

誘電損失法によるハロゲン化銀微結晶のイオン
伝導と空間電荷層の研究

2018年 1月

山下 清司

(千葉大学学位申請論文)

誘電損失法によるハロゲン化銀微結晶のイオン
伝導と空間電荷層の研究

2018年 1月

山下 清司

目次

第1章：序論	
第1節：本研究の分野	P5
第2節：本研究の目的	P8
第3節：解決すべき課題	P9
第4節：本論文の構成	
第2章：従来知見	
第1節：ハロゲン化銀の感光機構とイオン物性	P11
第2節：ハロゲン化銀のイオン伝導度	P11
第3節：ハロゲン化銀表面の空間電荷層	P13
第4節：ハロゲン化銀微粒子のイオン伝導度測定における課題	P15
第3章：誘電損失法の拡張	
第1節：誘電損失測定の大帯域化と測定温度領域の拡大	P19
第2節：Maxwell-Wagner 理論と Pauly-Scwan/Hanai 理論	P22
第4章：ハロゲン化銀微結晶における多価金属不純物のフレンケル欠陥への影響	
第1節：序論	P31
第2節：実験	P32
第3節：表面安定化剤を吸着させた臭化銀粒子のイオン伝導度	P34
第4節：多価金属をドーピングした臭化銀粒子のイオン伝導度と銀イオン空孔の会合状態	P38
第5節：結論	P45
第5章：銀イオン空孔支配領域を有する二重構造粒子の誘電損失応答	
第1節：序論	P46
第2節：実験と Pauly-Scwan/Hanai 理論による計算	P47
第3節：実験結果と計算結果	P49
第4節：考察	P53
第5節：結論	P60
第6章：臭化銀-沃臭化銀二重構造粒子の誘電損失応答の解析と沃臭化銀のイオン伝導度	
第1節：序論	P63
第2節：実験	P63
第3節：結果	P64
第4節：Pauly-Schwan/Hanai 理論を用いた計算	P70

第5節：考察	P72
第6節：結論	P77
第7章：Pauly-Schwann/Hanai 理論を用いた臭化銀微粒子のイオン伝導度の粒子サイズ依存性と空間電荷層の解析	
第1節：序論	P79
第2節：空間電荷層に関する従来知見	P81
第3節：イオン伝導度の粒子サイズ依存性の計算	P85
第4節：実験	P89
第5節：考察	P93
第6節：結論	P93
第8章：沃化銀微結晶のイオン伝導度と空間電荷層	
第1節：序論	P95
第2節：イオン伝導度測定と表面ポテンシャルの導出	P96
第3節：実験	P98
第4節：結果	P98
第5節：考察	P101
第6節：結論	P105
第9章：総括と展望	
総括	P107
展望	P109
謝辞	P112

第1章：序論

第一節：本研究の分野

本研究の対象分野であるハロゲン化銀写真感光材料は、ダゲレオタイプと呼ばれる写真乾板に始まり¹⁾、ハロゲン化銀粒子をゼラチンバインダー中に分散した乳剤化技術の進歩により大面積で均一な塗布物作製が可能になった。また感光体であるハロゲン化銀微粒子形成技術の進歩は、カラーネガフィルムに代表される撮影材料やカラーペーパーに代表されるプリント材料としての発展をもたらした²⁾。粒子形成技術の進歩の過程においては、化学増感・分光増感技術に加え、粒子の晶癖の制御や多重構造化、多様なハロゲン組成の採用、金属ドーブ技術の導入等、粒子の微細構造化技術の進歩が、高感度化、高精細化、迅速処理化をもたらした³⁾。

ハロゲン化銀微結晶は、電子・正孔による伝導を示さない真性半導体であるが、光伝導体としての特性とイオン伝導体としての特性を有し、潜像と呼ばれる微小銀クラスターを形成することで記録材料としての機能を発現している⁴⁾。感度を支配する主な要因は、光吸収と潜像形成効率にある。光吸収は、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀の順に吸収が長波長になり増加する⁴⁾。潜像形成効率に関しては、光吸収で生成した電子が粒子表面のキंक位等の潜像形成サイトに捕獲された後に、電子の再放出が起きるか、格子間銀イオンによる中和が起きるか、または正孔との再結合が起こるかの各プロセスの速度のバランスで決まると考えられている⁴⁾。潜像形成サイトに電子が捕獲された後に格子間銀イオンによる中和過程が優勢になると正孔との再結合の影響が小さくなり現像可能な潜像に成長する確率が上がると考えられるが、一方で格子間銀イオンによる中和過程の速度が高すぎると、電子の再放出過程が起きにくくなり、集中核原理が働かずに複数の潜像核形成サイトにおいて現像可能とならない微小潜像を形成する潜像分散と呼ばれる現象が起り、却って感度が低下することが知られている⁵⁾。

本研究は、上記のイオン過程を決めるイオン伝導度に関するものである。潜像形成効率の支配要因である光伝導体としての特性（電子過程）とイオン伝導体としての特性（イオン過程）を理解し制御することが高感度化の課題であるが、ハロゲン化銀微結晶の場合、イオン伝導度を決める格子間銀イオンの濃度は、ハロゲン組成だけでなく、粒子サイズや結晶系で異なることが知られている⁵⁾。その理由は、ハロゲン化銀表面が結晶内部と異なりキंक位の銀イオンが小さな生成エネルギーで格子間銀イオンとなるために、大結晶に対して格子間銀イオン濃度が高くなることによるものである⁵⁾。

本研究は、写真乳剤の高感度化の指針を得ることを目的に以下の分野を対象としている。

写真乳剤には、高感度化や写真特性の改良の目的で、多くの多価金属ドーパントが用いられている⁶⁾。多価金属ドーパントの結晶内での状態に関し、大結晶では電荷中和の為に持ち込まれる銀イオン空孔のイオン伝導度への影響を調べることで、金属不純物中心の荷電状態や銀イオン空孔と不純物中心との会合状態が調べられてきた⁷⁾。写真乳剤に用いられる金属ドーパントは、電子を一次的に捕獲したり、正孔を捕獲することで潜像形成効率を高め、高感度化に寄

与すると考えられているが⁶⁾、写真用多価金属ドーパントの粒子内での状態をイオン伝導度から解析することは、粒子内のドーパント中心と銀イオン空孔の状態を解析する有力な手段と考えられる。しかしながら微結晶の場合、表面から生成する格子間銀イオンのイオン伝導度への影響が支配的であり、その影響でイオン伝導度から多価金属ドーパントや銀イオン空孔に関する解析を行うことは実現していない。

ハロゲン化銀粒子の潜像形成効率に関与する他の要因として空間電荷層の存在が挙げられる⁵⁾。ハロゲン化銀粒子は、表面のキンク位から小さなエネルギーで格子間銀イオンが生成されるが、その結果、ハロゲン化銀表面は負に帯電し、その内側に空間電荷層が形成される。この空間電荷層は、格子間銀イオン濃度の高い高イオン伝導度層となるだけでなく、光吸収で生成した電子と正孔に対し逆向きに拡散する電界を提供する⁵⁾。しかしながらこの空間電荷層を調べる良い実験方法がなく、その実態は明らかではなかった。

近年の高感度化技術の中で、ハロゲン組成や金属ドーパントの局所ドーブによる粒子の多重構造化が実用されてきた²⁾。例えば異なるハロゲン組成界面が粒子内部に存在し、各々の層の格子間銀イオン濃度が異なる場合、粒子の内部にイオン伝導度の二重構造が形成され、その界面には空間電荷層が形成されることが予想される。ハロゲン化銀粒子の高感度化の為の設計指針を得るには、こうした粒子内部のイオン伝導度や空間電荷層の実体を明らかにする必要があるが、適切な理論や実験が無いためにその解析は実現していない。

ハロゲン化銀微結晶を用いた写真感光材料に関する近年の技術動向として、一般写真分野（カラーネガ、リバーサル、X線フィルムなど）に関しては、デジタル化の中でその役割を終えつつあるが、引き続き高感度化、高精細化を必要とする写真技術分野として、ニュートリノや暗黒物質の検出に用いられる原子核乾板分野や医療画像用の熱現像システム分野がある⁸⁾。これらの分野では、数10nm以下の超微粒子の形成とその高感度化の要求がある。その様な超微粒子領域の粒子のイオン伝導度や空間電荷層に関する知見は必ずしも十分ではなかった。その理由とし粒子サイズが下がると粒子体積に対する表面積の割合が増加し、高いイオン伝導を示すが、誘電損失法では高イオン伝導度を測定する手段が十分ではなかったことが挙げられる。

本研究の対象範囲であるハロゲン化銀粒子の場合、格子間銀イオンの生成エネルギーや銀イオン空孔の状態を調べる為には、広い温度範囲・周波数範囲での測定を可能にすることが重要であり、これらの測定技術の開発が必要であった。また、ハロゲン化銀粒子の系では多重構造粒子の伝導度構造を解析する為の従来理論には限界があり、解析理論の拡張が必要であった。

本研究で用いる誘電損失法は、粒子分散系のインピーダンス測定を行い、分散媒体の複素誘電率と粒子の誘電率の実部が既知の場合、周波数特性中に現れる系の複素誘電率の虚部（誘電損失）のピーク周波数を求め、理論計算（本論文で用いる Maxwell Wagner 理論など）と対

応させて、粒子の伝導度を調べる方法である⁵⁾。Fig. 1-1 にゼラチン中に分散されたハロゲン化銀粒子の膜のインピーダンス測定から、Maxwell Wagner 理論と対応させてイオン伝導度を得る概念図を示す。ハロゲン化銀粒子の様に絶縁性分散媒質であるゼラチンバインダー中に粒子を分散させた系においては、個々の粒子の伝導度を測定することは困難であることから、本手法は、粒子のイオン伝導度測定手段として広く用いられてきた。

誘電損失法は、ハロゲン化銀粒子系での格子間銀イオンによるイオン伝導度の評価手段としてだけでなく、マイクロカプセルや細胞等の皮膜粒子及びその懸濁系の電氣的性質を調べる手段としても、その特性を評価するのに必要な様々な周波数領域において用いられてきた⁹⁾。粒子分散系が研究対象となる分野は、上述のマイクロカプセルや細胞等の有機材料系だけでなく、蓄電池用固体電解質¹⁰⁾、タッチパネル用透明導電フィルム、色素増感型太陽電池などの無機粒子分散系など広範囲に渡っており、そこで用いられる無機微粒子の電氣的性質を知ることはそれを用いた材料の性能向上の指針を得る上で重要と考えられる。誘電損失法を発展させることは、ハロゲン化銀粒子系に限らず、応用分野への同手法の適用範囲を拓げるものと考えている。

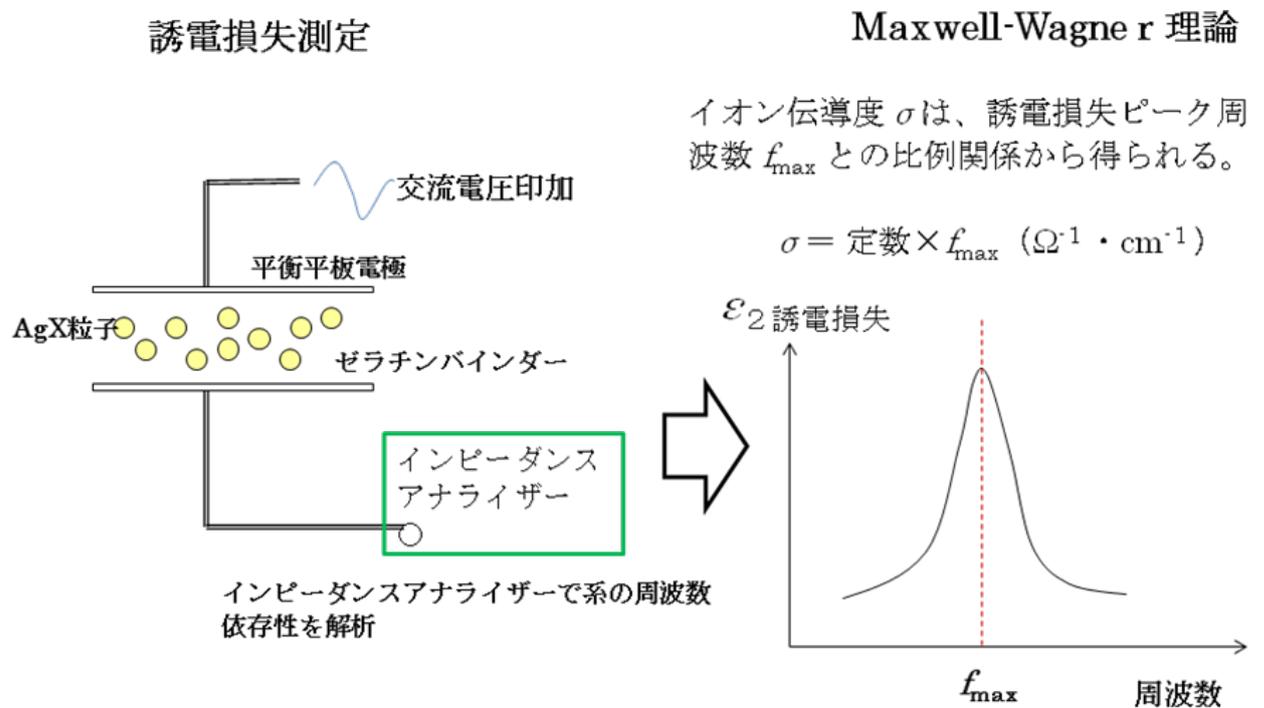


Fig. 1-1 誘電損失測定からイオン伝導度を得るプロセスの概念図。

第2節：本研究の目的

従来開発されて来た高感度化技術の中で、ハロゲン化銀微結晶への多価金属ドーブ技術やヨウ臭化銀二重構造粒子技術は、当分野において重要な位置を占める。本研究の第一の目的は、それらの技術がイオン伝導度や表面、相界面に形成される空間電荷層に与える影響を解析することで高感度化メカニズムをより理解し、感光材料としてのハロゲン化銀の有用性が残る超微粒子領域での性能向上のヒントを得ることにある。

第二の目的は、無機粒子分散系の電気的特性を解析する誘電損失法を測定および解析理論の点で発展させ、その手法の有効性と汎用性を示し、ハロゲン化銀粒子のイオンの性質の解明を進め他分野を含めた応用の基盤を得ることにある。

第3節：解決すべき課題

本研究を行う上で必要となる測定技術、解析理論は以下である。

- ① 高い（低い）イオン伝導度を示す粒子や格子間銀イオンの生成エネルギー、銀イオン空孔の会合エネルギー、表面ポテンシャル等を解析する為に、測定周波数範囲と温度範囲を拡大した誘電損失測定技術。
- ② 無機粒子であるハロゲン化銀粒子に適用できる二重構造粒子分散系の誘電損失応答の理論。

本研究は、これらの解析技術を用い、

- ③ 表面キンク位からの格子間銀イオン生成の影響を抑え、粒子内部のイオン伝導度を調べる手法として1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール (PMT) の吸着の影響・効果を明らかにする。
- ④ ハロゲン化銀微結晶の高感度化に用いられる代表的な多価金属ドーパントの結晶中での銀イオン空孔との会合状態を明らかにする。
- ⑤ 金属ドーブやハロゲン組成を変えることで形成される二重構造粒子のイオン伝導度構造と内部空間電荷層を明らかにする。
- ⑥ 臭化銀粒子のイオン伝導度の粒子サイズ依存性を見直し、表面空間電荷層の厚みを実験的に求める。
- ⑦ 超微粒子領域において高感度化の可能性のあるヨウ化銀微粒子のイオン伝導度、表面ポテンシャル、空間電荷層の厚みを見積もり、従来超微粒子の系で用いられてきた臭化銀超微粒子と比較しその高感度化の可能性を探る。

第4節：本論文の構成

本論文は、以下の構成よりなる。

- 第2章において関連する従来知見を整理し、本論文の中で新たに明らかにする内容を示す。
- 第3章では新たに開発した高帯域の誘電損失測定システムを紹介し、二重構造粒子の誘電損失応答に関する Pauly-Schwan/Hanai 理論に関し解説する。
- 第4章では、ハロゲン化銀微結晶に銀イオンの安定化剤を吸着させた場合のイオン伝導度を大結晶の値（従来知見）と比較し、安定化剤により微粒子の表面の影響が除かれ、バルクの性質が得られることを示す。この安定化剤を用いて、ハロゲン化銀微粒子の高感度化に用いられる代表的な多価金属をドーピングした場合のイオン伝導への影響、多価金属中心と銀イオン空孔との会合状態を明らかにする。
- 第5章では、多価金属のドーピングによりイオン伝導の電荷担体が銀イオン空孔となった層とドーピングしておらず格子間銀イオンが電荷担体である異なる2つの相からなる二重構造粒子の誘電損失応答を Pauly-Schwan/Hanai 理論による計算結果と対比し、理論の有用性と現実の粒子の設計からのずれ、二つの層の界面に形成される空間電荷層に関し考察する。
- 第6章では、高感度撮影用フィルムに用いられてきた核部高ヨウド型のヨウ臭化銀二重構造粒子の誘電損失応答を Pauly-Schwan/Hanai 理論による計算結果と対比し、そのイオン伝導度構造を解析して設計構造と実構造の違いを考察する。
- 第7章では、臭化銀粒子を粒子表面に形成される空間電荷層とその内部（バルク）からなる二重構造粒子に見立てた場合に、Pauly-Schwan/Hanai 理論を用いての誘電損失応答の粒子サイズ依存性を計算し、実験結果と対比することにより、空間電荷層の厚みを考察する。
- 第8章では、大結晶で最も高いイオン伝導度を示すヨウ化銀の微結晶のイオン伝導度を解析し、表面から生成する格子間銀イオンの生成エネルギーと表面エネルギーを解析して、ヨウ化銀微結晶のイオン伝導度と空間電荷層の特徴に関し考察する。
- 第9章では、以上を総括し今後の展望を述べる。

参考文献

- 1) T. Tani, H. Mifune, S. Yamashita, S. Aiba, T. Ohzeki and K. Yamane, *J. Imag. Sci. Tech.*, **51**, 202 (2007).
- 2) Y. Kume, “A Systematic Survey of Technologies Developed for Color Negative Films”, *National Science Museum Technical Systematization Survey Report*, **17**, 351 (2012) (in Japanese).
- 3) T.Tani, “Photographic Science”, Oxford University Press, New York, 2011.
- 4) J. F. Padday, A. H. Herz, “The Theory of the Photographic Process”, 4th ed., edited by T. H. James, Macmillan, New York, (1977).
- 5) 高田俊二, *日本写真学会誌*, **44**, 81 (1981).
- 6) R.S.Eachus,R.E.Graves,*J.Chem. Phys.*,**65 (4)**,1530 (1976).

- 7) P.Muller, *Phys.Status Solidi* , **12**, 775 (1965).
- 8) 中竜大, 日本写真学会誌, **78**, 4, 218 (2015).
- 9) T. Hanai “Emulsion Science” , ed. by P. Sherman, Academic Press, London,1968, Chap.5.
- 10) Rie Makiura, Takayuki Yonemura, Teppei Yamada, Miho Yamauchi, Ryuichi Ikeda, Hiroshi Kitagawa, Kenichi Kato, Masaki Takata, *Nature Materials*, **8**, 476 (2009).

