

氏名・(本籍)	い 飯	じま 島	すみ 澄	お 男
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	博	第 1 4 4 号	
学位授与年月日	昭和 4 3 年 3 月 2 6 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当			
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻			
学位論文題目	臭化銀単結晶の Print-out 効果			
論文審査委員	(主査) 教授 日 比 忠 俊			
			教授 上 田 正 康	
			教授 山 本 美 喜 雄	
			教授 小 川 四 郎	

## 論 文 目 次

第 1 章	緒 論
第 2 章	実 験 方 法
第 3 章	室温における Print-out 効果
第 4 章	Print-out 効果の温度依存性
第 5 章	Print-out 効果と光吸収の関係
第 6 章	結果の考察
第 7 章	総 括

# 論 文 内 容 要 旨

## 第1章 緒 論

臭化銀結晶に光を長時間照射すると銀ができる現象をPrint-out効果と呼んでいる。一方、写真感光の場合には極く短時間の光照射によって潜像ができることは昔から知られている。潜像形成に対し、Mott-Gurney<sup>(1)</sup>は表面に潜像ができるという考えを出し、その後、Mitchell<sup>(2)</sup>は臭化銀結晶のPrint-out効果の光学顕微鏡による観察から、Print-out効果により結晶内部の転位網に銀が集まることを観察し、内部に潜像ができるという考えを出した。現在、Mitchellの考えが多くの人の支持を得ているが内部潜像説が決定的であるとされていない。従って、臭化銀結晶のPrint-out効果を研究することで内部潜像説の正否の判別に対し貢献する実験結果を得ることは極めて重要なことである。今迄に、Mitchellは光学顕微鏡を用いて可成り組織的に写真感光と関連して臭化銀結晶の研究を行ってきた。又、Berry<sup>(3)</sup>、Pashley<sup>(4)</sup>等は銀ハライド結晶に紫外線照射、あるいは、電子線照射を行ってできる銀を反射電子回析、X線回析により下地結晶との方位関係について研究した。又、Print-out効果に関する光吸収の実験はBrown<sup>(5)</sup>等が塩化銀結晶について行っている。電子顕微鏡による臭化銀結晶の観察はHamilton<sup>(6)</sup>等が研究してきたが、Print-out効果については殆んど行っていない。従って、本研究では臭化銀結晶のPrint-out効果をレプリカを使って電子顕微鏡により組織的に研究すると共に、光吸収による結果と電子顕微鏡観察の結果の比較を試みた。

## 第2章 実験方法

この実験に用いた臭化銀結晶は、感度の低い富士プロセス写真乾板から取出した粒子サイズが小さいものと、高感度の富士SSSフィルムから取出した粒子サイズの大きいものである。プロセス乾板、及び、SSSフィルムを温水中でゼラチンを溶解し、臭化銀粒子とゼラチンの混合液を遠心分離することにより、ゼラチンを殆んど含まない臭化銀粒子の水濁液を得た。この水濁液をガラス、もしくは、マイカ板に塗布し乾燥して試料とした。1段レプリカにはカーボンレプリカを用いた。又、同一試料の連続観察には、1段レプリカとしてアセチルセルロースを用い、2段レプリカにはクロムシャドウを行ったカーボンレプリカを用いた。Print-out効果を行うための光源としては、タングステンランプ(100W)、キセノンランプ(500W)、及び、太陽光を使用した。雰囲気の影響を調べるために、試料を空気中と真空中( $\sim 10^{-5}$  torr)に置き同一光源から同一距離のところまで照射した。Print-out効果の温度依存性を観察するために炉を試作し、アルメルクロメル熱電対で温度の測定を行った。高温に於る光照射によって臭化銀結晶表面に成長する銀の凸起、及び、ホイスカーの電子回折像を得る場合、銀を残し臭化銀粒子のみを溶かすようにした。光吸収の実験に用いた(111)表面をもつ大きな板状の臭化銀結晶は、二枚の劈開したマイカ板の間に臭化銀の融液を狭んで作成した。

### 第3章 室温に於る Print-out 効果

臭化銀結晶の電子線照射効果を電顕的に観察した後、太陽光照射による Print-out 効果をレプリカを用いて観察した<sup>7)</sup>。臭化銀結晶を室温で太陽光で照射すると、(111)面に3種類の代表的な表面変化が現われる。即ち、(1)3つの臭化銀の凸起からなる三角形状凸起、(2)細かいピット状の“あれ”、(3)三角錐状ピット、このような変化が如何なる条件で起るかを、まず、タングステンランプ、キセノンランプを用いて光の強度による影響を調べた。又、試料を空气中、真空中に置いて雰囲気の影響についても調べた。その結果、弱いタングステン光では三角形状凸起が現われ、キセノン光照射では、空气中では“あれ”、真空中では三角錐状ピットが現われることが分った。又、真空中の方が変化が促進されることも分った。同一試料の連続観察から“あれ”は光照射と共に成長しお互いに食い合うこと、三角錐状ピットも光照射と共に成長し、その密度が増加することが明らかになった。又、(100)面は(111)面に比べ変化し難いこと、(100)面に四角形状ピットが現われることも明らかになった。(111)面に生ずる3つの臭化銀の凸起からなる結晶学的方位をもった三角形状凸起は照射時間と共に変化すること、(100)面には4つの臭化銀の凸起からなる四角形状凸起が現われることも明らかになった。又、ゼラチンを覆った臭化銀結晶とゼラチンのない結晶に光照射を行うと、いずれにも三角形状凸起が現われるが、前者には“あれ”は現われず、後者には“あれ”が生ずることが分った。

