

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	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 【 8 】

氏名・(本籍)	なか 中	た 田	じゅん 淳	いち 一
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6495	号	
学位授与の日付	昭和59年3月26日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	有機色素による光電変換の研究			
論文審査委員	(主査) 教授 犬石 嘉雄			
	教授 木下 仁志	教授 藤井 克彦	教授 山中千代衛	
	教授 鈴木 胖	教授 黒田 英三	教授 横山 昌弘	
	教授 中井 貞雄	教授 三川 禮	教授 艸林 成和	

## 論文内容の要旨

本論文は有機色素による光電変換に関する研究の成果をまとめたもので本文5章によって構成している。

第1章では有機色素が光電変換材料として研究された歴史と現状について述べている。また、本論文で主として取り上げたクロロフィルaなどの光合成色素の物性を研究することは、太陽エネルギーの人工的変換への応用上有意義であることを述べ、本論文の意義を明らかにしている。

第2章では、植物型光合性の主要色素であるクロロフィルaと水から成る微結晶の光伝導と蛍光に関する研究の成果について述べている。光伝導の励起光波長特性を測定し、可視光による光伝導とともに従来観測されなかった近赤外光による光伝導を見出している。光伝導のパルス光に対する応答、励起光強度依存性、温度特性などの測定結果と、新たに見出された蛍光の測定から光伝導担体は一重項励起子の解離により発生する場合と、トラップ準位の光励起により発生する場合があることを示している。

第3章では、N型又はP型GaP単結晶とクロロフィルa又はCu-フタロシアニンおよび金属から成る三層構造素子の光起電力効果に関する研究の成果について述べている。これらの素子を試作し電圧電流特性および光起電力の励起光波長特性とパルス光に対する応答などの測定結果からGaPと色素の界面にヘテロ接合が形成されることを明らかにし、そのエネルギー帯について考察している。

第4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aの有機溶液中での光イオン化と固体での光伝導に関する研究の成果について述べている。脱酸素した溶液における光伝導と三重項状態分子の光吸収の測定から二個の三重項状態分子の衝突によりイオン化することが明らかにされている。紫外光励起によって直接イオン化に基づく光電流が観測されている。固体のバクテリオクロロフィ

ル a において光伝導が観測され、その励起光波長特性などの測定結果から、光伝導担体の発生機構を考察している。

第 5 章では、以上の研究成果を総括して本論文の結論としている。

## 論文の審査結果の要旨

資源、環境問題や、エネルギー経済の面で将来の電気・電子工学素子の開発は生物から学ぶ所が多いと考えられる。中でも太陽光エネルギーの有効利用の方法として植物中の光合成とその主役であるクロロフィルなどの有機色素の光電物性は極めて興味ある研究対象である。本論文はこのような背景の下にクロロフィル、銅フタロシアニンなどの有機色素系物質の光電物性の基礎に関する実験的研究の成果をまとめたもので多くの成果を得ているが主なものを要約すると、

- (i) クロロフィル a 微結晶の光吸収、光ルミネッセンス、光電導スペクトル、暗電導などの種々の条件下での実測からクロロフィル a の光電導には可視域にピークをもつ応答の速い成分と近赤外部にピークをもつ比較的応答の遅い、強度の小さい成分があることを見出し、いずれもキャリアは正孔が主であることを明らかにしている。種々の実験事実とその考察から前者は一重項励起子の分離、後者はトラップ電子の解放によることを結論している。また暗電流の活性化エネルギー (0.7 eV) の 2 倍が前者のピークの光子エネルギーに近いこと、光電導の熱活性化エネルギーが 41~27 meV であることを見出している。
  - (ii) N 型 GaP 単結晶と金電極の間にクロロフィル a をはさんだセルを形成してその整流特性、光起電力特性を測定し、光起電力は GaP の吸収端 (550 nm) とクロロフィル a の極大吸収波長 (740 nm) に 2 つのピークをもつこと、GaP が金に対して負になる方向に生じることを見出している。クロロフィル a が P 型半導体であることから N 型 GaP との界面にヘテロ PN 接合を生じるとして実験結果を説明している。
  - (iii) 同様な実験を N 型及び P 型 GaP 結晶と銀電極で銅フタロシアニン結晶をはさんだセルについて行い、その光起電力のスペクトルを GaP と銅フタロシアニン界面のヘテロ接合と Ag-銅フタロシアニン界面のショットキー障壁の特性として説明している。
  - (iv) 以上の実験結果から GaP | 有機色素 | 銀系・光電池の光電エネルギー変換効率 は最大 0.1 % 程度であると評価している。
  - (v) 細菌の光合成の主役であるバクテリオ・クロロフィル a の溶液及び結晶について光吸収スペクトル、パルス光伝導の実験を行い、可視光領域では光吸収で生じた三重項励起子間の相互作用で正負のイオンが生じ、イオン伝導が行われ、その移動度は  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$  程度であること、紫外光領域での一重項励起子の分解か、直接イオン化によってキャリア・イオンが生じることを推論している。また、酸素の存在が三重項励起子の発生を抑制し、光電導を減少させることを見出している。
- 以上のように本論文は生物に関係する有機色素系の光電変換機構に関する多くの新知見を含み、電気物性工学に寄与する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。