



Title	有機色素による光電変換の研究
Author(s)	中田, 淳一
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1587">https://hdl.handle.net/11094/1587</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 有機色素による光電変換の研究

昭和 58 年 12 月

中 田 淳 一

# 有機色素による光電変換の研究

## 内容梗概

本論文は著者が大阪大学大学院在学中に行った有機色素による光電変換の研究をまとめたもので本文5章と謝辞から成っている。以下各章ごとに順を追って内容の梗概を述べる。

## 第一章 序論

本章では電気工学における有機色素の応用の歴史と将来の展望について述べ本論文の目的を明らかにしている。即ち、有機色素が太陽電池などの光電変換材料として研究されてきた結果を総括して問題点を明らかにする。また、本研究で主としてとりあげたクロロフィル<sub>a</sub>やバクテリオクロロフィル<sub>a</sub>は光合成初期過程において光エネルギーの吸収と電荷の分離を行う最も重要な色素であって、その物性の知見は光合成研究の上で有意義であるばかりでなく、太陽エネルギーの人工的変換への応用面でも有意義であることを述べている。

## 第二章 クロロフィル<sub>a</sub>微結晶の光伝導と蛍光

本章ではクロロフィル<sub>a</sub>と水よりなる粉末結晶における光伝導と蛍光の測定結果について述べている。光伝導作用スペクトルには試料の吸収スペクトル

に対応する可視領域の他に近赤外域にも光電流の極大が見られた。可視光励起では光電流は数十ナノ秒以下で減衰するのに対し近赤外光励起では数十マイクロ秒以下で減衰した。暗伝導の活性化エネルギーは $0.74\text{ eV}$ であった。また、波長 $795\text{ nm}$ に極大を持つ蛍光がククロにおいて観測された。これらの測定結果から光キャリアの発生機構を考察している。

### 第三章 GaP/ククロフィルア/金属及びGaP/Cu-フタロシアン/金属素子における光起電力効果

本章ではn型又はp型GaP単結晶とククロフィルア又はCu-フタロシアン及び金属電極から成る三層構造の素子を試作し、その電気的特性、光起電力効果について述べている。

これらの素子においてはGaPと色素の界面による整流性が見られ、その極性はn型又はp型GaPと金属のショットキー接合と同じであった。また、GaPの吸収端波長と色素の吸収波長に光起電力が観測された。これらの実験結果からGaPと色素の界面にヘテロ接合が形成されていると考えられ、そのエネルギー帯構造について考察している。

### 第四章 バクテリオククロフィルアの溶液中での光イオン化と固体での光伝導

本章では細菌型光合成の主要色素であるバクテリ

オクロロフィル<sub>a</sub>の有機溶液中における光イオン化と水を含む微結晶粉末の光伝導について述べている。

溶液中ではフラッシュ光励起により三重項状態を生じ、その減衰とともにイオン種にもとづく光電流が立上った。イオン種の生成速度は三重項状態分子濃度の二乗に比例することから三重項状態分子の衝突によりイオン化することが判明した。紫外光励起によつて直接イオン化によると思われた立上りの速い光電流が観測された。微粉末結晶において光伝導が観測され、その作用スペクトルはクロロフィル<sub>a</sub>とは異り吸収スペクトルに対応する波長に光電流極大が観測された。

## 第五章 結 論

本章ではクロロフィル<sub>a</sub>などの有機色素の固体及び溶液中での光伝導、光起電力について第二章から第四章までの実験結果を総括して本論文の結論を述べている。

# 有機色素による光電変換の研究

## 目 次

第一章	序 論	-----	1
	参考文献	-----	6
第二章	クロロフィル $\alpha$ 微結晶の光伝導と蛍光	----	8
2.1	緒 言	-----	8
2.2	実験方法	-----	11
2.2.1	クロロフィル $\alpha$ の抽出及び精製	----	11
2.2.2	測定法	-----	12
2.3	実験結果と考察	-----	15
2.3.1	吸収スペクトル	-----	15
2.3.2	光伝導作用スペクトル	-----	16
2.3.3	バルス光伝導	-----	17
2.3.4	暗伝導及び光伝導の温度特性	----	21
2.3.5	電極効果	-----	22
2.3.6	蛍光スペクトル	-----	25
2.3.7	キャリアの発生機構	-----	26
2.4	結 言	-----	29
	参考文献	-----	30

## 第三章 GaP|クロロフィル $\alpha$ |金属及び

	GaP Cu-フタロシアニ-金属素子	
	における光起電力効果-----	32
3.1	緒言-----	32
3.2	実験方法-----	34
3.2.1	試料の作成-----	34
3.2.2	光起電力の測定-----	35
3.3	実験結果と考察-----	36
3.3.1	吸収スペクトル-----	36
3.3.2	暗電流-電圧特性-----	37
3.3.3	GaP クロロフィルa Au 素子の光起電力効果-----	39
3.3.4	GaP Cu-フタロシアニ- Ag 素子の光起電力効果-----	41
3.3.5	光-電気エネルギー変換効率-----	49
3.4	結言-----	50
	参考文献-----	52

第四章	バクテリオクロロフィルaの溶液中 での光イオン化と固体での光伝導-----	53
4.1	緒言-----	53
4.2	実験方法-----	55
4.2.1	バクテリオクロロフィルaの 抽出及び精製-----	55
4.2.2	測定法-----	56
4.3	実験結果と考察-----	58

4.3.1	溶液の光伝導と T-T 吸収	-----	58
4.3.2	バクテリオクロロフィル a		
	結晶の光伝導	-----	63
4.4	結 言	-----	67
	参 考 文 献	-----	69
第 五 章	結 論	-----	71
	謝 辞	-----	74
	研 究 業 績	-----	76

## 第一章 序 論

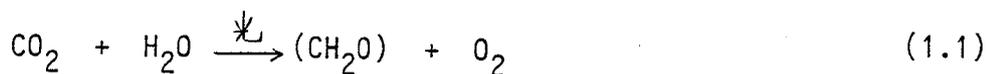
石油、石炭などの化石燃料は近い将来枯渇する  
ことが予想され、これに代る新しいエネルギー源が求  
められている。その一つとして注目されているのが  
太陽光による発電である。太陽光は地球に至る所で  
将来に渡って減少することなく得られるという利点  
の反面、エネルギー密度が低いという欠点を持って  
いる。従ってこれを有効利用するためには高効率で  
低価格な太陽電池を実現しなければならない。シリ  
コン単結晶のp-n接合を基本構造とする太陽電池は  
宇宙開発用、僻地用などの特殊用途では実用に供さ  
れているが、代替エネルギー源としては充分ではな  
く高効率化、低価格化のための研究とともに新しい  
材料による太陽電池の開発が進められている。新し  
い材料として化合物半導体<sup>1)</sup>、非晶質水素化シリコン<sup>2), 3)</sup>  
などととも有機物を用いる試みがある<sup>4), 5)</sup>。

従来、有機材料は電気工学の分野では主として絶  
縁材料としてのみ用いられ、物質固有の性質を利用  
した能動素子材料として研究されることが少く、芳  
香族炭化水素を中心とした有機半導体と呼ばれる物  
質の半導性、光伝導性などが研究されているにすぎ  
なかつた。しかし最近では金属に匹敵する高導電率  
の物質や無機半導体のように伝導型の制御が可能な  
物質が見出されるなど、有機物は新しい電気材料と

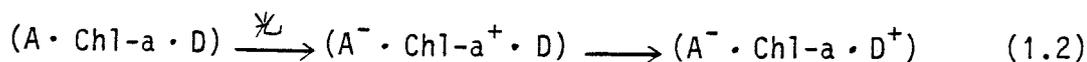
して期待されている。有機物の特徴はその種類が極めて多いので選択の自由度が大きく、また目的とする物性を備えた物質を合成することもできることである。

有機物を用いた太陽電池としてアントラセン<sup>6)</sup>、テトラセン<sup>7)</sup>などの芳香族炭化水素、ポリアセチレン<sup>8)</sup>、ポリ-p-フェニレン<sup>9)</sup>などの高分子物質、フタロシアニン<sup>10), 11), 12)</sup>、クロシアニン<sup>13), 14)</sup>、クロロフィルa (Chl-a)<sup>15), 16)</sup>などの色素を用いたものが研究されてきた。

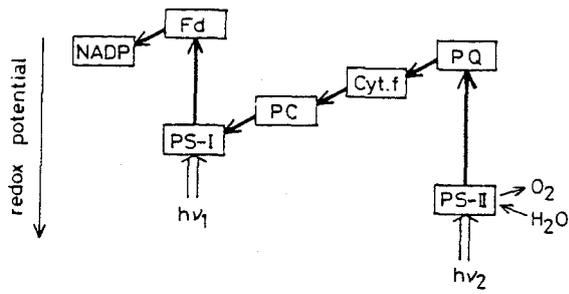
Chl-aは緑色植物の光合成において光吸収と電荷分離<sup>17), 18)</sup>の中心的役割を果たしている色素である。光合成は太陽光を利用して



で表わされるように二酸化炭素と水から炭水化物を合成する過程である。光合成初期過程においてカロチノイド、クロロフィルbなどの補助色素とアンテナクロロフィルと呼ばれるそれ自身は光化学反応を行わないChl-aによって吸収された光エネルギーは反応中心へ伝えられる。反応中心に存在するChl-aはそのエネルギーを得て



と表わされるように電子供与体Dから電子受容体Aへ電子を移動させる。植物には異なったDとAを持つ



第1/4. 光合成における電子伝達系  
 PS-I, PS-II: 光化学系I及びII  
 PQ: プラストキノン, Cyt.f: サイトクロムf  
 PC: プラストシアニン, Fd: フェレドキシン  
 NADP: ニコチン酸アミドジヌクレオチドリン酸

二つの光化学系 (PS-I, PS-II) が存在しそれらが直列に働くことが知られている。二つの光化学系を含む電子伝達系は極めて複雑で完全には解明されていないが、大略は第1/4に示すようであると考えられている。<sup>22), 33)</sup> 光励起

された PS-II によって水からプラストキノンへ伝えられた電子は電位勾配に従ってサイトクロムf, プラストシアニンを経て PS-I へ至る。この電子は PS-I の光励起によってフェレドキシンを経て NADP (ニコチン酸アミドジヌクレオチドリン酸) へ伝えられる。還元された NADP は二酸化炭素の固定を行い、水は酸化されて酸素を放出する。第1/4の縦軸は酸化還元電位を表している。PS-I においては長波長 ( $\geq 700$  nm) の光, PS-II においては短波長 ( $\leq 700$  nm) の光が有効である。

光合成の機構を解明し、それを応用して人工的な系でエネルギー変換を行い電力や化学エネルギーを得ることを人工光合成と呼び活発に研究されるようになってきた。<sup>19)</sup> Chl-a と金属の接合によるショットキー型太陽電池<sup>15), 16), 20), 21)</sup> や  $\text{SnO}_2$ <sup>22), 23)</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>24)</sup> を用い

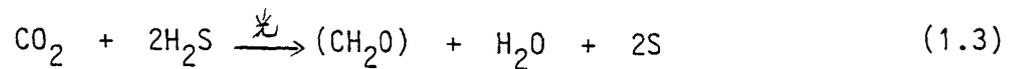
た湿式太陽電池の Chl-a による増感などが報告されている。

本論文では Chl-a を用いて光電変換を行うための基礎的研究として第二章において Chl-a 微結晶の光伝導と蛍光を測定し、キャリアの発生機構について考察している。<sup>25)</sup> Chl-a の電子物性は主として有機溶液で研究され固体で研究された例は比較的少ない。Chl-a は生体内では高濃度で存在しており固体に近いと考えられる。Nelson<sup>26)</sup>, Meilanov 等<sup>27)</sup> は非晶質固体 Chl-a の定常光励起光伝導を観測したがキャリアの発生機構は明らかにされなかった。後に Bromberg 等<sup>28)</sup> は微結晶 Chl-a のパルス光伝導を測定している。微結晶 Chl-a は Chl-a 分子と水分子が結合して結晶化<sup>29), 30)</sup> したもので葉緑体反応中心の Chl-a 二量体<sup>31)</sup> と同じ結合様式を持つと考えられている。微結晶 Chl-a は水を含まない非晶質 Chl-a よりも光電変換能力が大きいと報告されている。

第三章では n 型又は p 型 GaP と微結晶 Chl-a を用いて GaP/Chl-a/Au で表わされる三層構造の素子を試作し、その光起電力特性について述べている。また、Chl-a と分子構造が類似で Chl-a よりも化学的、熱的に安定で比較的簡単に合成できる Cu-フタロニアニンを用いた同型の素子についても述べている。

高等植物ばかりではなく、ある種の細菌も光合成を行っている。細菌型光合成<sup>17), 18)</sup> は植物型光合成と

共通する部分も多いが、植物型光合成が(1.1)式で表わされるのに対し



と表わされるように酸素の発生は伴わず硫化水素が酸化される。また、細菌型光合成には光化学系が一つしか存在しない点も異なっている。第四章では細菌型光合成の主要色素であるバクテリオクロロフィルの有機溶液中での光イオン化と固体の光伝導について述べている。

第7章では本論文の結論を述べている。

## 参 考 文 献

- 1). 高橋清, 応用物理, 50, 350 (1981).
- 2). 浜川圭弘, 応用物理, 50, 342 (1981).
- 3). 内田喜文, 桑野幸徳, 電学誌, 102, 1117 (1982).
- 4). H. J. Hovel, "Semiconductors and Semimetals", Vol. 11, Academic Press, N.Y., 1975, p. 211.
- 5). 入山啓治, 固体物理, 16, 96 (1981).
- 6). H. killersreitner and H. Baessker, Chem. Phys. Lett., 11, 411 (1971).
- 7). A. K. Gosh and T. Fong, J. Appl. Phys., 44, 2781 (1973).
- 8). M. Ozaki, *et al.*, *ibid.*, 51, 4252 (1980).
- 9). D. M. Ivolj, *et al.*, J. Chem. Phys., 71, 1506 (1979).
- 10). M. I. Fedrov and V. A. Benderskii, Sov. Phys. Semicom., 4, 1198 (1971).
- 11). A. K. Gosh, *et al.*, J. Appl. Phys., 45, 230 (1974).
- 12). R. O. Loufty and J. H. Sharp, J. Chem. Phys., 71, 1211 (1979).
- 13). D. L. Morel, *et al.*, Appl. Phys. Lett., 32, 495 (1978).
- 14). A. K. Gosh and T. Fong, J. Appl. Phys., 49, 5982 (1978).
- 15). C. W. Tang and A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 62, 2139 (1975).
- 16). C. W. Tang and A. C. Albrecht, *ibid.*, 63, 953 (1975).
- 17). 藤茂宏, "光合成", 農華房, 昭和 51 年
- 18). 宮地重遠編, "光合成 I", 朝倉書店, 1981 年
- 19). 田伏岩夫, 松尾拓編, 化学増刊 82, "明日のエネルギー—と化学—人工光合成", 化学同人, 1979 年
- 20). J. P. Dodelet, *et al.*, Photochem. Photobiol., 29, 1135 (1979).
- 21). R. Jones, *et al.*, *ibid.*, 32, 223 (1980).
- 22). T. Miyasaka, *et al.*, J. Amer. Chem. Soc., 100, 6657 (1978).
- 23). T. Miyasaka, *et al.*, Photochem. Photobiol., 32, 217 (1980).
- 24). M. I. Spitler and M. Calvin, J. Chem. Phys., 66, 4294 (1977).
- 25). J. Nakata, *et al.*, J. Phys. Soc. Japan, 42, 146 (1972).

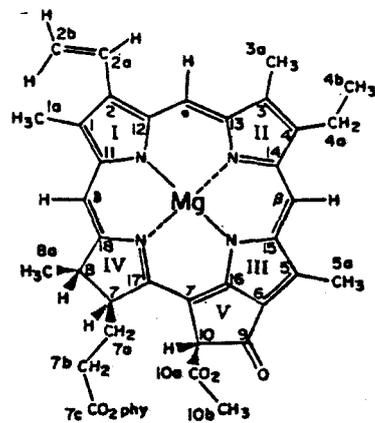
- 26). R. C. Nelson, J. Chem. Phys., 27, 864 (1957).
- 27). I. S. Meilanov, *et al.*, Biophysics, 15, 851 (1970).
- 28). A. Bromberg, *et al.*, J. Chem. Phys., 60, 4058 (1974).
- 29). E.E. Jacobs, *et al.*, Arch. Biochem. Biophys., 53, 228 (1954).
- 30). A. F. Anderson and M. Calvin, Nature, 194, 285 (1962).
- 31). J. J. Katz, *et al.*, Phil. Trans. R. Soc. London, B273, 227 (1976).
- 32). H. T. Witt, Biochim. Biophys. Acta, 505, 355 (1979).
- 33). 藤茂宏, 他編, 蛋白質 核酸 酵素, 別冊 No. 21,  
“光合成の機作”, 共立出版, 1979年.

