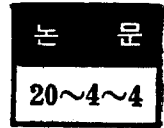


# β-Carotene Glass의 光起電力效果

## Photovoltaic Effect in β-Carotene Glass



김 의 훈\*  
(Eui Hoon Kim)

### [ABSTRACT]

The photovoltaic behaviors have been observed with a sandwich-type cell, consisting of a junction between β-carotene and stannic oxide conducting layer to provide a junction electrode. In the stannic oxide and β-carotene junction it was found that its electromotive force decreased to a value smaller than the original one. This is due to a space charge formation. Photovoltage reached approximately 40 mV with an irradiation energy of 250 Kcal/M<sup>2</sup>hr. It appeared that a magnitude of the photovoltaic response was proportional to the logarithm of irradiance. The time constant of the photovoltaic effect was shown to be approximately 0.7 sec.

The wavelength dependence of the photovoltaic behavior was very anomalous. It is assumed that such an anomalous photoresponse depends on an internal capacitance due to some bubble during process to make a cell.

### 1. 서 론

β-carotene은 共軛二重結合系를 가진 그룹의 하나인 polyene 류에 속한다.<sup>(1)</sup> 일반적으로 유기화합물에서는 탄소-탄소 이중결합이 共軛이 될수록 이 共軛系の 길이의 증가에 비례하여 계의 π전자의 전자상태를 나타내는 band 구조상의 금지대의 에너지폭이 감소한다. 긴 공액계를 가진 유기화합물은 외견상 반도체의 성질을 나타낸다. 보통 유기반도체는 분자내에서의 전자전도가 쉽지만 결정내에서의 분자 끼리의 결합은 주로 van der Waals의 결합력에 의한 약한 상호작용으로 결합되었을 뿐만 아니라 분자간의 간격도 커서 (3~4 Å) 분자 사이를 전자가 자유롭게 움직이는 절도체가 되기는 어렵다. 이와같은 이유로해서 활성화 에너지가 작은 대신에 전기전도도는 꽤 낮아서 거의 절연체에 가깝다.<sup>(2)</sup> β-carotene은 葉綠體의 光合成의 초기반응에서 에너지 전달과 에너지 변환기구에 관련 된다. 이 뿐만 아니라 β-carotene의 photoresponse 곡선은 약간의 동물의 網膜에서 발견되는 染色性 S potential과 매우 잘 합치한다. 또 이것은 視覺에서의 Hering opponent process 이른의 色函數와 동일한 일반적인 성질을 가진다. 視細胞에서의 S-포텐셜(파장응답특성)은 파장

에 따라 光起電力의 부호 반전이 있다. β-carotene의 광전특성에도 이와같은 성질이 있으므로 이와 같은 유사성을 구명하면 눈의 色識別機能의 해명이 가능할 것이고 덧붙여 파장선택용 filter로서 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

일반적으로 반도체와 금속을 접촉하면 접촉면에는 potential barrier가 형성되므로 이 포텐셜 장벽에 빛을 조사하면 광기전력효과가 관측되는 것으로 생각된다. 물론 지금까지의 연구결과로서는 유기반도체에서도 이와같은 가정으로 광기전력이 발생한다고 단정 할 수는 없다. 좀더 장래의 연구결과를 기다릴 수 밖에 도리가 없다.

β-carotene의 광기전력 현상은 몇 사람에 의하여 연구되었다. Arnold와 Maclay는 엽록체의 광합성에서 에너지 전달과정과 변환기구를 구명하기 위하여 chlorophyll-β-carotene junction을 여러가지 방법으로 29개 만들어서 赤色光을 照射하여 광기전력을 조사하였다. 그중에서 4개는 수 mv의 chlorophyll (+)-β-carotene (-)이 얻어졌고 8개는 chlorophyll(-)-β-carotene(+)으로 두개는 600mv와 1300mv의 광기전력이 발생하였다. 나머지 junction은 실험에 실패하였다.<sup>(3)</sup> β-carotene의 color response를 연구하던 Rosenberg, Kallman과 Silver가 얻은 결과에 의하면<sup>(4)</sup> SnO<sub>2</sub>-β-carotene

\*정회원 : 한양대학교 교수

junction의 광기전력의 spectral response는 광흡수 spectrum과 흡사하다는 것이다. all-trans form  $\beta$ -carotene 막의 경우를 보면 spectral sensitivity는 400~500 $\mu$ m에서 최대가 되고 cis 이성체의 경우는 360 $\mu$ m의 cis peak 흡수영역에서 최대가 된다는 것이다. 백색광을 조사하였을 때의 광기전력은 빛의 세기의 對數에 비례한다고 보고하였다.<sup>(5)</sup>

이 논문은 sandwich type의  $\beta$ -carotene glass cell을 만들어서 관측한 광기전력효과를 보고 하는데 있다.

## 2. 기본적 이론

광기전력 효과가 접촉하는 두 물질의 경계면의 상태와 밀접한 관계를 가진다는 것은 이론적으로나 실험적으로 잘 알려져 있다.

금속-반도체의 접촉의 경우를 살펴보면 광기전력은 광조사에 의한 mobile carrier 수의 변화에 의하여 결정되므로 이것은 결과적으로 빛의 작용으로 Fermi 준위를 변화시키게 된다.<sup>(6)</sup> 그러므로  $n_L, n_D$ 를 각각 조사, 비조사시의 자유전자의 밀도라고 하면 Fermi 준위의 상승은

$$\Delta C = KT \log_e(n_L/n_D) \quad (1)$$

로 표현된다. 반도체가 빛을 흡수할 때 발생하는 photovoltage의 부호는 majority carrier의 부호를 가르켜 준다고 볼수 있다. cell의 전극 A를 광조사 하는 경우에 개방회로의 photovoltage  $V_{op}$ 는 hole 전도의 경우에는

$$V_{op} = -(KT/e) \log_e(P_B/P_A) \quad (2)$$

로 표현된다. 여기서  $P_A, P_B$ 는 각각 전극 A, B에서의 hole 농도이다.

