

# 寫眞感光の新しい問題

神 前 照

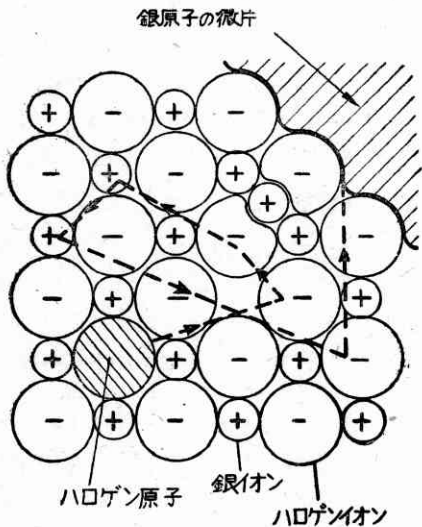
ハロゲン化銀の感光機構は約三十年の間常に新鮮な興味の對象となつてきた。その性質は寫眞材料という直接の立場を離れても、結晶中に存在する“格子の不完全性”の典型的なものとしての重要性をもっている。ここではこの二・三年來論議の焦點となつているトピックを中心として述べた。

## 寫眞潛像のできる過程

寫眞乳劑粒子に光を當てたものを顯微鏡下でみながら現像して行くと粒子表面の數ヶ所から黒くなり始める。これは光分解で生じた銀の原子が集結して潛像 (latent image) を作り、これが現像の際に觸媒核となりこの上に銀原子が還元されてだんだん大きな銀の集りとなつたためである。光は粒子に一樣に入射するのだから光分解銀は粒子の全面に一樣にできそうに思えるが事實は數ヶ所に集中するのである。これについては Gurney および Mott (1938)<sup>(1)</sup> が次のように説明した。

① ハロゲン化銀に光をあてると、とびこんだ光子は  $\text{Cl}^-$  イオンから電子を解放して自由電子をつくり出す。

② 結晶中には感光核 (sensitivity speck) とよばれる不純物中心が存在してこれが自由電子を捕獲する。純粹ハロゲン化銀中では小さな Ag 微片が感光核としての



第1圖 潛像成長に対する Gurney-Mott の模型。矢印は自由電子の運動徑路を現わす。

役目を果たすものと考えられている。

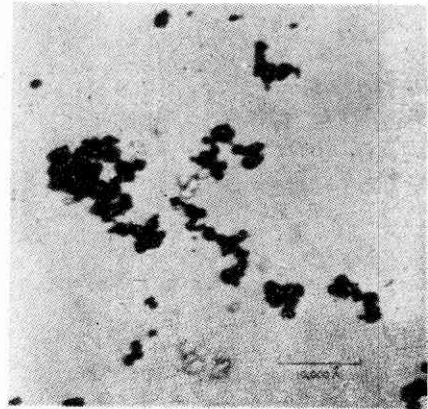
③ 感光核が自由電子をつかまえることによつて  $\ominus$  の電荷をもち結晶内部に局部的電場をもたらす。

④ ハロゲン化銀は室溫でイオン電導を示すのでこの電場によつてイオン電流が流れる。この場合電流はあとでのべるように格子間にある  $\text{Ag}^+$  イオンによつて運ばれ、感光核の  $\ominus$  電荷と中和してしまう。つまり核に Ag 原子が附加されたことになり、この過程が繰返されて核がだんだん成長して行き、ある程度の大さの金屬銀となると潛像として役に立つわけである。

この過程を模型的に示したのが第1圖である。

現像の場合も今の潛像のできる過程と同様に考えてもよいだろう。ただこの時は電子が現像液から潛像へと供給されるのだけがちがう。

潛像は直接顯微鏡では見ることはできないが、長時間光をあてて着色されるようになったもの (“Print-out” されたとよばれている) では銀微片は顯微鏡で觀察できる。第2圖は Print-out された  $\text{AgCl}$  結晶に出来た銀粒子の電子顯微鏡寫眞<sup>(2)</sup> であつて、黒くみえるのは銀がレプリカに附着したもので、明るい粒子はレプリカにくつつかなかつたものである。(結晶表面をハイボで腐蝕してからレプリカにとつた寫眞である。)