## 第二章 クロロフィルa微結晶の光伝導と蛍光

### 2.1 緒言

クロロフィルa (Chl-a) は光合成を行うすべての植物に含まれており、光合成初期過程における光エネルギーの吸収と電荷分離を行う最も重要な色素である。アンテナクロロフィルと呼ばれるものは自身は光化学反応を行わない Chl-a やクロロフィルb, カロチノイドなどの補助色素によって吸収されたエネルギーは反応中心へ伝えられる。反応中心に存在する Chl-a は電子を放出し電子受容体を還元する。電子を放出し陽イオンラジカルとなった Chl-a は電子供与体を酸化することにより中性分子にもどる。このようにして分離された正負の電荷によって生化学反応が開始される。

Chl-a 分子は第2.1図に示されるように中心に Mg 原子が配位したポルフィリン核に多数の置換基が付属した構造である。ポルフィリン核の大きなπ電子系により赤色光(波長 660 nm 前後)と青色光(430 nm 前後)に



第2.1図 Chl-aの分子構造

対する強い吸収と低いイオン化電位を特徴としている。

Chl-a の物性を明らかにすることは光合成研究上重要であるばかりでなく、生体内での高効率なエネルギー変換を応用して新しい光電変換材料としての可能性を探る上で興味を持たれる。Chl-a の *in vitro* での電子物性は主として有機溶液で研究されてきた。フラッシュ又はレーザー励起によるキノンを含む溶液での Chl-a 陽イオンラジカル ( $\text{Chl-a}^+$ ) とセミキノン陰イオンラジカルの生成<sup>3), 4)</sup>、アスコルビン酸を含む溶液での Chl-a 陰イオンラジカル ( $\text{Chl-a}^-$ ) とアスコルビン酸陽イオンラジカルの生成<sup>5)</sup>、Chl-a のみを含む溶液での  $\text{Chl-a}^+$ 、 $\text{Chl-a}^-$  の生成<sup>6)</sup> 等が見出された。しかしながら *in vivo* での Chl-a は溶液のように孤立分子ではなく葉緑体を構成する脂質膜内に高濃度で、しかも固定された状態にある。<sup>2), 9)</sup> 膜構造のモデルとして酢酸セルロース膜<sup>7)</sup> やレシイン膜<sup>8)</sup> に分散させた Chl-a からキノンへの電子移動が観測され、 $\text{Chl-a}^+$  の寿命が溶液中に比べ極めて長く、電荷分離の効率が高いことが示された。また、葉緑体内の Chl-a の濃度が高い (0.1 M 程度) ので溶液よりも固体に近いと考えられることから固体 Chl-a の光伝導や光誘起 ESR が研究されてきた。<sup>35)</sup> 固体 Chl-a の光伝導は最初に Nelson<sup>11)</sup> によって見出された。ガラス板上で溶液から溶媒を蒸発させて得た非晶質と見られる

Chl-a 膜で定常光による光電流が観測され、その作用スペクトルは吸収スペクトルと一致していた。後に、Meilanov 等<sup>12)</sup> は Nelson と同様の試料で光伝導を測定し、キャリア発生量子効率を 15~20% と見積、た。Terrenin 等<sup>24)</sup> は微結晶 Chl-a の光起電力を振動容量法で測定し正孔が多数キャリアであることを見出した。しかしこれらの研究ではキャリアの発生機構は明らかにされなかつた。Albrecht 等は無極性炭化水素溶媒中へ超音波振動によりコロイド状に分散させた微結晶 Chl-a<sup>12)</sup> や electrodeposition 法と呼ばれる方法<sup>13)</sup> でコロイド溶液から金属電極上へ付着させた微結晶 Chl-a 膜<sup>14)</sup> で光伝導の測定を行った。パルス色素レーザー励起光伝導の測定から彼等はキャリアは励起一重項状態から一光子的に発生すると結論した。

本章においては Chl-a と水が分子比 1:1 で結合した微結晶 Chl-a の光伝導及び暗伝導の測定と本研究で始めて観測された蛍光スペクトルから微結晶 Chl-a のエネルギー状態と光伝導キャリアの発生機構を考察する。<sup>15)</sup>

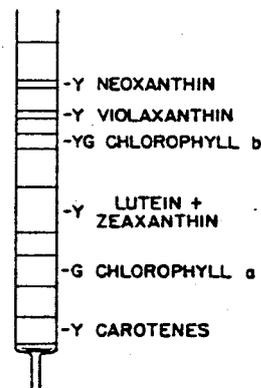
Chl-a の蛍光は葉緑体内<sup>16)</sup> や有機溶液<sup>17)</sup> で広く研究されてきたにもかかわらず固体においてはその報告はなかつた。水面上に広がった単分子膜の蛍光は単位面積当りの分子数が増加するにつれ濃度消光のため強度が低下することが明らかにされており<sup>18)</sup>、固体のように高密度な系では著しく発光効率が低下す

るため観測されなかつたと考えられる。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 Chl-a の抽出及び精製

Chl-a は以下に述べるように文献<sup>19)</sup>の方法を一部修正した方法でほうれん草から抽出、精製を行った。抽出、精製に用いた溶媒は試薬一級品を蒸留したものである。水は脱イオン水を蒸留した。新鮮なほうれん草の葉 1kg を大量の沸騰水中に 30 秒間浸した後冷水で冷し、紙タオルで水分を充分除いた。これを 1 l のアセトンで二回抽出した。アセトン抽出液を濾過後水 100 ml と石油エーテル 500 ml を加え、分液漏斗で振り数分間放置するとアセトン層と石油エーテル層に分離した。分離しない場合は少量の  $MgCl_2$  の飽和水溶液を加えて振ると分離した。Chl-a 及び他の色素の大部分は石油エーテル層に存在するのでこの層のみを取出し、メタノールを含む水、続いて水で洗浄した後、ロータリーエバポレーターにより減圧下  $30 \sim 40^\circ C$  の温度で固化乾燥させた。これを 10% のエチルエーテルを含む石油エーテル 500 ml に溶し、



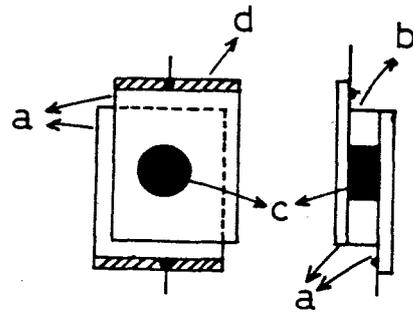
第 2.2 回 クロマトグラフィーによる Chl-a の分離<sup>19)</sup>

カラムクロマトグラフィーにより分離精製した。内径7cm, 長さ1mのガラス管に粉糖をつめたカラムに上記の溶液を流し込み, 全量が吸着された後石油エーテルで洗淨した。次に, 0.5%のn-プロパノールを含む石油エーテルで展開すると図のように各色素が分離して流出する。Chl-aのみを含む溶液を順に50%, 70%, 90%のメタノールを含む水, 続いて水で洗淨した。この溶液を少量の水と激しく振ると水層と石油エーテル層の境界にChl-aの微粉末が沈殿してくる。ドライアイスで冷却し水を凍結除去した後, 遠心分離によってChl-aを集め乾燥した。1kgのほうれん草から約100mgのChl-a粉末が得られた。このようにして得たChl-aのエチルエーテル溶液の吸収スペクトルは文献<sup>20)</sup>と一致し純粋であることが確かめられた。また, 粉末法によるX線回折スペクトルからChl-aと水が結合した結晶<sup>13)</sup>であることが確かめられた。

### 2.2.2 測定法

光伝導及び暗伝導測定用試料は次のようにして作成した。Chl-a粉末に少量のn-ペンタンを加えペーシート状として第2.3図のように厚さ25 $\mu$ mのポリエステル膜をスペーサーとして二枚の酸化スズ導電性ガラス(ネサガラス)にはさんだ。試料の断面は直径6mmの円形である。ネサガラスにはあらかじめ

銀蒸着電極を付けておき、  
 ここから銀ペーストで導線  
 を取出した。この試料  
 をガラス管内に保持し、  
 n-ペンタンを蒸発させた  
 ため真空引と大気圧の高  
 純度窒素(99.99%以上)  
 の導入を数回繰返した後、  
 窒素を封入した状態で測  
 定に供した。ブロッキ  
 ング電極で光伝導を測定す



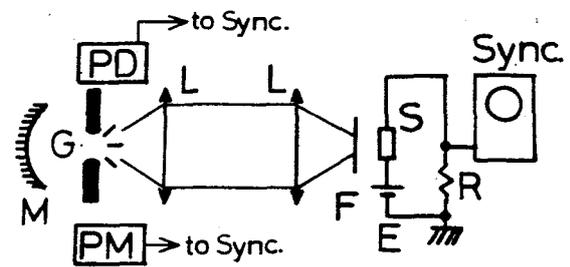
第2.3図. 光伝導測定試料

- a: 導電性ガラス
- b: ポリエステルフィルム(厚さ $25\mu\text{m}$ )
- c: Chl-a (直径 $6\text{mm}$ )
- d: Ag 電極

る場合はネリガラスと Chl-a の間に厚さ $6\mu\text{m}$ のポリ  
 エステル膜をはさんだ。Chl-a は n-ペンタンにほと  
 んど不溶のため、このようにして作成した試料は結  
 晶性が保存されていることが X 線回折で確かめられ  
 た。electrodeposition 法<sup>13)</sup>に

よりネリガラスに付着  
 させた厚さ約 $2000\text{\AA}$ の  
 Chl-a 膜も一部の実験  
 で使用したが、作成法  
 は第三章で述べる。

光伝導の測定系を第  
 2.4 図に示す。タング  
 ステン針電極の気中放  
 電(電気入力 $200\text{J}$ )



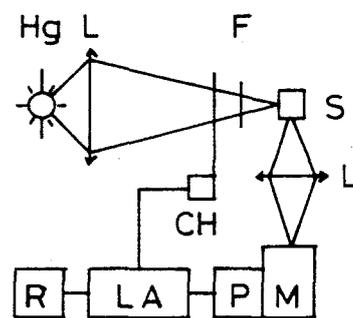
第2.4図. 光伝導測定系

- G: 気中ギャップ, L: レンズ
- PD: フォトダイオード, PM: 光電子  
増倍管, F: フィルター, S: 試料
- E: 直流電源, Sync.: シンクロスコ

による白色光（パルス幅約 $3\mu\text{s}$ ）をガラスフィルター又は色素溶液フィルターを通して試料に照射した。Chl-aの青色吸収帯を励起する場合はB-390（保谷）、赤色吸収帯を励起する場合はDR-69, IRQ-80（東芝）、CF-A（日本真空光学）の3枚、近赤外光を照射する場合はDR-69とシアニン色素溶液を使用した。DR-69と色素溶液を合せた透過率は波長 $780\text{nm}$ 以下で1%以下であった。可視白色光を照射する場合はCF-B（日本真空光学）を使用した。他にQ-スイッチルビーレーザー（波長 $694\text{nm}$ , 出力 $5\text{Mw}$ ）も使用した。

光伝導作用スペクトルはタンガステンハロゲン電球の光を分光器（リッシー, MC-10N, スリット幅 $2\text{mm}$ ）で単色光とし、 $150\text{Hz}$ で断続して試料に照射し、ロックインアンプにより光電流を測定した。暗電流は振動容量型電位差計（タケダ, TR-84M）で測定した。

蛍光は微結晶Chl-aを二枚のガラス板にはさみ、液体窒素中で測定した。測定系を第2.5図に示す。超高压水銀灯の光を硫酸銅飽和



第2.5図. 蛍光測定系

Hg: 超高压水銀灯, L: レンズ,  
F: フィルター, S: 試料, M: 分光器  
P: 光電子増倍管, LA: ロックインアンプ  
R: 記録計

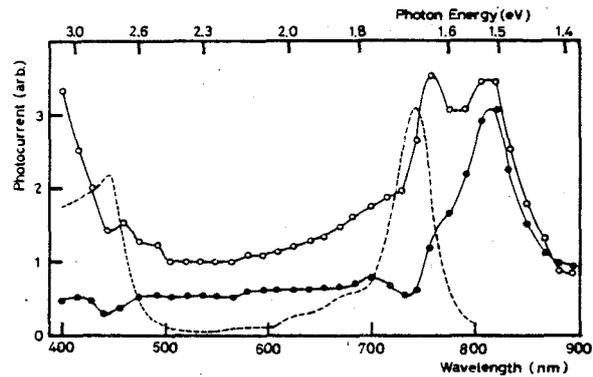


即ち、水分子が Chl-a の Mg 原子に配位すると同時に他の Chl-a 分子の V の位置 (第2.1回) に存在するエステル CO 基及びピケト CO 基と水素結合している。

本章で用いた試料も X 線回折により electrodeposition 法<sup>13)</sup> による試料と同じく (2.1) 式の結晶構造であることが確かめられた。

### 2.3.2 光伝導作用スペクトル

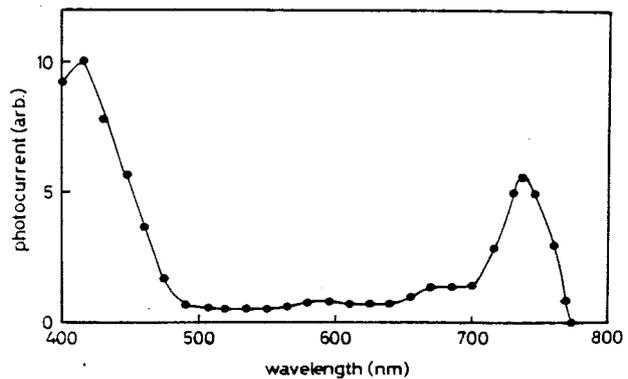
試料に 100V の直流電圧を印加し、陽極及び陰極を照射した時の光伝導作用スペクトルを吸収スペクトルと共に第2.7回に示す。陽極側を照射した場合は 760 nm (1.63 eV) と 820 nm (1.51 eV) に光



第2.7回. 光伝導作用スペクトル  
○: 陽極照射, ●: 陰極照射  
---: 吸収

電流の極大が見られる。陰極側を照射した場合は極大は 820 nm のみに見られ、760 nm には肩が見られる。760 nm の応答は一重項励起状態 ( $S_1$ ) への吸収に対応するものであるが、吸収よりも長波長側へシフトしているのは吸収の強い波長では光が表面だけで吸収されるためと考えられる。陽極照射時に顕著に現れることから正孔が主なキャリアであると考えられる。Terrenin 等<sup>24)</sup> は振動容量法による光起電力の測定

から、電子は正孔に比べて非常にトラップされやすいと述べている。820nmの光電流極大に対応する光吸収は弱く観測されない。従って、光は充分試料内部まで到達するので印加電圧の極性によらない。



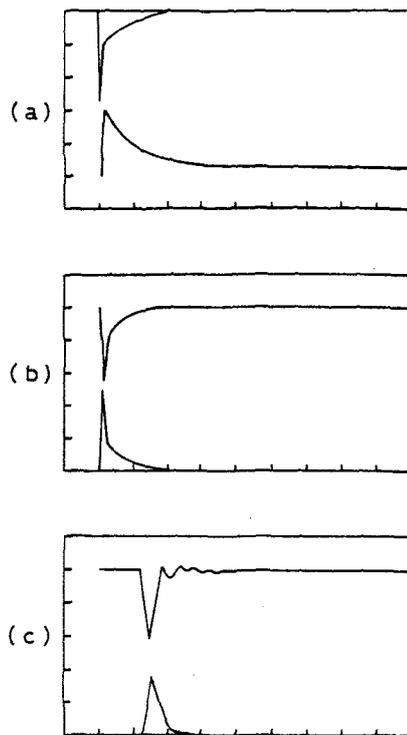
第2.8図. CdTe 薄膜 (厚さ 2000 Å) の光伝導作用スペクトル

第2.8図に electrodeposition 法による厚さ約 2000 Å の膜の光伝導作用スペクトルを示す。第2.7図とは異なり吸収スペクトルとほとんど一致しており、820nmにおける光電流は観測されなかった。

### 2.3.3 パルス光伝導

第2.9図に (a) 近赤外フラッシュ光 ( $\geq 780\text{nm}$ )、(b) 可視白色フラッシュ光 ( $\leq 700\text{nm}$ )、(c) ルビールーザー光 (694nm) を照射した時の光電流応答波形を示す。どの場合も光電流は光パルスに追随して立ち上っている。光電流の大きさは (a) と (b) は同程度であるが (c) は光強度が大きいため数十倍となっている。

キャリアの発生は一光子的で発生速度が光強度  $I$  に比例し、消滅速度はキャリア濃度  $n$  に比例すると仮定すると速度方程式は時刻  $t$  において



第2.9回. パルス光電流波形

(a) 近赤外フラッシュ励起

上: フラッシュ光, 下: 光電流,  $4\mu\text{A}/\text{div}$ .

陰極側照射,  $20\mu\text{s}/\text{div}$ .

(b) 可視白色光励起

上: 光電流,  $4\mu\text{A}/\text{div}$ . 陽極側照射

下: フラッシュ光,  $20\mu\text{s}/\text{div}$ .

(c) レーザー励起

上: 光電流,  $200\mu\text{A}/\text{div}$ , 陽極側照射.