Inokuchi, Maruyama, Akamatu는(7~8) 유기반도체에 관하여 무기반도체와 같은 band 구조를 가정하여 이론을 세웠다. 그들에 의하면 band 폭이 E되는 반도체를 금속과 접촉시켰을 때 경계면에서 potential barrier가 생겨서 빛을 조사하지 않을 때

$$I = I_D \exp(-E/2KT) \quad (3)$$

라는 charge carrier의 흐름이 생긴다는 것이다.  $I_L$ 을 빛을 조사할 때 반도체에서 금속으로 흐르는 유기전류라고 하면 빛을 조사할 때의 개방전압  $V_{op}$ 는

$$V_{op} = (KT/e) \log_e \left[ 1 + \frac{I_L}{I_D \exp(-E/2KT)} \right] \quad (4)$$

이다.  $I_L$ 가 상당히 크다면 (4)식은

$$V_{op} \approx E/2e + (KT/e) \log_e(I_L/I_D) \quad (5)$$

가 된다.  $E/2 \gg KT \log_e(I_L/I_D)$ 인 경우에

$$V_{op} \approx E/2e \quad (6)$$

이다.  $I_L$ 가 작으면

$$V_{op} \approx (KT/e) (I_L/I_D) \exp(-E/2KT) \quad (7)$$

되어  $V_{op} \ll 1$ 이다.  $V_{op}$ 가 수십분의 일 볼트 정도 이면 (6)식이 적용되고 아주 작을 때는 (7)식이 적용된다. Inokuchi 등의 실험에 의하면 알카리 금속-芳香族化合物 junction의 경우에는 (6)식이 적용되고 귀금속-芳香族化合物 junction의 경우에는 (7)식으로 표현된다는 것이다.

두 종류의 반도체를 접촉하여 p-n junction을 형성하였을 때의 photovoltage는 Fan에 의하면

$$V_{op} = (KT/e) [\log_e(n_p/n_n) - \log_e(n_{p0}/n_{n0})] \quad (8)$$

로 표현된다. 여기서  $n_{p0}, n_{n0}$ 는 빛을 조사하지 않을 경우와 하는 경우의 p-type에서의 minority carrier의 농도이고  $n_{no}, n_n$ 는 빛을 조사하지 않을 때와 할때의 n-type에서의 majority carrier의 농도이다.  $n_{no} \approx n_n$ 의 경우에 (8)식은

$$V_{op} = (KT/e) \log_e [1 + (\Delta n_p/n_{p0})] \quad (9)$$

가 된다. 여기서  $\Delta n_p = n_p - n_{p0}$ 이다.  $i_s$ 를 광조사시의 단락전류라 하고  $i_0$ 를 비조사시의 전류라 하면  $n_p/n_{p0} = i_s/i_0$ 의 관계가 성립하므로

$$V_{op} = (KT/e) \log_e(1 + i_s/i_0) \quad (10)$$

가 된다. 거의 모든 유기반도체의 비저항은 상당히 크기 때문에 광전지로서의 에너지 변환율은 상당히 낮다.  $S_nO_2$ -방향족화합물에서 유기되는 기전력은 꽤 크고 (20~450mV) 안정한 값이지만  $S_nO_2$ 의 특성 이물테면 work function이나 band 구조 같은 것이 해석이 되어 있지 않기 때문에 정량적 취급이 어렵다.

## 3. 실험방법

### 3.1 cell의 제작

$\beta$ -carotene ( $C_{40}H_{56}$ )은 暗赤色板狀晶으로 융점은 184°C이다. all trans form의 분자구조는 그림 1과 같다. 그림에서 보는 바와 같이  $\beta$ -carotene은  $\beta$ 이오논환을 두개 가지고 있다. 천연산의  $\beta$ -carotene은 all trans

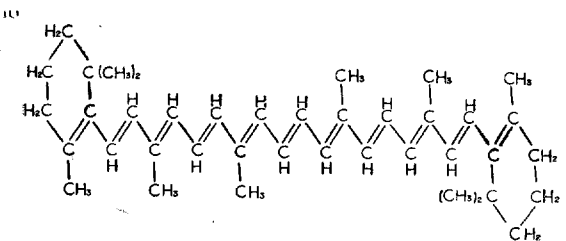


그림 1.  $\beta$ -carotene의 분자구조 (all trans form)  
Fig. 1 Molecular structure of a  $\beta$ -carotene trans form.

form이지만 열처리, 광화학적처리 또는 沃素를 쓴 접촉처리로 여러가지 cis trans의 立體異性體를 만드는 것으로 알려져 있다.<sup>(9)</sup> sandwich type의 cell을 만들기 위하여 두장의 도전성 유리(NESA glass)사이에 두

에 0.2mm 이고 중심에 지름 8mm의 구멍이 뚫린 Teflon sheet를 끼웠다. 그리고 이 구멍속에 순수한 all trans form  $\beta$ -carotene 분말을 넣어서 sandwich를 만든 다음에 강력한 spring clip로 조인 상태로 시약이 녹을때 까지 알콜 램프의 불로 천천히 가열하였다. 그리하여 완전히 녹은 다음에는 또 서서히 식혔다. 이렇게하여 만든  $\beta$ -carotene glass는 두 전극판에 굳게 밀착한다. 용해중에 cis 異性體로 된다. 시약은 일본 和光純藥공업회사 제품이다.

