

ハロゲン銀微結晶の表面現象

富士フイルム尾柄研究所 神前 熙

I. はじめに

ハロゲン銀の示す最も興味ある現象である「写真感光」過程を解明することは本研究の最終目的である。写真感光についての実験的・理論的アプローチは従来から多くなされているが、物性物理の側からの研究の多くはバルクの性質を対象としており、本質的に表面現象である写真感光に対しては不満を禁じ得なかつた¹⁾。本研究はハロゲン銀微結晶の表面・界面における現象を物性研究の対象とする点に新しい意義がある。

II. 写真感光過程の特長

“ハロゲン銀の写真感光はアルカリハライドの色中心生成とどこがちがうのか？”

アルカリハライドの色中心生成過程は、自己束縛励起子の非放射緩和過程として次の反応式であらわせるような intrinsic phenomena であると信じられている²⁾。



これに対してハロゲン銀(とくにAgBr)では正孔も励起子とともに自己束縛されない。STHもSTEも安定緩和状態ではない。この点については、表面・界面における格子緩和現象が写真感光には本質的に重要なのではないかという提案がなされている^{3,4)}。

それでは実験結果からみて、

“写真感光はどの程度までAgBrの intrinsic phenomena と考えられるのか？”

AgBr微結晶で構成される写真乳剤の「表面感度」は図1に示すように種々様々の化学増感処理により少なくとも1桁の範囲で変化する⁵⁾。さらにバルクAgBrの表面感度はたとえ化学増感をほどこしても図1のような通常の乳剤に比べると精々100分の1以下にすぎない⁶⁾。以上のような事実にもとづいて考えると

“写真感光過程のエッセンスは「微粒子表面における化学増感作用」である”と結論せざるを得ない。

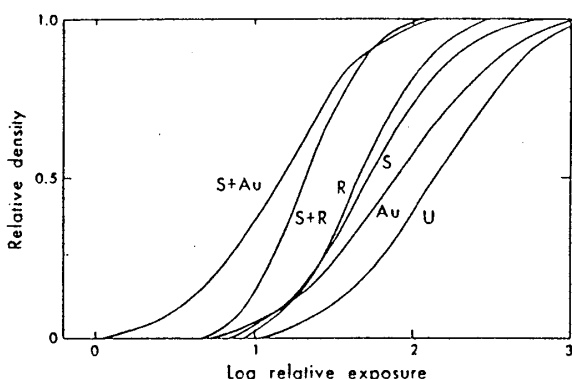


図1. 単分散微粒子乳剤の化学増感による写真表面感度の向上(文献5)。

- U: 未増感
- Au: 金増感
- S: 硫黄増感
- R: 還元増感
- S + R: 硫黄 + 還元増感
- S + Au: 硫黄 + 金増感

III. ハロゲン銀の表面とゼラチンとの界面の性質

残念ながら表面・界面の知見は非常にとぼしい。以下ではハロゲン銀バルク結晶及び微結晶の表面からの低エネルギー光脱離 (PSD: Photon-Stimulated Desorption) 現象を手掛りとした知見をのべる。

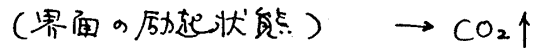
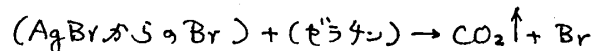
「バルク結晶」表面からの PSD :

低エネルギー PSD の特長は 次のような sequence で記述できる現象であること⁷⁾
 「光励起」→ 「種々励起状態」の表面への拡散 → 表面からの熱的な中性種の「脱離」
 高エネルギー光励起ないし高密度光励起下でおこる athermal な「勢いのよい」脱離過程²⁾ とは様子がかなり異なっている。この場合の主要な脱離種の種類は表面へと拡散した励起種が「表面で安定化した状態」で決定される。たとえばアルカリハライドでは「ハロゲン原子とアルカリ原子」が、またハロゲン銀では「ハロゲン分子」が放出される。またハロゲン銀混晶の場合、AgBrI からの I₂、とか AgBrCl からの Br₂ の放出は抑制される。

「乳剤微粒子」からの PSD :

良質で均一サイズの微結晶粒子を作成するにはゼラチン中での結晶化が必要である。PSD 実験のためには種々の方法でゼラチンを除去した粉末を用いるがゼラチンを完全に除くことは困難で得られた微粒子表面はかなりの面積を単分子程度のゼラチン高分子膜でカバーされている。このような微粒子からの PSD をバルク結晶と比べて最も著しい特長はゼラチン界面の存在による CO₂ の放出現象である⁷⁾。