### 第4章 Print-out 効果の温度依存性

まず、SSSフィルムから取出した臭化銀結晶を種々なる温度に保って、同一条件の光照射をすると、室温で現われる“あれ”は温度上昇と共に密度が減少し、各々の形が大きくなり、210℃附近では三角錐状ピットに変わり、更に温度があがるとピットは現われなくなる。高温では室温より(100)面に四角形状ピットが現われ易い。(111)面の三角形状凸起、及び、(100)面の四角形状凸起は高温の場合にも現われる。又、温度上昇と共に結晶表面に明瞭な結晶面で囲まれた凸起が成長する。この凸起は電子回折像の観察から、銀であること、及び、しばしば双晶面を含んでいることが分った。又、160°~210℃附近で真空中で照射すると銀のホイスカーが成長することも分った。

次に、プロセス乾板から取出した臭化銀結晶では、同一条件の光照射により粒子の稜にピットが現われ、温度上昇と共に稜が欠けるが、更に高温になると粒子の稜のくずれは現われないことが分った。50~90℃では不定形の銀の凸起が成長するが、120~160℃では主として(100)面に囲まれた凸起が、母体の臭化銀結晶格子に対し平行方位をもって成長する。希に、臭化銀の(111)面に銀の(100)面が平行になるように成長する場合もある。真空中で160℃附近で光照射すると、ひじょうに頻度高く銀のホイスカーが常に<110>方向に成長する。これらのホイスカーの中で臭化銀結晶の稜に平行に成長しているホイスカーは軸に平行な2つの双晶面をもつことが電子回折、及び、暗視野像の観察から明らかになった。又、大部分のホイスカーは根本成長であることも明らか

になった。

## 第5章 Print-out 効果と光吸収

(111) 表面をもつ大きな板状の臭化銀結晶を用い、光吸収測定を行うと同時に、結晶表面の変化を電子顕微鏡により観察した。その結果、室温で照射すると光吸収から顕著なコロイド中心が測定されるが、電顕観察によると表面変化は少ない。コロイド中心が明瞭でなくなる80℃附近では、結晶表面に著しい「あれ」が現われる。更に高温になるとその密度は室温より少ないが、再びコロイド中心が現われる。この場合、結晶表面は再び滑らかになる。コロイド中心の成長は空気中よりも真空中の方が著しいことも明らかになった。

## 第6章 結果の考察

高感度のSSSフィルムから取出した臭化銀結晶は塊状で丸味のある外形であるが、プロセス乾板から取出した結晶は板状で小さく、明瞭な晶癖をもっている。同じ強さの光照射に対し、前者の変化が著しい事より、前者は後者より結晶が比較的不完全であると考えられる。臭化銀結晶のPrint-out効果により(111)表面に生ずるピットは、臭素の蒸発によるものであり、照射光が弱いと表面の一樣な場所から蒸発するが、照射光が強くなると限られた場所から蒸発することが分った。この際、三角錐状ピットが現われることから、転位の抜けた場所から臭素の蒸発が起ることが想像される。結晶が不完全な場合、表面の中心部にピットが現われるのに対し、結晶が比較的完全な場合には、その稜に近いところにピットが現われる。従って、前者の転位は結晶の中心部に、後者の転位は稜に近く現われることが想像される。臭化銀結晶の(111)及び(100)表面にそれぞれ、3個及び4個の臭化銀の凸起が現われることは、光分解銀が内部に集まるため、MitchellのPrismatic転位の考えで説明できる。

臭化銀結晶の温度をあげて光照射すると、銀の凸起、及び、ホイスカーが現われる。光照射により転位、クラックに集まった銀が温度上昇と共に次第に表面に析出し、表面でエピタキシャルな成長を行うとして、凸起、もしくは、エピタキシャルに成長したホイスカーの成長を説明することができる。エピタキシャル成長でないホイスカーはおそらく転位を媒介にして根本成長によって生じたと考えられる。

光吸収の測定と電顕観察から、コロイド中心は分子状に凝集した銀によるものであり、室温及び高温で明瞭なコロイド中心が現われる場合、その表面は比較的滑らかであることから、臭素の蒸発が少なく、従って発生する分解銀が少ないときには格子間に分子状に銀が集まることが想像される。80℃附近で表面に著しい「あれ」が生じる場合には、臭素の蒸発は活発で、それと共に分解銀の量は多くなり粒界に次第に銀が集まってコロイド状の金属銀を作る。この場合には明瞭なコロイド中心の光吸収を示さなくなることが考えられる。