第2章：従来知見

第1節：ハロゲン化銀の感光機構とイオン物性

感光材料としてのハロゲン化銀は、光伝導体及びイオン伝導体としての特徴を有し、これらの物理を理解することが性能向上（高感度化など）に重要であった。ハロゲン化銀の感光機構に関しては、固体化学、固体物理の観点から多くの研究が報告されている¹⁾。

初期の感光機構に関する提案としては、Gurney と Mott により提案された潜像形成モデルが挙げられる^{2) 3)}。モデルによれば、光励起により生成した電子が潜像形成サイトに捕獲され格子間銀イオンにより中和されることで銀核が形成され、同一サイトでこの過程が繰り返されると現像可能なサイズにまで銀核が成長し、現像により検出可能となる。

このような潜像形成モデルの中で、Mitchell は、露光時に生成した正孔が銀イオン空孔により中和され、中性の種を形成する可能性を指摘してきた⁴⁾。

Malinousiki は、光吸収後、電子が格子間銀イオンにより中和されて銀原子が形成される過程と、正孔が銀イオン空孔により中和されハロゲン原子が放出される過程が、平行して起きることを提案した⁵⁾。

Mitchell や Hamilton らは、光吸収による自由電子と自由正孔の生成から潜像形成に至るまでの過程において、最初の銀核形成から潜像形成までの間に、初期の銀核が電子と格子間銀イオンに可逆的に変化する過程を含む潜像形成過程において格子間銀イオンの役割を示した⁶⁾。

Bayer と Hamilton らは、潜像形成効率に影響する様々な要因（露光強度、格子間銀イオン濃度、化学増感核の存在など）を織り込んだ潜像形成過程の計算方法を開発し、写真応答全般を記述するシミュレーション法を確立した^{7) 8)}。

Takada や Tani は、臭化銀微結晶におけるイオン伝導度と高照度相反則不規の関係を明らかにした。彼らは、イオン伝導度が高すぎると格子間銀イオンによる電子の中和が瞬時に起こり、潜像形成過程における集中核原理が働かず、潜像分散による感度低下（高照度不軌）が起きる現象を実験的に示した^{9) 10)}。

この様に、ハロゲン化銀の感光過程において潜像形成効率を支配する要因の中で格子間銀イオン濃度、銀イオン空孔濃度ならびにそれらによるイオン伝導は、重要な要因であると考えられて来た。

第2節：ハロゲン化銀のイオン伝導度

ハロゲン化銀結晶における暗伝導、すなわちイオン伝導の電荷担体は、格子位置から抜け出した格子間銀イオンと銀イオン空孔であることが知られている。このような欠陥対はフレンケル欠陥対と呼ばれ、その濃度は熱平衡状態において（2-1）式に従う^{11) 12) 13)}。

$$N_F^2 = N_i \cdot N_v = 2 N^2 \exp \{ -\Delta G_F / kT \} \quad \dots \dots (2-1)$$

ここで N_F はフレンケル欠陥濃度、 N_i は格子間銀イオン濃度、 N_v は銀イオン空孔濃度であり、 N は格子数密度、 ΔG_F はフレンケル欠陥の生成エネルギーである。 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

熱平衡状態の場合、イオン伝導度は格子間銀イオンと銀イオン空孔の伝導として記述され、結晶中の格子間銀イオン濃度と銀イオン空孔濃度に依存し、(2-2) 式で与えられる。ここで μ_i は格子間銀イオンの移動度、 μ_v は銀イオン空孔の移動度であり、 e は素電荷である¹¹⁾
12) 13)。

$$\sigma = N_i e \mu_i + N_v e \mu_v \quad \dots \dots (2-2)$$

(2-2) 式において格子間銀イオンの生成エネルギーを ΔG_i とし、銀イオン空孔の生成エネルギーを ΔG_v とすると、フレンケル欠陥の生成エネルギー ΔG_F との間に (2-3) 式が成り立つ。

$$\Delta G_F = \Delta G_i + \Delta G_v \quad \dots \dots (2-3)$$

結晶内部でフレンケル欠陥の生成により一対の格子間銀イオンと銀イオン空孔が生成する場合、 $N_i = N_v$ かつ $\Delta G_i = \Delta G_v = \Delta G_F / 2$ と考えられている。また格子間銀イオンの移動エネルギーと銀イオン空孔の移動エネルギーをそれぞれ U_i 、 U_v とすると (2-2) 式は (2-4) 式の形で記述される。

$$\sigma = (A/T) \exp \{ - (U_i + \Delta G_i) / kT \} + (B/T) \exp \{ - (U_v + \Delta G_v) / kT \} \quad \dots \dots (2-4)$$

ここで A および B は定数であり、(2-4) 式における第1項は、格子間銀イオンによる伝導成分を示し、第2項は銀イオン空孔による伝導成分を示す。不純物の存在しない結晶中では、格子間銀イオン濃度と銀イオン空孔濃度は等しいと考えられるが、結晶格子中に多価カチオンないし多価アニオンが存在する場合には、電荷中性条件により、 N_i と N_v の値は異なる様になる。例えば、多価カチオンが結晶内に存在する場合、 N_i と N_v は、(2-5) 式に示すように、多価カチオン濃度 $[M^{m+}]$ の影響を受ける。(2-5) 式において m は多価カチオンの価数、 α は多価カチオン中心がドーピングされた際に電荷補償の為に持ち込まれる銀イオン空孔が自由な銀イオン空孔となる割合 (不純物中心からの解離率) である。通常この多価カチオンは、金属不純物であることが多い。

$$N_i + (m - 1) \cdot \alpha \cdot [M^{m+}] = N_v \quad \dots \dots (2-5)$$

その結果、多価カチオンの存在により (2-4) 式に示すイオン伝導度が変化する。

これらの様子は Muller らにより詳しく調べられた¹³⁾。Muller らは、ハロゲン化銀大結晶のイオン伝導度と、Cd や Fe、Cu などの 2 価カチオン不純物や S などの 2 価アニオン不純物をドーブした際のイオン伝導度への影響に関して一連の実験結果と理論式との対応を取り、格子間銀イオンの移動エネルギー、銀イオン空孔の移動エネルギー、銀イオン空孔と不純物中心の会合エネルギーなどを求めた¹³⁾。

Friauf は、塩化銀や臭化銀中の格子間銀イオンと銀イオン空孔に関し、その輸送プロセスを解析した¹⁴⁾。

Can と Rietman はウルツァイト鉱型結晶構造を有する β -ヨウ化銀から α -ヨウ化銀への相転移温度領域でのイオン伝導度の温度依存性を調べ、格子間銀イオンによる伝導度の異方性に関し報告した¹⁵⁾。

Takada は、微粒子の場合のイオン伝導度が、結晶表面から小さなエネルギーで生成する格子間銀イオンにより、大結晶に対し 100 倍程度高い値を示すことを報告した¹⁶⁾。この場合、(2-4) 式の第二項は、第一項に対して相対的に無視できるほど小さくなってしまふ為、結晶表面のキンク位から生成する格子間銀イオンの生成エネルギーを ΔG_{is} とすると (2-4) 式は、微結晶の場合 (2-6) 式の様近似される。

$$\begin{aligned}\sigma &= (C/T) \exp\{- (U_i + \Delta G_{is}) / kT \} + (B/T) \exp\{- (U_v + \Delta G_v) / kT \} \\ &\approx (C/T) \exp\{- (U_i + \Delta G_{is}) / kT \} \quad \dots \dots (2-6)\end{aligned}$$

Takada は、臭化銀立方体と八面体粒子の格子間銀イオンの生成エネルギーをそれぞれ 0.25 eV、0.21 eV と見積った。この値は、大結晶の場合の格子間銀イオンの生成エネルギー 0.53 eV (フレンケル欠陥の生成エネルギー ΔG_F の 1/2) に対し小さく、微粒子が高いイオン伝導度を示す理由と考えられている⁹⁾。

第 3 節：ハロゲン化銀表面の空間電荷層

前節でも述べたように、結晶内部でフレンケル欠陥が生成する場合には、格子間銀イオンと銀イオン空孔の生成が同時に起きる為、 $\Delta G_i = \Delta G_v = \Delta G_F / 2$ と考えられている。表面を介したフレンケル欠陥対の生成は、正に帯電したキンク位から銀イオンが離脱して結晶内の格子間銀イオンとなるプロセスと、負に帯電したキンク位に、結晶内部の格子点の銀イオンが移動することで銀イオン空孔を生成するプロセスからなる。このとき、表面における格子間銀イオンの生成エネルギーを ΔG_{is} 、結晶中から表面への銀イオンの離脱により生じる銀イオン空孔の生成エネルギーを ΔG_{vs} とすると、このエネルギーは ΔG_{is} の方が小さく、 $\Delta G_{is} < \Delta G_{vs}$ となる⁹⁾。この結果、負に帯電したキンク位が正に帯電したキンク位の数を上回り、表面は負に帯電

する。こうして生じるハロゲン化銀の表面ポテンシャル ϕ_s は、 ΔG_{is} と ΔG_{vs} の差で表わされ、(2-7) 式で与えられる¹⁷⁾。

$$2e\phi_s = \Delta G_{is} - \Delta G_{vs} - kT \cdot \ln 2 \quad \dots \dots \dots (2-7)$$

このときフレンケル欠陥対の生成エネルギー ΔG_F は、欠陥生成前の状態と生成後の状態が同じであることから、いずれのプロセスでも同じであると考えられる。従って、(2-3) 式を用いることで表面ポテンシャル $e\phi_s$ は、(2-8) 式のように記述される。

$$e\phi_s = (\Delta G_{is} - \Delta G_F - kT \cdot \ln 2) / 2 \quad \dots \dots \dots (2-8)$$

一般に、結晶表面に電荷が存在しポテンシャル場が生じる場合に、内部荷電がそれを遮蔽する際の遮蔽長の厚みは、デバイ長として定義される。ハロゲン化銀の場合には、結晶内部の格子間銀イオン濃度 n_0 と誘電率 ϵ を用いて、デバイ長は (2-9) 式で与えられる⁹⁾。

$$L^{-1} = (2e^2 n_0 / \epsilon kT)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (2-9)$$

Takada は、(2-9) 式から臭化銀の場合のデバイ長として約 0.4 μm を得た¹⁷⁾。またイオン伝導度の温度依存性から求めた粒子表面における格子間銀イオンの生成エネルギー ΔG_{is} の値を用いて表面ポテンシャル ϕ_s を求め、粒子がデバイ長よりも十分大きい場合、粒子中心のポテンシャルをゼロであるとみなして、ポアソン方程式を解き、空間電荷層内のポテンシャル・プロファイルと格子間銀イオン濃度プロファイルを計算した¹⁷⁾。

Hoyen らも類似の手法で臭化銀小球粒子内の空間電荷を計算し、空間電荷層におけるポテンシャル・プロファイルと格子間銀イオンの濃度プロファイルとを示した¹⁸⁾。

実験的に空間電荷層の厚みを求める試みとして Tan や Slifkin らのグループは、放射性同位元素をハロゲン化銀粒子表面から拡散させ、その拡散プロファイルから空間電荷層における格子間銀イオンの濃度プロファイルを求めようとした^{19) 20)}。しかしながら放射性同位元素を用いた実験は、元素を拡散させる必要から加温を必要とし、室温における空間電荷層中の格子間銀イオン濃度のプロファイルを求めることが出来なかった。

Takada は、デバイ長は表面電荷を遮蔽できる空間電荷層の厚みなので、イオン伝導度に関連する過剰格子間銀イオン層の実効的な厚みを表していないと考えた。そこで、過剰の格子間銀イオンを消滅させる多価カチオンドーパントであるイリジウムイオンを、表面から一定の深さの界面上に定量局在させ、局在させたドーパントの深さとイオン伝導度の変化の関係を詳細に調べた結果から、臭化銀 {100} 面の場合には表面から約 0.1 μm の領域が格子間銀イオンの高濃度領域であると結論した¹⁷⁾。この値が現在までに唯一実験的に得られた臭化銀立方体粒子における格子間銀イオン高濃度層 (= 高イオン伝導度層) の厚みであるが、多価金属であるイリジウムイオンを誘電損失応答に変化が生じる量まで局所的にドーピングしたこの方法は、空間電

荷層中の格子間銀イオンと銀イオン空孔の平衡状態に大きな影響を与えることが予想され、精度の点で限界があると思われる。従って、粒子の空間電荷層に関する情報を得る実験手段は十分ではなかった。

第4節：ハロゲン化銀微粒子のイオン伝導度測定における課題

大結晶の場合は、結晶に電極をオーミックに接続することが出来れば、インピーダンス法で直接イオン伝導度を測定することが出来る。しかしながら、ゼラチン媒体中に分散された微粒子の場合は、ゼラチンが絶縁性であり、かつ個々に電極を取ることは困難であることから大結晶とは異なる測定手段が必要であった。

Van Biesen や Takada は、誘電損失法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤の与える誘電損失のピーク周波数と粒子のイオン伝導度との関係を Maxwell-Wagner 理論を用いて得ることで、粒子分散系のイオン伝導度測定を可能にした²¹⁾²²⁾。彼らが確立した誘電損失法は、粒子に電極が非接触で、保護コロイドであるゼラチンを除去せずにイオン伝導度を測定できることから、ハロゲン化銀微粒子のイオン伝導度の評価法として定着した。Takada が示した臭化銀立方体粒子の複素誘電率の周波数応答(上図)とそのコール・コールプロットを文献 22 より引用し Fig. 2-1 に示す。図中誘電率の実部は ϵ' 、虚部は ϵ'' で表記されている。Maxwell-Wagner 理論による誘電損失応答の計算結果(長破線)と実験結果が、特に ϵ'' の極大周波数に関し良く一致を示していることが判る。

Van Biesen や Tani らは写真用添加剤の表面安定化効果によりイオン伝導度が低下することを示した²¹⁾²³⁾。しかしながら上記の解析は、微粒子ゆえに実験検証や解析モデルが充分でなく以下の不明点があった。

粒子のイオン伝導度は、銀イオンの安定化剤により低下することが知られていたが、表面の影響を完全に排除することができるのか、結果としてバルクの性質が引き出され、熔融法等で作成された大結晶で得られているイオン伝導度に関する知見と対比できるかは不明であった。その理由は、誘電損失法の場合、測定可能なイオン伝導度と温度の範囲が不足していたため、大結晶の系で確認されているイオン伝導度の真性領域と不純物領域を確認出来ていなかった点にある。測定可能な周波数帯域と温度範囲を広げて、微結晶に銀イオンの安定化剤を吸着させた場合の誘電損失応答から得られるイオン伝導度を大結晶で得られているデータと比較する必要であった。

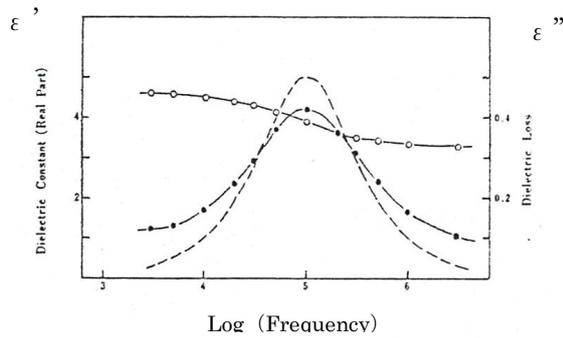


Fig. 2. Open circles are data of real dielectric constant, closed circles are data of dielectric loss and the broken curve is the theoretical one of dielectric loss adjusting peak value 0.5. The measurements are made with AgBr cubic grains ($1.0 \mu\text{m}$) at 26°C .

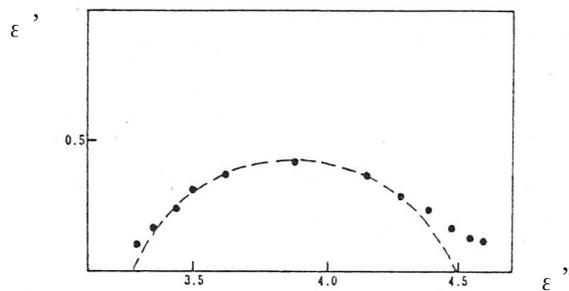


Fig. 3. Complex dielectric constant of AgBr cubic grains-(Cole-Cole plot).

Fig. 2-1 : 文献 22 で示された臭化銀立方体の複素誘電率の周波数依存性（上図）とコール・コールプロット（下図）。長破線は、いずれの図中でも Maxwell-Wagner 理論による計算結果。

大結晶と同じバルクの状態が微結晶でも実現していれば、写真用添加剤として重要な多価金属ドーパントのフレンケル欠陥対（格子間銀イオンと銀イオン空孔）の平衡状態への影響を調べることや多価金属不純物と銀イオン空孔の会合状態を知ることができると考えられる。会合状態を知るとは、写真感光過程におけるドーパントの電子捕獲性や正孔捕獲性をドーパント中心と銀イオン空孔の会合状態の面から検討することが可能になると考えられる¹³⁾。

粒子のイオン伝導度を誘電損失法から得る理論として、ハロゲン化銀の誘電損失の解析には均一構造粒子の系を扱う Maxwell-Wagner 理論が適用されてきた²⁴⁾。この理論では、実用的に重要である二重構造粒子の誘電損失応答を扱うことができなかった。

また、均一構造とみなしている粒子も、空間電荷層に起因する高い格子間銀イオン濃度相とその内部のバルク相で構成されることが予想されたが、Maxwell-Wagner 理論ではこれらの実態を誘電損失応答から解析できなかった。

参照文献

- 1) J. F. Padday, A. H. Herz, "The Theory of the Photographic Process", 4th ed., edited by T. H. James Macmillan, New York, (1977), Chap. 4.
- 2) R. W. Gureney, N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **164**, 151 (1938).
- 3) S. E. Sheppard, R. H. Lambert, and R. D. Walker, J. Chem. Phys., **7**, 426 (1939).
- 4) J. W. Mitchell, J. Photogr. Sci., **5**, 49 (1957).
- 5) J. Malinowski, Photogra. Sci. Eng., **18**, **363** (1974).
- 6) B. E. Bayer and J. F. Hamilton, J. Opt. Soc. Am., **55**, 439 (1965).
- 7) B. E. Bayer and J. F. Hamilton, J. Opt. Soc. Am., **55**, 528 (1965).
- 8) J. F. Hamilton, Photogr. Sci. Eng., **14**, 102 (1970).
- 9) 高田俊二, 日本写真学会誌, **44**, 81 (1981).
- 10) T. Tani, Photogr. Sci. Eng., **21**, 37 (1977).
- 11) J. F. Padday, A. H. Herz, "The Theory of the Photographic Process", 4th ed., edited by T. H. James Macmillan, New York, (1977), Chap. 1.
- 12) F. C. Brown, "The Physics of Solids", W. A. Benjamin, Inc., New York (1967).
- 13) P. Muller, Phys. Status Solidi, **12**, 775 (1965).
- 14) R. J. Freof, LE Journal. DE Physique, **38**, 1077 (1977).
- 15) R. J. Cam, E. A. Rietman, Phys. Rev. B, **30**, 12, 6896 (1984).
- 16) S. Takada, Photogr. Sci. Eng., **18**, 503 (1974).
- 17) S. Takada, Photogr. Sci. Eng., **19**, 214 (1975).
- 18) H. A. Hoyen Jr., Y. T. Tan, J. Colloid Interface Sci., **79**, 525 (1981).
- 19) Y. T. Tan, W. Perkett, R. Powell, J. Appl. Phys. **42**, 4752 (1971).
- 20) G. Farlow, A. Blose, S. J. Feldott, B. Lounsberry, L. Slifkin, Rad. Effect, **75**, 1 (1983).
- 21) J. Van. Biesen, J. Apple. Phys., **41** (5), 1910 (1970).
- 22) S. Takada, Jpn. J. Appl. Phys., **12** (2), 190 (1973).
- 23) T. Tani, Y. Sano, S. Takada, M. Saito, J. Photogr. Sci., **28** (1), 28, (1980).
- 24) 岡小天, 中田修 "固体誘電体論", 第4章, 岩波書店, 東京, 1966.

第3章：誘電損失法の拡張

第1節：誘電損失測定 of 広帯域化と測定温度領域の拡大

誘電損失法は、ハロゲン化銀粒子のイオン伝導度の測定に広く用いられてきたが、その測定周波数や温度領域は、大結晶で得られているイオン伝導度に関するデータとの比較には十分ではなかった^{1) 2)}。

1.1 低周波数領域と測定温度範囲の拡大

本研究において作製した低周波数領域と測定温度領域を拡張した測定系を Fig. 3-1 に示す。2 台のインピーダンスアナライザーを用いて、1 台は $10^{-3} \sim 10^3$ Hz、もう 1 台は $10^3 \sim 10^7$ Hz の周波数領域のインピーダンス測定を分担させることで、広い周波数領域の測定を可能にした。低周波数帯の測定には周波数特性分析機 5720B (NF 回路設計) を用い、高周波数側にはインピーダンスアナライザー 4192A (横河ヒューレットパッカー) を用いた。信号強度を確保するために電圧／電流変換型増幅器 LI-76 (NF 回路設計) を用いて増幅した。また浮遊インピーダンスの影響を低減する為、この LI-76 の増幅率は、周波数に応じて最適化したことで、測定系の接続点である 10^3 Hz においてもデータを滑らかに連続させることができる。室温の測定において試料は、ハロゲン化銀乳剤を塗布し真空脱気した厚さ $100\mu\text{m}$ 直径 50mm 程度の円形シート状サンプルを用いた。インピーダンス測定に残留水分の影響が出ないように事前に十分脱気し、測定時も引き続き真空を保持した環境で平行平板金属電極に挟み測定を行った。また外光は完全に遮断し、光励起による電子ないし正孔の影響を排除した。

温度依存性の測定においては、冷凍機を用いたクライオスタットを作製し、 100K から 400K の温度範囲の測定を可能にした。この場合も試料は平行平板電極に挟んだ状態で真空中に保持し、外光は完全に遮断した。電極に挟み込む試料のサイズは、装置の制約上 $20\text{mm} \times 10\text{mm}$ 程度の長方形とした。

広い温度範囲での誘電損失の周波数依存性の測定例を Fig. 3-2 に示す。試料は、平均球相当径 $1.0\ \mu\text{m}$ の臭化銀立方体であり、誘電損失応答に単一のピークが現れ、このピークを与える周波数からイオン伝導度を見積もることが出来る。温度上昇とともにイオン伝導度が増大すると、ピークも高周波側へシフトする。2 台のインピーダンスアナライザーを用いることで、図中に示した様に従来の測定範囲よりはるかに広い 10^{-3} から 10^7 Hz までの周波数領域をカバーした。

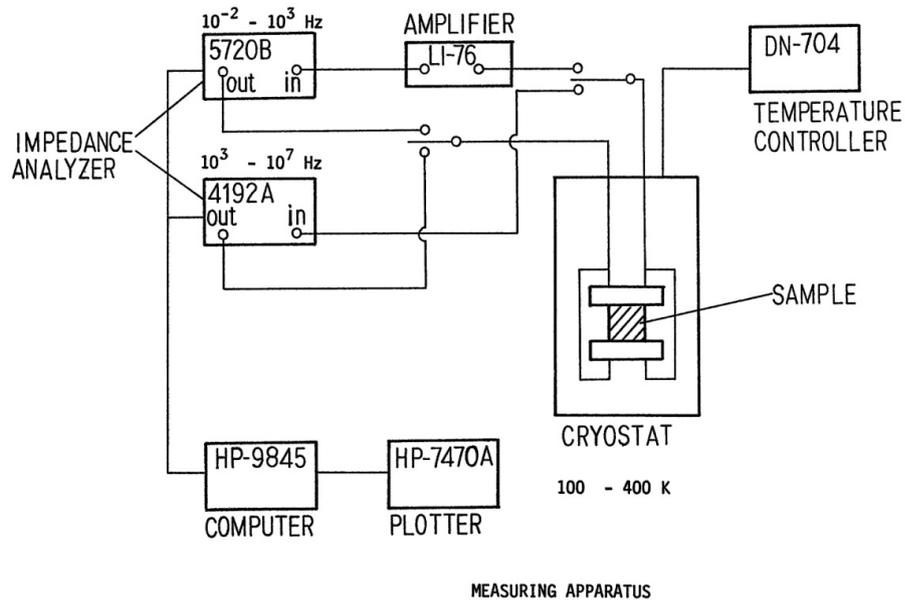


Fig. 3-1 Schematic diagram of the apparatus for measuring dielectric loss. Two impedance analyzers, which had a wide frequency range, were used for the frequency range of $10^{-3} - 10^3$ Hz and $10^3 - 10^7$ Hz, respectively. Temperature in the cryostat was controlled from 100K to 400K.