図2 は Br と CO₂ の放出に対する効率スペクトルを示す。CO₂ 放出の過程は次の2種類があり、夫々図2で分離した別々のスペクトル成分を示す。



后者の過程に対応するスペクトルは図2の長波長側成分で図示のように AgBr の固有吸収端付近にスペクトルピークをあらわす。

AgBr - ゼラチン界面励起による CO₂ 放出の原因として「界面光吸収」の存在が示唆される。

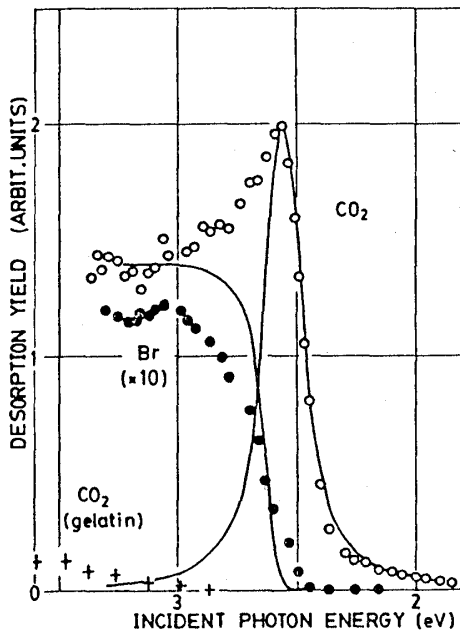


図2. AgBr 微結晶粒子 (八面体, 有効直径 0.66 μm) の PSD 効率スペクトル。(文献 7)

IV. 乳剤微粒子化学増感の電子的過程

“ハロゲン銀には深い電子トラップがあるか？”

ハロゲン銀の主な局在電子・正孔センターはバルク結晶の実験から同定されている⁸⁾。図3にはとくに局在電子センターについてハロゲン銀とアルカリハライドとを対比している。ハロゲン銀の基本的な局在電子センターは電子局在の原因がクーロン場に由来する莫ではアルカリハライドのFセンターと同様ではあるが、その性質は半導体のドナー型の浅いセンターでFセンターとは対照的である。ハロゲン銀の浅いクーロン型センターのイオン化エネルギーはAgBrで0.03 eVにすぎない⁹⁾ので、室温での写真感光過程で格子間銀イオンで中和して安定化するのに必要な時間(10⁻⁶ sec程度)の寿命をもたないと予想される。トラップした光電子からスタートして現像可能な潜像(AgBrの最小潜像サイズはAg₄と結論された⁹⁾)にまで凝集化(成長)するためには少なくともAg₂あたりのバリアーさのりこえる必要がある³⁾。この条件を満足するよ様な「充分に安定な深い電子トラップ」を提供するものが化学増感の一つの役目であり、図1. で示した諸々の増感作用のうちで硫黄増感が果たしている役割である。従来は硫黄増感によりAgBr表面に作られたAg₂S自身が「深いトラップ」となり得るかどうかが議論の対象であったが、現在ではAg₂Sクラスターの存在が「充分に深いトラップ」を提供することが結論されるにいたった。したがってHamiltonの提案した「格子緩和機構」³⁾は必ずしも必要ではなくなった。

文献

- 1) 神前 熙: 固体物理 20 689 (1985).
- 2) 伊藤憲昭: 物理学最前線 17 93 (1987).
- 3) J. F. Hamilton: Physics of latent Image Formation in Silver Halides (1984) p. 203.
- 4) 伊藤憲昭: 私言.
- 5) H. E. Spencer et al: J. Photo. Sci. 31 158 (1983).
- 6) V. I. Saunders: J. Photo. Sci. 23 135 (1985).
- 7) H. Kanzaki, T. Mori: Physics of latent Image Formation in Silver Halides (1984) p. 137.
- 8) M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa, E. Hanamura: Excitonic Processes in Solids (Springer 1985) Chap. 6.
- 9) P. Fayet et al.: Phys. Rev. Lett. 55 3002 (1985).

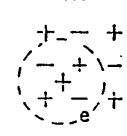
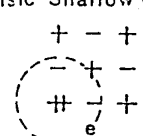
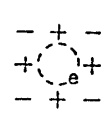
<p>Silver Halides</p> <p>Intrinsic Shallow Center</p>  <p>Extrinsic Shallow Center</p>  <p>Ca, Pb, Mn, Fe, Cd</p> <p>Silver Clusters</p> <p>Colloid</p>	<p>Alkali Halides</p> <p>F center</p>  <p>Z center</p> <p>Ca, Sr, Ba</p> <p>F Aggregate Center</p> <p>F₂ (M) center</p> <p>F₃ (R) center</p> <p>F₄ (N) center</p> <p>Colloid</p>
---	--

図3. ハロゲン銀とアルカリハライドの局在電子センターのモデル(文献8)