第2圖 鹽化銀中にできた感光銀粒子の電子顯微鏡寫眞 (Haynes および Shockley<sup>(2)</sup> による)

さて Gurney-Mott の説明は數多くの實驗結果と矛盾しない點からみてそのすぢみちにおいて正しと思われ。ではこれで寫眞感光の基礎過程は(純粹ハロゲン化銀の光分解に關するかぎり)全部片附いてしまつたかという、それどころか問題はこれからいよいよ始まると

いつでも誇張ではあるまい。つまり Gurney-Mott 理論はいわば骨組を示しただけのもので、實體論的な理論にまで高めるには解決しなくてはならない多くの問題を含んでいる。F. Seitz (1951)<sup>(3)</sup> が「ハロゲン化銀の性質は過去数十年の研究にもかかわらず、今なお謎に満ちている」といつているのもこのような意味と思われる。この方向への努力は現在多くの研究者によつて進められているが、最近の大きい動きとして次の二つがあげられよう。

その一つは、ハロゲン化銀のイオン電導の再検討であり、他の一つは、格子轉位と格子缺陷との相互作用の問題である。以下に、直接筆者がタッチしている面からみた紹介を試みたい。「問題の所在」といつたものがわかつていただければ幸ひである。

**ハロゲン化銀のイオン電導**

廣くイオン結晶にみられるイオン電導は第3圖(a)に示すような、規則正しい完全格子中のイオンの移動によつてではなくて、「格子缺陷」の移動によつて行われるものと考えられている。格子缺陷には二種類のものと考えられる。Frenkel 型と Schottky 型とがそれである<sup>(4)</sup>。

第3圖(b)は Frenkel 型缺陷で、イオンがもとの格子點を去つて格子間の位置に入つたもので、空の格子點と格子間イオンとの一對からなる。これには⊕イオンが動いてきたものと⊖イオンが動いたのと二種類考えられる。第3圖(c)は Schottky 型缺陷で⊕イオンのぬけた孔と、⊖イオンのぬけた孔との一對からなる。

ハロゲン化銀のイオン電導については、以前に Tubandt (1932) の實驗があり、電流は Ag<sup>+</sup> イオンのみによつて運ばれることが示され、これに基いて、Frenkel 型缺陷による電導が正しいものと考えられてきた。これに對して、Mitchell (1949)<sup>(5)</sup> は Schottky 型缺陷の存在を考え入れた潜像形成理論を提唱し

ここにハロゲン化銀における格子缺陷の型についての再検討が開始されたのである。

問題解決の方法として次のようなコースがとられた。缺陷に基因する體積膨脹、缺陷をつくるためのエネルギー値(比熱の異常として測定される。)をイオン電導の實驗値と綜合して考察することにより、缺陷の型とその濃度を求めようとするのである。缺陷生成エネルギーの測定からは直接缺陷の数が求められるが、その型はわからない。以上の三つの量を測定して、缺陷の型が聯立的に求められる譯なのである。これらの實驗は、1950年から1951年にかけて Lawson および筆者<sup>(6)</sup>によつて行われた。結果だけのべるならば、300°C 以下の温度範囲では Frenkel 型缺陷が支配的であるが、300°C 以上では Schottky 型が支配的となる。しかし、300°C 以下の温度でも、Schottky 型缺陷も存在することが確められた。つまり兩方の型がどの温度でも共存するのだが、ただ温度によつてどちらが支配權を握るかが變るだけである。

潜像形成過程で格子間 Ag<sup>+</sup> イオンが支配的に動くことは確かであろう。しかし、Schottky 型缺陷の存在は潜像形成に對して歪エネルギー的に有利に働くのであつて、これは特に次のべる格子轉位の周邊で物をいうようである。