全実験を通して空気中より真空中に於けるPrint-out効果が大きいことは、真空中の方が臭素

の蒸発が活発に起るためと考えられる。

## 第7章 総 括

塊状の大きなSSSフィルムより取出した臭化銀結晶と、板状の小さなプロセス乾板より取出した臭化銀結晶を用いて、Print-out 効果を電顕的に観察し、又、(111)表面をもつ大きな板状の臭化銀結晶について、光吸収、及び、電顕的观察を行って、次に述べるような新しい結果を得た。

- 1) 結晶が不完全な臭化銀結晶の場合、弱い光照射では(111)面に細かい丸状のピット、更に強い光照射で三角錐状ピットが現われる。
- 2) 結晶が不完全な臭化銀結晶の場合には、中心附近にピットができ易く、比較的完全な結晶では稜にでき易い。
- 3) 結晶の完全さに無関係に(100)面より(111)面にピットが現われ易い。
- 4) 温度をあげるとピットの密度は減少し、三角錐状ピットが現われるが、更に高温になると表面は滑らかになる。
- 5) 臭化銀の光分解により生ずる銀は、内部に集まるために表面に臭化銀の凸起を生ずる。この凸起は(100)面より(111)面に現われ易い。臭化銀の凸起は光照射と共に成長する。
- 6) 温度をあげると内部銀は表面に析出し、銀の凸起、もしくは、ホイスカーとして成長する。凸起は一般に臭化銀結晶と平行方位になる。又、1つの双晶面をもつ凸起がしばしば現われる。臭化銀結晶の稜に平行に成長するホイスカーは2つの双晶面をもつ。ホイスカーは常に $\langle 110 \rangle$ 方向に成長し、一般に根本成長を行う。
- 7) 臭素の蒸発が一樣なときにはコロイド中心が現われるが、一樣でない場合には明瞭なコロイド中心は現われない。
- 8) 全実験を通して空気中より真空中に試料を置いた場合のPrint-out 効果の方が著るしい。

## 参 考 文 献

- 1) N. F. Mott and R. W. Gurney : Electron Processes in Ionic Crystals p.227.
- 2) J. W. Mitchell and N. F. Mott : Phil. Mag , 2, 1149 (1957).
- 3) C. R. Berry and R. L. Griffith : Acta. Cryst. , 3, 219, (1950).
- 4) D. W. Pashley : Phil. Mag , 43, 1028 (1952).
- 5) F. C. Brown and N. Wainfan : Phys. Rev. , 105, 93 (1957).
- 6) J. F. Hamilton and L. E. Brady : J. Appl. Phys. , 35, 414 (1964).
- 7) S. Iijima and T. Hibi : J. J. A. P. , 5, 1183 (1966).

## 論文審査結果の要旨

本論文の著者は臭化銀微結晶に長時間光照射を行った場合に生ずる **Print-out** 効果をはじめて電子顕微鏡により組織的に観察し、また同一試料の光吸収測定結果と電子顕微鏡による結果の比較を行った。試料としては高感度富士 SSS フィルムおよび低感度富士プロセス乾板より取り出した臭化銀微結晶と **Mitchel** の方法で作った大きな板状結晶を用いている。電子顕微鏡観察にはレプリカ技術を用いているが、特に正確な結果を得るため今まで試みられたことの少ない同一試料の同一個所の変化を二段レプリカを用いて連続観察している。常温及び高温、ならびに空气中及び真空中の臭化銀微結晶の **Print-out** 効果を観察した結果、著者の得た新しい結果を要約すると次の如くなる。(1)格子欠陥を多く含む結晶には常温の **Print-out** 効果により、その(111)面に丸いピットもしくは三角錐状のピットが現われる。(2)(100)面より(111)面にピットが現われ易い。(3)格子欠陥の多い結晶には中心部にピットが現われ易く、格子欠陥の少ない結晶には稜附近に現われ易い。(4)温度をあげるとピットの密度は減少し、三角錐状のピットが現われるが、更に温度をあげると表面は滑らかになる。(5)臭化銀の光分解により生ずる銀は内部に集まり、結晶中に生じた歪が表面から抜けるために表面に臭化銀の凸起が生ずる。この凸起は(100)面より(111)面に現われ易く、光照射の時間と共に成長する。(6)温度をあげると内部銀は表面に折出し、平行方位をもつ銀の凸起となり、もしくは根本成長の機構でホイスカーとして $\langle 110 \rangle$ 方向に成長する。(7)臭素の蒸発が一樣なときにはコロイド中心が現われるが臭素の蒸発が一樣でない場合には明瞭なコロイド中心は現われない。(8)いずれの場合に於ても空气中より真空中に試料をおいた場合の **Print-out** 効果の方が著しい。(9)得られた実験結果は **Mitchel** の内部潜像説を支持している。

以上要するに本論文の著者は臭化銀結晶の **Print-out** 効果を電子顕微鏡を用いて組織的に研究することにより、今までほとんど知られなかった光照射による臭化銀結晶表面からの臭素の蒸発機構、銀の結晶内部凝集機構を明らかにすると共に、転位による臭化銀の凸起の生成機構および銀の凸起、ホイスカーの生長機構を明らかにすることにより、イオン結晶の物性論的研究に多くの重要な新知見を与えた。よって飯島澄男提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。