下: レーザー光,  $100\text{ms}/\text{div}$ .

$$-\frac{dn}{dt} = \alpha I - \beta n^2 \quad (2.2)$$

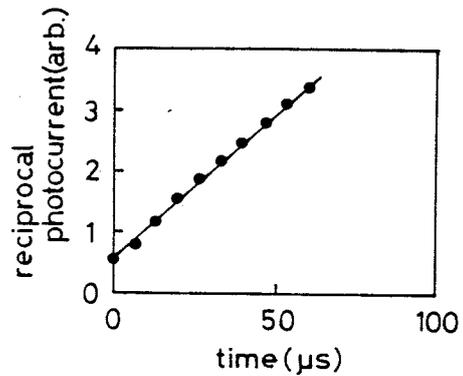
と表わされる。ここで、 $\alpha$ ,  $\beta$  は定数である。光パルス照射後の減衰過程においては上式で  $I=0$  として

$$\frac{dn}{dt} = -\beta n^2 \quad (2.3)$$

となり、これを解いて

$$\frac{1}{n} = \beta t + \frac{1}{n_0} \quad (2.4)$$

を得る。 $n_0$ は  $t=0$ 、即ち光照射直後のキャリア濃度である。第2.9図(a)の減衰部を光電流の逆数でプロットすると第2.10図に示すように直線が得られる。従って近赤外フラッシュ励起の場合キャリアの消滅は(2.3)式で表わされるように二次減衰、即ち再結合過程であることがわかる。



第2.10図. 前図(a)減衰部の二次解析

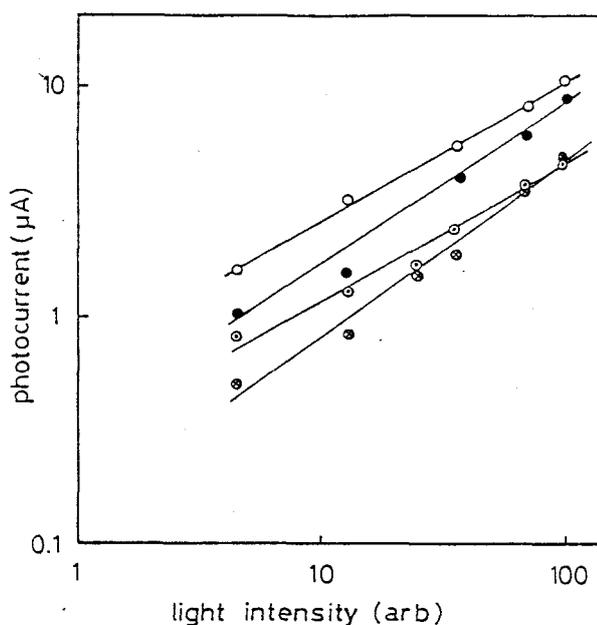
第2.9図(b),(c)は(a)とは異なり減衰は速く光パルスに追随している。二次減衰の場合、レーザーのように強度が大きくしかも吸収係数が大きく表面近傍でのみ吸収される波長の光では、高密度のキャリアが発生するため再結合が速くなり光パルスに追随することも考えられる。しかし可視フラッシュ光、ルビーレーザー光ともに  $1/100$  程度まで弱めて照射しても減衰時間は変らなかつた。可視光励起による光電流の減衰が速いのはキャリア濃度によるものではなく

近赤外光励起の場合とは減衰過程が異なるためと考えられる。その原因は明確ではないが、試料表面が関与しているのではないかと考えられる。

(2.2) 式は、定常状態では  $dm/dt = 0$  であるから

$$n = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta} I} \quad (2.5)$$

となり、光電流は光強度の  $1/2$  乗に比例することを示している。光強度を変化させて光電流の大きさを測定した結果を第2.11図に示す。近赤外光励起の場合、光電流は光強度の  $0.6 \sim 0.7$  乗に比例しているので (2.5) 式が成立し、キャリアの発生は一光子的であることを示している。可視光励起の場合も光電流は光強度の  $0.6 \sim 0.7$  乗に比例しているので減衰は二次過程ではないかと考えられる。



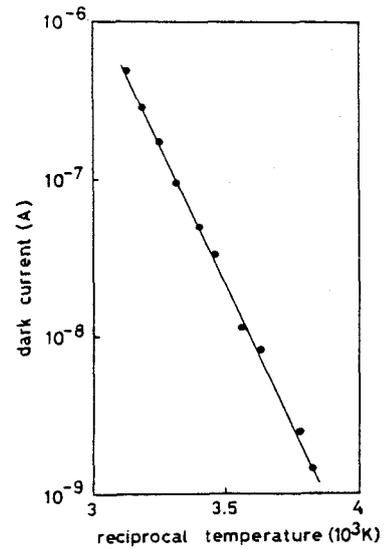
第2.11図 光電流の光強度依存性

○: 陽極照射, ●: 陰極照射 (可視光)

⊙: 陽極照射, ⊗: 陰極照射 (近赤外光)

## 2.3.4 暗伝導及び光伝導の温度特性

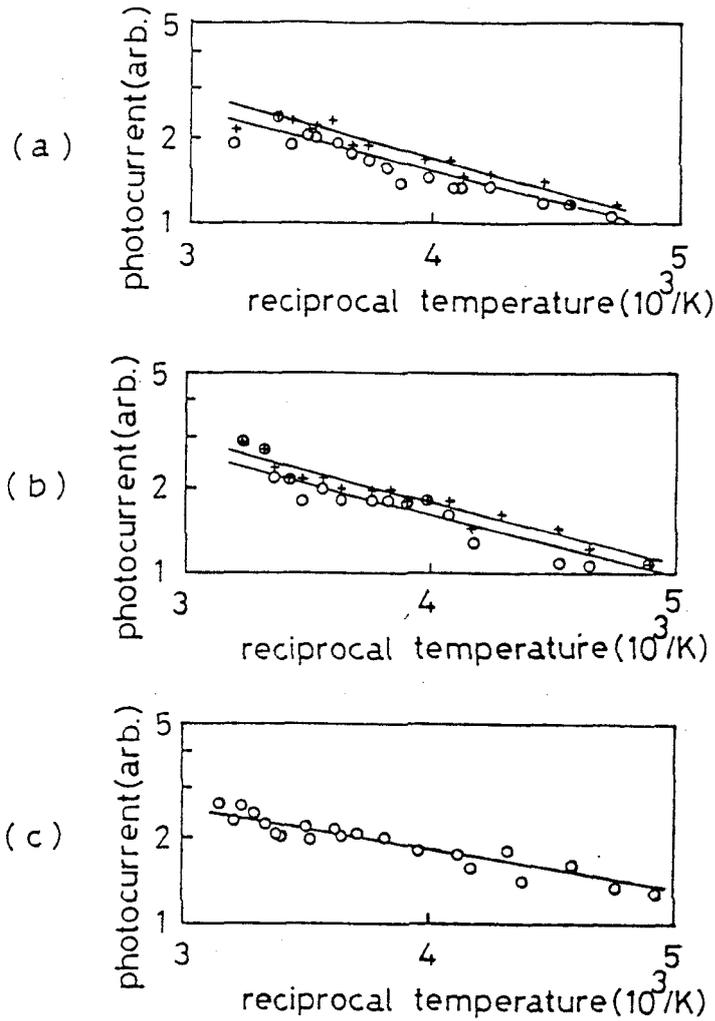
第2.12図は試料に100Vの直流電圧を印加し、暗電流の温度特性を測定したものである。電流は温度の逆数に対して指数関数的に変化しており、活性化エネルギー  $0.74 \pm 0.1 \text{ eV}$  が得られる。また、室温付近での抵抗率は  $77 \times 10^8 \Omega \text{ m}$  である。



第2.12図 暗電流の温度特性

不純物の効果を調べるため再度クロマトグラフィーにより精製した試料においても同じ結果が得られた。従って、求められた活性化エネルギーは、クロマトグラフィーによって分離可能なカロチノイド、クロコフィルルなどの補助色素やフェオフィチンなどの分解生成物に基づくものではないことがわかる。しかしながら、Chl-a結晶は水を含んでおり、結晶化の過程で過剰の水分を含むことも考えられる。第2.12図の結果は過剰水分によるイオン伝導の特性を示している可能性も否定できない。

光伝導の温度特性を第2.13図に示す。図の(a), (b), (c)はそれぞれ青色光、赤色光、近赤外光のフラッシュを照射した時のものである。どの場合も光電流は温度の逆数に対して指数関数的に変化し、活性化エ



第2.13図. 光電流の温度特性

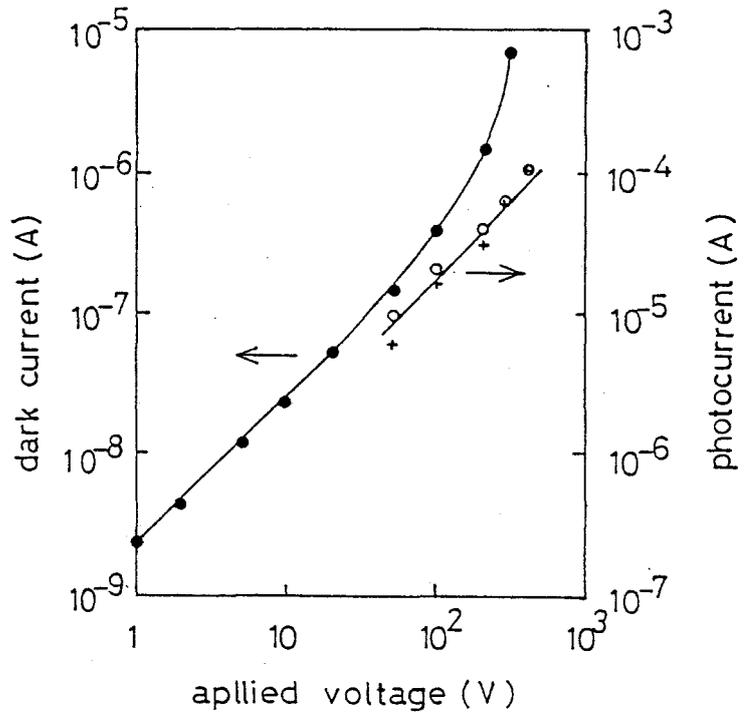
(a) 青色光照射, (b) 赤色光照射, (c) 近赤  
外光照射, +: 陽極側, O: 陰極側照射  
(c) は極性を持たない。

エネルギーは青色光及び赤色光励起の場合は  $41\text{ meV}$ ,  
近赤外光に対して  $27\text{ meV}$  である。

### 2.3.5 電極効果

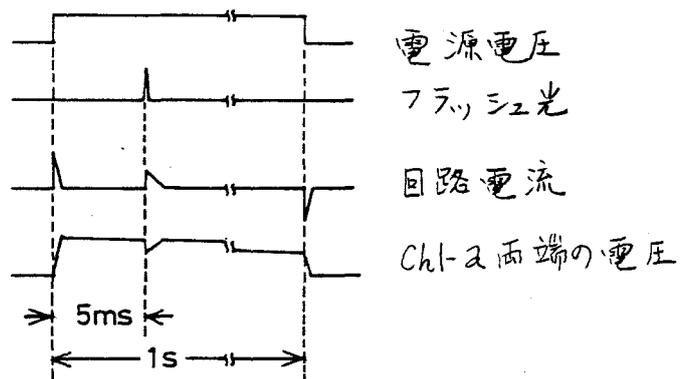
ネサガラスの電極としての特性を調べるため次の

ような実験を行  
 った。第2.14図  
 に暗伝導及び近  
 赤外光を含む白  
 色フラッシュ光  
 伝導の電流電圧  
 特性を示す。暗  
 伝導では100V以  
 下の印加電圧で、  
 光伝導では300V  
 以下の印加電圧  
 でオーミックであ  
 る。



第2.14図. 暗電流及び光電流の温度特性  
 ●: 暗電流, ○: 陽極照射光電流,  
 +: 陰極照射光電流

また、ブロッキ  
 ング電極<sup>25)</sup>を持つ  
 試料の光伝導を測  
 定した。試料の分  
 極を避るため、水  
 銀リレーを用いて  
 第2.15図に示され  
 るようにフラッシ  
 ュ光に同期したパ  
 ルス電圧 $V_0$ を印加



第2.15図. ブロッキング電極試料の電圧、  
 電流の時間関係。

した。第2.16図に示す等価回路にもとづき、Ch1-a  
 に印加される電圧 $V$ を計算すると

$$V = \frac{V_0}{R_1 C_2} \cdot \frac{e^{\alpha t} - e^{\beta t}}{\sqrt{\frac{1}{\tau^2} - \frac{8}{\tau_1 \tau_2}}} \quad (2.5)$$

となる。ここで

$$\tau_1 = C_1 R_1, \quad \tau_2 = C_2 R_2$$

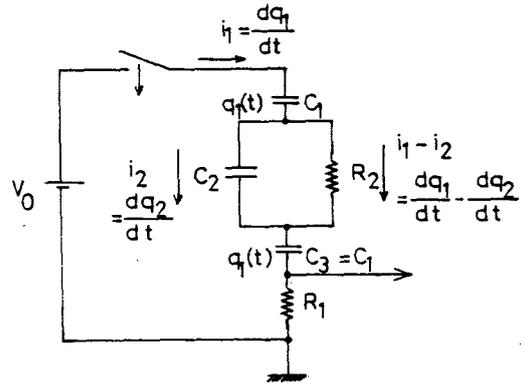
$$\tau = \frac{2}{\tau_1} + \frac{R_1 + R_2}{\tau_2 R_1}$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( -\frac{1}{\tau} + \sqrt{\frac{1}{\tau^2} - \frac{8}{\tau_1 \tau_2}} \right)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left( -\frac{1}{\tau} - \sqrt{\frac{1}{\tau^2} - \frac{8}{\tau_1 \tau_2}} \right)$$

(2.6)

である。Ch1-a とポリ  
 エステルの導電率を  
 求められ  $1.3 \times 10^{-9} \text{ S m}^{-1}$ ,  $D$   
 $\text{S m}^{-1}$ , 比誘電率を求め  
 られ  $2.5$ ,  $3.2$  とし  
 て数値的に (2.5) 式の  $V$   
 を求めて図示すると第  
 2.17 図のようになり、  
 フラッシュ光との時間  
 関係は第 2.15 図に示さ  
 れる。第 2.17 図により



第 2.16 図. ブロッキング電極試料の  
 等価回路

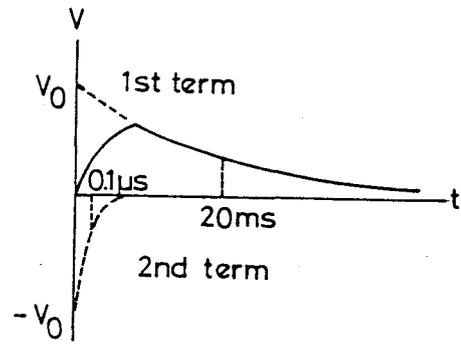
$$C_1 = C_3 = 1.5 \times 10^{-10} \text{ F (ポリエステル)}$$

$$C_2 = 2.5 \times 10^{-11} \text{ F (Ch1-a)}$$

$$R_2 = 6.8 \times 10^8 \Omega \text{ (Ch1-a)}$$

$$R_1 = 5.0 \times 10^3 \Omega \text{ (外部抵抗)}$$

水銀リレーの接点が開いてから  $1\mu\text{s}$  程度後に電源電圧の大部分が Chl-a に印加され、 $20\text{ms}$  の時定数で減衰することがわかる。フラッシュ光は水銀リレーが開いてから  $5\text{ms}$  後に発光しているので光電流測定中は十分な電圧が



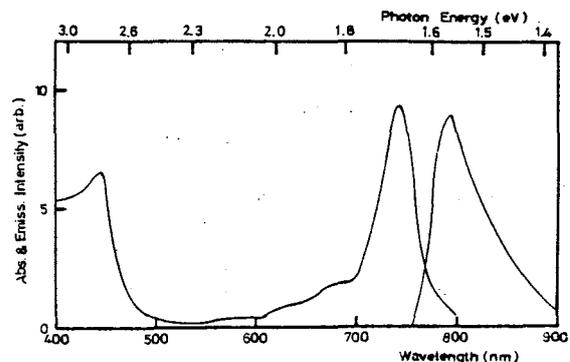
第2.17図. (2.5)式で表わされる電圧の時間変化

Chl-a に印加されている。このようにして測定された光伝導の測定結果は近赤外光に対する応答速度、光強度依存性、電流電圧特性においてこれまで述べた測定結果と定性的に一致した。

以上の結果から本章で述べている光伝導は Chl-a と電極の相互作用によるものではなく、Chl-a 固有のものであることがわかる。

### 2.3.6 蛍光スペクトル

第2.18図に  $77\text{K}$  における Chl-a 微結晶の発光スペクトルを示す。極大波長は  $794\text{nm}$  ( $1.56\text{eV}$ ) である。ルビーレーザー励起による発光の寿命は  $10\text{ns}$  程度より



第2.18図 Chl-a の吸収, 蛍光スペクトル

よりも短かかった。この発光は燐光ではなく蛍光であると考えられる。室温で蛍光は観測されなかった。

### 2.3.7 キャリアの発生機構

第2.7図の光伝導作用スペクトルに見られる波長760 nmにおける光電流はChl-aの極大吸収波長(740 nm, 1.68 eV)とほとんど一致しており、光パルスに対する立ち上がりも速いので、三重項励起子、トラップ準位等の関与するものではなく、一重項励起子の解離によるキャリア発生であると考えられる。この波長域での光伝導の活性化エネルギーは第2.13図から41 meVと求められる。この活性化エネルギーにはキャリアの移動度の温度特性も含まれるので、この値から伝導帯の位置を決定することはできないが、Bromberg等<sup>(4)</sup>が推定していたように最低励起一重項状態( $S_1$ )に近接していると思われる。

第2.7図に見られる波長820 nm (1.51 eV)における光電流は、その波長における吸収が極めて弱いにもかかわらず760 nmにおける光電流と同等以上の大きさである。これは820 nmにおける光伝導のキャリアは異なった機構で、高い量子効率で発生している事を示している。この波長では光電流の大きさが印加電圧の方向によらず、第2.8図に示されるように薄い膜では観測されないので、Chl-aの内部で均一にキャリアが発生していると考えられる。第2.6図及び

第2.18図に示されるように基底状態 ( $S_0$ ) から  $S_1$  への吸収極大波長は  $740\text{ nm}$  ( $1.68\text{ eV}$ ),  $S_1$  から  $S_0$  への蛍光極大波長は  $794\text{ nm}$  ( $1.56\text{ eV}$ ) である。一般に  $S_0$  と  $S_1$  それぞれの最低振動準位間のエネルギー差に比べて吸収極大のエネルギーは大きく, 蛍光極大のエネルギーは小さい。光電流極大が観測された  $1.51\text{ eV}$  は蛍光極大  $1.56\text{ eV}$  よりも小さいので,  $S_1$  のエネルギーよりも小さいエネルギーでキャリアが発生している。また, 第2.13図より求めた光伝導の活性化エネルギー  $26\text{ meV}$  を  $1.51\text{ eV}$  に加えても  $S_0$  -  $S_1$  間のエネルギーよりも小さいので  $S_0$  の振動励起状態から  $S_1$  への遷移も否定される。従って,  $1.51\text{ eV}$  の光伝導は  $S_1$  を経由して発生したキャリアによるものではない。

一般に, 分子性結晶においては伝導帯は  $S_1$  準位よりも高エネルギー側にあるとされ,  $S_1$  のエネルギーよりも低エネルギーの光で光伝導キャリアが発生する過程として,  $S_0$  から三重項状態 ( $T$ ) への光吸収 ( $S-T$  吸収) により発生した三重項励起子や不純物, 格子欠陥にもとづくトラップ準位の関与が考えられている。アントラセン結晶において三重項消滅 ( $T-T$  消滅) によるキャリアの発生,<sup>28)</sup> アントラセンのハロゲン置換体結晶においてトラップされたキャリアの三重項励起子による解放<sup>29), 30)</sup> が報告されている。また, トラップされたキャリアの光による直接の解放が, アントラセンにおいて見出されている。<sup>31)</sup>

本研究においては第2.11図に示したようにキャリアの発生が一光子的であるからT-T消滅によるものではなく、トラップされたキャリアの三重項励起子による解放、もしくは光による直接の解放が考えられる。有機溶液中においては三重項状態分子の光吸収(T-T吸収)<sup>32)</sup>や燐光<sup>33)</sup>により三重項状態分子の存在が確認されているが、固体Chl-aでは三重項励起子が観測された例はない。三重項励起子は生成効率が低いか又は寿命が短いため安定に存在しないものと思われる。従って、キャリアの発生は光によるトラップからの解放の可能性が強い。また、第2.12図から求めた暗伝導の活性化エネルギー $0.74 \pm 0.01$  eVの二倍は光伝導極大波長のエネルギー $1.51$  eVに一致している。暗伝導がイオン性のものではなく電子的なものであると仮定すると、暗伝導及び光伝導のキャリアは同一準位から熱的又は光学的に発生すると考えられる。