3.2 실험장치

산란광의 영향을 막기 위하여 cell의 비조사 부분은 검은 테이프를 붙였다. 그리고 접지한 암상자 속에 넣었다. 광원은 500W의 텅스텐 램프를 사용하였고 빛의 세기를 조절하기 위하여 富士사진제품의 optical wedge를 사용하였다. photoresponse는 Takeda Riken 제의 Vibrating Reed Electrometer TR-84M을 사용하여 재었다. TR-84M의 검출감도는  $10^{-17}[A]$ ,  $1 \times 10^{-15}$  [coulomb]이다. 빛의 세기는 東京精工製の SEICO RE II型輻射計를 사용하여 재었다. 이 계기의 感熱筒熱電錐의 저항은  $20 \pm 0.5 \Omega$ 이며 전압감도는  $14.102 \times 10^{-3}$  mv/K cal m<sup>-2</sup>hr<sup>-1</sup>이다. 미약한 빛의 세기를 제거 위하여 thermopile의 출력단을 직류증폭기에 연결하였었다 직류증폭기는 교류변환형이다. 수열복사량과 Photoresponse를 대조하기 위하여 東亞電波공업제의 EPR-3T형 dual channel polyrecorder를 사용하였다. 간섭 필터는 順天堂大學의 안과 赤松연구실에서 빌려서 썼다. 부하로서는  $10^{10} \Omega$ 의 표준저항을 썼다.

3.3 실험방법

광원을 나와서 optical wedge를 통과한 light beam을 half mirror를 써서 두 갈래로 쪼갬다. 그리하여 한갈래는 암상자 속의 cell을 조사하도록 하였고 다른 한갈래는 輻射計의 검출장치에 입사 시켰다. optical wedge와 광원사이에는 shutter를 설치하여 조사광의 on, off를 행하였다. 기록계의 종이 가 나가는 속도는 180mm/min로 하였다. 빛이 입사하는 쪽의 전극은 계기의 +단자에 연결하였다.

4. 실험결과와 고찰

4.1 露光시간과 rise, decay curve

실온에서 빛의 세기와 노광시간을 변화시키면서 광전류의 rise, decay의 모양을 조사하였더니 그림 2를 얻었다. 그림 2의 (a)는 조사광의 수열복사량이  $Q=85.09$  Kcal/m<sup>2</sup>hr인 경우에 처음 28초동안 (그림의 실선) 빛을 조사한 다음에 약 10초동안 잊은 후 다시 10.3초 동안 로광 (그림의 가는 점선) 시키고 역시 10초 동안 암소에 방치한 다음 제차 약 13.7초 동안 (그림

의 굵은 점선) 로광시켰을 때의 rise, decay 곡선이다.

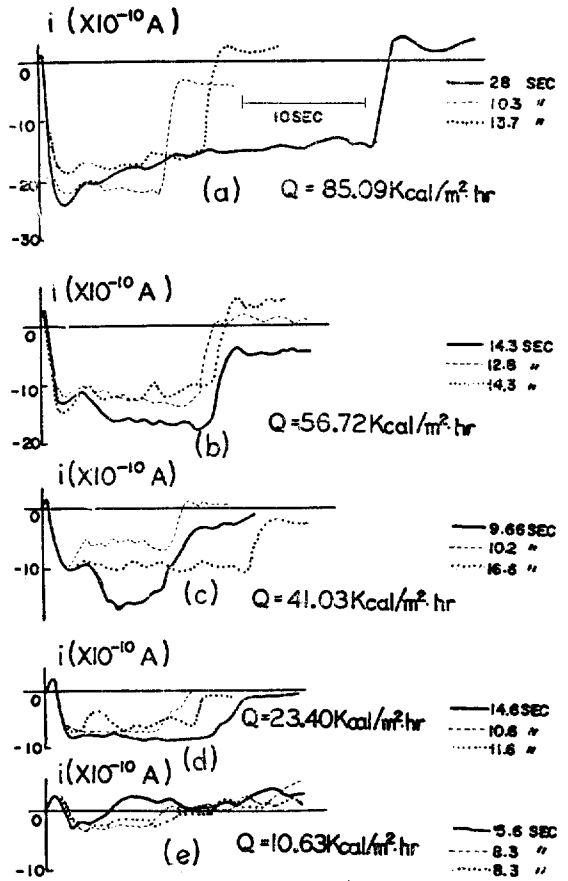


그림2. 로광시간과 광전류

Fig. 2. Photovoltaic response curve in  $\beta$ -carotene glass.

여기에서 관찰할 수 있는 것은 광전류의 값이 처음 로광 시킬때 보다 작아지는 것인데 이것은 cell을 만들때의 접촉면의 상태가 직접 광기전력에 영향을 미치는 결과라고 해석된다. 방향족 화합물에 대한 Inokuchi 등의 연구에 의하면<sup>(6)</sup>이 현상은 시료 제작시의 습기에 대한 전극 재료의 반응에 의한 것은 물론이고 그 밖에도 금속과 방향족 화합물간의 전하전달 복합체의 형성에 의한 것이어서 이 영향은 초고진공속에서는 없어진다는 것이다.  $S_nO_2$ - $\beta$ -carotene junction의 경우에도 Inokuchi의 견해가 타당성을 가지는 것으로 생각할 수 있다. 광전류는 조사 상태에서 차츰 감쇠하는데 이것은 공간전하의 방전이 아닌가 생각된다. 취급하는 재료가 복잡하므로 해석 역시 어렵다. 10초 간격을 두고 세차례 로광시켜도 rise, decay time이 같다는 사실을 볼수 있다. 광량이 다룰때의 rise, decay curve를 보아 time constant는 광량에 따라 달라질 뿐만아니라 시료의 활성화 에너지와 cell의 용량과 내부저항에 의하여 정해진다고 생각된다. 무기반도체의 경우로 보아 주위온도

와 여기광의 파장에 의하여서도 변한다고 생각 된다. 그림 2를 보면 조사광이 약할수록 fluctuation 이 심하다는 것을 보게 된다. 조사광이 약할수록 공간전하의 영향이 크게 효력을 발휘한다는 것을 볼 수 있었다.

