

Title	電子磁気共鳴法による有機半導体の電気伝導機構と放射線効果の研究
Author(s)	升田, 公三
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28981
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	升 田 公 三 ます だ こう ぞう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 8 3 0 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 12 月 24 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	電子磁気共鳴法による有機半導体の電気伝導機構と放射線効果の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 吹 田 徳 雄
	(副査) 教 授 佐 野 忠 雄 教 授 桜 井 良 文 教 授 関 谷 全
	教 授 犬 石 嘉 雄 教 授 山 中 千 代 衛

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は著者が、大阪大学工学部および基礎工学部の電気工学教室において行なってきた電子磁気共鳴法による有機半導体の電気伝導機構と放射線効果の研究の成果をまとめたもので、10章よりなっている。

第1章は序論であり、有機半導体の研究は新しい半導体素子を開発する上に重要な意義をもつことを述べ、現在までに得られている有機半導体に関する研究結果の要約を行なっている。次いで、本研究の主たる目的は有機半導体の電気伝導機構を解明することであるが、そのために従来主として用いられてきた伝導帯近似よりも活性化過程の近似の方が望ましいことを述べ、電子磁気共鳴による測定を行なうことと合わせて、不對電子型有機半導体の場合には著者の提唱になる交換相互作用をとり入れたホッピング理論による計算が、実験結果とよく一致することを述べている。

第2章に於いては有機半導体の電気伝導機構を理論的に取扱っている。まず、有機半導体を化学的見地に立って分類し、どのような種類のものが取り扱われているかを述べた後、電気伝導機構の考察と合わせて、伝導機構の観点から整理して分類を行ない、物性工学的考察を行なうに際しては、後者の方が有用であることを説明している。

最後に、有機半導体においても考えられている代表的理論として、伝導帯近似にもとづく理論的考察と活性化過程の近似にもとづく理論的考察を行なっている。

第3章では不對電子の交換相互作用の理論的取扱いを述べている。

ホッピング理論における各定数が電子磁気共鳴法によって始めて測定されるようになったことを述べ、本論文で述べられている新しい計算式の特徴に関して記している。

第4章では、不對電子型有機半導体である DPPH (α, α' diphenyl- β -picrylhydrazyl) に関する

電気伝導機構，第5章では，DPPH-H (α, α' diphenyl- β -picrylhydrazine) と DPPH の混晶に関する電気伝導機構について実験的考察を行なっている。従来得られなかったような大型単結晶を得て実験の精度が高められたことを述べ，混晶の実験を行なうことによって，不対電子型有機半導体の電気伝導機構は不対電子の交換相互作用にもとづいたホッピング理論で説明できることを明らかにしている。

第6章では，DPPH をベンゼンに溶解したものに関する実験的考察を行ない，ベンゼン中の DPPH の濃度が 0.01 mol/l (ベンゼン 1l 中に DPPH が 0.01 mol 入っていることを表す) 以上のときに，ホッピング伝導機構が成立することを述べている。

第7章は γ 線を照射した DPPH-H 単結晶の電気伝導に関する実験的結果を述べている。

DPPH に水素原子を1箇化学的に結合させたものが DPPH-H であるが，この結合は他の結合よりも弱く， γ 線照射によって容易に knock on することができる。このような状態が実現することは電子磁気共鳴法によって証明された。このとき生ずる不対電子は電気伝導度に寄与することを示し，放射線照射後の生成不対電子による電気伝導に対する寄与を見出したことを述べている。

γ 線によって生ずる不対電子はポリスチロールによって保護されることが発見され，DPPH 中に生じた不対電子および別の過程で消滅してゆく不対電子に関して，ポリスチロールによる保護作用を理論的に導き実験事実を説明できることを述べている。

第8章においてホッピング理論による電気伝導度の計算を行ない，第4章以下第7章までに得られた電気伝導度を理論的に説明している。すなわちホッピング理論による基本的計算式に著者の提唱による不対電子の交換相互作用の測定値等を用いて決定された数値を使用することにより，それぞれの場合についてかなりよい理論と実験の一致を示した。すなわちこのことは，不対電子型の有機半導体の電気伝導は不対電子のホッピングによると考え得ることを示している。

第9章は本論文がどのように応用できるかを示したものである。不対電子による電気伝導の理論はすべての有機半導体に応用することが出来る。但し電子磁気共鳴で交換相互作用の大きさおよび担体濃度を決定する際には，測定装置の都合上測定周波数が約 10⁹% 以下および約 10¹¹% 以上のものは測定が困難であるため，本理論は定性的傾向を与えるのみである。電荷移動型有機半導体についても本理論を適用して定性的傾向がよく一致することを例を上げて示している。