分子性有機結晶の電気伝導現象はアントラセンなどでは高純度で結晶性の優れた試料が得られるため精密な議論がなされるようになった。しかしChl-aは天然物でありため多くの不純物を含んでいると思われるが、クロマトグラフィー以外の有効な精製法がない。さらに高純度で結晶性の良い試料の測定が望まれる。また、Chl-aは通常分子性結晶とは異なり水を含んだ結晶であるため、これらとは全く異つ

た機構による電気伝導も考えられるが、詳細は明らかではない。

## 2.4 結 言

本章の微結晶 Cht-a の光伝導と蛍光の測定から得られた結論は次の通りである。

(1) 微結晶 Cht-a の光伝導作用スペクトルには可視部の吸収スペクトルに対応する波長の光電流極大の他に、近赤外部の吸収が極めて弱い波長域にも光電流極大が観測された。前者は  $10\text{ ns}$  以下で光パルスに追随するのに対し、後者は数十  $\mu\text{s}$  で二次減衰する。光伝導の活性化エネルギーは可視光励起で  $41\text{ meV}$ 、近赤外光励起で  $26\text{ meV}$  であった。

(2) 暗伝導の活性化エネルギーは  $0.74 \pm 0.1\text{ eV}$  だとその二倍は近赤外部の光伝導極大波長  $820\text{ nm}$  のエネルギー  $1.51\text{ eV}$  に一致する。

(3)  $77\text{ K}$  において  $794\text{ nm}$  に極大を持つ蛍光が観測された。

(4) 光伝導キャリアの発生機構は、可視光励起では一重項励起子の解離、近赤外光励起ではトラップ準位からの発生である。近赤外光による光伝導キャリアと暗伝導キャリアは同一準位から、光学的又は熱的に発生する。光伝導には主として正孔が寄与する。

## 参 考 文 献

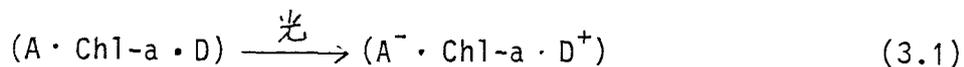
- 1). H. T. Witt, *Biochem. Biophys. Acta*, 505, 355 (1979).
- 2). 藤茂宏, 他編, 蛋白質 核酸 酵素, 別冊 No. 21, "光合成の機作", 共立出版, 1979.
- 3). J. M. Kell and G. Porter, *Proc. Roy. Soc. London*, A319, 319 (1970).
- 4). G. Tollin, *et al.*, *Photochem. Photobiol.*, 29, 147 (1979).
- 5). A. K. Chivisov, *ibid.*, 10, 331 (1969).
- 6). T. Imura, *et al.*, *ibid.*, 22, 129 (1975).
- 7). G. Cheddar, *et al.*, *ibid.*, 32, 71 (1980).
- 8). J. K. Hurley, *et al.*, *ibid.*, 32, 79 (1980).
- 9). R. B. Park, "*The Chlorophylls*", ed. L. P. Vernon and G. R. Seely, Academic Press, N. Y., 1966, p.283.
- 10). R. C. Nelson, *J. Chem. Phys.*, 27, 864 (1957).
- 11). I. S. Meilanov, *et al.*, *Biophysics*, 15, 851 (1970).
- 12). F. Douglas and A. C. Albrecht, *Chem. Phys. Lett.*, 14, 150 (1972).
- 13). C. W. Tang and A. C. Albrecht, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 25, 53 (1974).
- 14). A. Bromberg, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 60, 4058 (1974).
- 15). J. Nakata, *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan*, 42, 146 (1972).
- 16). 村田紀夫, 蛋白質 核酸 酵素, 13, 402 (1968).
- 17). J. G. Goedheer, "*The Chlorophylls*", ed. L. P. Vernon and G. R. Seely, Academic Press, N. Y., 1966, p.147.
- 18). A. G. Tweet, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 40, 2596 (1964).
- 19). H. H. Strain and W. A. Svec, "*The Chlorophylls*", ed. L. P. Vernon and G. R. Seely, Academic Press, N. Y. 1966, p.22.
- 20). K. Sauer, *et al.*, "*UV Atlas of Organic Compounds*", ed. H. H. Perkampus, *et al.*, J4/11, Butterworth, London, 1971, Vol. 5.
- 21). E. E. Jacobs, *et al.*, *Arch. Biochem. Biophys.*, 53, 228 (1954).

- 22). A. F. Anderson and M. Calvin, *Nature*, 194, 285 (1962).
- 23). J. J. Katz, *et al.*, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B273, 227 (1976).
- 24). A. Terenin, *et al.*, *Discuss. Faraday Soc.*, 27, 83 (1959).
- 25). 小林浩一, "光学的測定", '物理測定技術', 5, 朝倉書店, 昭和44年, p.199.
- 26). G. A. Corker and I. Lundström, *J. Appl. Phys.* 49, 686 (1978).
- 27). 電気学会編, "電気工学ハンドブック", 電気学会, 昭和53年, p.522.
- 28). J. H. Sharp and W. G. Scheider, *J. Chem Phys.*, 41, 3657 (1964).
- 29). U. Itoh and T. Izumi, *J. Phys. Soc. Japan*, 34, 1110 (1973).
- 30). T. Izumi and U. Itoh, *ibid.*, 32, 214 (1972).
- 31). J. Adolph, *et al.*, *Phys. Lett.*, 6, 137 (1963).
- 32). h. Linschitz and K. Sarkanen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 4826 (1958).
- 33). I.S. Singh and R. S. Becker, *ibid.*, 82, 2083 (1960).
- 34). K. C. Kao and W. Hwang, "*Electrical Transport in Solids*", Pergamon Press, N. Y., 1981.
- 35). B. Ke, "*The Chlorophylls*", ed. L. P. Vernon and G. R. Seely, Academic Press, N. Y., 1966, p. 253.

### 第三章 GaP|クロロフィルa|金属及び GaP|Cu-フ タロシアニン|金属素子における光起電力効果

#### 3.1 緒言

植物の光合成反応中心においてクロロフィルa (Chl-a) は



と表わされるように供与体 (D) から受容体 (A) へ電子を移動させることにより、光エネルギーを電気エネルギーを経て化学エネルギーに変換している。人工的な (A · Chl-a · D) 系を製作し、(3.1) 式のように分離された電荷を外部へ取出すことが可能ならば太陽電池として利用できると思われる。このような試みは最初に Tang 等<sup>1), 2)</sup> によってなされた。彼等は仕事関数の異なる二種類の金属 (Cr, Au) を A 及び D として用い、間に Chl-a 微結晶<sup>3)</sup> 膜をはさんだ三層構造の素子を製作し、その光起電力を測定した。Chl-a は p 型半導体とみなされる<sup>4)</sup> ので Cr のような低仕事関数の金属との接合にショットキー型障壁が形成される。この接合でのエネルギー変換効率は  $10^{-3}$  % 程度であった。Dodelet 等<sup>5)</sup> は同様の素子で雰囲気による変換効率の変化を調べ、水蒸気で飽和した空気又は酸素中で最高 0.2 % を得ている。Chl-a 以外の色素を用いた同型の素子も製作され、Mg-フタロシアニン<sup>6), 7)</sup>

Cu-フタロシアニン<sup>8)</sup>, マタルフリー-フタロシアニン<sup>9)</sup>,  
クロシアニン<sup>10), 11)</sup> などを用いた素子が報告されてい  
る。

本章においては, Chl-a と n 型又は p 型 GaP 単結  
晶を用い Gap|Chl-a|Au で表わされる素子を製作しその光  
起電力特性について述べている。また, 第3.1 図に

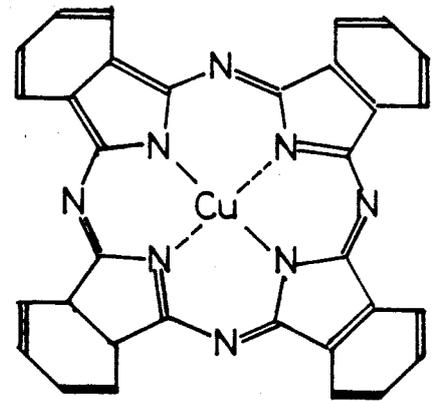
示されるように Chl-a と  
分子構造が類似である

Cu-フタロシアニン (Cu-  
Pc) を用いた Gap|Cu-PC|Ag 素  
子についても述べている。

Cu-Pc は Chl-a と同様に  
赤色光に対して強い吸収  
を示すが, Chl-a より化学  
的, 熱的に安定で蒸着に

より薄膜が作成できるなどの点で応用上興味を持た  
れる。

電極として用いた GaP は禁止帯幅が 2.2 eV で 550  
nm よりも長波長の光に対して透明であり, n 型及  
び p 型の単結晶が得られるなどの特徴があり, 光電  
気化学の電極としてよく用いられている<sup>12)</sup>。光励起さ  
れた色素分子との間の電子移動による分光増感現象  
も報告されている<sup>13)</sup>。

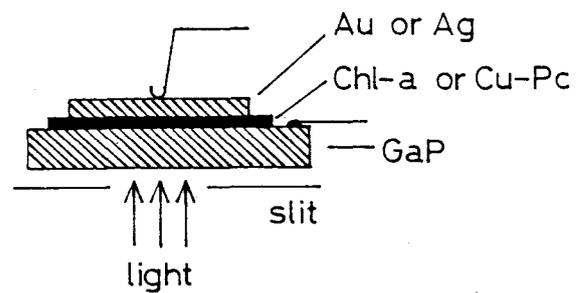


第3.1 図 Cu-フタロシアニンの  
分子構造

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 光起電力素子の作成

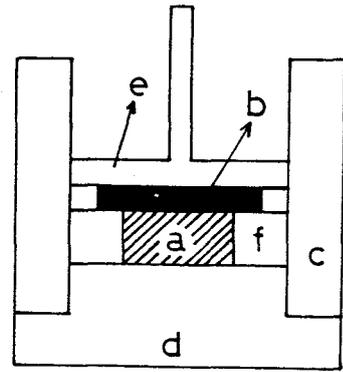
第3.2 図に光起電力素子の構造を示す。製作手順は次の通りである。n型又はp型 GaP ウェハ (厚さ 0.2~0.3 mm) の両面をアルミナ粉末 (



第3.2 図. 光起電力素子の構造

直径  $0.3 \mu\text{m}$ ) で鏡面研磨した。オームック電極を得るため、n-GaP に対しては  $\text{Au}:\text{Ge} = 88:12$  (重量比) の合金を蒸着し、水素気流中で  $500^\circ\text{C}$ 、5 分間熱処理を行った。p-GaP に対しては  $\text{Au}:\text{Be} = 99:1$  (重量比) の合金を蒸着し、 $550^\circ\text{C}$  で n 型と同様熱処理を行った。このようにして得た電極は電流電圧特性からオームックであることを確認した。ウェハの電極部分をビニール接着テープで保護し、水、硫酸、塩酸、硝酸の体積比 2:2:2:1 の混液により室温で 1 分間のエッチングを行った。使用した GaP は n 型、p 型共にキャリア濃度は  $3\sim 6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  である。エッチング後速やかに electrodeposition 法<sup>14)</sup>により Chl-a 膜、又は真空蒸着法により Cu-Pc 膜を付着させた。膜厚はどちらも約  $2000 \text{ \AA}$  である。Chl-a の electrodeposition は次のように行なった。第二章に述べた Chl-a 微結晶粉末 10 mg を n-ヘキサン中へ超音波振動によりコロイド状に

分散させる。この懸濁液を第3.3図に示すセルに入れ、GaPを陰極として銅の陽極との間に100V/mmの電界を5分間印加すると、GaP上にはChl-aの微結晶膜が付着する。膜厚は電極間距離に比例し、電極間が5mmのとき厚さ約2000Åの膜が得られる。Chl-aへの電極として主としてAuの蒸着膜を用いたが、水銀滴でも同じ特性が得られた。Au、Hgなどの高仕事関数の金属はChl-aに対してオミックであるといわれている。Cu-Pcへの電極は半透明に蒸着したAgを用いた。

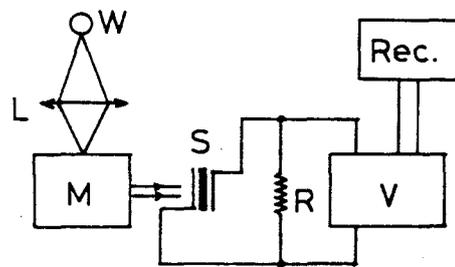


第3.3図. electrodeposition用セルの構造

a: Chl-a 懸濁液, b: GaPワエラ,  
c: テフロン円筒, d: 陽極, e: 陰極,  
f: テフロンスペーサー

### 3.3.2 光起電力の測定

定常光による光起電力測定系を第3.4図に示す。光源として直流点灯したタングステンハロゲン電球(650W)を用い、分光器(リッキー, MC-20L, スリット幅2



第3.4図. 光起電力測定系

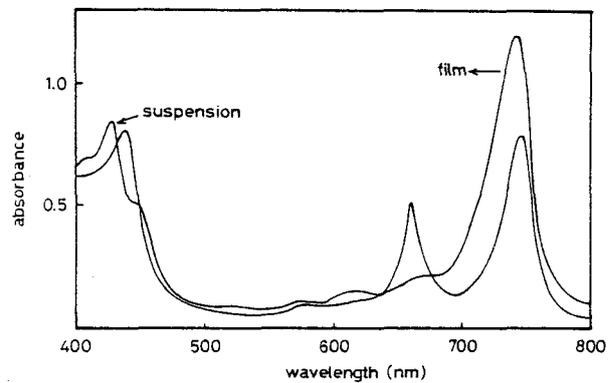
W: タングステン電球, L: レンズ  
M: 分光器, S: 試料, R: 負荷抵抗,  
V: 電圧計, Rec.: 記録計

mm)により単色光として試料に照射した。光強度は校正されたサーモパイルにより測定した。光源強度の波長分布は500~900nmで±10%程度の変動であったので、起電力スペクトルの補正は行わなかった。起電力は振動容量型電位計(タケダ, TR-84M)又はマイクロボルト計(大倉)で測定した。一部の測定では第二章で用いたフラッシュも使用した。

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 吸収スペクトル

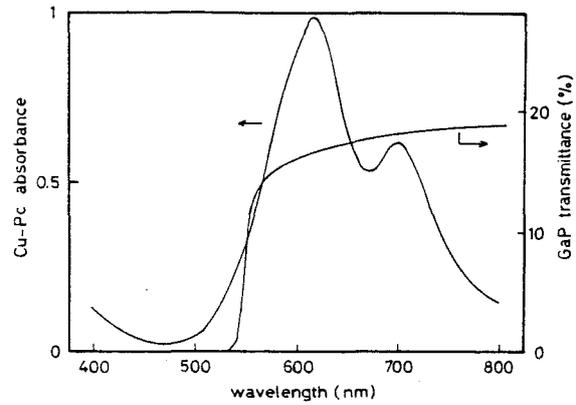
第3.5図にn-ヘキサンのChl-a微結晶懸濁液と、導電性ガラス上に付着させた膜の吸収スペクトルを示す。懸濁液は660nmと740nmに吸収極大があり、溶液状態のChl-aと微結晶が混在しているが、



第3.5図. Chl-a微結晶懸濁液(光路長1mm)と膜(厚さ約1000Å)の吸収スペクトル

膜は740nmのみには吸収極大を持ち水和物微結晶であることを示している。<sup>14)</sup> この膜を真空中で数分間50~60°Cまで加熱すると水がとれて非晶質となり、740nmの吸収が680nmへシフトする。非晶質のChl-a膜は微結晶膜に比べて光電変換能力が低いとされている。<sup>1)</sup> 本章では微結晶膜について実験を行っ

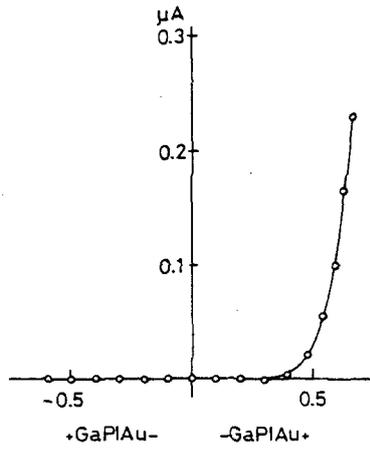
ている。第3.6図に Cu-Pc 蒸着膜の吸収と GaP ウェハの透過率スペクトルを示す。Cu-Pc膜は 615nm と 695nm に吸収極大が見られ、 $\alpha$ 型である。GaPは禁止帯幅が 2.2 eV で、550 nm より長波長の光に対して透明である。



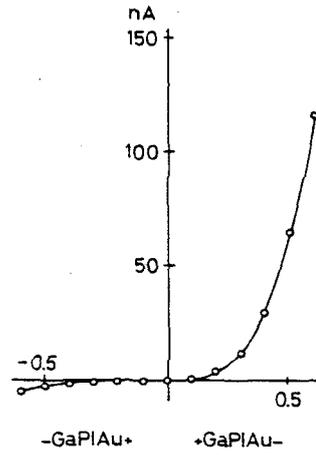
第3.6図 Cu-Pc蒸着膜の吸収と GaPウェハの透過率スペクトル

### 3.3.2 暗電流—電圧特性

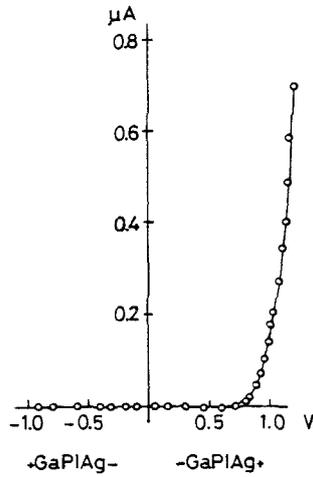
第3.7図(a),(b),(c),(d)にそれぞれ n-GaP|Chl-a|Au, p-GaP|Chl-a|Au, n-GaP|Cu-Pc|Ag, p-GaP|Cu-Pc|Agの暗電流—電圧特性を示す。四種類の素子すべてに整流性が見られるが、その極性は GaPの伝導型によって異なっている。即ち、GaPがn型の場合は GaPが負、金属が正のとき順方向となり、GaPがp型の場合は GaPが正、金属が負のとき順方向となる。順方向特性は通常のダイオードと同様に電圧に対して指数関数的に電流が増加する。Chl-a|Au界面又は Cu-Pc|Ag界面はn型、p型 GaPを用いた素子で共通であるにもかかわらず特性が逆になることから、整流性は GaP|色素界面によるものであり、ここでの電位障壁は n-GaP と p-GaPを用いた素子で逆極性になっている事をして示している。n-GaP