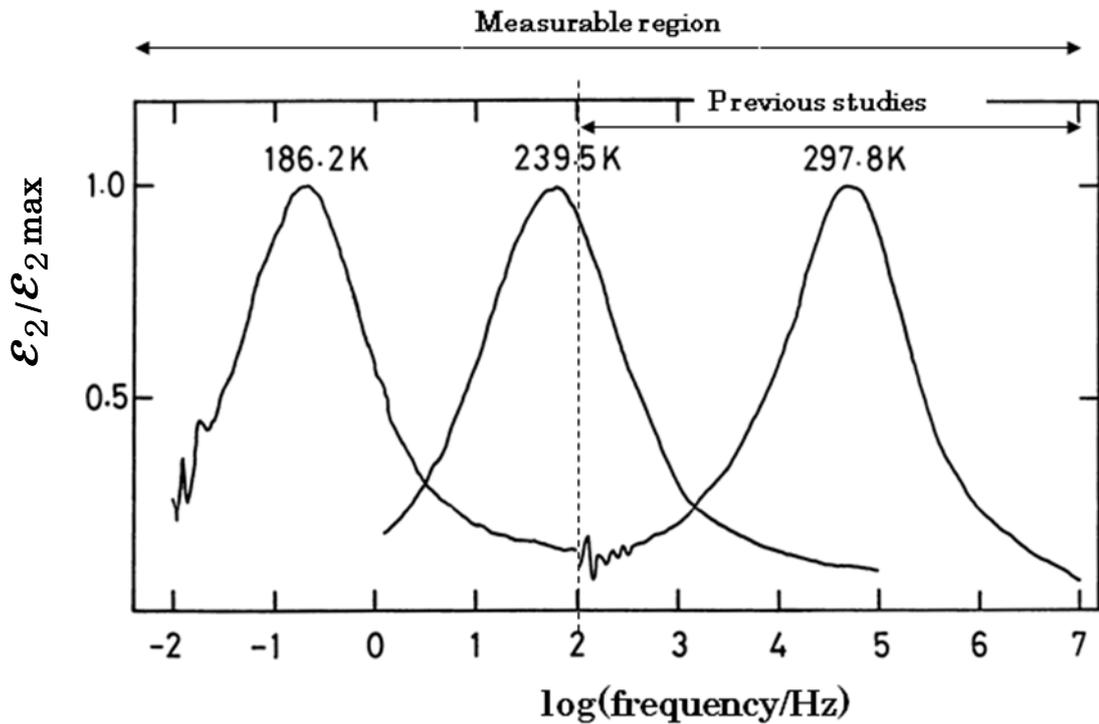


Fig. 3-2 Typical dielectric loss response curves of silver bromide cubic grains at several temperatures measured with the apparatus in this study. Measurable region in the previous studies is also shown.

1.2 高周波領域の拡大

2つ目の測定系は、高周波数帯域を含む広帯域の誘電損失応答を測定するために本研究で新たに導入したRFインピーダンスアナライザ4991A(測定範囲 $1 \times 10^6 \text{ Hz} \sim 2 \times 10^9 \text{ Hz}$ 、アジレント・テクノロジー)と、前述のインピーダンスアナライザ4192Aを用いたものであり、 $1 \times 10^2 \text{ Hz}$ から $2 \times 10^9 \text{ Hz}$ までの周波数帯域を測定できる。RFインピーダンスアナライザ4991Aの電極には、浮遊容量の影響を低減するために、装置本体に直結型の誘電体材料測定用電極16453A(アジレント・テクノロジー)を用いた。この電極は、クライオスタット中に組み込むことができない為、システムは高周波数帯域測定用に特化した室温での測定のみ可能な測定系である。2つのインピーダンスアナライザでのデータの接続は、それぞれの装置で得られたデータについて $1 \times 10^6 \text{ Hz}$ から $1 \times 10^7 \text{ Hz}$ の領域の連続性を確認して、 $3.16 \times 10^6 \text{ Hz}$ の点で行った。具体的には、 $3.16 \times 10^6 \text{ Hz}$ の点で4192Aの測定値と4991Aの値が一致する様に両装置から得られるデータを規格化した。規格化後の両測定装置のデータが、 $1 \times 10^6 \text{ Hz}$ から $1 \times 10^7 \text{ Hz}$ の範囲で一致することを確認し、データの連続性を保証した。これらの2

つの測定装置を用いることで、 1×10^2 から 2×10^9 Hz までの広帯域での誘電損失測定が可能になった。測定の一例を Fig. 3-3 に示す。

これらの測定で用いた電界強度と周波数の範囲で格子間銀イオン並びに銀イオン空孔の移動距離をそれらの移動度の値から見積もると³⁾、臭化銀の格子間距離以下と見積もられ、測定はイオンの分布に関して熱平衡状態を扱うことになると考えられる。

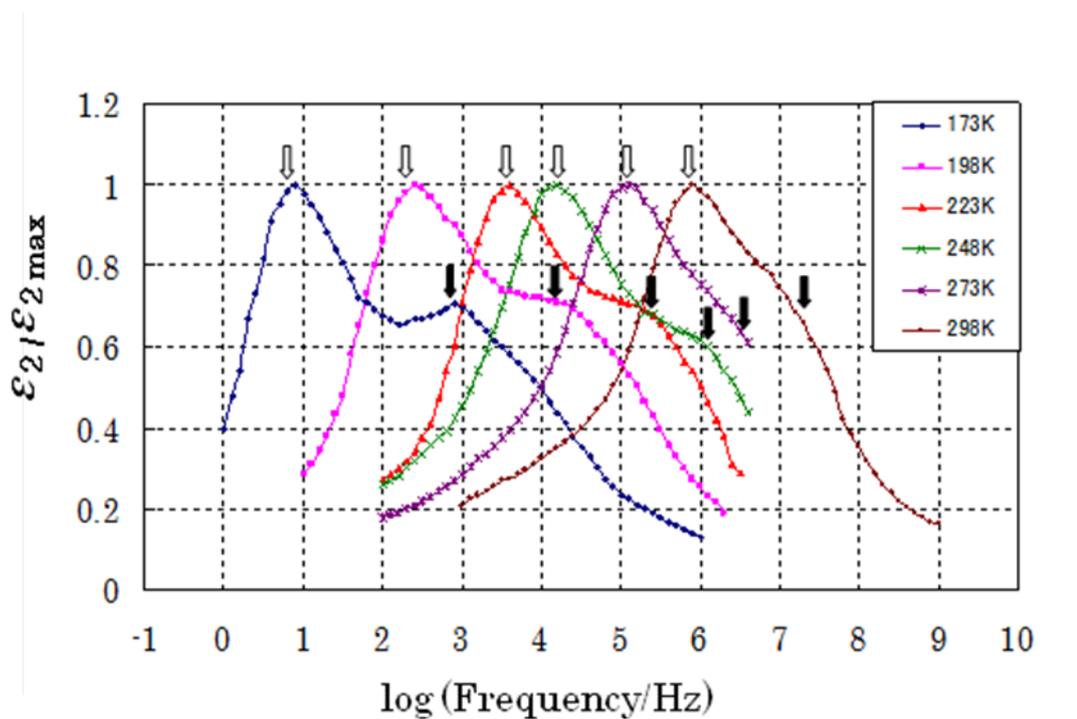


Fig.3-3 Example of dielectric-loss response curve obtained by wide-range measurement system. They are obtained at silver-iodide tetradecahedral-grain emulsion from 173K to 293K.

第2節：Maxwell-Wagner 理論と Pauly-Schwan/Hanai 理論

本章では、粒子分散系の誘電損失応答に関する Maxwell-Wagner 理論と Pauly-Schwan/Hanai 理論に関し紹介する。

2.1 Maxwell-Wagner 理論⁴⁾

Wagner は、分散媒質中に球形の粒子が分散された系の界面分極の誘電理論を示した。Fig. 3-4 にこの理論で取り扱われる系の概念図を示す。

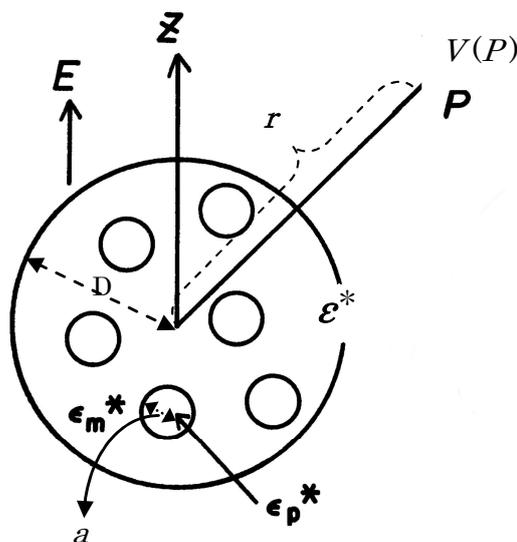


Fig. 3-4 Concept figure for the dielectric response of the system that includes particles dispersed in medium, which have complex dielectric constants of ϵ_p^* (particles) and the ϵ_m^* (medium) according to the Maxwell-Wagner theory. ϵ^* indicates the complex dielectric constant of the total system which consists of ϵ_p^* and ϵ_m^* . E is an electrical field parallel to the Z axis, and $V(P)$ indicates the potential at the point P . The complex dielectric constant ϵ^* can be evaluated by measuring the frequency dependence of $V(P)$.

この球形領域内の中心から十分離れた距離 r にある点 P が球形領域内にある半径 a の N 個の粒子と媒体から受けるポテンシャル V_N は、次式で表わされる。ここで E は Z 軸方向の電界であり、 EZ は点 P におけるこの電界のもたらすポテンシャルであり、 ϵ_p^* は分散された粒子の複素誘電率、 ϵ_m^* は媒質の複素誘電率である。

$$V_N = -EZ + E \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*} \cdot \frac{a^3}{r^2} N \cos \theta \quad (3-1)$$

Fig. 3-4 にある様に、粒子が分布した球形領域（半径 D ）を誘電率 ϵ^* の均質な領域とすると、球形領域の中心から十分離れた距離 r にある点 P において球形領域から受けるポテンシャル V_D は、次式となる。

$$V_D = -EZ + E \frac{\epsilon^* - \epsilon_m^*}{\epsilon^* + 2\epsilon_m^*} \cdot \frac{D^3}{r^2} \cos \theta \quad (3-2)$$

ここで小球の体積分率 Φ は、次式で定義される。

$$\Phi = \frac{a^3}{D^3} N \quad (3-3)$$

(3-1) 式と (3-2) 式が等しいとすると下記 (3-4) 式が成り立ち、系の複素誘電率 ϵ^* は、以下の様に記述される。

$$\epsilon^* = \epsilon_m^* \frac{2\epsilon_m^* + \epsilon_p^* - 2\Phi(\epsilon_m^* - \epsilon_p^*)}{2\epsilon_m^* + \epsilon_p^* + \Phi(\epsilon_m^* - \epsilon_p^*)} \quad (3-4)$$

小球粒子と媒体の複素誘電率からなる (3-4) 式は結局、

$$\epsilon^* = \epsilon_h + \frac{\epsilon_l - \epsilon_h}{1 + i\omega\tau} + \frac{K_l}{i\omega\epsilon_v} \quad (3-5)$$

の形になるが、ここで ϵ_h は高周波極限の誘電率、 ϵ_l は低周波極限の誘電率、 K_l は、低周波領域の導電率で、 ϵ_v は真空の誘電率、 ω は各周波数である。

複素誘電率の虚部の極大を与える緩和時間 τ は次式で記述される。

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_0} = \frac{2\epsilon_m + \epsilon_p + \Phi(\epsilon_m - \epsilon_p)}{2K_m + K_p + \Phi(K_m - K_p)} \epsilon_v \quad (3-6)$$

この緩和時間 τ は、粒子と媒体間の界面分極の緩和時間であり、(3-6) 式に示すように、粒子が分散される媒質と粒子の複素誘電率の実部 ϵ_m 、 ϵ_p と導電率に相当する K_m 、 K_p 並びに媒質と粒子の体積比率 Φ で決まる。 f_0 をこえる周波数では、この界面分極は外部電界に追従できなくなる。以上がモデルである。

実際のハロゲン化銀微結晶がゼラチンバインダーに分散された系において ϵ_m 、 K_m はゼラチンの誘電率（複素誘電率の実部）と導電率である。 ϵ_p は、ハロゲン化銀微粒子の誘電率であり、 K_p はハロゲン化銀微結晶の導電率、すなわちイオン伝導度に対応する。ハロゲン化銀

の暗伝導の電荷担体は、格子間銀イオンおよび銀イオン空孔であり、自由電子や正孔は存在しない。本研究の測定周波数領域に現れる誘電損失ピークは、前章の Fig.2-1 に示した様に緩和型の分散であり、粒子と媒質間の界面分極に基づくものである。したがって、電子分局や原子分極の寄与はない⁴⁾。

Maxwell-Wagner 理論に従えば、 ϵ^* は(3-5)式で記述されるので、複素誘電率の虚部の周波数依存性がデバイ型の分散を示し $\omega\tau=1$ を満たす際に極大を取ることが判る。従って実験的に複素誘電率の極大周波数を求めれば、(3-6)式から逆算して K_p すなわち粒子のイオン伝導度を求めることができる。この緩和時間 τ の意味するところは、粒子と媒質界面の界面分極の緩和時間である。本研究で扱うハロゲン化銀粒子分散物の場合、媒質(ゼラチン)の導電率が相対的に非常に小さい為、緩和時間 τ は、媒質と粒子の体積比や、粒子の形状の影響は小さく、ほぼハロゲン化銀粒子の導電率すなわち、イオン伝導度に依存する。

2.2 Pauly-Schwan/Hanai 理論⁵⁾

花井らは、これまでマクロカプセルや細胞等の皮膜粒子懸濁系における粒子殻部と核部、媒質の電氣的性質(複素誘電率)を調べる目的で、二重構造を有する粒子分散系の誘電損失応答に関する Pauly-Schwan 理論に改良を加え、解析に用いてきた。^{6) 7) 8)} 花井らの扱った被膜粒子懸濁系は、被膜部分が絶縁性で、その厚みが粒径に対し非常に小さい系である。

Fig.3-5 に電氣的二重構造を有する粒子分散系の誘電損失応答に関する Pauly-Schwann/Hanai 理論の概念図を示す。図は、Maxwell-Wagner 理論の場合と同様に、Z軸方向の電界 E に対して系から十分離れた点Pにおける電位 $V(P)$ の変化を観測することで系の複素誘電率 ϵ^* の周波数応答を得る事ができることを示している。図中 ϵ_m^* は、媒質の複素誘電率を、 ϵ_c^* は、粒子の核部の複素誘電率を示し、 ϵ_s^* は、粒子の殻部の複素誘電率を示す。 D は球形領域の半径であり、 R は核部の半径、 d はその殻部の厚みである

Pauly – Schwan (Hanai) Theory

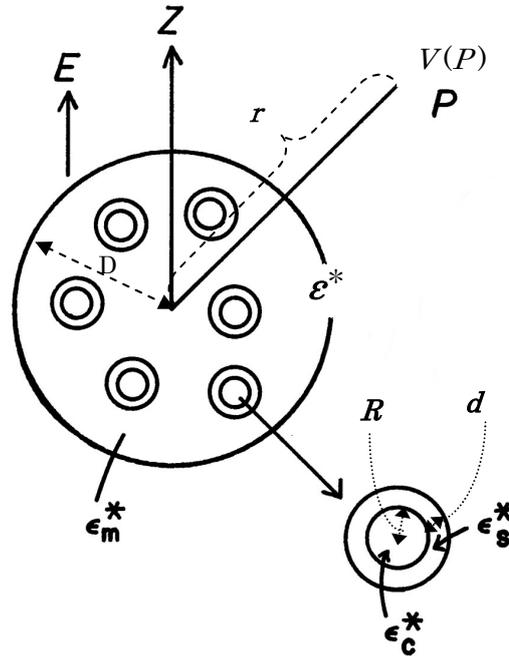


Fig. 3-5 The concept figure for the double-structured particles, which have different complex dielectric constants in core(ϵ_c^*) and shell(ϵ_s^*) regions respectively, and were dispersed in the medium(ϵ_m^*) according to the Pauly-Schwan/Hanai theory. ϵ^* indicates the complex dielectric constant of the total system which consists of ϵ_c^* , ϵ_s^* and ϵ_m^* . E is an electrical field parallel to the Z axis, and $V(P)$ indicates the potential at point P . The complex dielectric constant ϵ^* can be evaluated by measuring the frequency dependence of $V(P)$.

Maxwell-Wagner理論で用いた手法と同様にして半径 D の球形領域の中心から距離 r だけ離れた点における N 個の粒子と媒質によるポテンシャル V_N は、以下となる。

$$V_N = -Er \cos \theta - \frac{(\epsilon_m^* - \epsilon_s^*)(2\epsilon_s^* - \epsilon_p^*) + (\epsilon_m^* - 2\epsilon^*)(\epsilon_s^* - \epsilon_p^*)v}{(2\epsilon_m^* + \epsilon_s^*)(2\epsilon_s^* + 2\epsilon_p^*) + 2(\epsilon_p^* - \epsilon_s^*)(\epsilon_s^* - \epsilon_p^*)v} \\ \cdot EN(R+d)^3 \cdot \frac{1}{r^2} \cos \theta \quad (3-7)$$

球形領域 (半径 D) を誘電率 ϵ^* の均質な領域とすると、球形領域の中心から十分離れた距離

r にある点Pにおいて球形領域から受けるポテンシャル V_D は、次式の様に表わされる。

$$V_D = -Er \cos \theta - E \frac{\epsilon_m^* - \epsilon^*}{2\epsilon_m^* + \epsilon^*} \cdot \frac{D^3}{r^2} \cos \theta \quad (3-8)$$

ここで p は半径 D の球形領域に占める二重構造粒子の体積比である。

$$p = \frac{(R+d)^3}{D^3} N \quad (3-9)$$

Maxwell-Wagner 理論での取り扱いと同様に (3-7) 式と (3-8) を等価とすると系の複素誘電率として次式を得る。

$$\epsilon^* = \frac{K_m A + j\omega(K_m E + \epsilon_v \epsilon_m A) + (j\omega)^2(K_m E + \epsilon_v \epsilon_m A) + (j\omega)^3 \epsilon_v \epsilon_m B}{j\omega \epsilon_v C \left[1 + j\omega \frac{F}{C} (j\omega)^2 \frac{D}{C} \right]} \quad (3-10)$$

このとき A、B、C、D、E、F は以下となる

$$a = (1+2v) K_p + 2(1-v) K_s \quad (3-11)$$

$$b = (1-v) K_p + (2+v) K_s \quad (3-12)$$

$$c = (1+2v) \epsilon_p + 2(1-v) \epsilon_s \quad (3-13)$$

$$d = (1-v) \epsilon_p + (2+v) \epsilon_s \quad (3-14)$$

$$A = (1+2p) K_s a + 2(1-p) K_m b \quad (3-15)$$

$$B = [(1+2p) \epsilon_s c + 2(1-p) \epsilon_m d] \epsilon_v^2 \quad (3-16)$$

$$C = (1-p) K_s a + (2+p) K_m b \quad (3-17)$$

$$D = [(1-p) \epsilon_s c + (2+p) \epsilon_m d] \epsilon_v^2 \quad (3-18)$$

$$E = [(1+2p)(\epsilon_s a + K_s c) + 2(1-p)(\epsilon_m b + K_m d)] \epsilon_v \quad (3-19)$$

$$F = [(1-p)(\epsilon_s a + K_s c) + (2+p)(\epsilon_m b + K_m d)] \epsilon_v \quad (3-20)$$

(3-10)式における分母の[]内は、 $j\omega$ に関する2次式であるため (3-21) 式の形となる。

$$(1+j\omega \tau_p)(1+j\omega \tau_q) = 1 + j\omega(\tau_p + \tau_q) + (j\omega)^2 \tau_p \cdot \tau_q \quad (3-21)$$

ここで $\tau_p + \tau_q = F/C$ $\tau_p \cdot \tau_q = D/C$ である。

従って緩和時間 τ_p 、 τ_q は、 F 、 C 、 D により記述できることになる。

結局、系の複素誘電率 ϵ^* は、Maxwell-Wagner 理論と同様に下記の形の式に記述される。

$$\epsilon^* = \epsilon_h + \frac{\epsilon_l - \epsilon_i}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{1 + j\omega\tau_2} + \frac{K_1}{j\omega\epsilon_v} \quad (3-22)$$

式中 ϵ_h は高周波極限の誘電率、 ϵ_i は τ_1 と τ_2 の逆数で決まる周波数間の誘電率、 ϵ_l は低周波極限の誘電率、 K_1 は低周波領域の導電率で、 ϵ_v は真空の誘電率である。

Pauly-Schwann/Hanai 理論は、基本的に Maxwell-Wagner 理論の拡張であるが、主たる違いは、(3-22) 式に示した複素誘電率 ϵ^* の虚部が、下記 (3-23) (3-24) 式に示す様に、2つの異なる緩和時間 τ_1 と τ_2 を含む点にある。 τ_1 と τ_2 は、Maxwell-Wagner 理論の場合と同様、誘電率 ϵ_m^* 、 ϵ_c^* 、 ϵ_s^* の実部と虚部、すなわち誘電率と導電率並びに媒質、核部、殻部の体積比等から算出される定数である。

$$\text{Im} \left(\frac{\epsilon_l - \epsilon_i}{1 + j\omega\tau_1} \right) = \frac{\omega\tau_1(\epsilon_l - \epsilon_i)}{1 + \omega^2\tau_1^2} \quad (3-23)$$

$$\text{Im} \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{1 + j\omega\tau_2} \right) = \frac{\omega\tau_2(\epsilon_i - \epsilon_h)}{1 + \omega^2\tau_2^2} \quad (3-24)$$

したがって、 ϵ^* の周波数依存性は、これらの物性値並びに特性値から、定数を計算することで得られる。

2つの緩和時間の一方は、媒質と殻部間の界面分極に由来し、もう片方は、核部及び殻部からなる界面分極の緩和時間に由来する。この緩和時間は、Maxwell-Wagner 理論の場合と同様に、粒子が分散される媒質と粒子の複素誘電率 ϵ_m^* 、 ϵ_c^* 、 ϵ_s^* の実部と虚部、すなわち導電率 K_m 、 K_c 、 K_s 並びに媒質と粒子の体積比率で決まるが、媒質（ゼラチン）の導電率が相対的に非常に小さい為、通常媒質と粒子殻部の界面分極の緩和時間は、両者の体積比の影響が小さく、殻部の導電率が支配要因となる。一方、ハロゲン化銀粒子の核部と殻部の界面分極の緩和時間は、両者の導電率が大きく違えば、高導電率相の導電率で決まるが、導電率の差が小さいと、体積比に応じて低導電率相の影響が生じる。従って均一粒子の場合の様に、誘電損失極大を与える周波数から導電率を求めることは単純ではなく、Pauly-Schwann/Hanai 理論による理解と解析が必要となる。

参考文献

- 1) J. Van Biesen, J. Appl. Phys., **41 (5)**, 1910 (1970).
- 2) S. Takada, Jpn. J. Appl. Phys., **12 (2)**, 190 (1973).
- 3) F. C. Brown, "The Physics of Solids", W. A. Benjamin, Inc., New York (1967).
- 4) 岡小天, 中田修 "固体誘電体論" 第4章, 岩波書店, 東京, 1966.
- 5) P. Sherman ed., T. Hanai "Emulsion Science" Chap.5, Academic Press, 1968.
- 6) 花井哲也, 浅見耕司, 膜 (Membrane), **12 (3)**, 175 (1977).
- 7) H. Z. Zhang, K. Sekine, T. Hanai, and N. Koizumi, Colloid & Polymer Sci., **262**, 513 (1984).
- 8) K. Sekine, Colloid & Polymer Sci., **264**, 943 (1984).