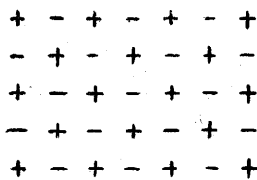
この問題に對する別の面からの検討は最近 Kurnick および Lawson (1952)<sup>(7)</sup> により行われた。純 AgBr および 2 價不純物イオンを含む AgBr について、高壓のもとでのイオン電導の測定することにより、純 AgBr における缺陷の型とその濃度を求めたものである。これは筆者等とは、別の種類の聯立方程式を解いて同じ答を出そうとした試みであるが、彼等の結果は上にのべたような見解を支持している。

おわりに注意すべきことは、純粹ハロゲン化銀では、Schottky 型缺陷は副次的に働くにすぎないが、實用乳劑の場合のように、Ag<sub>2</sub>S が存在する場合の潜像形成には、Mitchell の提唱しているような過程、つまり、Schottky 缺陷の役割が支配的にきいていると考えられる。

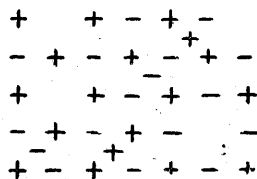
**潜像の形成と格子轉位**

「格子轉位」は線狀の格子歪であつて、「格子缺陷」がいわば點狀の格子歪であるのに相對應している。轉位という概念はもと結晶のこり(塑性變形)に對してみちびき入れられたものであるが、結晶粒境界も轉位の配列として考えられるようになった。詳しくは「生産研究」4, 90, (1952)を参照していただきたい。第4圖はイオン結晶中に存在する轉位を示す。この圖の狀態が⊕⊖の符號をかえながら紙面に垂直につながつているのである。

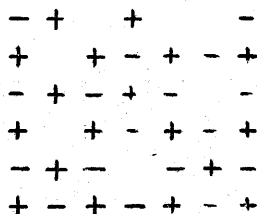
潜像のできる過程において格子轉位の果す支配的な役割については、Haynes および Shockley (1947)<sup>(2)</sup> によつて初めて實驗的に明かにされた。まずこれについて話



(a) 完全格子

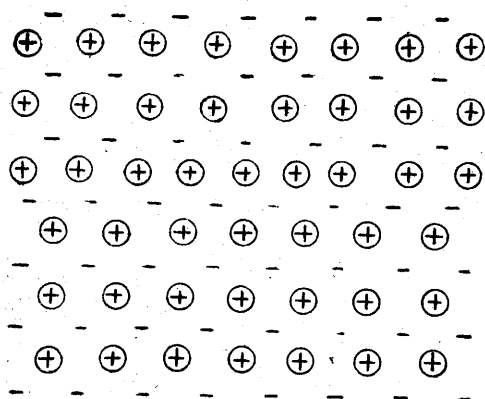


(b) Frenkel 欠陥



(c) Schottky 欠陥

第3圖 イオン結晶中の格子缺陷



第 4 圖 イオン結晶に存在する転位の一例

をはじめ。

Gurney-Mott 理論では第 1 圖にみるように、自由電子は結晶中をふらふら動き廻つてから感光核に捕えらる。このとき、外部から結晶に電場を加えると、自由電子のふらふら運動に方向性を與え、「感光」を一方向に押しやることのできるはずである。

Haynes-Shockley はパルス回路と水銀ランプを同期させるという巧妙な手段によつてこのような実験に成功し、結晶中の感光核の分布を明かにした。すなわち、結晶粒境界および變形に伴う「迂り帯」が自由電子に對して最も有効な捕獲中心を提供することを實證した。結晶粒界および迂り帯は格子転位の密度の特に大きい場所と考えられるからこの事實は転位が「感光核」を伴つてゐることを示している。