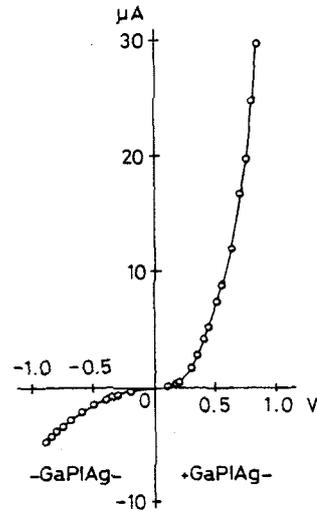
(a) n-GaP/Chl-alAu



(b) p-GaP/Chl-alAu



(c) n-GaP/Cu-PclAg



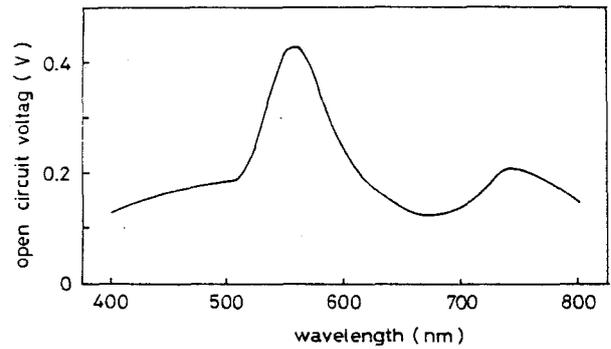
(d) p-GaP/Cu-PclAg

### 第3ク四. 暗電流—電圧特性

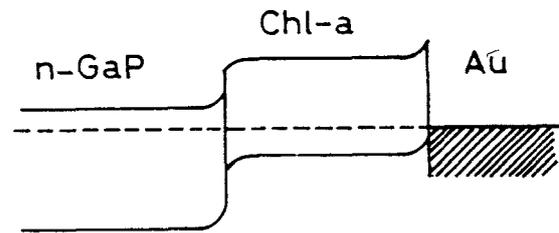
の素子と p-GaP の素子を比較すると前者の方が強い整流性を持っている。Chl- $a^{4)}$ , Cu-Pc $^{7)}$  とともに p 型半導体であるので n-GaP との界面にヘテロ接合が形成され、強い整流性が観測されると考えられる。

### 3.3.3 GaP|Chl-a|Au 素子の光起電力効果

第3.8図に定常光による n-GaP|Chl-a|Au 素子の光起電力解放電圧スペクトルを示す。波長 550 nm と 740 nm に起電力の極大が見られる。極性はどちらも GaP が負, Au が正となる方向である。550 nm は GaP の禁止帯幅 2.2 eV に一致しており GaP|Chl-a 界面の GaP 側で発生した正孔によるものである。740



第3.8図 n-GaP|Chl-a|Au 素子の光起電力スペクトル

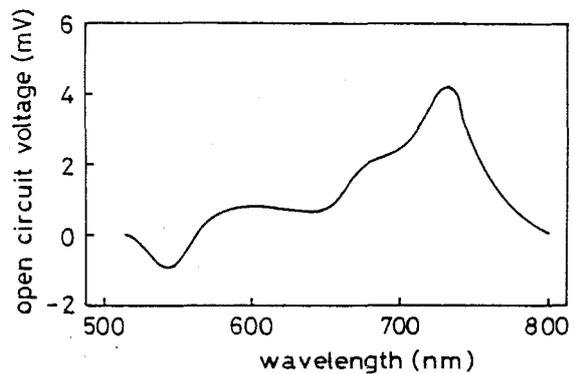


第3.9図 n-GaP|Chl-a|Au 素子のエネルギー状態

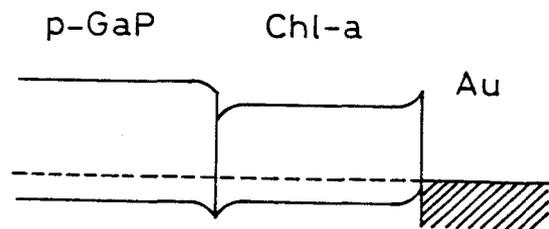
nm は Chl-a の吸収極大波長と一致しており, Chl-a 内で発生した電子によるものである。前節の暗電流-電圧特性と合わせて考察すると n-GaP|Chl-a|Au 素子のエネルギー状態は第3.9図のようになっていると考えられる。これは p-Ge と n-GaAs のように, 狭い禁止帯幅の p 型半導体と広い禁止帯幅の n 型半導体のヘテロ接合<sup>15)</sup>と同じものである。GaP 側から光を照射すると短波長の光は GaP で吸収され, 禁止帯幅に相当する波長 550 nm 付近の光が界面近くまで達し少

数キャリアである正孔を発生する。空気層内が空気層端からその拡散距離以内で発生した正孔は Chl-a へ注入され起電力に寄与する。GaP で吸収されなかった長波長光は Chl-a に吸収され電子を発生する。電子は GaP へ注入され起電力に寄与する。どちらの場合も GaP が負, Chl-a が正の起電力を生ずる。Chl-a と Au などの仕事関数が大きな金属との接合は第 3.9 図に示されるように障壁は存在しないとされている。

第 3.10 図に p-GaP|Chl-a|Au 素子の定常光による光起電力解放電圧スペクトルを示す。この場合も波長 550 nm と 740 nm に起電力極大が見られるが, 740 nm では Au が正, GaP が負であり, 550 nm では方向が反転している。開放電圧は n-GaP を用いた素子に比べて  $1/100$  程度になっている。GaP, Chl-a とともに P 型で



第 3.10 図. p-GaP|Chl-a|Au 素子の光起電力スペクトル

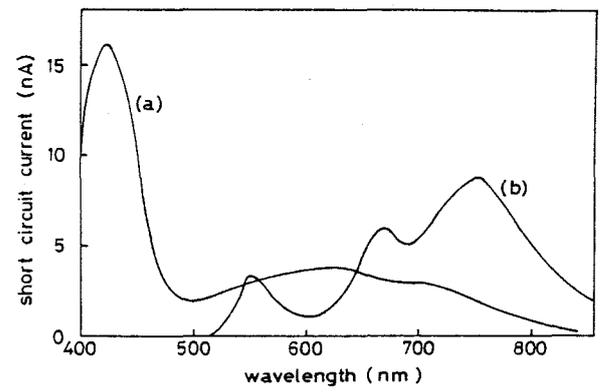


第 3.11 図 p-GaP|Chl-a|Au 素子のエネルギー状態

あるため有効な電位障壁が形成されないと思われた。  
 この起電力特性と、先に述べた暗電流-電圧特性から接合のエネルギー状態は第3.11図のように考えられる。これは n-Ge と n-Si のヘテロ接合<sup>6)</sup>と同質のものである。GaP 側から光を照射した場合、n型 GaP の素子と同様、接合付近で発生した少数キャリアである電子は Chl-a へ注入される。GaP を透過した長波長光により Chl-a 内で発生した電子は界面準位を経て GaP へ注入される。このようにして第3.10図のように波長 550 nm と 740 nm で極性の異なる起電力が発生する。n-Ge と n-Si のヘテロ接合においても励起光の波長によって異なる極性の異なる起電力が観測されている。

### 3.3.4 GaP|Cu-Pc|Ag 素子の光起電力

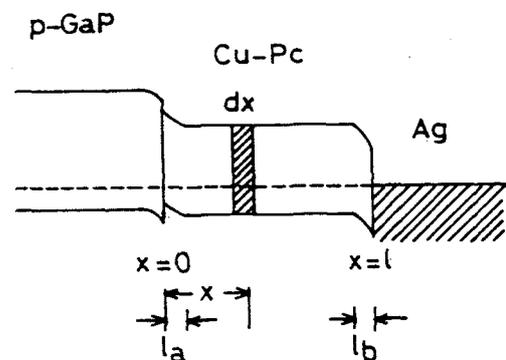
第3.12図に P-GaP|Cu-Pc|Ag 素子の定常光照射による光起電力短絡電流スペクトルを、光を GaP 側から照射した場合と Ag 側から照射した場合について示す。起電力の極性は GaP が正、Ag が負である。フラッシュ光を照射した場合



第3.12図 P-GaP|Cu-Pc|Ag 素子の光起電力スペクトル  
 (a) Ag 側から照射, (b) GaP 側から照射

も本質的に同じであった。光を GaP 側から照射した場合波長 550, 664, 750 nm に光電流極大が見られる。550 nm の極大は GaP の吸収端に等しく, GaP|Cu-Pc 界面の GaP 側で発生した電子によるものと思われる。664 nm と 750 nm の極大は, Cu-Pc の吸収スペクトル(第 3.6 図)と比較すると, 吸収の極小となる波長に対応しており, 電流の極小となる波長は吸収極大波長(615, 695 nm)に対応している。また, Ag 側から光を照射した場合は吸収極大波長と光電流極大波長は一致している。従って, これは Cu-Pc|Ag 界面によるものと思われる。Ag 側から光を照射した場合, GaP の吸収端 550 nm には光電流極大は存在せず, さらに短波長の 420 nm に現れている。550 nm では Cu-Pc の吸収がかなり強く, GaP まで光が到達しないうちめと思われる。420 nm は GaP の直接遷移 ( $2.78 eV^{17)}$ ) に相当しており, GaP 内で発生した電子による起電力である。これらの実

験結果から p-GaP|Cu-Pc|Ag 素子のエネルギー状態は第 3.13 図で示される。この図に基づき以下に<sup>18)</sup>の p-n 接合と同じ方法で起電力スペクトルを計算する。GaP 側から光を照射し, Cu-Pc|Ag 界

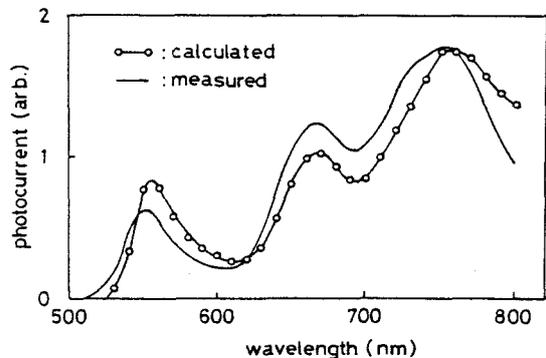


第 3.13 図 p-GaP|Cu-Pc|Ag 素子のエネルギー状態

面での起電力を求めらる。図の厚さ  $dz$  の部分で生じるキャリア数は  $k\phi N\alpha \exp(-\alpha z) dz$  に比例する。  $N$  は入射光子数、  $\alpha$  は吸収係数、  $\phi$  は量子効率、  $k$  は GaP の透過率を表す。キャリアの拡散距離を  $L$  とすると Cu-Pc バルク内で発生し空乏層に達するキャリア数は  $k\phi N\alpha \exp(-\alpha z) \{- (z-z_b - \alpha)/L\} dz$  と表わせる。また、空乏層  $z_b$  中で厚さ  $dz$  について、  $k\phi N\alpha \exp(-\alpha z) dz$  のキャリアが発生する。従って起電力に寄与する全キャリア数は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 n &= k\phi N\alpha \left\{ \int_{z_a}^{z-z_b} \exp(-\alpha z) \exp\left(-\frac{z-z_b-\alpha}{L}\right) dz + \int_{z-z_b}^z \exp(-\alpha z) dz \right\} \\
 &= \frac{\alpha k N \phi}{\alpha - 1/L} \left\{ \exp\left(-\frac{z-z_b-z_a}{L} + \alpha z_a\right) - \exp\{-\alpha(z-z_b)\} \right. \\
 &\quad \left. + \{\exp(-\alpha z) \exp(\alpha z_b) - 1\} \right\} \tag{3.2}
 \end{aligned}$$

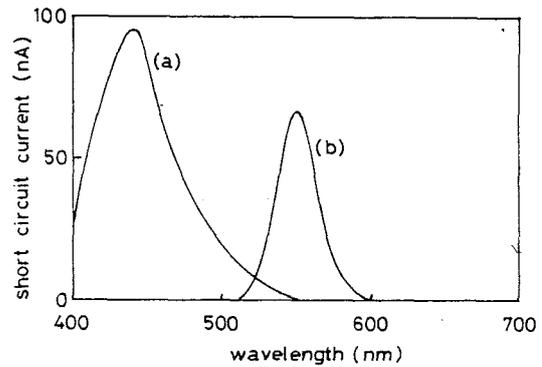
この式において  $L = 10^{-8} \text{ m}$ ,  $L = 1.5 \times 10^{-7} \text{ m}$ ,  $z_b = 2.5 \times 10^{-8} \text{ m}$ ,  $z_a = 0 \text{ m}$  と仮定し、Cu-Pc と GaP の吸収スペクトル (第3図) から  $\alpha$  と  $k$  を求めて  $n$  の値を計算すると、第34図のように測定値とよく一致する。計算は Cu-Pc | Ag 界面のみを考慮しているにもかかわらず  $550 \text{ nm}$  にも起電力極



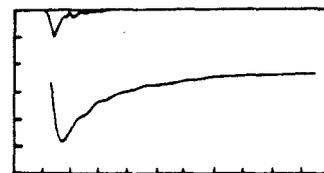
第34図 p-Gap|Cu-Pc|Ag 素子の光起電カスペクトルの測定値と計算値の比較

大が現われている。光を Ag 側から照射した場合に GaP 内で直接遷移により発生した電子に基く起電力が観測されているので、光を GaP 側から照射した場合に波長 550 nm に観測される起電力は GaP|Cu-Pc 界面と Cu-Pc|Ag 界面の両方の起電力の和によるものと思われる。

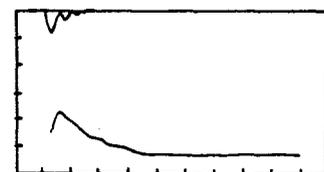
第 3.15 図に n-GaP|Cu-Pc|Ag 素子の定常光照射による光起電力短絡電流スペクトルを示す。光を GaP 側から照射した場合は GaP の吸収端波長 550 nm に起電力極大が観測され、Ag 側から照射した場合は GaP の直接遷移に対応する 430 nm に起電力極大が見られた。方向はどちらの場合も GaP が負、Ag が正である。フラッシュ光を照射した場合の起電力の方向は第 3.16 図に示すように波長によって異なっている。図 (a) は 550 nm のフラ



第 3.15 図. n-GaP|Cu-Pc|Ag 素子の定常光照射による光起電力スペクトル (a) Ag 側から照射, (b) GaP 側から照射



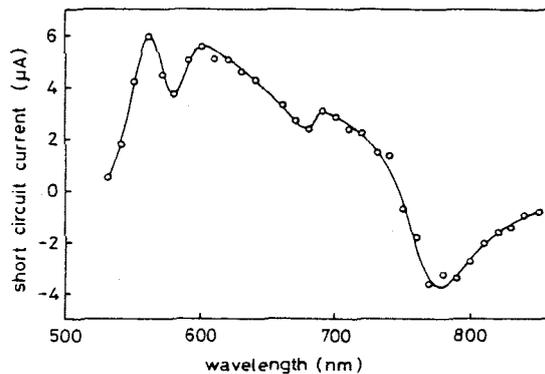
(a) 550 nm



(b) 800 nm

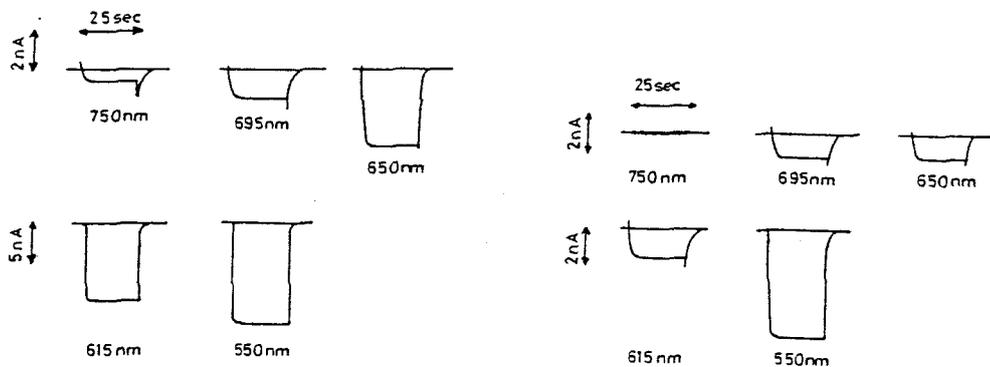
第 3.16 図. フラッシュ光による光起電力.  $2\mu\text{A}/\text{div}$ ,  $10\mu\text{s}/\text{div}$ .  
上: フラッシュパルス.