第4章：ハロゲン化銀微結晶における多価金属不純物のフレンケル欠陥への影響

第1節：序論

写真感光材料として広く用いられて来たハロゲン化銀微結晶において、代表的な多価金属ドーパントであるイリジウムやロジウム、鉛、鉄等は、相反則不軌の改良、高感度化、硬調化等の目的で用いられて来た¹⁾。Eachus や Olm らは、これらの金属ドーパントの電子捕獲性に注目し、電子スピン共鳴法等を駆使して電子捕獲時の中心における電子の滞在時間の違いを示し、感光過程におけるこれら金属ドーパントの機能を説明した^{2) 3)}。また R. J. Deri と J. P. Spoonhower らは、マイクロ波吸収光伝導法を開発し、不純物中心の電子捕獲断面積等を明らかにした⁴⁾。Ir³⁺イオンの結晶中での光電子に対する振る舞いは、一次的な電子捕獲中心として機能し、高照度並びに低照度での再結合防止効果があると考えられてきた。この一次電子捕獲性は、母体となるハロゲン組成並びに配位子の種類で大きく変わることが知られている²⁾。3価のイリジウムやロジウムが、ドーパントとして結晶内に持ち込む銀イオン空孔は、電荷補償の為に1原子あたり2個と考えられるが、この状態に関し、例えば2個の空孔は、Z軸方向の対照位置に配位し電子を捕獲することで、銀イオン空孔を解離することが分光学的に示されてきた³⁾。2価のPb²⁺イオンも同様に主に高照度不軌改良等の目的で、写真用ドーパントとして用いられてきた。その感光過程に及ぼす影響は、クーロン力による浅い電子捕獲中心として機能することが報告されている⁵⁾。

大結晶の系において多価金属不純物は、ハロゲン化銀結晶中に存在する固有欠陥である格子間銀イオンと銀イオン空孔間の平衡に大きな影響を及ぼすことが知られている。また写真感光材料に用いられる微結晶においてIr³⁺イオンやPb²⁺イオンは、銀イオン空孔がイオン伝導を支配すると考えられる10⁻⁴ mol/mol-Ag以上の多量のドーパ濃度で、増感効果をもたらすことが筆者らの研究により見出されている^{6) 7)}。これらのことから、写真感光過程の理解のためには、微結晶の系における不純物ドーパントのフレンケル欠陥への影響を調べることは、重要であると考えられる。しかしながら微結晶の系ではこの点が、あまり調べられて来なかった。ミリメートルオーダーの熔融法で作成された大結晶ではイオン伝導度の温度依存性に、格子間銀イオンによる伝導が支配的となる高温側の真性領域と、銀イオン空孔による伝導が支配的となる低温側の不純物領域とが出現することが知られている⁸⁾。

サブミクロンオーダーのハロゲン化銀微結晶のイオン伝導度は、大結晶に対し粒子表面のキンク位から過剰に供給される格子間銀イオンの影響で、高い値を示すことが知られている^{9) 10)}。サイズが小さいほど表面の影響が大きくなり、臭化銀微結晶を例にとれば、平均粒子径が0.2 μm程度の微粒子の場合に大結晶で得られている値に対し2桁近く高い値が報告されている¹¹⁾。この様な場合、表面から過剰に供給される格子間銀イオンの影響で、多価金属イオンにより持ち込まれる銀イオン空孔の影響を調べることが出来なかった。

写真用安定化剤であるメルカプト基を有する有機化合物や、窒素を含有するヘテロ環化合物は、微結晶表面におけるキンク位の銀イオンを安定化させることで、ハロゲン化銀微結晶の表

面を安定化する効果が期待され広く用いられてきた^{1,2)}。従って、これらにより表面から供給される格子間銀イオンの影響を、低減することができると考えられている。しかしながらこの場合に、粒子内の固有欠陥の状態が大結晶と比較しうるか否かは、調べられて来なかった。何故ならば、これまでの誘電損失法は、測定できる周波数範囲(=伝導度範囲)が、真性領域から不純物領域をカバーできるほど広くなかったためである^{1,0)}。特に不純物が持ち込む銀イオン空孔によって伝導度が支配される不純物領域を調べる為の、低周波数領域の測定手段が無かった。そこで本研究では、低周波数帯域を拡大した。

本章では、代表的な写真用安定化剤であるメルカプトテトラゾールで、キंक位の銀イオンを安定化し、表面からの銀イオンの供給を抑制した臭化銀微結晶でのイオン伝導度と、その活性化エネルギーの測定を行った。さらに写真用ドーパントとして広く用いられている Ir^{3+} イオン並びに Pb^{2+} イオンをドーパしたハロゲン化銀微結晶に関しても、上記メルカプトテトラゾールを吸着させた粒子のイオン伝導度を測定し、ドーパントが微結晶のフレンケル欠陥に及ぼす影響に関して解析した。

第2節：実験

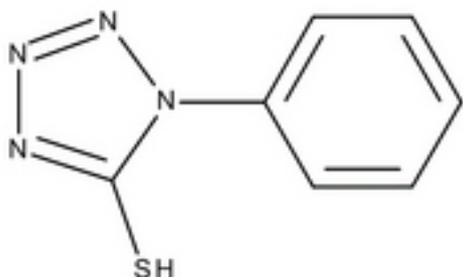
2.1 臭化銀微粒子試料の調製

本研究に用いたハロゲン化銀微結晶は、従来の手法と同様に、コントロールド・ダブルジェット法により形成した平均球相当径 $1.0 \mu\text{m}$ (Ir^{3+} イオンのドーパ量依存性測定用、以下試料 I とする。) と $0.5 \mu\text{m}$ (Ir^{3+} イオン、 Pb^{2+} イオンドーパ量依存性測定用、以下試料 II とする。) の臭化銀立方体粒子である。

Ir^{3+} イオンをドーパするために、6 塩化イリジウム 3 カリウム (K_3IrCl_6) を試料 I、II の調製時にハロゲン化物溶液に添加した。また 2 価の Pb^{2+} イオンをドーパするために、硝酸鉛 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) を同様に試料 II の調製時にハロゲン化物溶液に添加した。添加したイオン量に対し実際にドーパされたイオンの量を正確に知るために、 Ir^{3+} イオン並びに Pb^{2+} イオン量の定量には原子吸光法を用いた。Fig. 4-1 に示したように Pb^{2+} イオンのドーパ率(添加した全 Pb^{2+} イオンの内、粒子に取り込まれた割合)は、コントロールド・ダブルジェット法で臭化銀を成長させる際の温度、溶剤(アンモニア)濃度並びに銀電位により、ほぼゼロから 50% 程度の範囲で変動した。本研究においては、Fig. 4-1 に示すようなドーパ率の銀/塩化銀電極に対する反応容器中の銀電位依存性をもとに、 Pb^{2+} イオンのドーパ率が凡そ 40% 程度で、かつ立方体粒子を形成しうる条件として電位 100 mV、溶液温度 45°C を選択した。また溶剤であるアンモニアの溶液中の濃度は、全添加硝酸銀に対し $0.5 \text{ mol/mol}\cdot\text{Ag}$ の条件を選択した。 Ir^{3+} イオンのドーパ率は、粒子形成条件への依存度が小さく、本研究の範囲では通常 90% 程度であった為、温度を 60°C とする以外は試料 II と同様の条件で粒子形成を行った。こうして Ir^{3+} 、 Pb^{2+} のいずれも粒子中のドーパ濃度が最大 $10^{-3} \text{ mol/mol}\cdot\text{Ag}$ の粒子を形成した。

1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール(以下 PMT とする)を吸着させた臭化銀微粒子の調

製は、試料 I、II の臭化銀乳剤を 40 °C で溶解した状態で攪拌しながら、メタノールに溶した PMT のメタノール溶液を添加することで行った。



1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール構造式

2.2 誘電損失法によるイオン伝導度測定

このゼラチン溶液に分散したハロゲン化銀微結晶からなる分散物を塗布、乾燥し 100 μm 厚の乾膜に成形し測定試料とした。この試料の真空脱気を行い、水分子の分極による測定への影響を除去した上で、平行平板電極に挟んでそのインピーダンスの周波数特性を測定し、結果を Maxwell-Wagner の式に照らし、分散している微結晶のイオン伝導度を評価した^{10) 11)}。

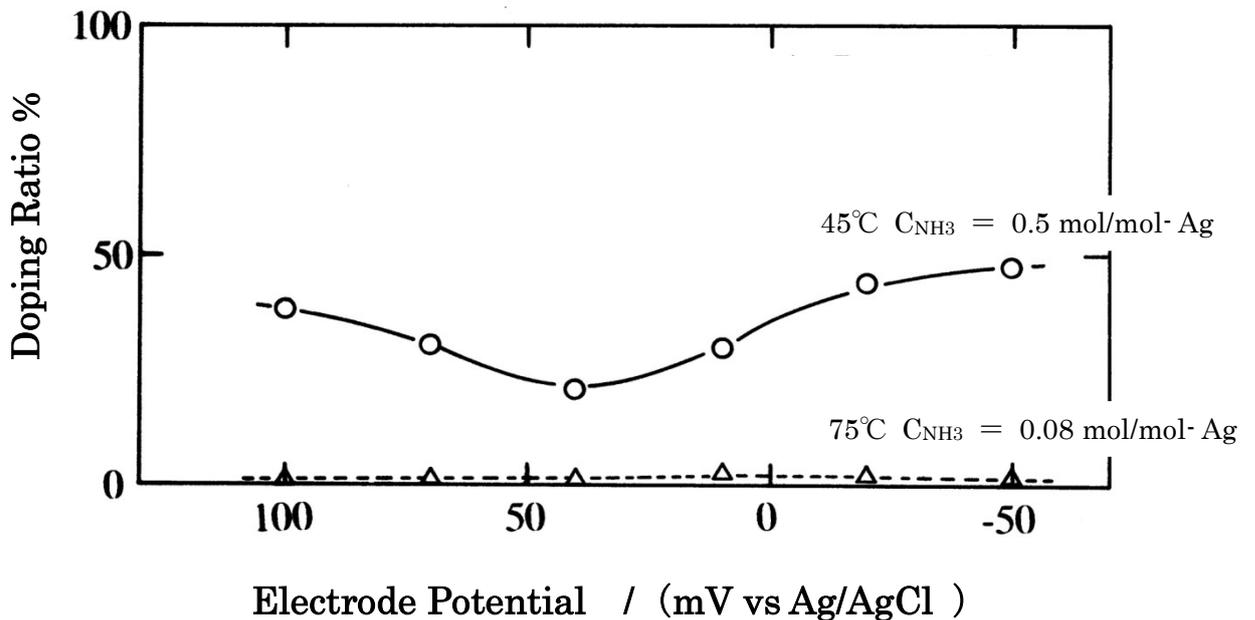


Fig. 4-1 Doping ratio (amount of doped impurity / amount of added impurity) of Pb ions in AgBr grains as a function of electrode potential during precipitation of AgBr grains. Open circles with a solid line and open triangles with a broken line indicate the doping ratio of Pb ions at and at 45°C with NH₃ solvent of 0.5 mol/mol-Ag and at 75°C with NH₃ solvent of 0.08 mol/mol-Ag, respectively.

第3節：表面安定化剤を吸着させた臭化銀粒子のイオン伝導度

Fig. 4-2 に PMT の添加量に対する、誘電損失測定から求めた試料 I (平均球相当系 1.0 μm の臭化銀立方体粒子) の室温 298 K におけるイオン伝導度の変化を示す。Hamilton らによって報告されているテトラザインデンの場合と同様に、イオン伝導度は、PMT の添加に従い減少した^{9) 12)}。イオン伝導度は、おおよそ 10⁻³ mol/mol-Ag 程度の添加量まで下がり続け、極小値を示した後、わずかに増加し一定となった。用いた臭化銀粒子の球相当径は、1.0 μm でありイオン伝導度の減少は、1桁強であった。ほぼ下がり切った後に若干上昇して安定化した図中 B で示した点付近のイオン伝導度は、3-5×10⁻⁸ Ω⁻¹・cm⁻¹ となり大結晶で報告されている値 2×10⁻⁸ Ω⁻¹・cm⁻¹ とほぼ一致した^{8) 15)}。

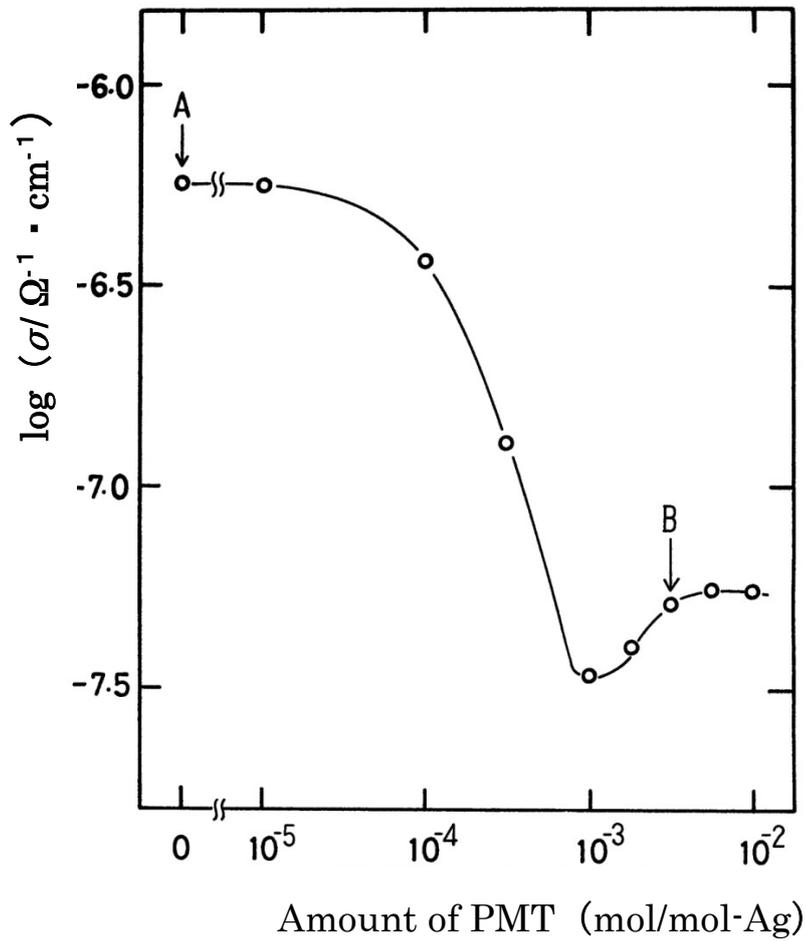


Fig. 4-2 Dependence of ionic conductivity on the amount of 1-Phenyl-5- Mercaptotetrazole (PMT) added to the emulsion with silver bromide cubic grains of sample I at 298 K. Sample A indicates the ionic conductivity without PMT and sample B indicates the one with PMT of the amount of 3×10^{-3} mol/mol-Ag.

本研究では、Fig.4-2 中「A」で示した PMT を吸着しなかった試料 A と、PMT を吸着させイオン伝導度を低下させ、PMT 添加量に対しイオン伝導度がほぼ変化しなくなった Fig.4-2 中「B」で示す PMT 添加量の試料 B に関し、そのイオン伝導度の温度依存性を詳細に調べた。その結果をアレニウスプロットの形で Fig. 4-3 に示す。図中鎖線より上部の領域は、従来の誘電損失法で測定が可能であった領域を示し、鎖線より下部の領域は、今回新たに測定が可能になった領域を示す。

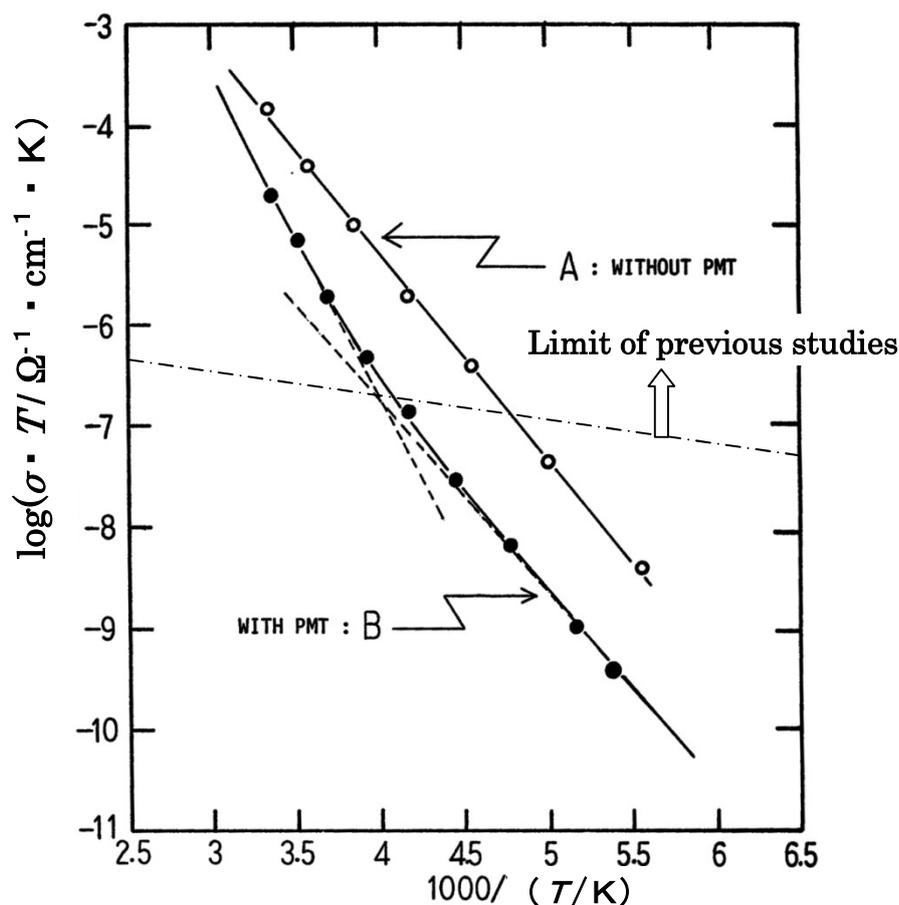


Fig. 4-3 Arrhenius plots of $\sigma \cdot T$ (product of ionic conductivity and absolute temperature) for the emulsion of sample I for getting the information of activation energy directly from the slope of dates according to formula (2)–(5). Open circles with a solid line indicate the sample A without PMT, and closed circles with solid lines indicate the sample B with PMT, respectively. These samples are the same ones in Fig. 4-2. Sample B has two components of ionic conductivity with different activation energy represented as broken lines. The high temperature region indicates an intrinsic region, and the low temperature region indicates an impurity region. The area above the chain line indicates the measurable region of ionic conductivity in the previous studies.