다음에 cell의 두전극을 모두 접지시킨 상태로 약 5분간 강한 빛으로 쬐인 다음에 본래대로 실험을 하여 그림 3과 같은 모양을 얻었다. 이 경우에도 처음 광조

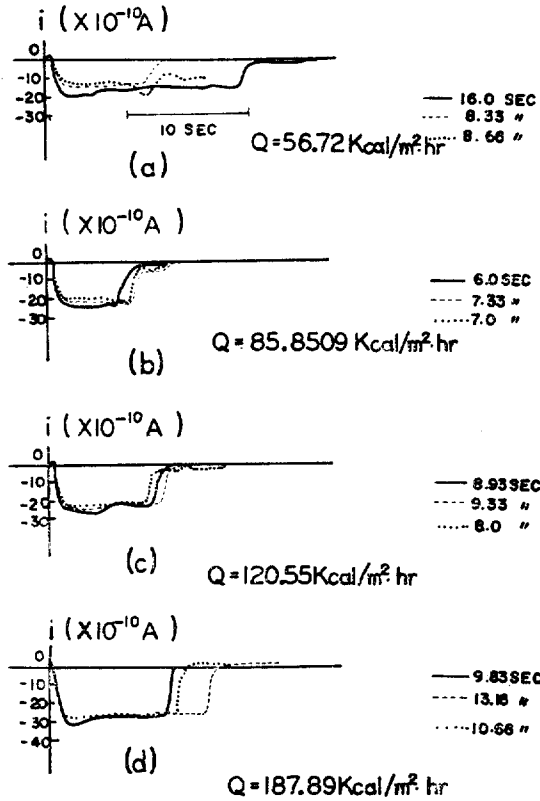


그림 3. 로광시간과 광전류  
Fig. 3. Photovoltaic response curve in  $\beta$ -carotene glass

사 할 때 보다는 다음번 조사시의 광전류는 감소 하지만 비교적 고르게 됨을 볼 수 있었다. time constant 는 rise, decay curve로 보아 역시 로광시간이나 조사순에는 무관함을 알 수 있었다. 공간전하의 영향이 비교적 크게 나타날 때는 광전류의 시간 의존성은 그림 4와 같다. 조사광이 cell에 주는 受熱輻射量이 커지면 overshoot가 커지는 반면에 preshoot가 작아진다는 것을 알 수 있었다. 이 그림은 fluctuation을 무시한 일반적인 꼴이다. 광전류의 fluctuation은 전기적으로 일종의 noise로 볼 수 있다. 무기반도체의 경우와 마찬가지로 Johnson noise, generation-recombination noise, 1/f noise 등을 생각할 수 있다. 이것들의 원인은 아직 확실히 알려져 있지 않다. cell 구성상 기전력 측정용의 전

극이 동시에 기전력을 발생하는 편이 되기 때문에 공기와의 접촉으로 계면의 산화는 심각한 영향을 미치는 것으로 생각된다. 일반적으로 공기에 접촉한 계면에서는 기전력이 일정치 못하고 상당한 폭으로 변동할 뿐만 아니라 조사광에 대해서 불규칙한 작용을 하는 것으로

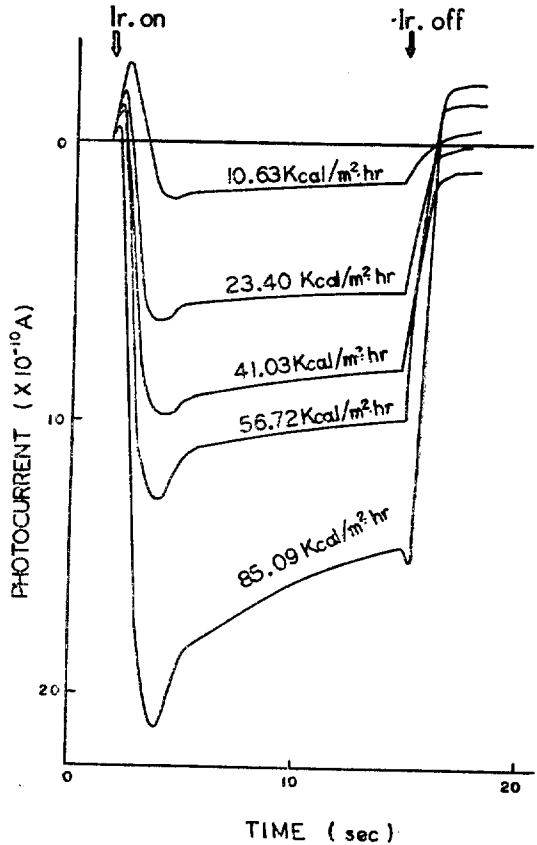


그림 4. 공간전하의 영향이 클 때의 광전류의 시간 의존성  
Fig. 4 Photovoltaic response curve due to fluctuation of a space charge.