シュ光を照射した場合  
 で、定常光と同じく  
 GaPが負、Agが正であ  
 るのに対し、図(b)は  
 800 nmのフラッシュ  
 光を照射した場合で逆  
 の極性になっている。  
 フラッシュ光による起  
 電力スペクトルは第3.  
 17図のようになつた。



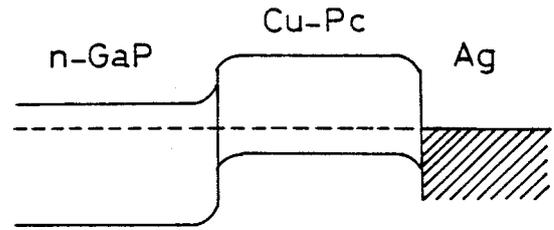
第3.17図. フラッシュ光による  
 光起電力スペクトル

また、定常光をシャッターにより断続して照射し  
 た場合の応答は第3.18図のようになつた。図の上  
 方は GaP が正、Ag が負の極性を表している。図(a)は  
 GaP 側から照射した場合であるが、波長 750, 695,  
 650 nm の光を照射すると定常状態に先立って定常  
 状態とは逆のスパイク状起電力が発生している。図



(a) GaP 側から照射  
 (b) Ag 側から照射  
 第3.18図. n-GaP|Cu-Pc|Ag 素子の断続光による光起電力

(b) は Ag 側から照射した場合であるが, Cu-Pc の吸収の強い波長, 即ち 695, 650, 615 nm で大きなスパイクが見られる。これらの測定結果から n-GaP|Cu-Pc|Ag 素子のエネルギー状態は第



第3.19回 n-GaP|Cu-Pc|Ag 素子のエネルギー状態

3.19 図のようであると考えられる。GaP 側から光を照射した時 750 nm でスパイクが生じ, 615 nm (Cu-Pc の吸収極大) で生じないこと及び Ag 側から光を照射した時 Cu-Pc の吸収の強い波長でスパイクが生じていることから, このスパイクは Cu-Pc|Ag 界面で生じた起電力によるものであることがわかる。GaP 側から 750 nm の光が入射すると Cu-Pc の吸収が弱いいため Cu-Pc|Ag 界面まで到達し電子正孔対を生成する。界面での電界により正孔は Cu-Pc 内へ, 電子は Ag へ移動する。しかし, n-GaP|Cu-Pc 界面には正孔に対する障壁が存在するため定常的に電流が流れることはできず, 電位障壁の大きさと分離した電荷による電位が平衡に達したところで電流が流れなくなると考えられる。Cu-Pc の吸収帯の光を Ag 側から照射した場合も同様な過程によりスパイク電流を生ずる。このような現象は両側にショットキー接合を持った Cr|Chl-a|Hg/In 合金素子においても観測されている。

p-n 接合, ショットキー接合などに光を照射した時の電圧  $V$  と電流  $I$  の関係は最も簡単には

$$I = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\} - I_{SC} \quad (3.3)$$

と表わされる。<sup>23)</sup> ここで  $I_0$  は光を照射しない時の逆方向飽和電流,  $I_{SC}$  は短絡光電流で光強度に比例する。  $q$  は電子電荷,  $k$  はボルツマン定数,  $T$  は温度である。開放電圧  $V_{OC}$  は (3.3) 式で  $I = 0$  とおいて

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(1 + \frac{I_{SC}}{I_0}\right) \quad (3.4)$$

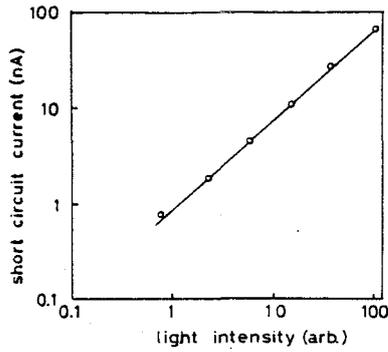
と表わされる。  $I_{SC} \gg I_0$  となる強い光に対しては (3.4) 式は

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{SC}}{I_0}\right) \quad (3.5)$$

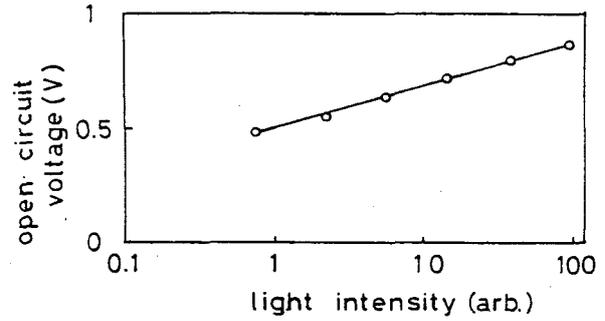
となり開放電圧は光強度の対数に比例する。また,  $I_{SC} \ll I_0$  となる弱い光に対しては (3.4) 式は

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \frac{I_{SC}}{I_0} \quad (3.6)$$

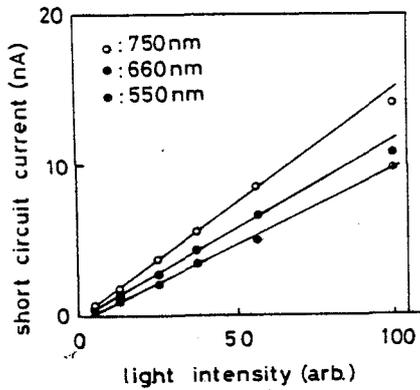
となり, 開放電圧は光強度に比例する。 n-GaP|Cu-Pc|Ag 素子に GaP 側から 550 nm の光を照射した時の短絡光電流は第 3.20 回に示されるように光強度に比例している。開放電圧は第 3.21 回に示されるように光強度の対数に比例し, (3.5) 式が成立することを示している。 p-GaP|Cu-Pc|Ag 素子を GaP 側から照射すると第 3.22 回, 第 3.23 回に示すように短絡電流, 開放電圧共



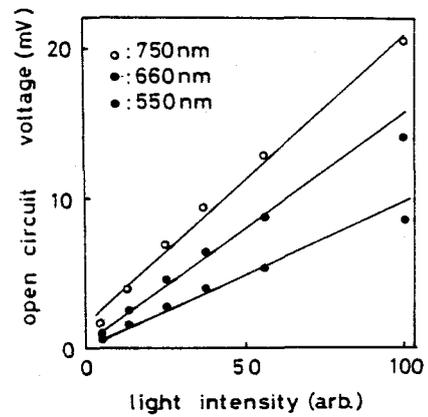
第3.20回 n-GaP|Cu-Pc|Ag 素子の短絡光電流—光強度特性



第3.21回 n-GaP|Cu-Pc|Ag 素子の開放電圧—光強度特性



第3.22回 p-GaP|Cu-Pc|Ag 素子の短絡光電流—光強度特性



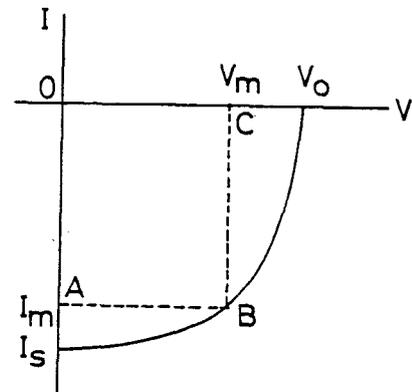
第3.23回 p-GaP|Cu-Pc|Ag 素子の開放電圧—光強度特性

光強度に比例する。先に起電力スペクトルは Cu-Pc|Ag 界面での起電力を考慮する事によって計算値と測定値が一致する事を述べた。GaP側から入射した光は Cu-Pc の吸収のため弱められて Ag との界面に達する。従って (3.5) 式の強光の条件,  $I_{sc} \gg I_0$  が成立せず,

(3.6)式の弱光の条件,  $I_{sc} \ll I_0$  が成立する。この結果からも p-GaP|Cu-Pc|Ag 素子の光起電力には Cu-Pc|Ag 界面が寄与している事が示される。

### 2.3.5 光-電気エネルギー変換効率

変換効率は光照射時に負荷抵抗の値を変化させ、電圧、電流の値を測定して求められる。開放電圧を  $V_{oc}$ 、短絡電流を  $I_{sc}$  とすると、電流-電圧特性は一般に第3.24図のようになる。この時の最大電気出力  $P_m$  は  $P_m = V_m \cdot I_m$  で表わされる。ここで  $V_m$  及び  $I_m$  は図の長方形の ABC の面積を最大にするような電圧及び電流である。本章で述べてきた各素子の変換効率を第3.1表に示す。



第3.24図. 光起電力の電流-電圧特性

第3.1表 光-電気エネルギー変換効率

素子	n-GaP ChI-a Au		p-GaP ChI-a Au	n-GaP Cu-Pc Ag	p-GaP Cu-Pc Ag
波長	550nm	740nm	740 nm	550 nm	750 nm
効率	0.1%	$10^{-2}\%$	$10^{-5}\%$	0.1 %	$10^{-3}\%$

通常、有機材料を用いた光電池の変換効率はいくく1%に達するものは極めて小数である。その原因は次のように説明されている。<sup>19)</sup> 有機材料の多くは精製が困難であり、単結晶が得られないため多数のトラップ準位が存在し、キャリアの寿命、移動度、拡散距離が低下する。また、有機材料は導電率が低く素子の内部抵抗による損失が大きくなる。表に示した効率もGaPの光吸収による起電力で0.1%、色素の光吸収による起電力で $10^{-2}$ %と太陽電池として実用で使えるほど大きくはない。しかし、半導体と色素を組合せることにより半導体の禁止帯幅よりも低いエネルギーの光も電気エネルギーに変換することが可能となる。効率を向上させるためには色素膜を薄くして内部抵抗を低くする必要があり、Langmuir-Blodgett法<sup>20), 21)</sup>によるChl-aの単分子膜又はその累積膜とAl電極の接合による光電池も報告されている。<sup>23)</sup>

有機色素は種類が豊富であり、素子の製法も簡単であるから、本章で述べたような形式の素子が太陽電池として実用化されることが期待される。

### 3.4 結 言

本章のGaP|Chl-a|Au素子及びGaP|Cu-Pc|Ag素子の光起電力効果の測定から得られた結論は次の通りである。

(1) n-GaP|Chl-a|Au素子は整流性を持ち、n-GaPを正、Auを正とする方向が順方向となる。この素子はGaP

の吸収端波長 (550 nm) と Chl-a の極大吸収波長 (740 nm) の光により起電力を生ずる。起電力の極性は GaP が負, Ag が正である。Chl-a は P 型半導体であるから n-GaP との界面にヘテロ Pn 接合が形成されこのような特性が現れる。

(2) p-GaP|Chl-a|Au 素子はヘテロ Pp 接合を持ち p-GaP が正, Au が負の時順方向となる弱い整流性を示す。光起電力特性は波長 740 nm で Au が正, GaP が負であり, 550 nm ではその逆である。

(3) p-GaP|Cu-Pc|Ag 素子は p-GaP が正, Ag が負の時順方向となる弱い整流性を示し, 波長 550 nm, 664 nm, 750 nm に光起電力極大が観測される。この結果は p-GaP|Cu-Pc 界面にヘテロ接合, Cu-Pc|Ag 界面にショットキー接合が存在するとして説明される。

(4) n-GaP|Cu-Pc|Ag 素子は n-GaP が負, Ag が正の時順方向となる整流性を示す。定常光照射では GaP の吸収端波長でのみ光起電力が観測されたが, フラッシュ光照射ではこれに加えて Cu-Pc|Ag 界面での起電力も観測された。この現象は定常光照射時には Cu-Pc|Ag 界面で発生したキャリアの流れが n-GaP|Cu-Pc 界面で阻止されるためであると説明される。

(5) 本章で述べた各素子の光-電気エネルギー変換効率は最大で 0.1% である。

## 参 考 文 献

- 1). C. W. Tang and A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 62, 2139 (1975).
- 2). C. W. Yang and A. C. Albrecht, *ibid.*, 63, 953 (1975).
- 3). J. J. Katz, *et al.*, Phyl. Trans. Roy. Soc. London, B273, 227 (1976).
- 4). A. Terrenin, *et al.*, Discuss. Faraday Soc., 27, 83 (1959).
- 5). J. P. Dodelet, *et al.*, Photochem. Photobiol., 29, 1135 (1979).
- 6). D. Kearns and M. Calvin, J. Chem. Phys., 29, 950 (1958).
- 7). A. K. Ghosh, *et al.*, J. Appl. Phys., 45, 230 (1974).
- 8). G. M. Delacote, *et al.*, Solid State Commun., 2, 373 (1964).
- 9). R. O. Loufty and J. H. Sharp, J. Chem. Phys., 71, 1211 (1979).
- 10). D. L. Morel, *et al.*, Appl. Phys. Lrtr., 32, 495 (1978).
- 11). A. K. Gosh and T. Feng, J. Appl. Phys., 49, 5982 (1978).
- 12). R. Memming, J. Electro. Chem. Soc., 116, 785 (1969).
- 13). R. Memming and H. Tributsch, J. Phys. Chem., 75, 562 (1971).
- 14). C. W. Tang and A. C. Albrecht, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 25, 53 (1974).
- 15). R. L. Anderson, Solid State Electron., 5, 341 (1962).
- 16). J. P. Donnelly and A. G. Milnes, *ibid.*, 9, 174 (1966).
- 17). 青木昌治, 他編, "化合物半導体デバイス", 工業調査会, 1973年, p.336.
- 18). L. M. Terman, Solid State Electron., 2, 1 (1961).
- 19). H. J. Hovel, "semiconductors and Semimetals", Vol. 11, Academic Press, N. Y., 1975, p.211.
- 20). K. B. Blodgett, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1007 (1935).
- 21). I. Langmuir and V. J. Schaefer, *ibid.*, 59, 2075 (1937).
- 22). R. Jones, *et al.*, Photochem. Photobiol., 32, 223 (1980).
- 23). S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley, N. Y., 1969, p. 643.

## 第四章 バクテリオクロロフィル<sub>2</sub>の溶液中での光イオン化と固体での光伝導

### 4.1 緒言

緑色植物ばかりでなく、ある種の細菌も光合成を行うことが知られている<sup>1)</sup>。植物が二酸化炭素を還元するために水を酸化し酸素を発生するのに対し、細菌は酸素を発生せず硫化水素、脂肪酸などを酸化する。また、植物の光合成には二つの光化学系が存在するのに対し、細菌には一つしか存在しない。これらの点で両者は異なっているが、基本的な諸過程は共通した部分が多いと考えられている。植物型光合成における最も重要な色素はクロロフィル<sub>2</sub> (Chl-<sub>2</sub>)であるが、細菌型光合成においてはバクテリオクロロフィル<sub>2</sub> (Bchl-<sub>2</sub>)が最も重要である。Bchl-<sub>2</sub>は光合成初期過程<sup>2)</sup>においてChl-<sub>2</sub>と同様、光エネルギーによって電子を放出し正負の電荷を分離する。

Bchl-<sub>2</sub>の分子構造は第4.1回に示されているようにChl-<sub>2</sub>と類似であるが、図の3, 4間のπ電子系が還元されている点と、2の位置のビニル基がアセチル基に置換されている点で異なっている。このようにChl-<sub>2</sub>と分子構造も類似し、全体内でも同様の作用を行うBchl-<sub>2</sub>の物性を明らかにし、Chl-<sub>2</sub>と比較検討することは興味深いと思われる。

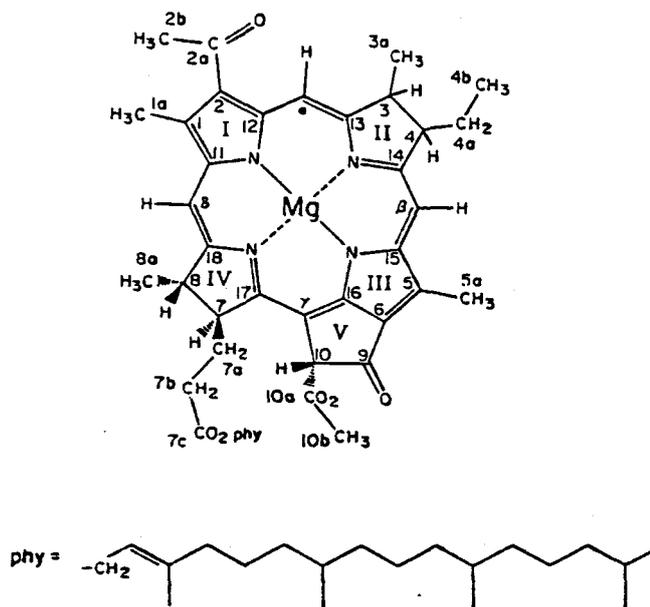
Bchl-<sub>2</sub>もChl-<sub>2</sub>と同様、有機溶液中で光励起電子移

動反応が研究されているが、その例は Chl-a<sup>3)-6)</sup> に比べて少い。電子受容体としてキノン<sup>7)</sup>やニトロベンゼン誘導体<sup>8)</sup>を含む溶液中で、励起三重項状態 Bchl-a から受容体への電子移動が観測された。

また、Bchl-a 分子

の中心に存在する Mg 原子が二個の水素原子で置換されたバクテリオフェオフィチン<sup>2)</sup>でも同様な現象が報告されている。

本章においては Bchl-a のみを含む溶液の光伝導とフラッシュ分光法による三重項状態の光吸収 (T-T 吸収) の測定結果からイオン種の生成機構を考察する。また、第二章において固体 Chl-a の光電現象を研究することが重要であることを述べたが、固体 Bchl-a については報告がないので、水和物微結晶と考えられる固体 Bchl-a の光伝導の測定結果についても述べる。



第4/四. Bchl-a の分子構造

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 Bchl-aの抽出及び精製

Bchl-aは光合成細菌 *Chromatium vinosum* から抽出し、クロマトグラフィーにより精製を行った。第4.1表の組成の培養液で嫌気性雰囲気、白熱電灯照射下で細菌を培養した。<sup>10)</sup> 容量約1Lの透明ガラスビンに培養液を満し、菌を接種して密封する。左右約30cm

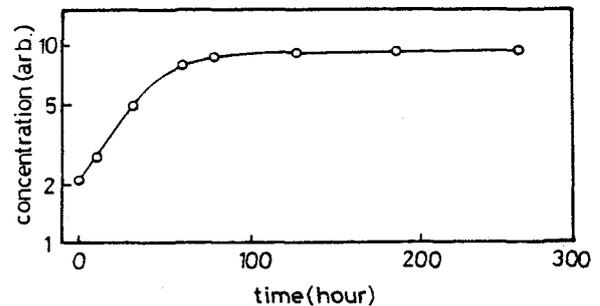
第4.1表. 細菌培養液の組成

H <sub>2</sub> O	1 l	CaCl <sub>2</sub>	50 mg
NaCl	10 g	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5 mg
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5 g	NaHCO <sub>3</sub>	4 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.5 g	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2 g
NH <sub>4</sub> Cl	1.0 g	Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	1 g
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.5 g		