PMT を吸着させなかった試料 A のイオン伝導度は、単一の成分を持ち、活性化エネルギーは 0.41 eV を示したが、この値は高田らにより報告された同一サイズの臭化銀立方体粒子における結果、0.42 eV をほぼ再現している¹⁰⁾。従って、この伝導成分は、表面のキンク位から生成される格子間銀イオンによる伝導成分であると結論する。ここで臭化銀大結晶における真性領域と不純物領域に関するイオン伝導度の理論式を式 (4-1) から (4-4) に示す⁸⁾。Fig. 4-3 において縦軸に伝導度 σ と絶対温度 T の積を取ったのは、イオン伝導度 σ が以下の式に示す温度依存性を持つことを考慮し、図中の直線の傾きから、活性化エネルギーを求めるためである。

真性領域においては、

$$\sigma = (C_1/T) \exp[-(2U_i + E_F) / 2kT] \dots \dots \dots (4-1)$$

不純物領域においては、

$$\sigma = (B_1/T) \exp[-(U_v + E_A) / kT] \cdot \{ [1 + B_2 \cdot \exp(E_A/kT)]^{1/2} - 1 \} (4-2)$$

$B_2 \cdot \exp(E_A/kT) \ll 1$ のとき

$$\sigma = (C_2/T) \exp(-U_v/kT) \dots \dots \dots (4-3)$$

$B_2 \cdot \exp(E_A/kT) \gg 1$ のとき

$$\sigma = (C_3/T) \exp[-(2U_v + E_A) / 2kT] \dots \dots \dots (4-4)$$

ここで C_1 、 C_2 、 C_3 、 B_1 、 B_2 は定数、 T は絶対温度、 k は、ボルツマン定数、 E_F は、フレンケル欠陥の形成エネルギー、 U_i 、 U_v は、格子間銀イオンと銀イオン空孔の移動度エネルギー、 E_A は不純物中心と銀イオン空孔の会合エネルギーである。

Fig. 4-3 において、PMT を吸着させた試料 B は、従来の大結晶系の報告にある様に、2 つの異なる活性化エネルギー約 0.7 eV と約 0.4 eV を持つ 2 成分からなる温度依存性を示した。Table1 の左欄に文献に報告されているフレンケル欠陥対の形成エネルギー (E_F)、格子間銀イオンの移動エネルギー (U_i)、銀イオン空孔の移動エネルギー (U_v)、銀イオン空孔と不純物の会合エネルギー (E_A) をまとめた。ここで会合エネルギーは不純物種に依存するが、これらの文献では特定されていない^{8) 13) 14)}。これらのデータを用い、上述の式 (4-1) から (4-4) に適用して計算で求めた高温の真性領域と、低温の不純物領域の活性化エネルギーを、Table1 の右欄にイオン伝導度の活性化エネルギーとして示した。表中、低温領域での活性化エネルギーが 0.34 eV から 0.42 eV までの幅を示したのは、式 (4-3)、(4-4) に従い残留不純物種の影響で活性化エネルギーが幅を持つことを反映している。

Table 4-1 Energy parameters of the AgBr large crystal reported on ref. 8 and 13. Formation energy of a Frenkel pair E_F , migration energy of interstitial silver ion U_i , association energy of vacancy and impurity E_A , migration energy of vacancy U_v are listed in the left side. According to the formulas (2)–(5), the estimated activation energies were listed in the right side of the table which were calculated from the data of E_F, U_i, E_A and U_v . The activation energies of ionic conductivity have some components in the higher temperature region and the lower temperature region. One corresponds to the intrinsic region at the higher temperature, others correspond to the impurity region at lower temperature region.

E_F :Formation energy of a Frenkel pair	U_i :Migration energy of interstitial silver ion	E_A :Association energy of vacancy and impurity	U_v :Migration energy of vacancy	Activation energy of ionic conductivity	
				Intrinsic region(at high temperature)	Impurity region(at low temperature)
1.06 eV	0.15 eV	0.16 eV	0.34 eV	0.68 eV	0.34 eV — 0.42 eV

Table 4-1 に示した大結晶の文献値との対比を行うと試料 B の温度依存性から得られた 2 つの活性化エネルギーのうち、高温側の約 0.7 eV の活性化エネルギーは、格子間銀イオンの伝導による真性領域を示し、一方低温側の約 0.4 eV の活性化エネルギーは、不純物により持ち込まれた銀イオン空孔が伝導の主体となる不純物領域での活性化エネルギーを示していると考えられる。この結果から、PMT を吸着させた試料 B は、粒子表面からの格子間銀イオンの影響が除かれ、大結晶と同様のイオン伝導度挙動を示すことが判った。

第 4 節：多価金属をドーピングした臭化銀粒子のイオン伝導度と銀イオン空孔の会合状態

一般に、臭化銀結晶のイオン伝導度は式(5)のように易動度の高い格子間銀イオンによる伝導と易動度の低い銀イオン空孔による伝導の和で記述される。

$$\sigma = N_i \cdot e \cdot \mu_i + N_v \cdot e \cdot \mu_v \dots \dots \dots \quad (4-5)$$

(5)式における σ はイオン伝導度であり、 e は素電荷を示し、 μ_i と μ_v は、それぞれ格子間銀イオンと銀イオン空孔の移動度を示す。 N_i 、 N_v は、それぞれ格子間銀イオン濃度、銀イオン空孔濃度である。電荷担体である格子間銀イオンと銀イオン空孔濃度は、下記式(6)と式(7)を満たす必要がある。

$$N_i \cdot N_v = K(T) \quad \dots \dots \quad (4-6)$$

$$N_i + (m - 1) \cdot \alpha \cdot [M^{m+}] = N_v \quad \dots \dots \quad (4-7)$$

(4-6) 式における $K(T)$ は、ハロゲン化銀中の固有欠陥である格子間銀イオンと銀イオン空孔、すなわちフレンケル欠陥の平衡定数である。多価カチオンが結晶内に存在する場合、 $N_i \cdot N_v$ は、(4-7) 式に示す電気的中性条件を満たすように、多価カチオン濃度 $[M^{m+}]$ の影響を受ける。(4-7) 式において m は、多価カチオン不純物の価数、 α は不純物と銀イオン空孔の解離率であり、通常この多価カチオンは、金属不純物である。

多価カチオン濃度が低い場合には、移動度の高い格子間銀イオンがイオン伝導を支配している。金属不純物がドーピングされると電荷中性条件のため、格子間銀イオンが減少するに伴いイオン伝導度は低下する。しかし、多量の多価カチオンが結晶内に導入され、銀イオン空孔の濃度が十分高くなって銀イオン空孔が伝導の主役となると、多価カチオン量の増加とともにイオン伝導度が増加する挙動を示すことが、大結晶の場合に知られている¹³⁾。従って(4-5) 式のイオン伝導度 σ は、多価カチオン濃度 $[M^{m+}]$ を増加させてゆくと一旦減少し、極小値を経た後増加に転ずる。

Fig. 4-4 に試料 I の臭化銀立方体粒子の室温 298K におけるイオン伝導度の、 Ir^{3+} イオンドーピング量依存性を示す。白丸と実線で示す PMT を吸着していない場合は、 10^{-4} mol/mol-Ag 以上のドーピング量では、イオン伝導度の増加が見られるが、それ以下のドーピング量では変化が見られず、上述の式(4-7)に従う様なイオン伝導度の変化は起こらず、上記の理論に適合していない。

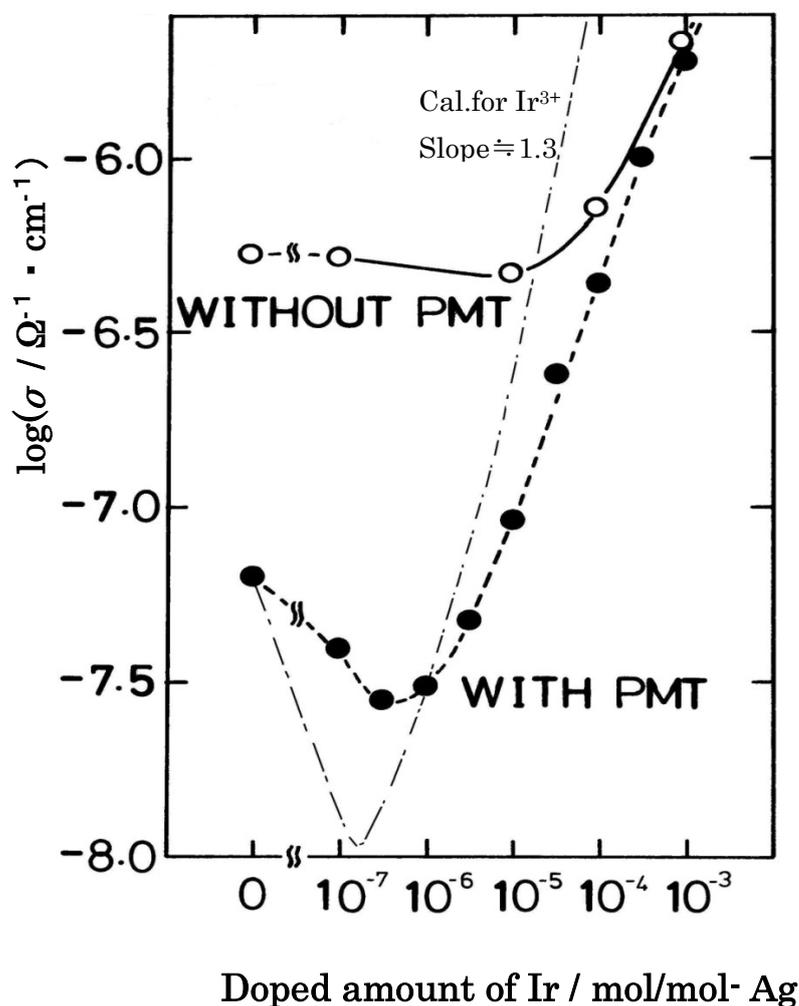


Fig. 4-4 Dependence of ionic conductivity on the amount of Ir^{3+} ions doped in AgBr cubic grains at 298 K. Open circles with a solid line indicate the sample without PMT; Closed circles with a broken line indicates the sample with PMT. The ionic conductivity decreased and then increased with increasing the amount of doped Ir^{3+} ions. In this experiment, the ionic conductivity of the samples with PMT has the minimum point, while such kind of behavior was not observed in the case of samples without PMT. The chain line indicates the calculated result of ionic conductivity according to the energy parameter in reference 13, and the left end of the line is adjusted to the same point of the experimental result with PMT.

これに対し PMT を試料 B と同量吸着させた場合には、大結晶で報告されているドーブ量依

存性と同様に、多価金属のドーピング量が少ない領域では、格子間銀イオンの減少に伴うイオン伝導度の減少が見られ、さらに多価カチオン濃度が増加した際には、銀イオン空孔の増加に伴うイオン伝導度の増加が観測され、挙動の一致が得られた。文献 13 にある大結晶の移動度、室温 298 K での平衡定数等を用いて計算したイオン伝導度を図中鎖線で示した。実験と比較する計算結果は、ドーピング量ゼロの点で等しく、 Ir^{3+} イオンが持ち込む銀イオン空孔はすべて解離すると仮定した¹³⁾。図中「Cal.Slope=1.3」として示した計算結果は、 Ir^{3+} イオンと導入された銀イオン空孔との全解離を想定したものである。すなわち、 Ir^{3+} イオン濃度が格子間銀イオン濃度より十分高い場合に、(4-7) 式で $\alpha = 1$ 、 $m = 3$ とすると例えば、 Ir^{3+} イオン濃度が 10 倍になれば、銀イオン空孔は、20 倍になることを反映している。Fig.4-4 に示す様に、 Ir^{3+} イオン濃度が 10^{-5} mol/mol-Ag 以上の領域での両対数プロットでのドーピング量に対するイオン伝導度の増加は、傾き 0.7 程度の直線に乗る。このことは、 Ir^{3+} イオン濃度が 10 倍になった際に、銀イオン空孔は、 $10^{0.7} \approx 5$ 倍程度増えることを示している。従って Ir^{3+} イオン中心と銀イオン空孔の解離率は、 $\alpha \approx 10^{0.7} / 10^{1.3} \approx 5/20 = 0.25$ 程度と予想される。すなわち、 Ir^{3+} イオン 1 個が導入された際に、2 個導入される銀イオン空孔の内、0.5 個程度が解離してイオン伝導に寄与しているということになる。解離率としては、約 25%程度ということになるが、実際には、1 個目の銀イオン空孔と 2 個目の銀イオン空孔の解離率は、異なると予想される。

Ir^{3+} イオンまたは Pb^{2+} イオンをドーピングした、平均球相当径 $0.5 \mu\text{m}$ の試料 II の臭化銀立方体粒子のイオン伝導度に関し、高濃度ドーピング領域の試料を作製して同様の測定を行った。PMT の添加量は、平均球相当径 $1.0 \mu\text{m}$ の試料 I の系を調べた場合に対し、粒径の違いによる表面積比を考慮し、 5×10^{-3} mol/mol-Ag を用いた。結果を Fig. 4-5 に示す。図中鎖線は、2 価の Pb^{2+} イオンの場合の全解離を想定した計算結果で、ほぼ傾き 1.0 を示す。高濃度ドーピング領域で PMT を吸着させた場合に、 Ir^{3+} イオンをドーピングした場合のイオン伝導度の増加は、 Ir^{3+} イオンのドーピング量に対し試料 I の場合と同様に約 0.7 の傾きで増加し、サイズに依らないことが判った。これに対し破線の Pb^{2+} イオンをドーピングした場合は、実線の Ir^{3+} イオンをドーピングした場合に対し、同じドーピング量で低いイオン伝導を示した。図中に示した対数表示において、ドーピング量の増加に対してイオン伝導度は、傾き約 0.55 で増加した。従って Pb^{2+} イオンをドーピングした場合は、1 個の Pb^{2+} イオンに対し 1 個の銀イオン空孔が導入されるため、 $\alpha = 10^{0.55} / 10^{1.0} \approx 3.5 / 10 = 0.35$ となり、概ね 35%の解離率となった。

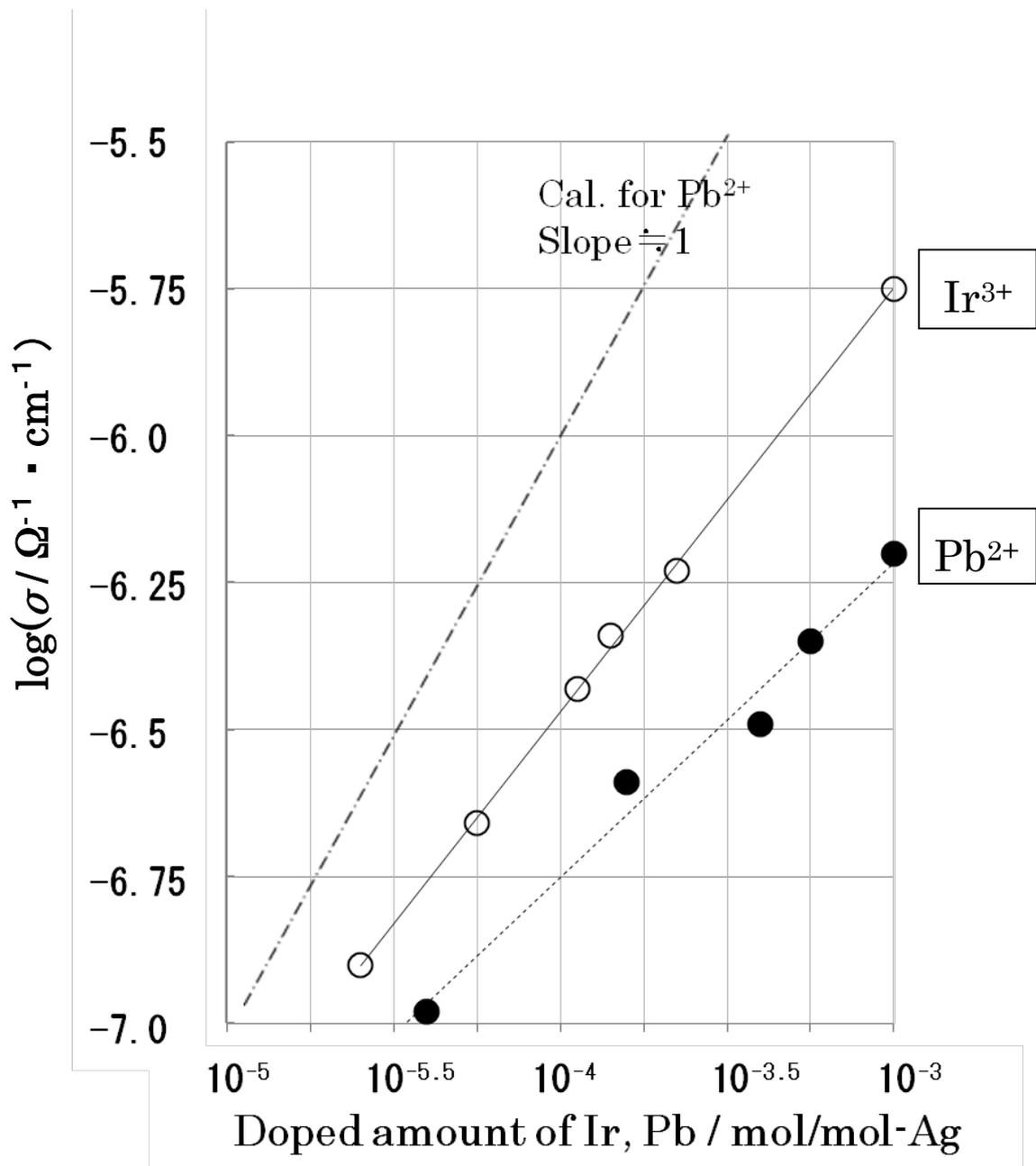


Fig.4-5 Relationships between the impurity ratio and the ionic conductivity for sample II (silver bromide cubic grains with 0.5 μm diameter) doped with Ir³⁺ or Pb²⁺. PMT of 5×10^{-3} mol/mol-Ag was added to the sample.

Amounts of doped ions were at high concentration region. Open circles with a solid line show the result for Ir³⁺ ion, and closed circles with a broken line show the one for Pb²⁺ ion. Chain line indicated the calculation for Pb²⁺ ion, and slope=1 indicates for the case that all vacancies were free from Pb²⁺ ion centers.

Fig. 4-5 中の、 10^{-3} mol/mol_{Ag} 付近の Ir^{3+} イオン並びに Pb^{2+} イオンをドーピングした臭化銀立方体粒子の、イオン伝導度 σ と絶対温度 T の積に関するアレニウスプロットを示したものが、Fig. 4-6 である。

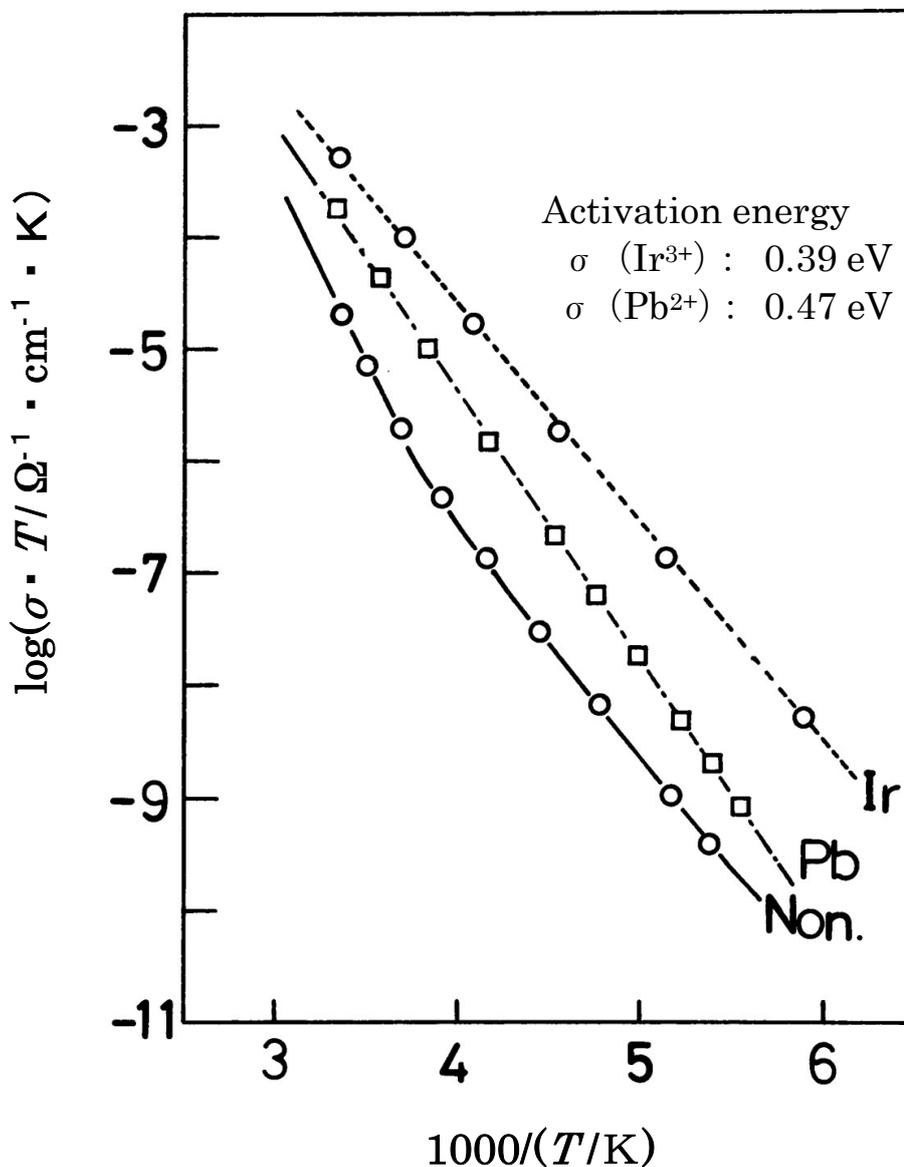


Fig. 4-6 Temperature dependence of ionic conductivity for Ir-doped, Pb-doped and non-doped AgBr cubic grains in sample II with PMT. The doping level of Ir^{3+} ions and Pb^{2+} ions are the same level of 10^{-3} mol/mol-Ag. Open circles with solid line shows the data for non-doped AgBr grains, open circles with broken line shows the data for AgBr grains doped with Ir^{3+} ions and quadrangles with chain line shows the one with Pb^{2+} ions doped AgBr grains. The temperature dependence of ionic conductivity shows two components only for the non-doped sample. These behaviors are similar to the one shown in Fig.4-3.