생각된다. 그림 5는 cell의 두 전극을 모두 접지시킨 상태로 강한 빛을 조사시킨 다음에 작은 광전류의 기록이다. overshoot는 살아지고 비교적 고른 모양을 하게 됨을 볼 수 있다.

4.2 受熱輻射量과의 관계

광조사시에 부하저항  $10^{10}$  ohm에 걸리는 전압과 수열복사량과의 관계를 보기 위하여 그림 6에서 표시한  $I_p, I_s, I_o$ 에 상응하는 전압강하를  $V_p, V_s, V_o$ 로 표시하고 수열복사량을  $Q$ 로 나타내기로 한다.

그림 7은  $V_o-Q$  특성곡선이다. 대체로 수열복사량  $Q$ 가 증대하면 overshoot  $V_o$  즉 peak 값도 커지는 것이다. 그러나  $V_o$ 의 값이 빛을 몇번 조사할 때의 순서에 관계없이 불규칙하다는 사실은 계면에서의 작용에

불안정 하다는데 기인함을 알 수 있다. 또  $Q$ 의 값이 크면  $V_o$ 의 변동범위가 커짐을 볼 수 있다.

그림 8은 광기전력의 정상치를 시사하는  $V_s-Q$  특성 곡선이다.  $Q$ 의 값이  $60 \sim 80 \text{ Kcal/m}^2\text{hr}$  범위에서 곡선은 굽어지고  $Q$ 의 값이 이 범위를 넘으면 선형적으로 됨을 볼 수 있다.

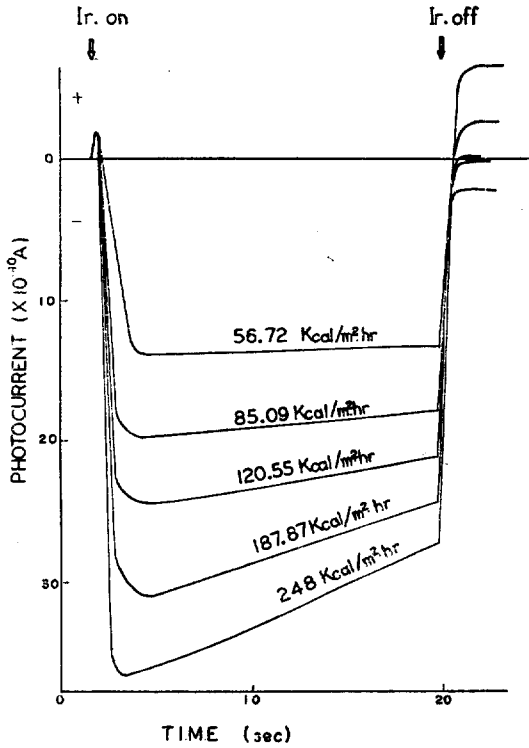


그림 5. 비교적 고른 광전류의 시간의 존성  
Fig. 5 Time dependence of average photocurrent

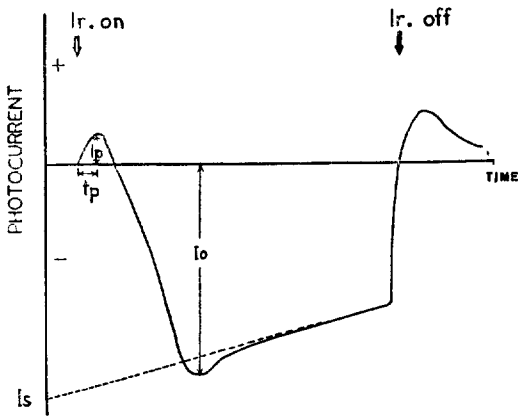


그림 6. 전형적인 response curve  
Fig. 6 Typical response curve to photovoltaic response.

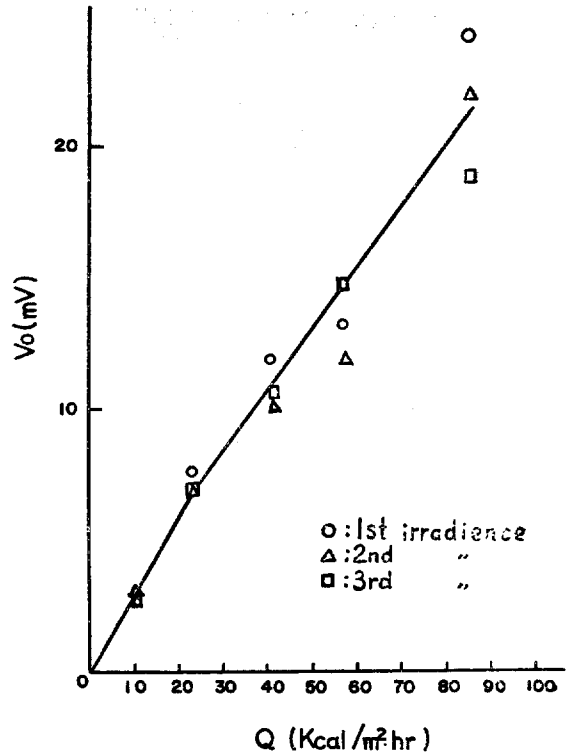


그림 7.  $V_o-Q$  특성곡선  
Fig. 7  $V_o-Q$  characteristic curve.