の位置から100Wの電灯光を照射すると第4.2図のように生育し、1週間程度で飽和する。

Bchl-aの抽出、精製は文献<sup>11)</sup>に従い次のように行った。十分に生

育した培養液約100Lを遠心分離して菌を集め、メタノール(1L)、エーテル(400mL)、石油エ

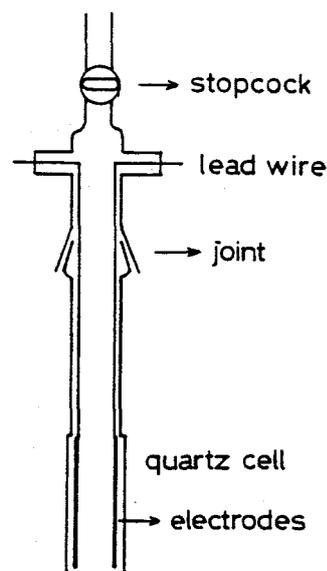


第4.2図. 菌の生育曲線

-テル (300 ml) で二回抽出した。濾過して濾液に蒸留水 (200 ml) を加え、分液漏斗で振った後数分間放置すると二層に分れる。Bchl-a は主として石油エーテル層に含まれているので、この層のみを取出し水洗後、ロータリーエバポレーターで減圧下 30~35°C で固化乾燥させる。これを Chl-a と同様に 10% のエチルエーテルを含む石油エーテルに溶解し、砂糖カラムを用いたクロマトグラフィーにより分離精製した。n-プロパノール 0.5% を含む石油エーテルで展開すると Bchl-a が分離してカラムから流出する。これを水で処理すると Bchl-a の微粉末約 100 mg が得られた。エチルエーテル溶液の吸収スペクトルは文献<sup>12)</sup> と一致し、純粋である事が確かめられた。

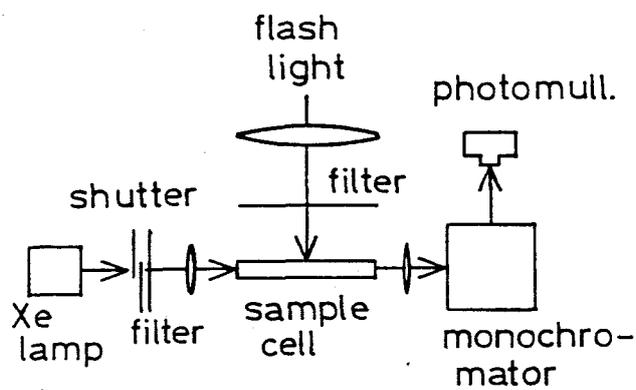
#### 4.2.2 測定法

溶液の光伝導及び T-T 吸収は主としてポリジンとアセトニトリルの体積比 3:7 の混合溶媒で測定した。ポリジンは試薬特級品を KOH 上、続いて  $B_2O_3$  上で分別蒸留した。アセトニトリルは  $P_2O_5$  上で二回、続いて  $KCO_3$  上で分別蒸留した。他にエチルエーテル、テトラヒド



第4.3回. 溶液の光伝導測定用セルの構造

ロフラン, ジオキサ  
ン, メタノールを用  
いた。前三者は KOH  
で乾燥後,  $\text{LiAlH}_4$  上  
で分別蒸留した。後  
者は  $\text{Mg}$  上で分別蒸留  
した。これらの溶媒  
は紫外光吸収の測定



第4.4図 T-T吸収測定系

により純度が確認され, 導電率も充分小さな値とな  
った。

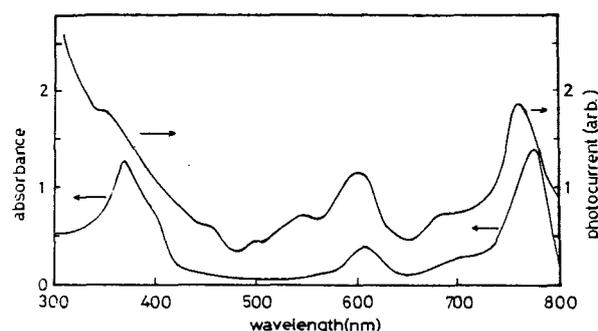
溶液の光伝導は第4.3図に示す電極付石英セル ( $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$ ) で測定した。電極は  $1 \times 4 \text{ cm}^2$  のステン  
レス板で電極間は  $9 \sim 10 \text{ mm}$  である。溶液を脱酸素  
する場合は上部コックから細いテフロン管を挿入し  
て溶媒蒸気で飽和した高純度窒素 (99.99%以上) を  
溶液中へ数分間吹込んだ。光伝導測定装置は第二章  
に述べたものの他に, 自作のブルームライン型窒素  
レーガー及び窒素レーガー励起の色素レーガーを用  
いた。T-T吸収は光伝導と同様脱酸素した溶液で第  
4.4図の装置により測定した。試料セル ( $1 \times 2 \text{ cm}^2$ )  
にフラッシュ光を照射し, それと直角方向にモニタ  
ー光 (光路長  $2 \text{ cm}$ ) を通し光電子増倍管で受光した。

固体 Bchl-a の光伝導測定法は第二章の Chl-a の場  
合と同様である。

### 4.3 実験結果と考察

#### 4.3.1 溶液の光伝導と T-T 吸収

第 4.5 図に Bchl-a 溶液の吸収スペクトルと光伝導作用スペクトルを示す。溶液の濃度は 774 nm の吸収強度から求めた。



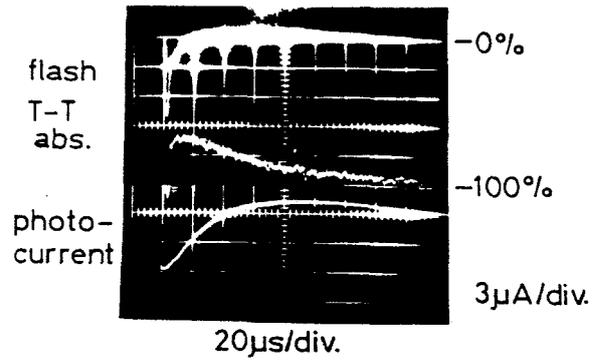
第 4.5 図. Bchl-a 溶液の吸収と光伝導作用スペクトル

ピリジン, アセトニトリル混合溶媒中で

の Bchl-a の分子吸光係数が不明のため最初にこれを決定した。エーテル溶液の濃度を 773 nm における分子吸光係数<sup>12)</sup>  $8.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を用いて決定した後, 溶媒を完全に蒸発させた。残った Bchl-a を同量のピリジン, アセトニトリル混合溶媒で溶して 774 nm での吸収強度を測定することにより分子吸光係数  $6.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を得た。この値を用いて第 4.5 図の溶液の濃度は  $2.2 \times 10^{-5} \text{ M}$  と求められる。光伝導作用スペクトルは可視部では吸収スペクトルとほとんど一致しているが, 340 nm より短波長では吸収スペクトルとは異なり光電流は波長が短くなるにつれ増加している。後述するように, 可視部と紫外部では異った機構でイオン化が起っていると思われる。

第 4.6 図に可視フラッシュ光励起による T-T 吸収と光電流を示す。Bchl-a の濃度は  $1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ , 光伝導

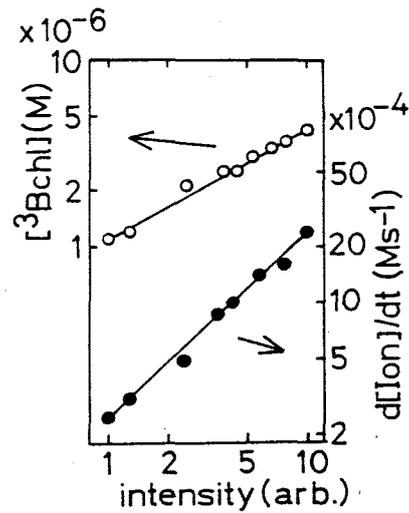
測定時の印加電圧は400Vである。T-T吸収は基底状態で最も吸収の弱い波長である510nmで測定した。その波長での三重項状態の分子( $^3\text{Bchl}$ )の分子吸収係数<sup>8)</sup>  $2.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を用いて濃度を求めた。図より、フラッシュ照射と同時に  $4.3 \times 10^{-6} \text{ M}$  の  $^3\text{Bchl}$  が生成し、これが減衰するとともにイオン種による光電流が立上り約



第4.6回. Bchl-a 溶液のフラッシュ励起による T-T 吸収と光電流

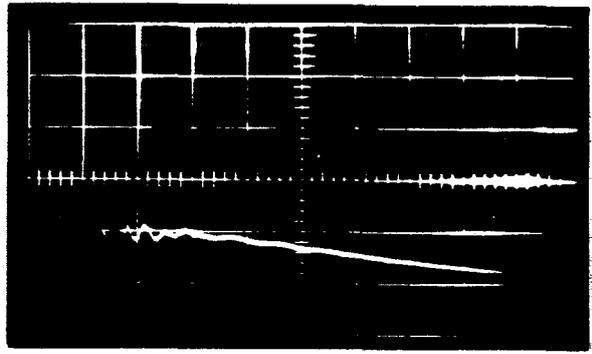
100 μs 後に最大となつていることがわかる。イオンの移動度を

$5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  とすると、<sup>6)</sup> 最大のイオン濃度は  $1.3 \times 10^{-7} \text{ M}$ , 時刻  $t = 0$  におけるイオンの生成速度は  $2.4 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と求められた。光強度を変化させて  $t = 0$  における  $^3\text{Bchl}$  の濃度とイオン生成速度を求めた結果を第 2.7 回に示す。 $^3\text{Bchl}$  の濃度は光強度の  $1/2$  乗に、イオン生成速度は 1 乗に比例している。



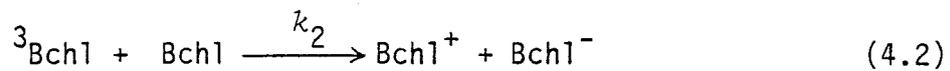
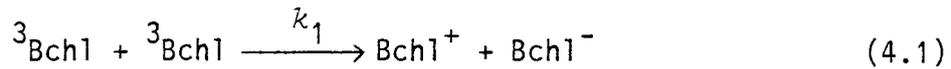
第 4.7 回.  $^3\text{Bchl}$  濃度とイオン生成速度の光強度依存性

溶存酸素の効果を調べるため同じ溶液に酸素を吹込んで測定した結果は、T-T吸収は全く観測されず、光電流は第4.8回に示されたように脱酸素溶液に比べて立上りは速く、大きさは数分の1になった。



第4.8回. 酸素を含む溶液の光電流.  $0.15 \mu\text{A}/\text{div}$ ,  $20 \mu\text{s}/\text{div}$ .

これらの実験結果は脱酸素した溶液においては三重項状態を經由してイオン化が起ることを示している。Koizumi 等<sup>(13), (14), (15)</sup>によると色素分子の三重項状態を經由するイオン化には



が考えられる。ここで、 $\text{Bchl}$  は基底状態、 $\text{Bchl}^+$  は陽イオンラジカル、 $\text{Bchl}^-$  は陰イオンラジカルを表す。 $k_1$ ,  $k_2$  は反応速度定数である。(4.1), (4.2)の反応が同時に起ると仮定するとイオン化の速度方程式は

$$\frac{d[\text{Bchl}^+]}{dt} = \frac{d[\text{Bchl}^-]}{dt} = k_1 [{}^3\text{Bchl}]^2 + k_2 [{}^3\text{Bchl}] \cdot [\text{Bchl}] \quad (4.3)$$

となる。〔 〕は濃度を示す。溶液の初期濃度は  $[Bchl] + [{}^3Bchl] + [Bchl^+] + [Bchl^-]$  に等しく、第2.6図から  $t=0$  では  $[Bchl^+] = [Bchl^-] = 0$  である。(4.3)式に第4.7図に表わされている  $t=0$  でのイオン生成速度  $d[Bchl^+]/dt = d[Bchl^-]/dt$  と三重項状態分子の濃度  $[{}^3Bchl]$  の値を入れ計算すると  $k_2 \ll k_1 = 1.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  が得られる。従って(4.1)式の過程でイオン化が起こっていることがわかる。(4.1)式の過程でイオン化が起こるためには  $Bchl-2$  分子のイオン化エネルギー  $I$  と電子親和力  $\chi$ ,  ${}^3Bchl$  のエネルギー  $E_T$ , イオンの溶媒和エネルギー  $-S$  の間には

$$I \leq E_T + \chi + 2S \quad (4.4)$$

の関係が成立しなければならない。溶媒和エネルギー  $-S$  は Born の式<sup>24)</sup>

$$S = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (4.5)$$

を用いて計算することができ。ここで  $e$  は電子電荷,  $\epsilon_0$  は真空の誘電率,  $\epsilon_r$  は溶媒の比誘電率,  $a$  は  $Bchl-2$  分子を球と仮定した時の等価的な半径である。 $\epsilon_r$  としてピリジンとアセトニトリルをそれぞれ<sup>16)</sup>の比誘電率 12.4 と 37.5 の成分比で重みをつけた平均値 30.0 を用い,  $Bchl-2$  分子の半径は  $Chl-2$  と同じと仮定して  $a = 3.8 \text{ \AA}$ <sup>17)</sup> とすると  $2S = 3.65 \text{ eV}$  となる。イオン化エネルギー  $I$  も  $Chl-2$ <sup>17)</sup> と同じとすると  $0.1 \text{ eV}$

である。 $^3\text{Bchl}$ のエネルギー  $E_T$ は燐光が観測されないため直接には求めることができず、測定者によってかなり大きな差があり  $0.63 \sim 1.18 \text{ eV}$  が報告されている。<sup>20), 18), 19)</sup> これらの値を (4.4) 式に入れると  $\chi$  の最小値として  $0.1 \sim 1.2 \text{ eV}$  が得られる。これは妥当な値であり、エネルギーから見ても (4.1) 式の反応が可能であることを示している。Chl-a の場合は (4.1) 式の反応が拡散律速<sup>6)</sup>であるのに対し、ここで述べた  $\chi$  の値は2桁程度小さい。この原因は明らかではないが、 $E_T$ の値が Chl-a の  $1.4 \text{ eV}$ <sup>20)</sup> と比較して小さいためではないかと考えられる。

酸素で飽和した溶液においては  $^3\text{Bchl}$  が酸素により消光されるとともに一部が



で表わされるようにイオン解離しているものと考えられる。<sup>21), 22)</sup> また、



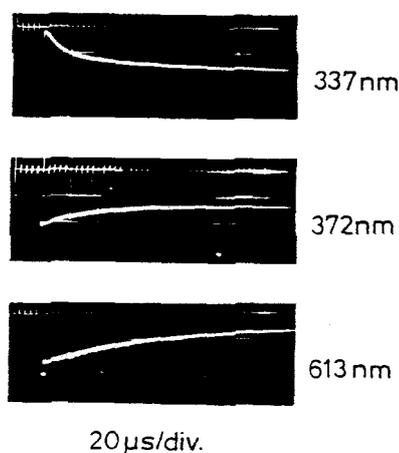
のように励起一重項状態  $^1\text{Bchl}^*$ からのイオン化の可能性もある。

先に述べたように、紫外域では Bchl-a の吸収の弱い波長でも大きな光電流が観測され、可視光とは異った過程でイオン化が起こっていると予想される。第4.9 図に窒素レーザ光 ( $337 \text{ nm}$ ,  $3.68 \text{ eV}$ ) を照射し

た時の光電流と、比較のために色素レーザー光(372, 613 nm) による光電流を示す。窒素レーザー光による光電流の立ち上りは速く



で表わされるような直接のイオン化と考えられる。ここで  $e^-$  は溶媒和電子又は溶媒イオンを表す。用い現象はメタノール(比誘電率 32.7), テトラヒドロフラン(4.58), エチルエーテル(4.34) 溶液でも観測されたがジオキサン(

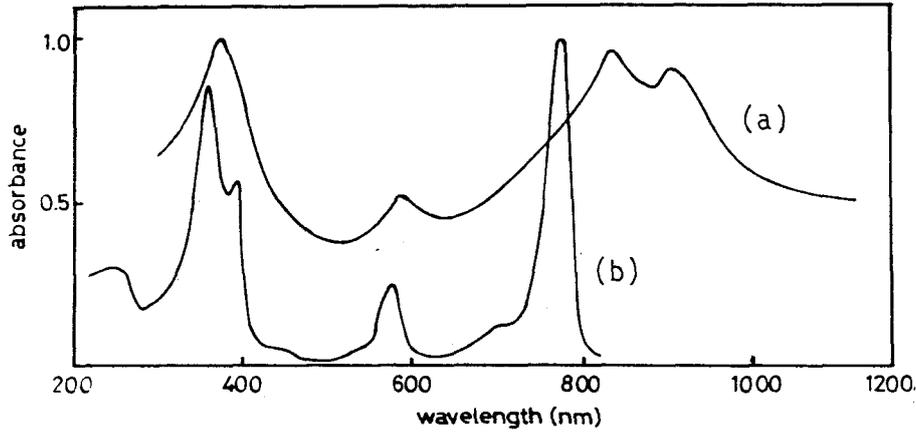


第49図 窒素レーザー及び色素レーザー励起による光電流

2.21) 溶液では見られなかった。誘電率の大きな溶媒中では分極エネルギーのため低いエネルギーでイオン化する事を示している。

#### 4.3.2 Bchl-a 結晶の光伝導

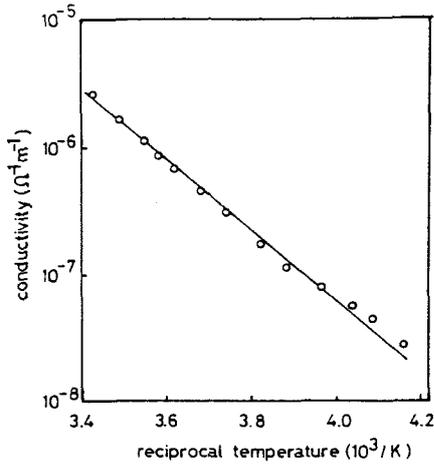
第4.10図に固体 Bchl-a と、比較のためにエチルエーテル溶液の吸収スペクトルを示す。Bchl-a には第三章で述べた electrodeposition 法が適用できなかったため光伝導測定と同じ試料で測定した。このため光散乱が大きく、吸収帯が広がって測定されている。溶液と比較して異なっているのは、溶液の 773 nm の吸



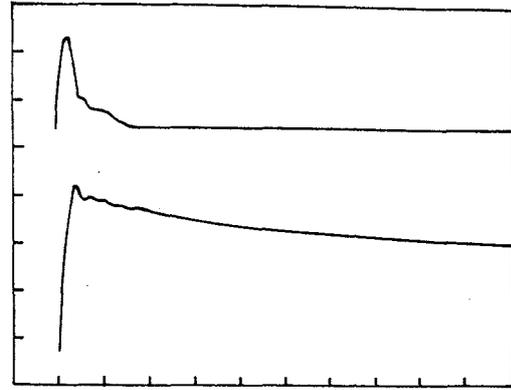
第4.10図. Bchl-a微結晶(a)とエチルエーテル  
溶液(b)の吸収スペクトル

吸収が長波長側へシフトし、830nmと890nmに分裂している点である。Bchl-aもChl-a同様に水を含んで結晶化するが、第4.1図に示されるようにIの位置に存在するアセチル基の酸素原子もVの位置のカルボニル基の酸素原子と同様水と水素結合するため、Chl-aよりも複雑であり結晶の組成、構造はほとんど明らかになっていない。830nm付近の吸収はKatz等<sup>23)</sup>によりP825と呼ばれている水和物結晶によるものと思われる。900nmの吸収も他の型の水和物結晶によると思われるが明確ではない。

第4.11図に暗伝導の温度特性を示す。印加電圧は10Vである。図から室温付近での導電率 $3 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ が得られるが、これはChl-aに比較して $10^3$ 倍程度大きい。また、活性化エネルギーは0.63eVである。



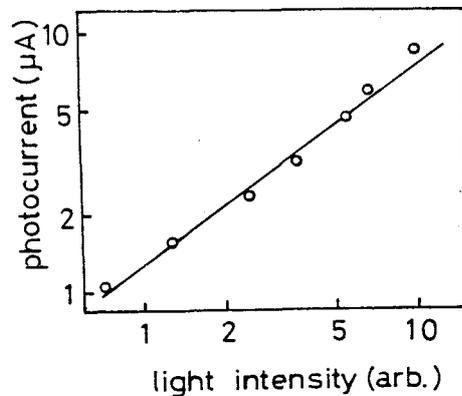
第4.11図. Bchl-a 微結晶の導電率-温度特性.