破線の Ir^{3+} イオン及び鎖線の Pb^{2+} イオンをドーピングした臭化銀立方体粒子は、いずれも $10^{-3} \text{ mol/mol} \cdot \text{Ag}$ 程度の多価金属をドーピングしているので、測定温度範囲で不純物領域のみを示す直線挙動となっている。実線は、非ドーピング臭化銀粒子の場合の実験結果である。これらドーピング粒子のイオン伝導度の活性化エネルギーは、 Ir^{3+} イオンドーピングの場合が 0.39 eV であり Pb^{2+} イオンドーピングの場合が 0.47 eV となった。この結果を前述の式 (4-4) に当てはめると、この濃度領域では、 Ir^{3+} イオンと銀イオン空孔の会合エネルギーは、 0.10 eV と見積もられる。一方、 Pb^{2+} イオンと銀イオン空孔の会合エネルギーは、 0.26 eV と見積もられ、より大きな値となった。以上の結果を基に Ir^{3+} イオン及び Pb^{2+} イオンと銀イオン空孔との状態に関する考察を以下に行う。

Ir^{3+} イオンの場合には、 0.10 eV という低い会合エネルギーを示すことから導入される2個の銀イオン空孔の内、1個目の銀イオン空孔が、この低い会合エネルギー（第一会合エネルギー）で Ir^{3+} イオンから解離していると考えられる。前述の様に解離率は、見かけ 25%と Pb^{2+} イオンよりも低いが、解離した空孔は、ほとんどこの会合エネルギーに従う銀イオン空孔と考えられ、1個目の銀イオン空孔の解離に限って考えれば、ドーピングした全 Ir^{3+} イオンの内、約 50%が銀イオン空孔を解離していると推定される。Fig. 4-7 に示す様に測定温度範囲でイオン伝導度の温度依存性は直線に乗ることから、2個目の銀イオン空孔は会合エネルギーが十分大きく（第二会合エネルギー）、ほとんど解離していないと予想される。 Ir^{3+} イオンは1個あたり2個の銀イオン空孔を持ちこむことから、室温付近での Ir^{3+} イオンの状態は1個の空孔を解離し2個の空孔が会合した $\text{Ir}^{3+} \cdot \text{V}^-$ 状態が約 50%を占め、残りの 50%は、銀イオン空孔が2個会合している $\text{Ir}^{3+} \cdot 2\text{V}^-$ であると予想される。（ここで V^- は、銀イオン空孔を表す。）また、銀イオン空孔をすべて解離した Ir^{3+} 状態は、ほとんど存在しないことが予想される。

これに対し Pb^{2+} イオンの場合には、 Pb^{2+} イオンと銀イオン空孔の解離率はおおよそ 35%程度であると見積もられたが、イオン伝導度の温度依存性から見積もられる会合エネルギーが、 Ir^{3+} イオンの第一会合エネルギーよりも大きいことは、この 35%の解離率と符合する。室温付近での Pb^{2+} イオンの状態は、銀イオン空孔が会合した $\text{Pb}^{2+} \cdot \text{V}^-$ 状態が約 65%、残り 35%が銀イオン空孔を解離した Pb^{2+} 状態で存在すると予想される。

これらの状態の違う不純物中心と解離した銀イオン空孔は、感光過程においてそれぞれ異なる電子・正孔捕獲性を示すことが予想される。 Ir^{3+} イオンや Pb^{2+} イオンの様な多価金属ドーパントは、ハロゲン化銀感光材料の相反則不軌改良や感度の増加を目的に広く用いられており、それらドーパントの感光過程における役割は、主に電子捕獲中心として報告されてきた³⁾⁴⁾⁵⁾。今回、いずれのドーパントの場合にも銀イオン空孔を持ち込むだけでなく、銀イオン空孔の解離、非解離状態が混在していることが確認された。今回確認された不純物中心、 $\text{Ir}^{3+} \cdot \text{V}^-$ 、 $\text{Ir}^{3+} \cdot 2\text{V}^-$ 、 Pb^{2+} 、 $\text{Pb}^{2+} \cdot \text{V}^-$ 並びに銀イオン空孔の感光過程への影響を明らかにしてゆくことは、今後の課題である。

第5節：結論

PMT を吸着させた立方体臭化銀微粒子のイオン伝導度の温度依存性を調べると、PMT により結晶表面の影響が抑止され、大結晶同様のイオン伝導度挙動が観測された。この系に、写真用ハロゲン化銀ドーパントとして広く使われてきた Ir^{3+} イオンと Pb^{2+} イオンをドーブすると、両者は銀イオン空孔を結晶内に持ち込み、持ち込まれた銀イオン空孔は、解離してイオン伝導に寄与するが、 Ir^{3+} イオンの場合に解離して主にイオン伝導に寄与するのは、持ち込まれる 2 個の空孔の内、25%程度と見積もられた。また会合エネルギーは、0.10 eV と見積もられ、2 個の空孔の内、一個がこの小さな会合エネルギーで束縛され、約 50% (全体では上述の様に、半分の 25%) の空孔が解離するが、残りの 1 個は解離しない。

一方、 Pb^{2+} イオンをドーブした場合は、持ち込まれる銀イオン空孔は 1 個であり、その室温での解離率は 35%程度、 Pb^{2+} イオン中心と銀イオン空孔間の会合エネルギーは、0.26 eV であることが確認された。

PMT を吸着させない系では、表面から拡散した格子間銀イオンが形成する空間電荷層 (格子間銀イオンが多い領域) において (4-6) 式に示したフレンケル平衡の影響を受け、銀イオン空孔の解離率は低下すると思われるが、その内側では前述の状態が実現していると推定する。

参考文献

- 1) 酒井秀丸,馬場重司,日本写真学会誌, **31(1)**,34(1968)
- 2) R.S.Eachus,R.E.Graves,J.Chem. Phys.,**65(4)**,1530 (1976).
- 3) M.T.Olm,J.R.Niklas,J.M.Spaeth and M.C.R.Symons,Phys.Rev.,**B38**,4343(1988)
- 4) R.J.Deri, J.P.Spoonhower, Appl.Phys.Lett.**43(1)**,65,(1983).
- 5) R.S.Eachus,J.P.Spoonhower,Photogr.Sci.Eng.,**26(1)**,20 (1982).
- 6) 山下清司,大島直人,高田俊二,特公平 06-003529 (1985)
- 7) 山下清司,大島直人,高田俊二,特公平 06-077131 (1985)
- 8) P.Muller,Phys.Status Solidi ,**12**,775(1965).
- 9) J.P.Hamilton,L.E.Brady, J.Phys.Chem.,**66**,2384(1962).
- 10) S.Takada, Jpn.J.Appl.Phys.,**12(2)**,190(1973).
- 11) S.Takada, Photogr.Sci.Eng.,**18(5)**,503(1974).
- 12) T.Tani,Y.Sano,S.Takada,M.Saito,J.Photogr.Sci.,**28(1)**,28,(1980).
- 13) F.C.Brown,"The Physics of Solids",W.A.Benjamin,Inc.,New,York (1967).
- 14) 高田俊二,日本写真学会誌, **44(2)** ,81(1981)

第5章：銀イオン空孔支配領域を有する二重構造粒子の誘電損失応答

第1節：序論

ハロゲン化銀微結晶中の格子間銀イオンや銀イオン空孔は、銀塩写真感光材料の潜像形成過程において、重要な役割を演じると考えられてきた^{1) 2)}。近年ハロゲン化銀粒子の積層成長法が確立され、高感度化の目的でハロゲン組成あるいはドーパントの分布を変えた構造粒子が開発され実用化されるようになったが、このような構造を有する粒子のイオン伝導度の内部構造の解析は、均一粒子を扱う Maxwell-Wagner 理論では困難であった^{3) 4) 5) 6)}。

熱平衡状態でのハロゲン化銀結晶中には、格子位置から抜けた格子間銀イオンと、銀イオン空孔がイオン伝導度の電荷担体として存在する⁷⁾。微結晶の場合には表面で生成される格子間銀イオンの寄与が、イオン伝導度を決める要因として大きいことが知られており、このとき表面近傍に空間電荷層が形成され、粒子内のイオン伝導度が均一でないことが確認されてきた⁶⁾。

第4章では、臭化銀微結晶に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール（以下 PMT とする）を吸着させると、表面からの格子間銀イオン生成が抑えられて、微結晶のイオン伝導度が表面の影響を受けなくなり、大結晶と同様の値になることを報告した^{7) 8) 9)}。さらに PMT 吸着により表面の影響が除かれると、3 価のイリジウム (Ir^{3+}) イオン等の多価金属イオンをドーピングした際には、粒子系でも銀イオン空孔がイオン伝導の主たる電荷担体である銀イオン空孔支配状態となることを報告した⁹⁾。

本章では、PMT 吸着による効果を用いて粒子表面の影響を排除したうえで、多価金属である Ir^{3+} イオンをドーピングした相とドーピングしていない相の2つを各々粒子の核部と殻部に形成することにより、イオン伝導度とその電荷担体の異なる電氣的二重構造粒子を作製し、その誘電損失応答を調べた。

花井らは、これまでマイクロカプセルや細胞等の皮膜を持った粒子の懸濁系における粒子内部の電氣的性質（複素誘電率）を調べる目的で、2重構造を有する粒子分散系の誘電損失応答に関する Pauly-Schwan 理論に改良を加え、解析に用いてきた^{10) 11) 12) 13)}。本章では、 Ir^{3+} イオンを局所的にドーピングすることにより調製されたイオン伝導度の二重構造を持つハロゲン化銀粒子の誘電損失応答を調べ、無機粒子であるハロゲン化銀微粒子の系に Pauly-Schwan/Hanai 理論を適用した。実験結果と計算結果との対応から、この理論が電氣的二重構造を有する無機粒子の誘電損失応答の解釈に有効な方法であることを確認した。

さらに粒子内のイオン伝導度分布と熱平衡状態での銀イオン空孔による空間電荷層を議論した。銀イオン空孔の過剰な相と、格子間銀イオンが電荷担体となる相の界面において、2つの相の化学ポテンシャルが一致する際に形成される空間電荷層がどの程度の厚みと電位勾配を持って形成されるかを考察した。本報告で議論する解析手法は、ハロゲン化銀に限らずその電氣的な物性が異なる二重構造粒子分散系に応用できると考える。

第2節：実験と Pauly-Schwan/Hanai 理論による計算

2.1 実験

Ir^{3+} イオンの添加量を決める予備実験として、イオン伝導度の Ir^{3+} イオンドーピング量依存性を調べた。平均球相当径 $1.0 \mu\text{m}$ （立方体としての平均片長 $0.8 \mu\text{m}$ ）の単分散臭化銀立方体粒子からなる写真乳剤を、コントロールド・ダブルジェット法を用いて作製する際に六塩化イリジウム三カリウム塩 (K_3IrCl_6) をハロゲン化物溶液に添加し、 Ir^{3+} イオンを均一にドーピングさせた。 Ir^{3+} イオンの添加量は、ドーピング量が $0 \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/mol-Ag}$ となるよう変化させた。実際にドーピングされた Ir^{3+} イオンの定量には、原子吸光法を用いた。 Ir^{3+} イオンの添加量に対する取り込み率は、粒子形成条件への依存性が小さく、本研究の範囲ではほぼ 90%であった。

さらに格子間銀イオンが主たる伝導成分であるノンドーピング相と、後述の予備実験の結果から決定した Ir^{3+} イオンを $3 \times 10^{-4} \text{ mol/mol-Ag}$ ドーピングし、銀イオン空孔が電荷担体と考えられる相とを各々核部と殻部に持つ、2種類の二重構造粒子からなる乳剤を作製した。核部に Ir^{3+} イオンをドーピングした二重構造粒子を形成する場合には、残留する Ir^{3+} イオンを除去するために脱塩水洗工程を加えた後に殻部の成長を行った。

誘電損失応答の計算との対比に用いた4種のハロゲン化銀粒子の構造を Table 5-1 に示す。

Table 5-1 Samples used in the dielectric loss measurement. Edge length of cubic crystal was $0.8 \mu\text{m}$ and sphere-equivalent diameter was $1.0 \mu\text{m}$. When the diameter of core is set for about $0.8 \mu\text{m}$ and the thickness of shell is set for $0.1 \mu\text{m}$, volume ratio of core region to shell region becomes to 1.0 .

	Core region	Shell region
Sample 1	non-doped	non-doped
Sample 2	$\text{Ir}^{3+} 3 \times 10^{-4} \text{ mol/mol-Ag}$ doped	$\text{Ir}^{3+} 3 \times 10^{-4} \text{ mol/mol-Ag}$ doped
Sample 3	$\text{Ir}^{3+} 3 \times 10^{-4} \text{ mol/mol-Ag}$ doped	non-doped
Sample 4	non-doped	$\text{Ir}^{3+} 3 \times 10^{-4} \text{ mol/mol-Ag}$ doped

核部と殻部の寄与の計算結果との対応を容易にするため、二重構造粒子の核部と殻部の体積比を1対1とした平均球相当径が $1.0 \mu\text{m}$ の単分散（標準偏差 10% 以下）立方体粒子を作製した。この様に作製した二重構造粒子を球形近似した場合、殻部の厚みは約 $0.1 \mu\text{m}$ であり、核部の球相当径は、約 $0.8 \mu\text{m}$ となる。粒子表面で生成する格子間銀イオンの影響を排除するた

めに、PMT を吸着させた。40℃にて溶解した上記乳剤に対し、添加量が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/mol-Ag}$ となるよう PMT のメタノール溶液を添加した。前報の結果から PMT を吸着させることで、表面キンク位からの格子間銀イオン生成が抑制されている粒子の誘電損失応答が得られると考えた^{9) 14)}。この結果、核部と殻部の界面において、一方が銀イオン空孔による高イオン伝導度相、もう一方が格子間銀イオンによる低イオン伝導度相となるため、この界面近傍に空間電荷層が形成されることが期待される。これまで臭化銀 {100} 面の表面近傍に形成される格子間銀イオンの作る空間電荷層の厚みに関しては、計算や実験により $0.05 \mu\text{m}$ から $0.4 \mu\text{m}$ といった値が報告されている^{15) 16) 17)}。本研究では実質的な格子間銀イオン高濃度領域として銀イオン空孔が作る空間電荷層を議論するために、球形近似した殻部の厚みを約 $0.1 \mu\text{m}$ に設定した¹⁶⁾。この様にして調製した乳剤を、誘電損失測定に用いるため塗布、乾燥することで $100 \mu\text{m}$ 厚の乾膜に成形した。

2.2 計算

計算に用いた主な定数の値を Table 5-2 に示す。

Table 5-2 Parameters used for the calculations of the dielectric loss responses. ϵ_{AgBr} and ϵ_{Gel} represent the dielectric constants of AgBr and gelatin phases. $\sigma_{\text{Ir-doped}}$, $\sigma_{\text{non-doped}}$ and σ_{gel} represent the conductivities of Ir^{3+} doped AgBr phase in sample 1, non-doped AgBr phase in sample 2, and gelatin phase.

ϵ_{AgBr}	ϵ_{Gel}	$\sigma_{\text{Ir-doped}}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{\text{non-doped}}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_{gel} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
13.0	3.0	1×10^{-6}	5×10^{-8}	1×10^{-15}

本研究では、 Ir^{3+} イオンを粒子内に均一にドーピングした場合とドーピングしていない場合の粒子の誘電損失応答に Maxwell-Wagner 理論を用いて、未知である ϵ_{c}^* 、 ϵ_{s}^* の虚部、すなわち導電率 K_{c} 、 K_{s} を算出し、これを二重構造粒子の誘電損失応答の計算に用いた。具体的には、Table 5-2 のノンドーピング並びに Ir^{3+} イオンドーピング相のイオン伝導度は、Table 5-1 に示す粒子内が同一組成である Sample 1 及び Sample 2 の誘電損失応答の実験から得たものである。これらの特性値を用いて、二重構造粒子の誘電損失の周波数依存性を Pauly-Schwan/Hanai 理論を用いて計算した¹¹⁾。

第3節：実験結果と計算結果

3.1 実験結果

3.1.1 Ir^{3+} イオンドーパ量依存性

PMT を吸着させることで表面からの格子間銀イオン生成を抑制した粒子において、誘電損失応答から得られるイオン伝導度の Ir^{3+} イオンドーパ量依存性を Fig. 5-1 に示す。

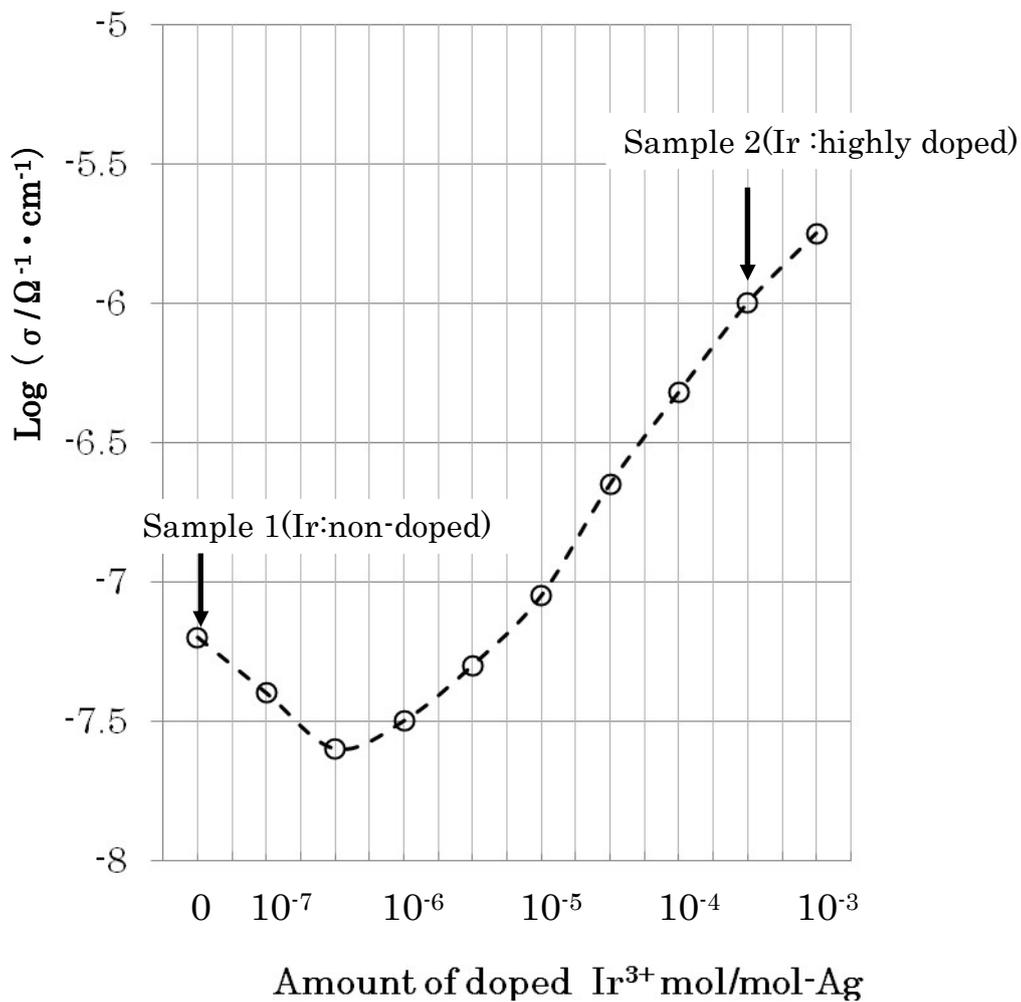


Fig. 5-1 Dependence of ionic conductivity on the amount of Ir^{3+} ions doped in AgBr cubic grains on which surface 1-Phenyl-5-Mercaptotetrazole (PMT) was adsorbed. Ionic conductivity decreased and then increased with increasing the amount of Ir^{3+} ions. Arrows indicate ionic conductivities for Sample 1 without Ir^{3+} ion doping and Sample 2 with Ir^{3+} ion doping.