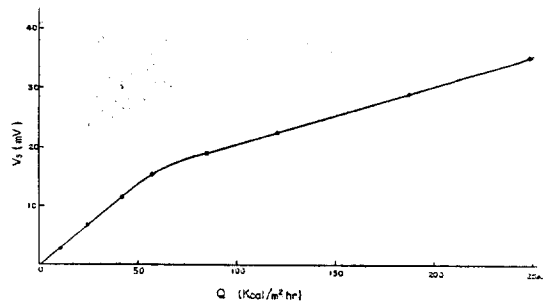


그림 8.  $V_s-Q$  특성곡선  
Fig. 8  $V_s-Q$  characteristic curve.

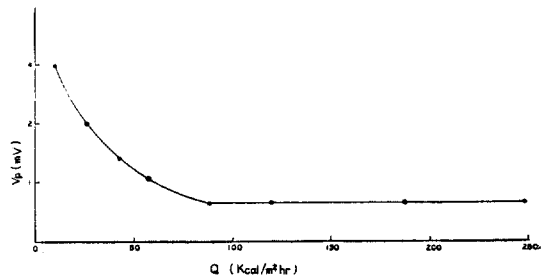


그림 9.  $V_p-Q$  특성곡선  
Fig. 9  $V_p-Q$  characteristic curve

그림 9는 preshoot 와 수열복사량의 관계를 나타내는  $V_p-Q$  특성곡선이다.  $Q$ 의 값이 약  $80K cal/m^2hr$ 까지는  $Q$ 가 증대하면  $V_p$ 가 지수함수적으로 감소 하지만 그 이상이 되면 거의 변함없이 일정한 값이 됨을 알수 있다. 이와같은 preshoot 는 vibrating reed electrometer 의 time constant 와 관계되는 일종의 transient effect 가 아닌가 추측된다.

그림 10은 light on 에서 preshoot 의 peak 의 값  $V_p$

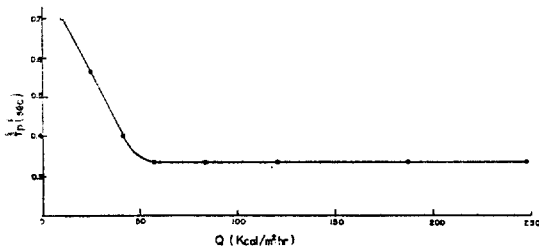


그림 10.  $t_p-Q$  특성곡선  
Fig. 10  $t_p-Q$  characteristic curve.

에 도달할때 까지 걸린 시간과 수열복사량 사이의 관계를 나타내는 곡선이다.  $V_p-Q$  특성곡선과 같이  $Q$ 의 값이 증대하면  $t_p$ 는 급격히 감소하다가  $Q$ 의 값이 약  $67K cal/m^2hr$  이상이 되면 거의 일정한 값으로 되는 것을 볼수 있다. 시정수는 약 0.7초 안팎이 된다.

4.3 파장특성

간접 필터를 써서 얻은 monochromatic light 를 cell 에 조사하였더니 그림 11과 같은 response curve 를 얻었다. 그림 11의 (a)는 약한 빛을 조사한 경우이고 (b)는 강한 빛을 조사한 경우이다. 0레벨은 암전류 레벨이다. 그림 11의 (a)는  $Q=10K cal/m^2hr$  정도이고 (b)는  $1400 K cal/m^2hr$  정도의 경우이다. 빛의 강약에 따라 광전류의 정상치에 대응하는 부하저항의 양단간의 전압강하는 암전류 레벨보다 커지기도 하고 작아지기도 한 것이다. light on 했을 때 나타나는 negative overshoot 의 폭은 1.6~2초 이다. 빛을 cut off 하면 처음에 +쪽으로 상승하였다가 어떤 peak 값에 도달한 다음 암전류 레벨로 떨어지는 것이다. 조사시간을 달리하여도 관찰결과 재현성이 좋은 같은 패턴이 된다. 또 이들은 빛의 세기에 따라 그 크기가 달라지는 것을 볼수 있다. 그리고  $V_o$ ,  $V_s$  와  $V_f$  사이에는 상관성이 있다는 것을 관찰할 수 있다. 그림 11은 지금까지  $\beta$ -carotene 에 관해서 보고가 없었던 변칙적인 현상이다. 1971년에 들어와서 Nakayama, Kokado 와 Inoue 는 Tetrazolium- $ZnO$  계에 관한 광도전성 연구에서 이와 비슷한 photoresponse 가 있음을 보고 하였다.<sup>(10)</sup> 이들은 확실한 해석을 하지못하고 다만 carrier trap 의 가역적

형성이 빛을 조사하는 동안에 생기는 것으로 추측하였다.

그림 12는 overshoot 의 peak 값  $V_o$ 와 파장과의 관

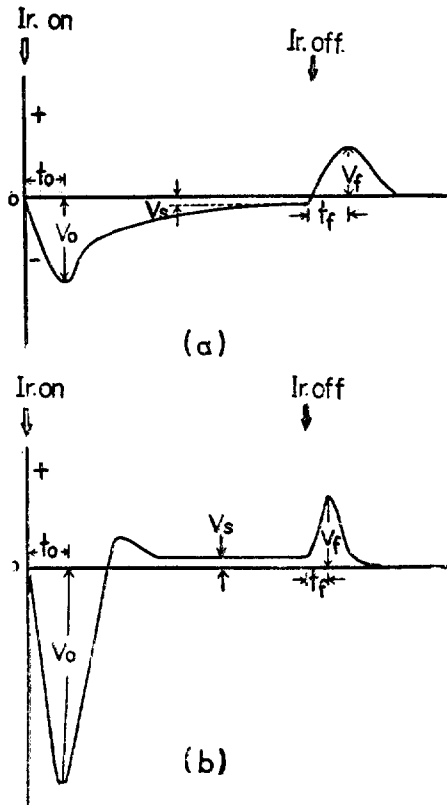


그림 11. monochromatic light 에 대한 photoresponse  
Fig. 11 Photoresponse in  $\beta$ -carotene glass for different excitation wavelength

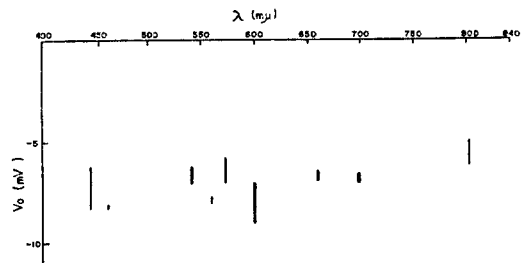


그림 12. overshoot 와 파장과의 관계  
Fig. 12 Overshoot of photovoltaic behavior vs wavelength.

