

ハロゲン銀微結晶の表面現象

富士フイルム足柄研究所 神前 熙

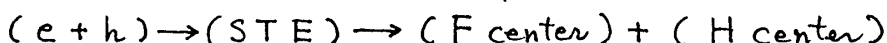
I. はじめに

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が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どこにしても図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。

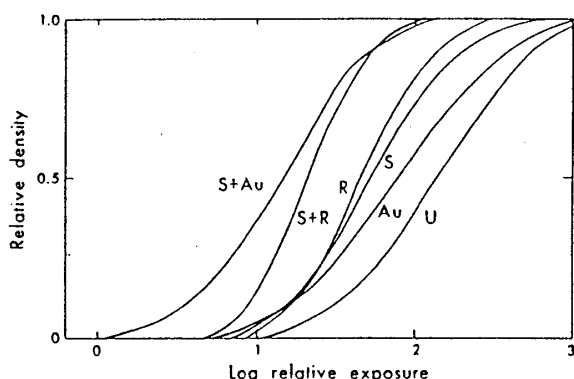


図1. 単分散微粒子乳剤の化学増感による写真表面感度の向上(文献5)。

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」→「緩和励起状態」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⁾。

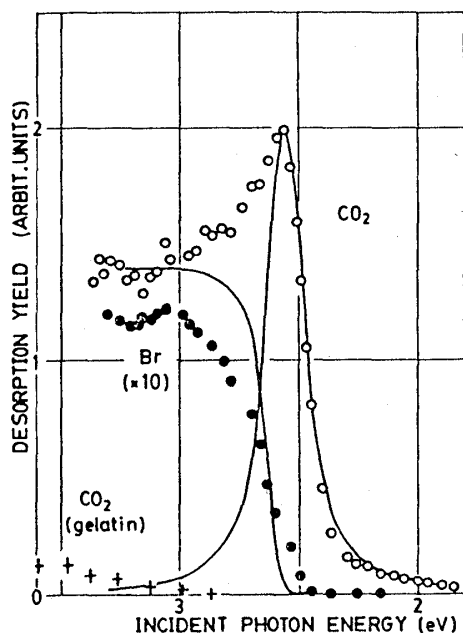
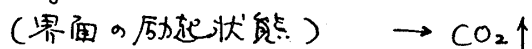
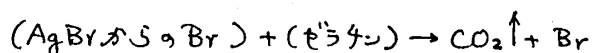


図2. AgBr 微結晶粒子 (八面体, 有効直径 0.66 μm) の PSD 効率スペクトル。(文献 7))

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 をあはらす。

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。

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²⁾。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点では 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³⁾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 Ag_4 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 Ag_2 あたりのバリアーをのりこえる必要がある³⁾。この条件を満足するような「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 Ag_2S 自身が「深いトラップ」となり得るかどうかは議論の対象であったが 現在では Ag_2S 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: 私信.
- 5) H. E. Spencer et al: J. Photo. Sci. 31 158 (1983).
- 6) V. I. Saunders: J. Photo. Sci. 33 135 (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).

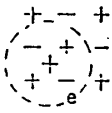
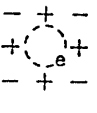
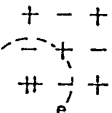
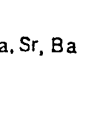
Silver Halides	Alkali Halides
Intrinsic Shallow Center	F center
	
Extrinsic Shallow Center	Z center
	
Ca, Pb, Mn, Fe, Cd	Ca, Sr, Ba
Silver Clusters	F Aggregate Center
	F_2 (M) center
	F_3 (R) center
	F_4 (N) center
Colloid	Colloid

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)