ノンドーピング並びに Ir^{3+} イオンを均一に $3 \times 10^{-4} \text{ mol/mol-Ag}$ ドープした粒子をそれぞれ Sample 1 及び Sample 2 とし図中に示した。Sample 1 のイオン伝導度は $5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、その電荷担体はバルク中の格子点から離脱した銀イオンに由来する格子間銀イオンである。Sample 2 のイオン伝導度は、 $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、その電荷担体はドーピングした Ir^{3+} イオンの電荷補償の為に結晶内に持ち込まれた銀イオン空孔である。両者のイオン伝導度の差は 20 倍であるが、これらの組成を二重構造粒子の核部と殻部に採用し、それぞれのイオン伝導度を Pauly-Schwan/Hanai 理論に基づく二重構造粒子の計算に用いた。

3.1.2 核部高伝導度粒子に関する実験結果

Fig. 5-2 は、Sample 3 の誘電損失 (ϵ_2) の周波数依存性を示す図である。

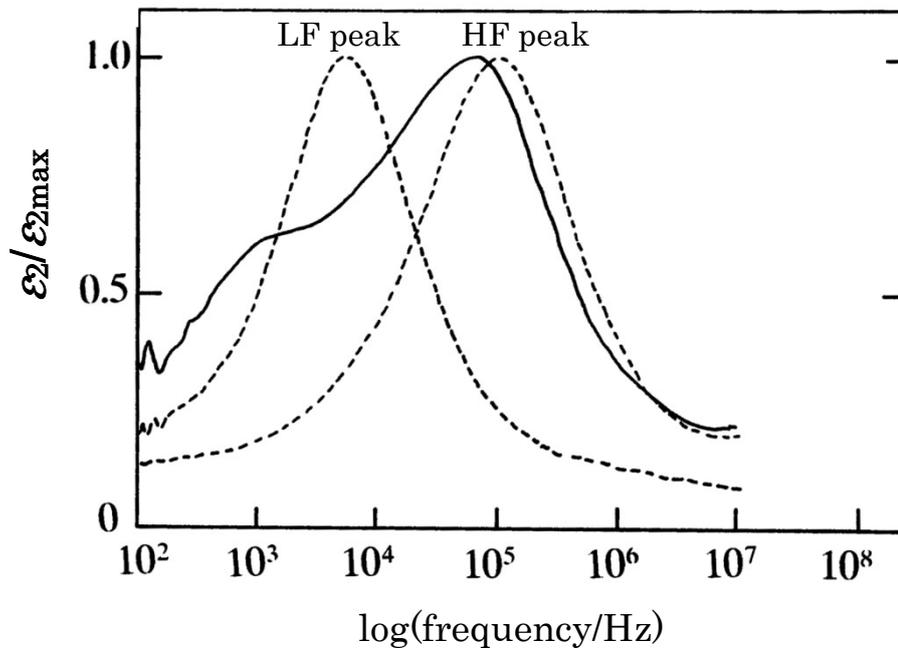


Fig. 5-2 Dielectric loss response for Sample 1, Sample 2 and Sample 3. Solid line indicates the dielectric loss curve with double peaks for Sample 3 that has doped core with Ir^{3+} ion and non-doped shell. Broken lines indicate the dielectric loss curves with single peak for Sample 1 (peak at lower frequency, LF peak) and Sample 2 (peak at higher frequency, HF peak).

低周波数側に損失ピークを有するノンドーピング粒子からなる Sample 1 の誘電損失応答 (LF peak とする) と、高周波数側に損失ピークを有する Ir^{3+} イオンを均一にドーピングした粒子から

なる Sample 2 の誘電損失応答 (HF peak とする) を図中に破線で示した。核部に Ir^{3+} イオンを $3 \times 10^{-4} \text{ mol/mol-Ag}$ ドープし、殻部をノンドープとした場合の Sample 3 の誘電損失応答を実線で示す。高イオン伝導相を核部に含む Sample 3 の誘電損失曲線には、2 つの損失ピークが現れた。これら 2 つのピークは、それぞれ破線で示す 2 つの均一粒子の誘電損失ピークの近くに出現した。

3.1.3 殻部が高伝導度の場合の実験結果

殻部に Ir^{3+} イオンを $3 \times 10^{-4} \text{ mol/mol-Ag}$ ドープし、核部をノンドープとした Sample 4 の誘電損失応答を Fig. 5-3 に実線で示す。破線は Fig. 5-2 と同様に Sample 1 と Sample 2 の誘電損失応答を示している。Sample 4 での誘電損失応答には、1 つの損失ピークしか現れなかった。この損失ピークを与える周波数は、高伝導相からなる Sample 2 のピーク周波数の約 1/2 の周波数であり、Sample 1 よりも Sample 2 のピーク位置に近い。核部と殻部のいずれを高イオン伝導度相にするかで、誘電損失応答に現れるピークの数が変わった。

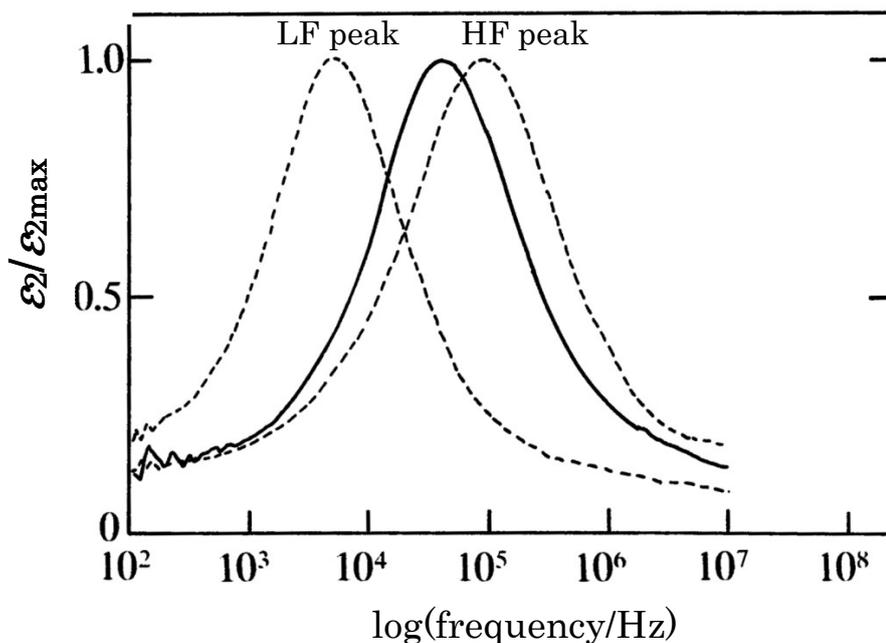


Fig. 5-3 Dielectric loss response for Sample 1, Sample 2 and Sample 4, Solid line indicates the dielectric loss response with single peak for Sample 4 that has doped shell with Ir^{3+} ion and non-doped core. Broken lines indicate the dielectric loss responses with single peak for Sample 1 (peak at lower frequency, LF peak) and Sample 2 (peak at higher frequency, HF peak).

3.2 計算結果

3.2.1 核部が高伝導度の場合の計算結果

Table 5-2 の特性値を用いて、Sample 1、2 及び 3 の誘電損失応答を計算した結果を Fig.5-4 に示す。破線は Maxwell-Wagner 理論で計算された Sample 1 及び 2 の結果で、低周波数側 (LF peak) の破線が Sample 1 に、高周波数側 (HF peak) の破線が Sample 2 に対応する。図中実線が Pauly-Schwan / Hanai 理論を用いて計算した Sample 3 の二重構造粒子に対する計算結果である。Fig. 5-2 の実験結果とこの計算結果を比べると、計算結果は 2 つの誘電損失ピークの出現とそのピーク高さ、並びに高周波数側のピークを与える周波数に関し、実験結果と良く対応していることが判る。実験結果は、計算結果よりも低周波数側ピークがより低周波数へシフトしている。この差異に関しては後に考察する。

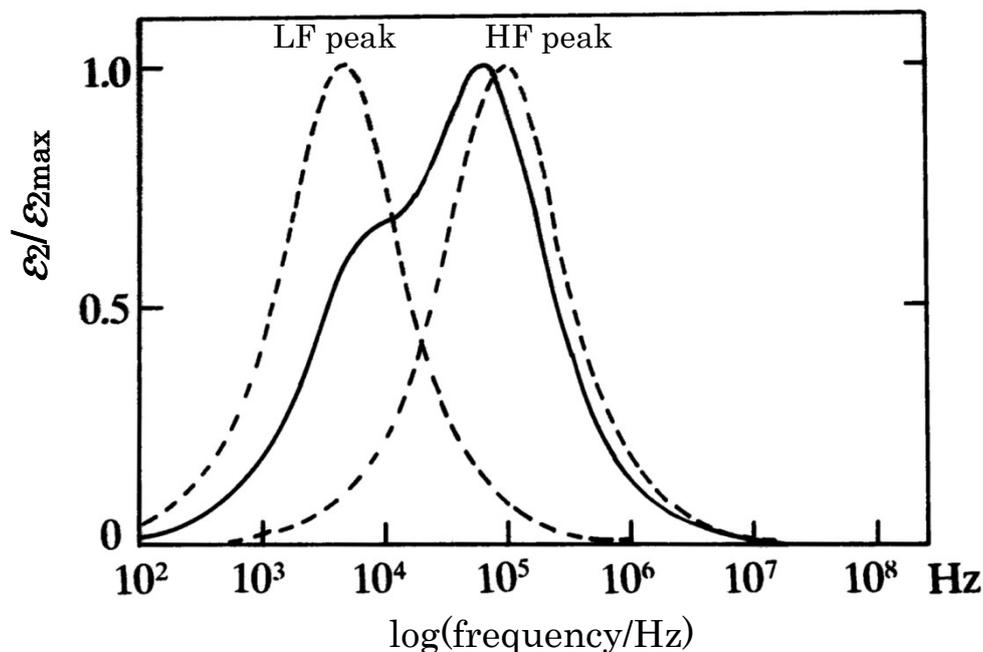


Fig. 5-4 Calculated dielectric loss response for Sample 1, Sample 2 and Sample 3. Solid line indicates the dielectric loss response calculated for Sample 3 by the use of Pauly-Schwan /Hanai theory. Broken lines indicate the dielectric loss responses calculated for Sample 1 (peak at lower frequency, LF peak) and Sample 2 (peak at higher frequency, HF peak) by the use of Maxwell -Wagner theory.

3.2.2 殻部が高伝導度の場合の計算結果

Fig. 5-4 と同様に、Sample 4 の系に Pauly-Schwan/Hanai 理論を適用して計算した結果を Fig. 5-5 に示す。この誘電損失応答には一つの損失ピークが現れ、Sample 4 の二重構造粒子に対する実験と計算結果は、良い一致を示した。二重構造粒子の誘電損失ピークは、Sample 2 の誘電損失ピークを与える周波数に対して実験結果同様、約 1/2 倍 (log (Frequency/Hz) スケールで約 0.3 小さい) の周波数において極大を示した。

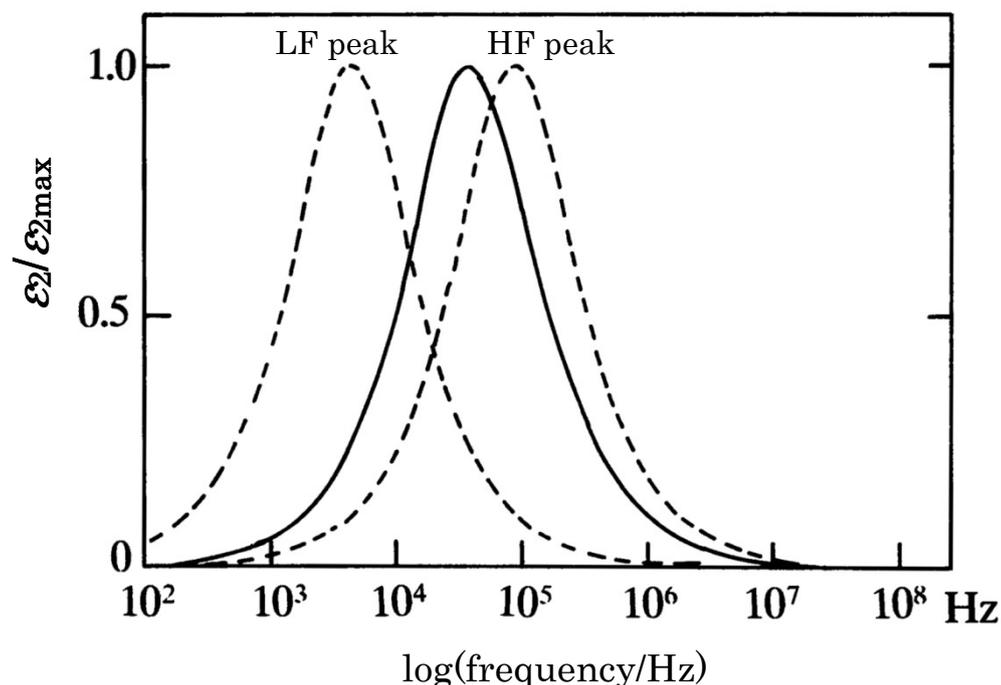


Fig. 5-5 Calculated dielectric loss response for Sample 1, Sample 2 and Sample 4. Solid line indicates the dielectric loss response calculated for Sample 4 by the use of Pauly-Schwan/Hanai theory. Broken lines indicate the dielectric loss responses calculated for Sample 1 (peak at lower frequency, LF peak) and Sample 2 (peak at higher frequency, HF peak) by the use of Maxwell -Wagner theory.

第4節：考察

4.1 実験及び計算結果に関する定性的な理解

核部と殻部のいずれを高イオン伝導度相にするかで、誘電損失応答に現れるピークの数異なる結果は、Pauly-Schwan/Hanai 理論に基づく計算でも示されたが、その物理的描像を以下

に記す。

第3章で記述した Pauly-Schwan/Hanai 理論における2つの緩和時間は、電氣的二重構造粒子の誘電損失応答に現れるピーク周波数を決めるが、この2つの緩和時間は、粒子の核部と殻部並びに殻部と媒体間の2つの界面分極の緩和時間を反映している。媒体の導電率が最も低く核部と殻部の導電率が異なる場合、二重構造粒子が分散された系に存在する界面分極とそれに対応する誘電損失応答を Fig. 5-6 に模式図的に示す。

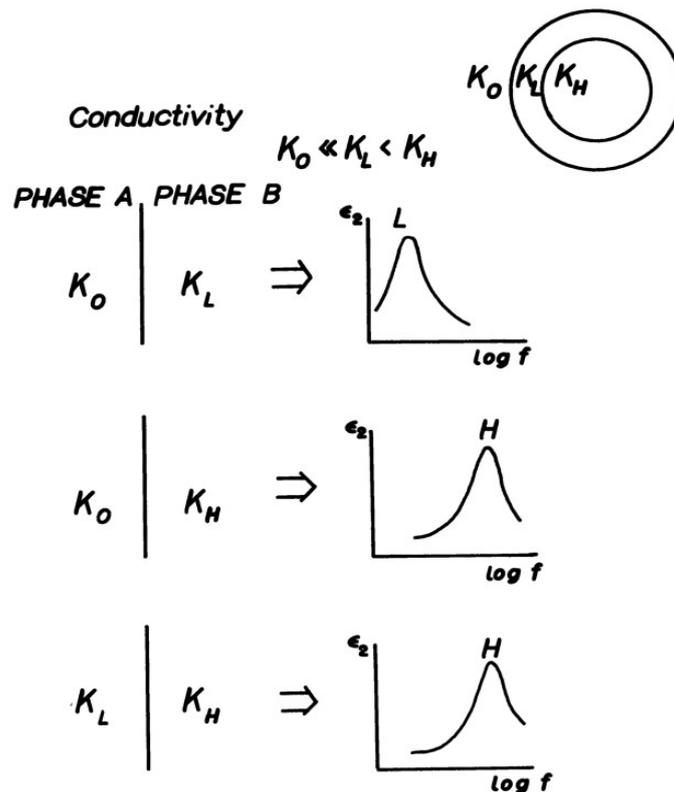


Fig. 5-6 Schematic diagram for three kinds of interfacial polarizations that are brought to dielectric loss responses for the system composed of double-structured grains dispersed in medium. Peak frequency of dielectric loss responses are dominated by the higher conductivity phase.

図中 K_0 、 K_L 、 K_H は、それぞれ媒質相、粒子の低伝導度相と高伝導度相の3つの相の導電率を示しており、 K_0 は第3章の第2節で述べた分散媒質の導電率 K_m に対応し非常に低い導電率であることを示す。 K_L は、二重構造粒子の2つの相の導電率 K_c 、 K_s の内、低い方の導電率を示し、 K_H は高い方の導電率を示す。界面分極の緩和時間は、界面を形成する相の導電率

比と体積比とで決まるが、本報告で扱うゼラチン媒質の導電率は無視できるほど低い為、通常粒子と媒質の体積比の影響は小さい。したがって媒質と粒子殻部の界面分極の緩和時間は、殻部の導電率が支配要因となる。次に核部と殻部の界面分極の緩和時間であるが、殻部と核部の体積比の影響は、その比がほぼ1：1と等しいため一定となり、この場合の界面分極の緩和時間は、高導電率相の導電率 K_H が支配要因となる。従ってゼラチン媒質に分散したハロゲン化銀二重構造粒子の誘電損失応答の緩和時間は、実質的には2つの緩和時間に集約される。Fig. 6は、ゼラチンに分散したハロゲン化銀二重構造粒子の場合、3つの界面分極に基づく誘電損失応答が2つの誘電損失応答に集約されることを示している。

Fig. 5-7は、上述の考察に基づいた場合の Sample 3 と Sample 4 に含まれる2つの界面分極の誘電損失応答と、その結果として実際に現れる誘電損失応答を示す概念図である。

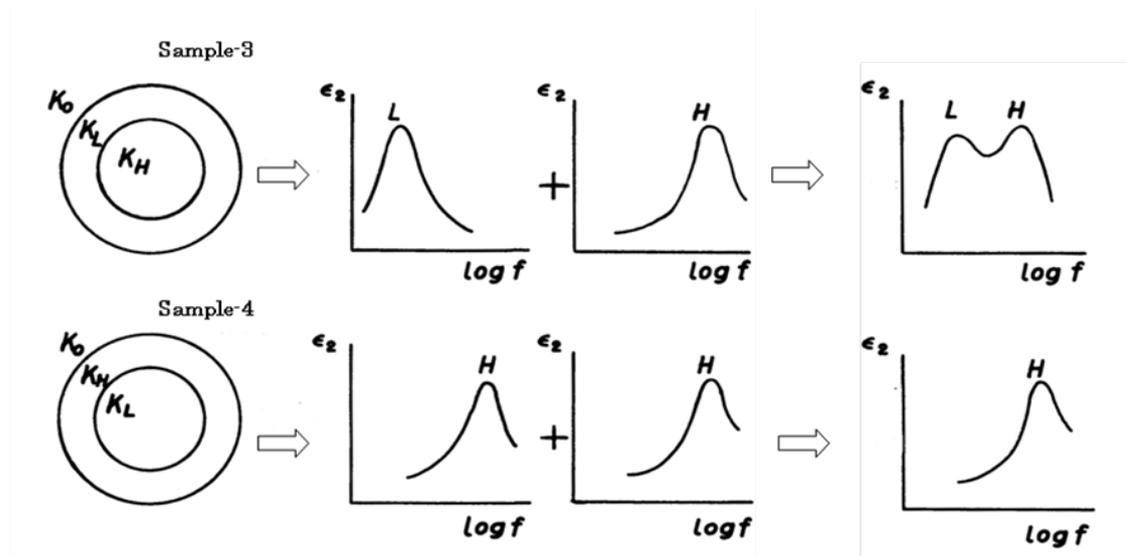


Fig. 5-7 Schematic diagram for the dielectric loss responses for Sample 3 and Sample 4. There are two peaks in the frequency dependence of dielectric loss response when the core has higher conductivity. There is only one dielectric loss peak in the frequency dependence of dielectric loss response when the shell has higher conductivity.

図の上段に示す様に Sample 3 の場合には、高導電率 (K_H) の核部と低導電率 (K_L) の殻部とで構成される高周波側に損失ピークを与える界面分極 (K_L/K_H) と、低導電率の殻部とほぼ絶縁体の媒質 (K_0) とで構成される低周波側に損失ピークを与える界面分極 (K_0/K_L) を含む。これに対し Fig. 5-7 の下段に示される様に Sample 4 の場合には、高導電率相の殻部と低導電率相の核部間の界面分極と、高導電率相の殻部と絶縁体の媒質間の界面分極のいずれもが、高導電率相である殻部に支配され、結果として誘電損失応答は一つの損失ピークとなる。

4.2 核部高伝導度粒子に関する考察

2つのピークを示した **Sample 3** の実験結果と計算結果の一致は、粒子内が均一なイオン伝導度ではなく、核部が高イオン伝導度相であることを示している。高周波数側のピークは、 Ir^{3+} イオンドーパによって核部が高イオン伝導度相を形成していることを反映している。

次に、低周波数側の損失ピークの高さについて考察する。**Sample 3** の様に核部の導電率が高い場合について、低周波数側と高周波数側のピーク高さの比が核部と殻部の体積比の変化に対してどのように変化するかを、Table 5-3 の特性値を用いて計算した結果を Fig. 5-8 に示す。

Table 5-3 Parameters used for calculations. ϵ_{AgBr} and ϵ_{Gel} represent the dielectric constants of the AgBr and the gelatin phase. σ_{core} , σ_{shell} and σ_{gel} represent the conductivities of core region, shell region and gelatin phase.