その他 γ 線の計測および保護に関して応用面が開けることを述べている。

第10章は各章で得た結論をまとめして示したものである。

論文の審査結果の要旨

本論文は著者が，大阪大学工学部および基礎工学部において行なった電子磁気共鳴法による有機半導体の電気伝導機構と放射線効果の研究の結果をまとめたもので序論，本論8章および結論からなっている。

第1章は序論であり，有機半導体の研究は新しい半導体素子を開発する上に重要な意義をもつこと

を述べ、現在までに得られている有機半導体に関する研究結果の要約を行なっている。次いで、本研究結果の要約を行なっている。次いで、本研究の主たる目的は有機半導体の電気伝導機構を解明することであるが、そのために従来主として用いられてきた伝導帯近似よりも活性化過程の近似の方が望ましいことを述べ、電子磁気共鳴による測定を行なうことと合わせて、不對電子型有機半導体の場合には著者の提唱になる交換相互作用をとり入れたホッピング理論による計算が、実験結果とよく一致することを述べている。

第2章においては有機半導体の電気伝導機構を理論的に取り扱っている。

まず、有機半導体を化学的見地に立って分類し、どのような種類のものが取扱われているかを述べた後、電気伝導機構の考察と合わせて、伝導機構の観点から整理して分類を行ない、物工学的考察を行なうに際しては後者の方が有用であることを説明している。

次に、有機半導体において考えられている代表的理論として、伝導帯近似にもとづく理論的考察と活性化過程の近似にもとづく理論的考察を行なっている。

第3章では不對電子の交換相互作用の理論的取扱いを述べている。

ホッピング理論における各定数が電子磁気共鳴法によって始めて測定されるようになったことを述べ、本論文で述べられている新しい計算式の特徴に関して記述している。

第4章では、不對電子型有機半導体である DPPH (α, α' diphenyl- β -picrylhydrazyl) に関する電気伝導機構、第5章では、DPPH-H (α, α' diphenyl- β -picrylhydrazine) と DPPH の混晶に関する電気伝導機構について実験的考察を行なっている。従来得れなかったような大型単結晶を得て、実験の精度が高められたことを述べ、混晶の実験を行なうことによって、不對電子型有機半導体の電気伝導機構は不對電子の交換相互作用にもとづいたホッピング理論で説明できることを明らかにしている。

第6章では、DPPH をベンゼンに溶解したものに関する実験的考察を行ない、ベンゼン中の DPPH の濃度が 0.01 mol/l 以上のときに、ホッピング伝導機構が成立することを述べている。

第7章は r 線を照射した DPPH-H 単結晶の電気伝導に関する実験的結果を述べている。

DPPH に水素原子を1箇化学的に結合させたものが DPPH-H であるが、この結合は他の結合よりも弱く、 r 線照射によって容易にノックオンすることができる。このような状態が実現することは電子磁気共鳴法によって証明された。このとき生ずる不對電子は電気伝導度に寄与することを示し、放射線照射後の生成不對電子の電気伝導に対する寄与を見出したことを述べている。

r 線によって生ずる不對電子はポリスチロールによって保護されることが見出され、DPPH 中に生じた不對電子および別の過程で消滅してゆく不對電子に関して、ポリスチロールによる保護作用を理論的に導き実験事実を説明できることを述べている。

第8章においてホッピング理論による電気伝導度の計算を行ない、第4章以下第7章までに得られた電気伝導度を理論的に説明している。すなわちホッピング理論による基本的計算式に著者の提唱になる不對電子の交換相互作用の測定値等を用いて決定された数値を使用することにより、それぞれの場合についてかなりよい理論と実験の一致を示している。

第9章は本論文の結果の応用について述べている。

不対電子による電気伝導の理論はすべての有機半導体に応用することができる。但し電子磁気共鳴で交換相互作用の大きさおよび担体濃度を決定する際には、測定装置の都合上測定周波数が約 10^8 % 以下および約 10^{11} % 以上のものは測定が困難であるため、本理論は定性的傾向を与えるのみである。電荷移動型有機半導体についても本理論を適用して定性的傾向がよく一致することを例を上げて示している。

その他 r 線の計測および保護に関して応用面が開けることを述べている。

第10章は各章で得た結論をまとめて示したものである。

本論文は有機半導体の電気伝導機構と放射線効果を、電子磁気共鳴法によって研究したものであって、本研究の結果、著者の提案せる不対電子の交換相互作用を取り入れたホッピング理論が多くの有機半導体の電気伝導機構の説明に有力であることを実験的に明らかにするとともに、放射線効果およびその保護作用に関し貴重な資料を与えている。

以上のように本論文は放射線工学に寄与するところが大きく、博士論文として価値あるものと認める。