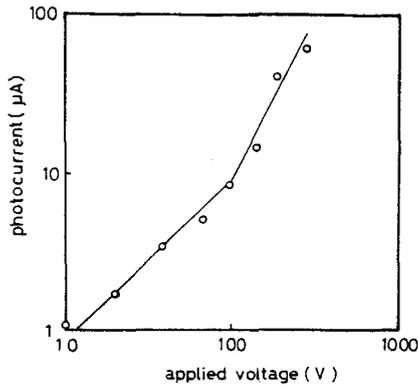
第4.12図. Bchl-a 微結晶のフラッシュ光伝導. 上: フラッシュ光, 下: 光電流  
5μA/div, 10μs/div.

第4.12図に白色フラッシュ光による光電流を示す。ガラスフィルター (FR-65) を通して赤色光を照射した場合も本質的な差はなかった。また、陽極側及び陰極側照射による差もなかった。図に見られるように光電流はマイクロ秒以下で立上っている。減衰は Chl-a とは異り、時定数 30 ms の一次減衰で、再結合ではなくトラップ過程である。

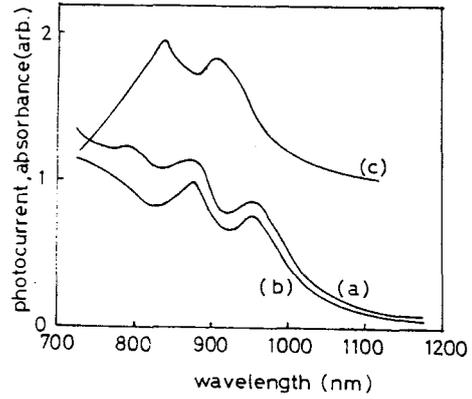
フラッシュ光強度を変化させた時の光電流の値は第4.13図に示すように光強度の 0.8 乗に比例しており、一光子的にキャリアが発生



第4.13図. 光電流の光強度依存性



第4.14図. 光電流の電圧依存性.



第4.15図. 光伝導作用スペクトル  
(a)陽極照射, (b)陰極照射,  
(c)吸収スペクトル.

している事を示している。光電流の電圧依存性を第4.14図に示す。図は白色光照射時のものであるが、100V以下の印加電圧で比例関係にある。陽極側及び陰極側照射による違いはなかった。光伝導は Bchl-a と電極との界面によるものではなく Bchl-a 固有のものである。印加電圧が100V以上のとき空間電荷制限電流が観測されている。

第4.15図に定常光照射による光伝導作用スペクトルを示す。室温では暗電流が大きく測定不能であったので211Kで測定したものである。陽極及び陰極照射による差はほとんどなく、870nm (1.42eV) 付近及び950nm (1.30eV) 付近に光電流極大が見られ、それより長波長で吸収の減衰とともに光電流も減少している。第2.12図に示されるように光電流の立ち上がりも速いので、キャリアの発生は一重項励起子の解離

によるものと考えられる。吸収スペクトルと比較すると極大吸収波長で光電流が極小となっており、吸収の弱い波長で光電流が極大となっている。キャリアは電極近傍ではなく試料内部で一様に発生していると考えられる。

#### 4.4 結 言

本章の Bchl-a 溶液の光伝導、T-T 吸収と固体の光伝導の測定から得られた結論は次の通りである。

(1) Bchl-a は脱酸素した溶液中でフラッシュ光励起により三重項状態  $^3\text{Bchl}$  を生じ、その消滅とともにイオン種が生成することが T-T 吸収と光伝導の測定から判明した。 $^3\text{Bchl}$  の生成量は励起光強度の  $1/2$  乗に比例し、イオン種の生成速度は 1 乗に比例していた。イオン化の速度方程式を解くことにより、 $^3\text{Bchl}$  と  $^3\text{Bchl}^{\cdot-}$  の衝突によるイオン化であることが判明した。イオン化の速度定数は拡散律速より 2 桁程度低く、 $1.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と求められた。イオン化の作用スペクトルは可視域で吸収スペクトルと一致していた。

(2) 酸素を含む溶液では  $^3\text{Bchl}$  は検出されず、光電流の立上りはフラッシュ光と同程度に速かった。

Bchl-a は酸素分子との間の電子移動によりイオン化する。

(3) 紫外光励起では直接イオン化による立上りの速い光電流が観測された。

(4) Bchl-a の水和物微結晶で光伝導が観測された。  
光伝導キャリアは一重項励起子から一光子的に発生  
することが判明した。

## 参 考 文 献

- 1).
- 2). W. W. Parson and R. J. Cogdell, *Biochem. Biophys. acta*, 416, 105 (1975).
- 3). J. M. Kelly and G. Porter, *Proc. Roy. Soc. London*, A319, 319 (1970).
- 4). G. Tollin, *et al.*, *Photochem. Photobiol.*, 29, 147 (1979).
- 5). A. K. Chibisov, *ibid.*, 10, 331 (1969).
- 6). T. Imura, *et al.*, *ibid.*, 22, 129 (1975).
- 7). J. R. Harbour and G. Tollin, *ibid.*, 19, 147 (1974).
- 8). J. S. Collony, *et al.*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, (1973).
- 9). D. Holten, *et al.*, *Photochem. Photobiol.*, 23, 415 (1976).
- 10). 森田茂廣, 私信
- 11). H. H. Strain and W. A. Svec, "*The Chlorophylls*", ed. L. P. Vernon and G. R. Seely, Academic Press, N. Y., 1966, p.22.
- 12). J. C. Goedheer, "*The Chlorophylls*", ed. L. P. Vernon and G. R. Seely, Academic Press, N. Y., 1966, p.147.
- 13). S. Kato, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 117 (1964).
- 14). T. Ohno, *et al.*, *ibid.*, 39, 232 (1966).
- 15). Y. Usui and M. Koizumi, *ibid.*, 40, 440 (1967).
- 16). J. A. Riddick and W. B. Bunger, "*Organic Solvents*", 3rd ed. '*Techniques of Chemistry*', Vol.1.2, Wiley, N. Y., 1970.
- 17). Nakato, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 3001 (1974).
- 18). G. R. Seely, "*The Chlorophylls*", ed. L. p. Vernon and G. R. Seely, Academic Press, N.Y., 1966, p.523.
- 19). C. Weiss Jr., *J. Mol. Spectrosc.*, 44, 37 (1972).
- 20). I. S. Singh and L. I. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 2083 (1966).
- 21). E. F. Zwicker and L. I. Grossweiner, *J. Phys. Chem.*, 67, 549 (1963).
- 22). V. Kasche, *ibid.*, 68, 817 (1964).

23). J. J. Katz, *et al.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, B273, 227 (1976).

24). M. Born, Z. Physik., 1, 45 (1920).

## 第五章 結 論

クロロフィル $a$  (Chl- $a$ ), バクテリオクロロフィル $a$  (Bchl- $a$ ), 銅プロタロミアニン (Cu-Pc) などの有機色素の光伝導と光起電力について, 第二章から第五章に述べた実験結果から得られた結論は次の通りである。

(1). 水を含む微結晶 Chl- $a$  の光伝導作用スペクトルには可視部の吸収スペクトルに対応する光電流極大の他に, 近赤外部に吸収スペクトルに対応しない光電流極大が観測された。前者は  $10\text{ ns}$  程度以下で光パルスに追従するのに対し, 後者は数十  $\mu\text{s}$  で二次減衰した。光伝導の活性化エネルギーは可視光励起で  $41\text{ meV}$ , 近赤外光励起で  $26\text{ meV}$  である。

(2). 暗伝導の活性化エネルギーは  $0.74 \pm 0.01\text{ eV}$  でありその二倍は近赤外部の光伝導極大波長 ( $820\text{ nm}$ ) のエネルギー  $1.51\text{ eV}$  に一致した。

(3).  $77\text{ K}$  において  $794\text{ nm}$  に極大を持つ蛍光が観測された。

(4). 微結晶 Chl- $a$  における光伝導キャリアの発生機構は, 可視光励起では一重項励起子の解離, 近赤外光励起ではトラップ準位からの発生である。光伝導に主として寄与するキャリアは正孔である。

(5) n-GaP|Chl- $a$ |Au 素子においては GaP と Chl- $a$  の界面にヘテロ接合が形成され, 整流性と光起電力が観測された。整流性は GaP が負, Au が正のとき順方

向となった。光起電力は GaP の吸収端波長 (550 nm) と Chl-a の極大吸収波長 (740 nm) で極大となり、極性は GaP が負、Ag が正であった。

(6) p-GaP|Chl-a|Au 素子は GaP が正、Au が負のとき順方向となる弱い整流性を示し、波長 740 nm で Au が正、GaP が負、波長 550 nm でその逆の起電力が観測された。

(7) p-GaP|Cu-Pc|Ag 素子は GaP が正、Ag が負のとき順方向となる弱い整流性を示し、GaP 側から光を照射すると波長 550 nm, 664 nm, 750 nm に起電力極大が観測された。Ag 側から照射すると 420 nm, 615 nm, 695 nm に起電力極大が観測された。この結果は GaP|Cu-Pc 界面にヘテロ接合が、Cu-Pc|Ag 界面にショットキー接合が存在するとして説明される。

(8) n-GaP|Cu-Pc|Ag 素子は GaP が負、Ag が正のとき順方向となる整流性を示す。定常光照射では GaP の光吸収による起電力のみが観測されたが、フラッシュ光照射ではこれに加えて Cu-Pc|Ag 界面での起電力も観測された。この現象は定常光照射時には Cu-Pc|Ag 界面で発生したキャリアの流れが n-GaP|Cu-Pc 界面で阻止されるためであると説明された。

(9) GaP|色素|金属素子の光-電気エネルギー変換効率 は最大で 0.1% であった。

(10) Bchl-a は脱酸素した溶液中でフラッシュ光励起により三重項状態分子  $^3\text{Bchl}$  を生じ、その消滅とともに

にイオン種が生成することから $^3\text{Bchl}$ の光吸収とイオン種による光伝導の測定から判明した。 $^3\text{Bchl}$ の生成量は光強度の $1/2$ 乗に比例し、イオン種の生成速度は $1$ 乗に比例していた。イオン化の速度方程式を解くことにより $^3\text{Bchl}$ と $^3\text{Bchl}$ の衝突によるイオン化であることが判明した。イオン化の速度定数は拡散律速より $2$ 桁程度低く、 $1.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求められた。イオン化の作用スペクトルは可視域で吸収スペクトルと一致していた。

(11) 酸素を含む $\text{Bchl-a}$ 溶液では $^3\text{Bchl}$ は検出されず、光電流の立上りはフラッシュ光と同程度に速かった。 $\text{Bchl-a}$ は酸素分子との間の電子移動によりイオン化する。

(12) 溶液の紫外光励起では $\text{Bchl-a}$ 分子の直接イオン化による立上りの速い光電流が観測された。

(13)  $\text{Bchl-a}$ の水和物微結晶で光伝導が観測された。光伝導キャリアは一重項励起子から一光子的に発生することが判明した。

## 謝 辞

本論文を結ぶに当り御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学犬石嘉雄教授に衷心より感謝の意を表します。

また、著者が大阪大学大学院に在学中、本研究を行うに当り御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学故川辺和夫教授に衷心より感謝の意を表します。

論文作成に当り御懇切な御指導を賜り、また銅フタロニアニシの御提供を頂きました大阪大学吉野勝美助教授に厚く御礼申し上げます。

また、著者が大学院在学中ならびに本論文作成に当り御指導を賜りました大阪大学故山村豊教授、木下仁志教授、西村正太郎名誉教授、山中千代衛教授、藤井克彦教授、鈴木胖教授、横山昌弘教授、中井貞雄教授、三川礼教授、舛林成和教授、黒田英三教授、林晃一郎教授に深く感謝の意を表します。

著者が大学院在学中、実験を行うに当り初歩より御指導頂くとともに有益なる御討論を頂きました広島大学井村健助教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の機会を与えられ、御指導と御激励を頂きました近畿大学久保宇市教授、藤林肇次教授に厚く御礼申し上げます。

さらに、近畿大学故安藤弘平教授、吉野宗次郎教授、富谷隆雄教授、馬場錠一教授からは御指導を賜

り、御礼申し上げます。

また、著者が大学院在学中御指導、御助言を頂きました大阪大学平木昭夫助教授、岩見基弘講師ならびに実験に御協力を頂きました上村和功技官、大学院学生牧俊典氏、学部学生村上孝氏を初めとする大阪大学工学部電気工学第五講座の諸氏に御礼申し上げます。

さらに、有益な御討論、御助言を頂きました近畿大学理工学部電気工学教室の諸氏に御礼申し上げます。

# 研 究 業 績

## I. 学会誌発表論文

1. Negative photoconduction in solution due to photoejection of electron from *p*-benzoquinone anion to tetramethyl-*p*-phenylenediamine cation.  
Chem. Lett., 421 (1972).
2. Negative photoconduction in solution of aromatic amine and benzoquinone by flash excitation.  
Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 701 (1975).
3. Energy levels and charge carrier generation in crystallin chlorophyll-a studied by photoconduction and fluorescence.  
J. Phys. Soc. Japan, 42, 146 (1977).
4. GaP|色素|金属素子における光起電力効果  
応用物理, 投稿中
5. バクテリアクロロフィル<sub>2</sub>の溶液中における光イオン化と  
固体での光伝導  
日本化学会誌, 投稿中

## II. その他の発表論文

1. Effect of surfactant on the fluorescence of dye solution.  
Technol. Repts. Osaka Univ., 26, 471 (1976).
2. 表面処理された球形シリコンウエハーの少数キャリア寿命  
近畿大学理工学部研究報告, 15, 15 (1980).

## Ⅲ. 国際会議発表

1. Photovoltaic effect of GaP|chlorophyll|Au and GaP|Phthalocyanine|Ag cells.

The international conference on the photochemical conversion and storage of solar energy.

London, Ontario, Canada, Aug., 1976.

## Ⅳ. 学会発表

1. 電荷移動錯体溶液のレーザ励起による負の光伝導  
光化学討論会 昭和46年11月
2. 電荷移動錯体溶液のフラッシュ励起による負の光伝導  
日本物理学会春の分科会 昭和47年4月
3. クロロフィル薄膜の光伝導と発光  
分子構造総合討論会 昭和49年10月
4. クロロフィル薄膜の光伝導と発光  
日本物理学会年会 昭和49年10月
5. GaP-クロロフィル及びGaP-フタロシアニン界面における光起電力効果  
分子構造総合討論会 昭和50年11月
6. GaPとCuフタロシアニン界面における光電効果  
日本物理学会春の分科会 昭和51年4月

7. クロロフィルムによる半導体光伝導の増感  
日本物理学会年会 昭和51年10月
8. クロロフィルムと微結晶における荷電担体の発生  
日本化学学会年会 昭和52年4月
9. バクテリオクロロフィルム固体における光電変換過程  
日本物理学会年会 昭和52年10月
10. 励起バクテリオクロロフィルムからのイオン種の生成機構  
日本物理学会年会 昭和52年10月
11. 希薄溶液における励起バクテリオクロロフィルムからのイオン種の生成機構  
光化学討論会 昭和52年11月
12. 表面にP層を形成したn型Siウエハーのライフタイム  
電気関係学会関西支部連合大会 昭和53年10月
13. 表面処理されたシリコンウエハーの少数キャリア寿命  
応用物理学会学術講演会 昭和53年11月
14. 不純物拡散したSiウエハーの少数キャリア寿命  
応用物理学会関係連合講演会 昭和54年3月
15. Siウエハーの少数キャリアバルクライフタイム

μ の評価

電気関係学会関西支部連合大会

昭和55年11月

16. 表面に拡散層を形成したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチャーのライフタイム測定

電気関係学会関西支部連合大会

昭和55年11月

17. リンゲッタSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチャーのライフタイム測定

応用物理学関係連合講演会 昭和56年3月

18. 熱処理されたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチャーの少数キャリアライフタイムの測定

電気関係学会関西支部連合大会

昭和56年11月