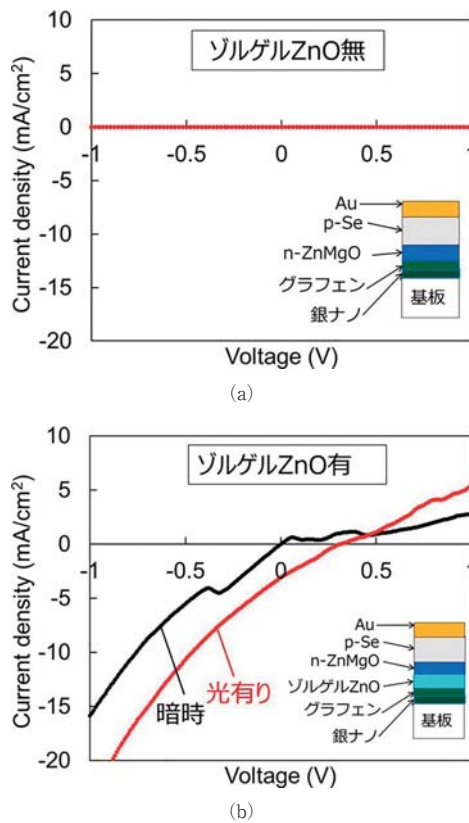


図 10 銀ナノワイヤ/グラフェン透明導電膜の上に形成した ZnMgO/Se 光発電デバイスの電流電圧特性
(a) ゾルゲル ZnO 緩衝層無し, (b) ゾルゲル ZnO 緩衝層有り

発電デバイスが示す非線形なダイオード特性曲線ではなく、暗電流の影響による線形に近い特性曲線となった。このことから今後の高性能化のためには PN 接合間の漏れ電流を低減し、並列抵抗を高める必要がある。ゾルゲル ZnO 緩衝層の高抵抗化および膜の緻密化などの課題の解決が今後必要と考えられる。

[成果の発表, 論文など]

1. 赤阪美保, 野口雅彦, 小林大造, “銀ナノワイヤ/グラフェンを積層した透明電極の作製とフレキシブル光発電デバイスへの応用”, 第 40 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 2023 年 11 月 6 日
2. 赤阪美保, 野口雅彦, 小林大造, “銀ナノワイヤ/グラフェン透明電極の作製とフレキシブル光発電デバイスへの応用”, 電気学会論文誌 E, 144 巻, 7 号, pp. 158-163, 2024 年