계를 나타낸다. 그림 중의 선은 측정치의 범위이다. 파장에 따라 측정치의 변동범위가 상당히 달라진다는 것을 알 수 있다. 그림 12 이후의 그림들은  $Q=1400 K cal/m^2hr$ 의 경우이다. 그림 13은 정상광전류에 상응하는 부하저항 양단간의 전압강하이다.  $V_s$ 의 값은 파

장이 길어짐에 따라 커지기도 하고 작아지기도 하지만 파장범위 550~600 $\mu$ m에서 최대가 됨을 알 수 있다. 그러나  $V_s$ 는  $V_o$ 나  $V_f$ 에 비하여 매우 작은 값이다. 빛의 세기가 약하면 일정한 비율로  $V_s$ ,  $V_o$ ,  $V_f$ 의 값이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 따라서 그림 11의 (a)에서 보는바와 같이 광전류는 암전류 레벨 보다 낮아지게 되는 것이다. 파장에 따라 광기전력의 부호가 변하는 현상은 다른 유기반도체에서도 발견할 수 있다.

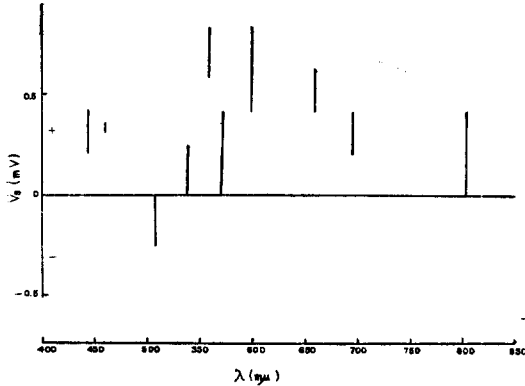


그림 13.  $V_s$ - $\lambda$ 의 관계  
Fig. 13  $V_s$  vs wavelength

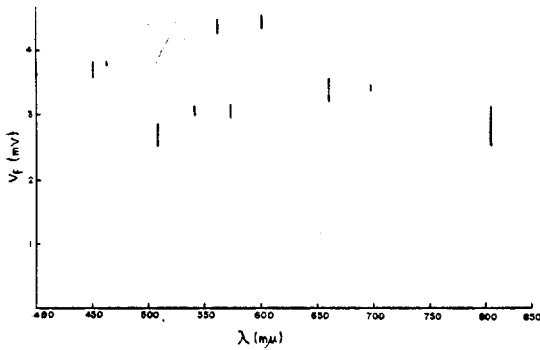


그림 14.  $V_f$ - $\lambda$ 의 관계  
Fig. 14.  $V_f$ -vs wavelength

Inokuchi 등의 연구에 의하면<sup>(8)</sup> monochromatic light로  $S_nO_2$ -violanthron ( $S_nO_2$ -VO) junction을 광조사할 때 발생하는 기전력을 보면 파장에 따라 기전력의 크기가 달라질 뿐만 아니라 기전력의 극성도 달라지는 것이다. 파장이 450 $\mu$ m보다 짧으면  $S_nO_2(-)$ -VO(+)가 되고 파장이 짧을수록 기전력이 급속히 커진다. 그러나 파장이 450 $\mu$ m보다 길면 극성이  $S_nO_2(+)$ -VO(-)로 된다. 그리하여 파장이 길어짐에 따라 기전력도 커졌다가 약 500 $\mu$ m에서 최대가 된 다음 서서히 작아진다. 그리고 적외선 영역에서 작은 기록이 두 번 나

타나는 것이다. 이와같은 현상은 이밖에도 알카리금속을 전극으로 사용한 유기반도체와의 junction 이룰 때면  $N_2$ -Violanthrone junction, K-Perylene junction에서도 발견된다.

그림 14는  $V_f$ 와 파장과의 관계를 나타내는 것이다. 그림 13에서 고찰한바와 상관성을 가지는 것을 알 수 있다.

그림 15는 파장에 대한  $V_f/V_o$ 의 백분율을 그린 것이다.  $V_f/V_o$ 는 파장과 관계없이 1/2 즉  $V_f$ 는  $V_o$ 의 절반이 됨을 알 수 있다. cell의 제작에서 시료를 녹힐 때 기포가 혼입하는 사실을 고려에 넣는다면 cell의 전기적 등가회로는 그림 16과 같은 것으로 생각된다.  $S_nO_2$ - $\beta$ -carotene junction을 전원으로 보고 기포의 전기적 용량을 C로 표현하였다. 그리고 기포와 전극