彼等の實驗は AgCl 結晶について、Print-out にまで露光した場合であるが、この點については潜像形成の過程でも全く同様と考えても差支えないだろう。

さらに Haynes-Shockley によれば、AgCl 内部につくられるコロイド銀によつて散亂される光の量はその場所にできてゐる銀の量に比例している。この一見簡単にみえる事實も次のように重要な結論を暗示している。今散亂される光の量はコロイド銀のある平面への投影面積に比例することを前提として考えてみる。

もし感光過程の進行と共に銀微片の数が一定値に飽和してそれ以後は、各微片の直径が増加して行くとすれば微片の直径は銀の量の  $1/3$  乗に比例し、斷面積は  $2/3$  乗に比例するはずである。つまり實驗事實は、各微片の大きさはある一定値におさえられて、微片の数が銀の量に比例して増して行くことを示している。第 1 圖をみても銀微片一個の大きさはほとんど同じで、それらがある空間的相關關係をもつて配置されていることがわかる。

これらの事實は次のように説明できる。銀微片はその成長と共に周囲の AgCl 格子に歪を與え、歪硬化を引き起す。これはある結晶格子の中に、それと異なる格子常數をもつた結晶微片を埋めこんだことによる歪であつて、

合金における析出硬化現象（デュラルミンはその代表的なものである）と同じ事情である。

この歪硬化は銀微片の成長をだんだん困難にさせ、同時に周邊における格子轉位の密度を増して行き、遂に近所に有效な感光核を生み出してそこに新しい銀微片をつくつて行く。

銀微片の成長に伴う歪硬化の重要性は Mott によつて初めて指摘された。筆者 (1951) はこのような硬化に伴う歪エネルギーの測定に成功した。室温で感光した結晶を加熱すればある温度で歪エネルギーの解放に伴つて比熱の異常が認められる。AgCl 粉末試料の場合歪エネルギーは  $0.1 \text{ cal/g}$  程度でエネルギーの解放は  $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  の温度範囲で行われる。このようなエネルギーの解放は金屬の場合についていえば、歪硬化の回復現象 (recovery) に伴うエネルギー放出に對應するものであつて、相互に共通する點。例えば歪エネルギー増加に伴う解放温度の低下等、が幾つか認められる。

今までにのべたような實驗事實は、格子轉位における光電子捕獲を示すものであるが、現在の段階では決定的な説明を與えることは困難のようである。ただ次のことだけはほぼ確實であらう。

格子轉位の移動に伴つて、いろいろの様式によつて格子缺陷を生み出すことは、幾何學的に考えて可能性が多い。このように轉位に附添つた缺陷は、イオン結晶では有效電荷をもつているから、電子に對する捕獲中心をつくる。つまり、轉位から缺陷が生み出されることさえ實證されれば問題は解決されよう。捕獲中心さえあれば、轉位に伴う歪の場は銀微片の成長に對して有利に働くのだから、歪エネルギー的には問題はなくその先はスムーズに事態は進展して行くからである。

問題はめぐつて、「轉位からの缺陷の發生」という所までできたようである。ところが、これこそ、金屬、非金屬を通じての一般轉位理論において、現在最もやかましい問題なのである。

× × ×

稿をおわるに當り常に有益な指導をいただく谷正先生、いろいろとお世話になつてゐる水木榮一氏に感謝の意をささげたい。(1925. 6. 20)

### 文 獻

- (1) R.W. Gurney and N.F. Mott: Proc. Roy. Soc. A 164, 151 (1938)
- (2) J. R. Haynes and W. Shockley: Report of Conference on Strength of Solids 151 (1948)
- (3) F. Seitz: Rev. of Mod. Physics 23, 328 (1951)
- (4) N.F. Mott and R.W. Gurney: Electronic Processes in Ionic Crystals 122 (1940)
- (5) J.W. Mitchell: Phil Mag. 40, 249 (1949)
- (6) A.W. Lawson: Phys. Rev 78, 185 (1950)  
H. Kanzaki: Phys. Rev. 81, 884 (1951)
- (7) S.W. Kurnick: J. of Chem. Physics, 20, 218 (1952)