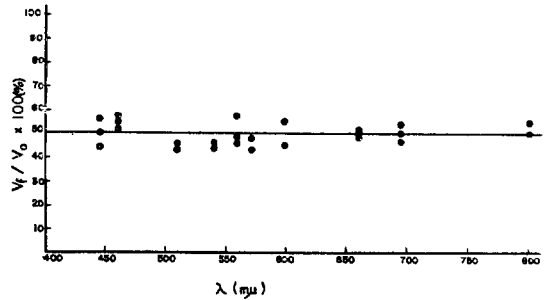


그림 15.  $V_o$ 에 대한  $V_f$ 의 비와 파장과의 관계  
Fig. 15  $V_f/V_o$  vs wavelength

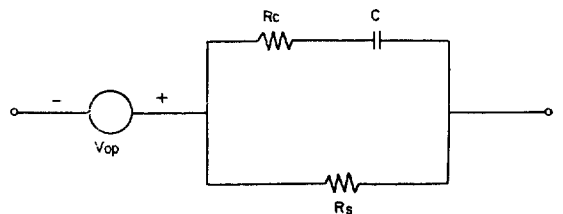


그림 16.  $\beta$ -carotene glass cell의 등가회로  
Fig. 16 Electric equivalent circuit of  $\beta$ -carotene glass cell

사이의 전기저항을  $R_c$ 로 나타내었으며 기타 cell의 내부 저항을  $R_s$ 로 나타내었다.  $V_{op}$ 는 빛의 세기의 대수에 비례하는 전압이라고 하면 부하저항  $R_L$ 을 이어 주었을 때의 시정수  $T$ 는

$$T = \frac{C(R_L R_s + R_s R_c + R_c R_L)}{R_L + R_s} \quad (11)$$

이다. 조사시간  $t$ 가  $T \ll t$ 이고  $V_{op}$ 가 사다리 꼴로 된다고 가정하고 또 측정계의 제동특성과 시정수를 고려한다면 light를 on, off 했을 때의 photoresponse는 그림 11과 같이 된다고 생각된다. 물론 이 문제는 장차 세밀히 검토해 볼 문제이다. 빛의 조사와 차단을 shutter로 행하므로  $V_{op}$ 의 모양이 사다리 꼴이 되는 것이다.  $\beta$ -carotene은 절연체에 가까울 정도의 고유 저항을 가졌으므로  $R_s$ 가 크기 때문에  $I_s$ 에 대응하는  $V_s$ 가 작다고 볼수 있다. 그림 11의  $t_o, t_f$ 의 값은 다 같이 0.7초 안팎이 된다.  $Q$ 의 값이 작아지면  $t_o, t_f$ 의 값은 길어진다.

### 5. 결 론

이상의 실험결과를 고찰하여 다음과 같은 결론을 내릴수 있다. 즉

1) 일정한 광량을 조사하였을 때 볼수 있는 광전류의 요동은 공간전하의 불규칙한 작용에 의한 것으로 이것은 cell을 만들때의 계면상태가 주는 영향이다. 셀의 두 전극을 다 함께 접지 시키고 몇분 동안 쉰 빛으로 조사하면 불규칙성은 제거된다.

2) 광기전력 효과의 시정수는 약 0.7초 정도로서 Rosenberg가 얻은 0.2초와는 약간의 차가 생긴다. 시정수는 셀의 제작 조건에 의하여 정해진다고 볼수 있다.

3) 광기전력의 파장 의존성은 매우 변칙적인데 이것은 셀을 만들때  $\beta$ -carotene glass에 혼입된 기포의 전기적 용량과 내부저항으로된 R-C 병렬의 동가회로를 생각하면 설명이 가능하다.

4) 광기전력의 파장에 따른 부호 반전의 현상을 볼수 있었다.

끝으로 이 연구를 시작하기전에 유익한 指導를 해주신 東京大學物性研究所의 井口 洋夫先生과 연구실험을 허락해주시고 경비를 지원해주신 早稻田大學理工學部應用物理學科의 廣田 晴男先生과 大頭 仁先生 그리고 기구를 빌려주시고 조언을 해주신 中村 堅一先生

께 삼가 감사의 뜻을 표하는 바이다. 그리고 실험을 도와준 早大, 大學院 博士課程의 畑田 豊彦 및 修士課程의 勝間 秀俊군에게 진심으로 감사하는 바이다.

### 참 고 문 헌

- (1) 井口 洋夫, “新物理學シリーズ9, 有機半導體”, 槇書店版, p.21 (1966).
- (2) 日本物理學會編, “高分子の構造と物性”, p.193 (1962).
- (3) W. Arnold and H. K. Maclay, “Chloroplasts and Chloroplast Pigments as Semiconductors”, Brookhaven Symposia in Biology, June 16-18, (1958).
- (4) B. Rosenberg, H. Kallmann and M. Silver, eds., Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids, Durham, N.C., Interscience, New York, 1961, p.291.
- (5) B. Rosenberg, R. J. Heck and K. Aziz, “Color Responses in an Organic Photoconductive Cell”, J. Opt. Soc. Am, 54, 1018 (1964).
- (6) F. Gutmann and L. E. Lyons, “Organic Semiconductors”, John Wiley & Sons Inc., New York, p. 106, (1967).
- (7) H. Inokuchi, Y. Maruyama and H. Akamatu, “The Photovoltaic Behavior in Organic Compounds”, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, No. 8, 1093 (1961).
- (8) H. Inokuchi, Y. Maruyama and H. Akamatu, “The Photovoltaic Behaviors of Aromatic Hydrocarbons” Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids, Interscience Publishers, 69 (1961).
- (9) 岩波版, “理化學辭典”, 岩波書店, p.276 (1955).
- (10) T. Nakayama, H. Kokado and E. Inoue, “Anomalous Photoresponse of Tetrazolium-ZnO System”, Japan, J. Appl. Phys, 10, 512(1971).