ϵ_{AgBr}	ϵ_{Gel}	σ_{core} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_{shell} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_{gel} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
13.0	3.0	1×10^{-5}	1×10^{-7}	1×10^{-15}

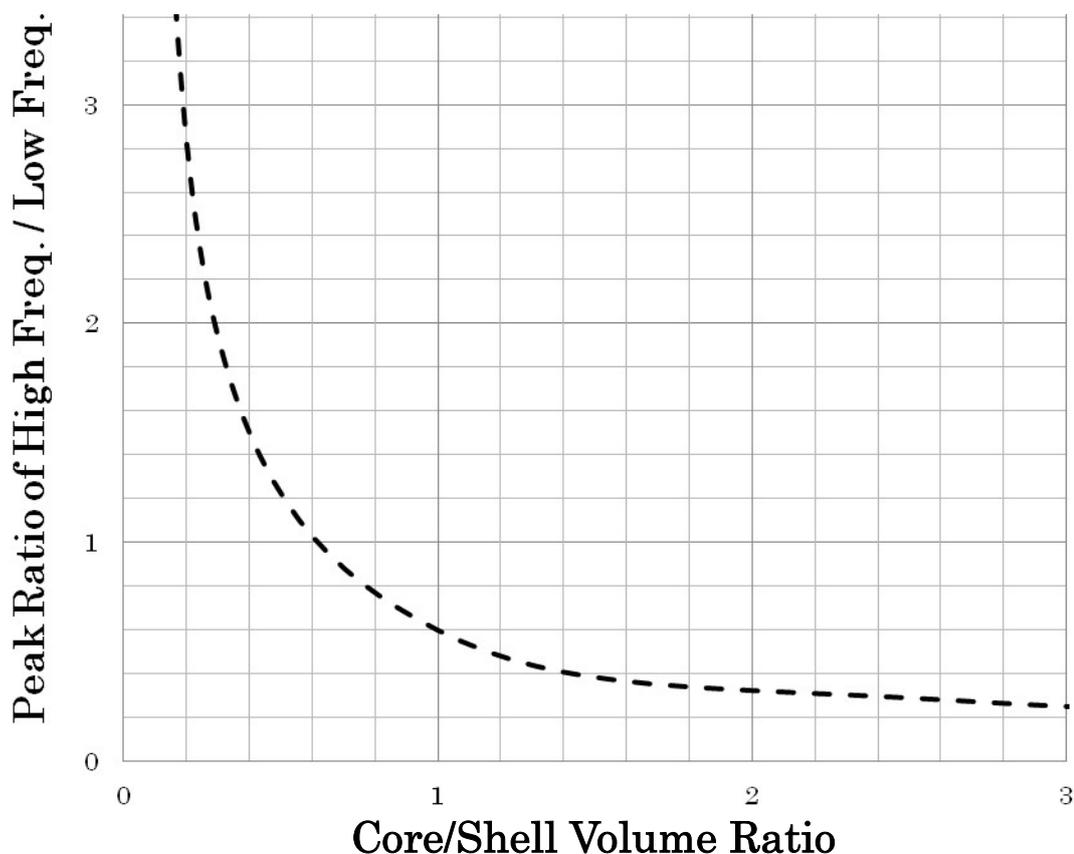


Fig. 5-8 Dependence of the ratio of peak heights at higher frequency HF peak and lower frequency LF peak in the dielectric loss responses on the volume ratio of core and shell regions. In the case of Sample 3, the core has higher conductivity so that the dielectric response calculated by the use of Pauly-Schwan/Hanai theory includes two peaks.

Fig. 5-2 の実験結果にあるように、低周波数側と高周波数側の誘電損失極大を与える周波数は、約 2 桁異なるので、核部と殻部のイオン伝導度の差を 100 倍と仮定した。Fig. 5-8 に見られる様に、殻部の伝導度を主に反映した低周波側の損失ピークは、殻部と核部の体積比が変化すると、高周波側のピーク高さに対する比率が大きく変化する。ここで Sample 3 の二重構造粒子の核部にある高濃度の銀イオン空孔の殻部への染み出しによる、核部と殻部とみなせる部分の体積比変化を考察する。球形粒子で想定した場合に、実験で形成した二重構造粒子と同じく、球相当径を $1.00 \mu\text{m}$ 、殻部の厚みを $0.10 \mu\text{m}$ とすると、核部の直径は $0.80 \mu\text{m}$ となる。仮に核部の銀イオン空孔が、殻部に $0.01 \mu\text{m}$ 程度染み出すとすると、計算上核部の球相当径は $0.80 + 0.01 \times 2 = 0.82 \mu\text{m}$ となり、核部高伝導度相と殻部低伝導度相の体積比は、 $0.82^3 \div \{1 - (0.82)^3\} \approx 1.23$ となる。核部の直径を $0.80 \mu\text{m}$ とした場合の体積比は、計算上 $0.80^3 \div \{1 - (0.80)^3\} \approx 1.05$ であり、この体積比率の変化を Fig. 8 の計算結果に当てはめると、ピーク

高さ比は、体積変化の無い時の約 0.58 から約 0.43 へと低下する。Fig. 4 に示す様に、ピーク高さの比が、ほぼ 0.6 と体積変化の無い時の値と合うということは、殻部への銀イオン空孔の拡散は 0.01 μm の範囲を超えては起きておらず、核部と核部の体積がほぼ 1 : 1 に維持されていると結論することが出来る。従って、核部の銀イオン空孔の作る空間電荷層の厚みは、殻部の厚みの 1/10 (0.01 μm) より小さいと推定される。

臭化銀の{100} 面表面に形成される格子間銀イオン高濃度層の実質的な厚みは、0.1 μm 程度と見積もられてきた¹⁶⁾。一方、空間電荷層の厚みを特徴付けるデバイ長はキャリア濃度の 1/2 乗に反比例することが知られている^{6) 16)}。臭化銀中の銀イオン空孔の移動度は、室温で格子間銀イオンの移動度に対し 2 桁程度低いことから、Sample 3 の空間電荷層を形成するキャリア濃度は、上記表面空間電荷層の場合より 2 桁程度高いことが予想され、空間電荷層の厚みを 0.01 μm より小さいとする上記見積もりと矛盾しない^{8) 16)}。

実験と計算結果の異なる点として、Sample 3 の低周波側ピークが Fig. 5-6 の計算結果に比べ、より低周波数側にシフトしていることが挙げられる。これは殻部のイオン伝導度が、非ドープ状態のイオン伝導度より低下していることを示している。前述の様に、ほぼ理論ピーク高さ比通りの低周波数側のピークが現れていることから、核部の銀イオン空孔が殻部に大きく染み出した可能性は否定される。もし核部から殻部全体に染み出せば誘電損失ピークは、2 つにならない。殻部の伝導度が低くなった理由として以下の様なことが考えられるが、確定できる証拠はない。

核部形成時、核粒子が再溶解して Ir^{3+} イオンが染み出したことは否定しないが、本実験は臨界成長条件下で殻成長を行っており、再溶解は小さいと考えられる。一方、核部形成時に用いた Ir^{3+} イオンの一部は、保護コロイドであるゼラチンと錯形成することが知られている。従って、核形成後の水洗後工程を経ても Ir^{3+} イオンが残留する可能性は高い。殻部成長時に銀イオンとハロゲンイオンが添加された際、 Ir^{3+} イオンが Ag^+ イオンと置換して、ゼラチンから遊離し殻部に取り込まれた可能性が考えられる。殻部に取り込まれた Ir^{3+} イオンが、核部形成時に添加した量の 1/1000 程度とすると Fig. 5-3 のイオン伝導度のドープ量依存性から、log (Frequency/Hz) スケールで約 0.7 低い周波数へのピーク位置シフトを概ね説明することができる。

4.3 殻部高伝導度粒子に関する考察

Fig. 5-5 に示した Sample 4 の誘電損失応答に対する計算結果は、Fig. 5-3 に示す実験結果と同様に単一の誘電損失ピークを示し、誘電損失ピークを与える周波数もほぼ合致した。このピーク周波数は、粒子全体が殻部のほぼ 1/2 の伝導度を有する均一粒子の誘電損失応答の計算結果とほぼ同じである。Sample 4 の計算結果と実験結果における誘電損失ピークは、Sample 2 の誘電損失ピーク周波数に対しこの様に低周波数シフトしているが、この結果は Table 2 にあるように、核部の非ドープ相のイオン伝導度が殻部の Ir^{3+} イオンドープ相のイオン伝導度に対し 20 分の 1 であり核部と殻部間の界面分極の緩和時間への寄与がほとんど無いことと、体積比率が丁度 1 : 1 で粒子全体積に占める高伝導度殻部の体積が 1/2 であることを反映している。

4.4 核部と殻部界面の空間電荷層に関する考察

4.2において議論した様に、核部に Ir^{3+} イオンを多量にドーブした Sample 3 の二重構造粒子の核部と殻部の界面では、2つの相の化学ポテンシャルが合致することで空間電荷層が形成され、急激に電界が変化し電荷分離を促進する構造となっていると考えられる。この系での粒子は表面に PMT を吸着させることで、内部は大結晶と類似の状態を実現していると考えられる。核部と殻部間に生じるポテンシャルエネルギー差 $e\phi$ は、 Ir^{3+} イオンと銀イオン空孔の会合エネルギー E_A とフレンケル欠陥対の生成エネルギー E_F から、(5-1) 式のように見積もられる⁶⁾。ここで e は素電荷、 ϕ はポテンシャル差である。この様子を銀イオンのエネルギーダイアグラムとして Fig. 5-9 に示す。図中 μ_n および μ_d は、それぞれ接合前の非ドーブ相と Ir^{3+} イオンドーブ相の化学ポテンシャルを示す。 μ は、接合後の化学ポテンシャルを示す。第4章で得られた結果から Ir^{3+} イオンと銀イオン空孔の会合エネルギー E_A を 0.10eV とし、参考文献 8 からフレンケル欠陥対の生成エネルギー E_F を 1.06eV とすると、 $e\phi = 0.48\text{eV}$ となる。前述の議論から空間電荷層の厚みを $0.01\ \mu\text{m}$ 以下とするならば、電界強度は $50\text{V}/\mu\text{m}$ 以上となり、電荷分離を促進するのに十分高い値となる。

$$\phi = (E_F - E_A) / 2e \quad (5-1)$$

表面のキンク位を PMT 等でブロックしていない微粒子の場合、空間電荷層の存在が知られている⁶⁾。格子間銀イオンによる空間電荷層は、電子を内部に、正孔を表面に移動させることにより電荷分離を促進し、再結合を防止していると理解されてきた¹⁾。本研究では、多量の多価カチオンをドーブすることにより、接合界面に従来と異なる銀イオン空孔による空間電荷層を形成できることを示した。再結合が主な非効率要因となる粒子に対してこのような空間電荷層の形成は、電子を粒子内部へ正孔を粒子表面へ向かうよう電荷分離する方法として効果を期待出来ると考える¹⁸⁾。

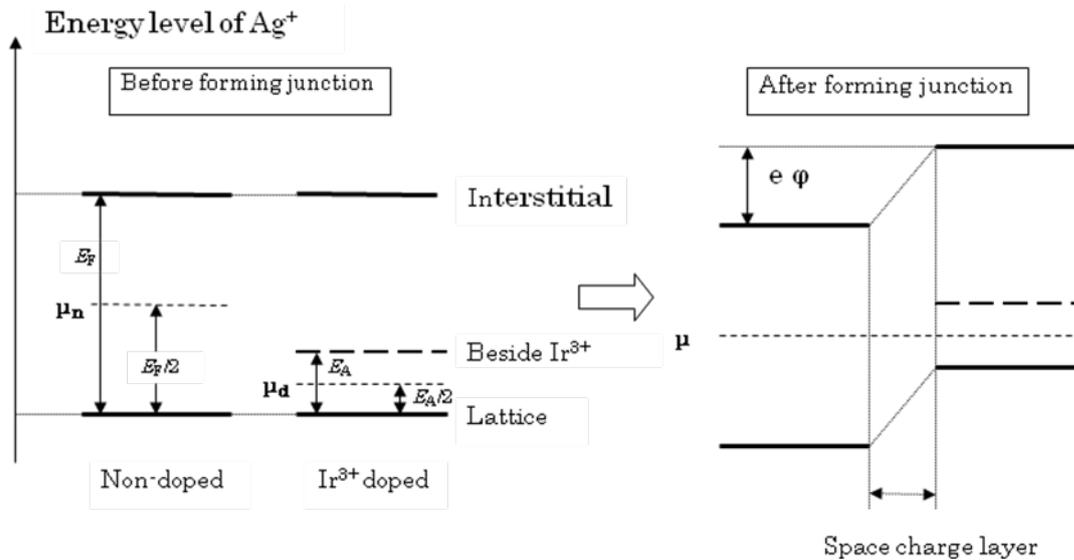


Fig. 5-9 Energy diagram of silver ion in AgBr crystal. E_F is the formation energy of Frenkel defects. E_A is the association energy between Ir^{3+} ions and silver ion vacancies. μ_n and μ_d are the chemical potentials of non-doped phase and Ir^{3+} doped phase, respectively. μ is the chemical potential in the system after forming junction, e is the elementary charge and ϕ is the potential difference between non-doped and doped phase after forming junction. When we use 1.06 eV for E_F and 0.10 eV for E_A for the calculation, $e\phi$ will be evaluated as 0.48 eV.

第5節：結論

臭化銀微粒子中に Ir^{3+} イオンを局所的にドーブすることで調製した電氣的二重構造粒子の誘電損失の周波数応答を測定し、Pauly-Schwan/Hanai 理論を適用し解析した結果、同理論が電氣的二重構造を有する無機微粒子系に適用できる解析手法であると結論した。具体的には、

- 1) 殻部を高伝導度相とした場合と核部を高伝導度相とした場合とで、ピーク数が異なる誘電損失応答が観測され、それらの挙動が Pauly-Schwan/Hanai 理論により説明でき、粒子内に高伝導度相と低伝導度相を有する粒子の内部構造を解析することができた。
- 2) 臭化銀粒子内の Ir^{3+} イオンドーブ相と非ドーブ相界面に銀イオン空孔による空間電荷層が形成され、誘電損失応答に現れる2つの相を反映したピークの高さ比から、その厚みは 0.01 μm よりも小さいと推定した。これよりドーブ相と非ドーブ相の銀イオンの化学ポテンシャル

ルの一致により形成される電位勾配は、電子と正孔の分離を促進し、感光過程における非効率要因である再結合を防止する手段に成り得る電界強度であると考えられる。

参考文献

- 1) J. F. Hamilton, "The Theory of the Photographic Process", 4th edition, ed. by T.H. James, Macmillan, New York, 1974, Chap.4.
- 2) T. Tani, "Photographic Science", Oxford University Press, 2011, Chap.3.
- 3) J. Van Biesen, J. Appl. Phys., **41**, 1910 (1970).
- 4) S. Takada, Jpn. J. Appl. Phys., **12**, 190 (1973).
- 5) S. Takada, Photogr. Sci. Eng., **18**, 503 (1974).
- 6) S. Takada, Photogr. Sci. Eng., **19**, 214 (1975).
- 7) P. Muller, Phys. Status Solidi, **12**, 775 (1965).
- 8) F. C. Brown, "The Physics of Solids", W. A. Benjamin, Inc., New York(1967).
- 9) S. Yamashita, N. Ohoshima, S. Takada, J.Soc.Photogr.Sci.Tech.Jpn., **76**, 493 (2014) .
- 10) T. Hanai, "Emulsion Science", ed. by P. Sherman, Academic Press, 1968, Chap.5.
- 11) 花井哲也, 浅見耕司, 膜 (Membrane) ,**12**, 175 (1977).
- 12) H. Z. Zhang, K. Sekine, T. Hanai, N. Koizumi, Colloid & Polymer Sci., **262**, 513 (1984) .
- 13) K. Sekine, Colloid & Polymer Sci., **264**, 943 (1984).
- 14) T. Tani, Y. Sano, S. Takada, M. Saito, J. Photogr. Sci., **28**, 28 (1980).
- 15) Y. T. Tan, W. Perrett, R. Powell, J. Appl. Phys., **42**, 4752 (1971) .
- 16) S. Takada, J. Soc. Photogr. Sci. Tech. Jpn., **44**, 81 (1981).
- 17) H. A. Hoyen, Jr., Y. T. Tan, J. Colloid Interface Sci., **79**, 525(1981).
- 18) 山下清司, 富士フイルム (株) ,特許 4233171 (1999)

第6章：臭化銀・沃臭化銀二重構造粒子の誘電損失応答の解析と沃臭化銀のイオン伝導度

第1節：序論

沃臭化銀二重構造粒子は、カラーネガフィルムの様な高感度写真感光材料に使用されてきた。^{1)~3)} 沃化銀含有量が増加すると、青色光の吸収は増加するが、現像速度は減少する。従って、沃化銀含有量の多い核部と低い殻部からなる二重構造粒子を用いて、光吸収と現像速度の両方を高めることが出来た。さらに、核部と殻部との境界に形成される刃状転位は、一次光電子トラップとして作用し、感度を高めた。⁴⁾ その結果、二重構造粒子は青感性乳剤に限らず、分光増感された緑感性乳剤や赤感性乳剤にも使用された。^{5)~7)} 二重構造粒子における感度増加のメカニズムは、上述の様に電子過程に焦点を当てて議論されてきた。

一方、電子が潜像形成サイトに捕獲された後に起こるイオン過程では、正孔との再結合と格子間銀イオンによる中和過程とが競合することが知られている。^{8),9)} 格子間銀イオンによる中和過程が遅すぎると正孔との再結合が優勢になり、速すぎると潜像核分散による感度低下が起きることが知られている^{8) 9)}。沃臭化銀のイオン伝導度は、沃化銀濃度を変えることで変化する⁷⁾。従って、沃臭化銀二重構造粒子において殻部のイオン伝導度を最適に設定できれば、感度を高めることが可能になるかもしれない。しかしながら沃臭化銀二重構造粒子のイオン伝導度に関しては報告が無く、その実体は不明であった。ハロゲン化銀粒子のイオン伝導度を求める方法である誘電損失応答の解析には、Maxwell-Wagner 理論が用いられてきた。しかしこの理論は均一構造粒子の分散系にしか適用できないことがその理由であった^{10) 11)}。

第5章では、臭化銀粒子への多価カチオンドープにより、核部と殻部のイオン伝導度を変えた二重構造粒子を作製し、その誘電損失応答が Pauly-Schwan / Hanai 理論で説明出来ることを示した¹²⁾。本章では、実用上重要な核部の沃化銀含量が多い沃臭化銀二重構造粒子の誘電損失応答を、Pauly-Schwan / Hanai 理論を用いて解析した。そこで得られた沃臭化銀二重構造粒子のイオン伝導度構造や、高濃度の沃化銀を含有する沃臭化銀のイオン伝導度について報告する。

第2節：実験

核部のハロゲン化銀が沃化銀を多く含有する沃臭化銀二重構造粒子を調製した (Sample 3)。比較のために、臭化銀と沃臭化銀の二種類の均一構造粒子 (Sample 1 および 2) を調製した。また、Sample 3 に対して核部および殻部のハロゲン組成を入れ替えた二重構造粒子 (Sample 4) を調製した。これらの粒子は、ハロゲン化物イオン濃度が銀イオン濃度より過剰な結晶成長条件の下で、コントロールド・ダブルジェット沈殿法を用いて調製した。沃臭化銀相の成長時のハロゲン濃度は、27 モル%の沃化銀を含む相になるよう制御した。文献5には、この様な製法で、EPMA 法 (Electron Probe Micro Analyzer) により個々の粒子のハロゲン組成を

測定し、核部と殻部のヨウ化銀含有率が大きく異なる均一な二重構造粒子を作製することが出来ることが示されている⁵⁾。

二重構造粒子の核部と殻部の体積比は約 1 : 1 に設定した。球相当径および殻部の厚さをそれぞれ 1.0 μm および 0.10 μm に設定した。調製したハロゲン化銀粒子を Table 6-1 に示す。

Table 6-1 Sample data for the four types of silver halide emulsion grains used in this report.

Sample No.	Halide Composition		Volume Ratio of Core to Shell	Crystal Habit	GrainSize (μm)
	Core	Shell			
1	AgBr	—	—	Octahedral	0.8
2	AgBrI	—	—	Octahedral	0.8
3	AgBrI	AgBr	1:1	Cuboctahedral	1.0
4	AgBr	AgBrI	1:1	Octahedral	1.0

沃臭化銀核部および臭化銀殻部からなる Sample 3 の粒子は、 $\{111\}$ および $\{100\}$ 面を有する十四面体粒子 (Cuboctahedral grain) であった。Sample 1、2 および 4 の粒子は、 $\{111\}$ 面を有する八面体粒子 (Octahedral grain) であった。

結晶表面における格子間銀イオンの生成エネルギーは、ハロゲン化銀粒子の結晶面の違いによって異なるため、ハロゲン組成が同じでも、晶癖やサイズが異なるとイオン伝導度が異なる^{9) 13)}。この影響を抑制するために、塗布直前の乳剤に 1-phenyl-5-mercapto-tetrazole (PMT) を 1×10^{-3} mol / mol-Ag 添加した¹²⁾。PMT を吸着させた結晶面では格子間銀イオンの生成が抑制されるため、大結晶と同じイオン伝導度を示すことを第 4 章で述べた¹³⁾。乳剤を塗布乾燥して、厚さ 100 μm の誘電損失測定用の乾燥膜を作製した。誘電損失を測定するために、第 3 章で紹介したインピーダンスアナライザーを使用した¹³⁾。このとき、クライオスタットを用いて温度を調節し、イオン伝導度の温度依存性を測定した。実験に用いた二重構造粒子の核部と殻部の沃化銀含有量は、粉末 X 線回折法で得られる格子定数から求めた¹⁴⁾。

第 3 節：結果

3.1 誘電損失応答の測定 Sample 1、2、3 の誘電損失応答を Fig. 6-1 に示す。二重構造粒子で

ある Sample 3 は、実線で示す様に 2 つの誘電損失ピークを持つ。誘電損失のピーク周波数は、イオン伝導度に比例するので¹⁾、高周波数ピーク（極大周波数 f_H ）は高イオン伝導度相である核部のイオン伝導度を反映する。また、低周波数ピーク（極大周波数 f_L ）は、低イオン伝導度相である殻部のピークを反映している。破線はそれぞれ Sample 1 の均一構造の臭化銀粒子（極大周波数 f_1 ）と、Sample 2 の均一構造の沃臭化銀粒子（極大周波数 f_2 ）の誘電損失応答を示す。いずれも対称性のある単一のピークを示した。

殻部のイオン伝導度が高い二重構造粒子の Sample 4 と、均一構造粒子である Sample 1、2 の誘電損失応答を Fig. 6-2 に示す。実線で示す Sample 4 は、単一の誘電損失ピーク（極大周波数 f ）を示した。破線は Fig. 6-1 と同じ均一構造粒子である Sample 1 と 2 の誘電損失応答を示す。

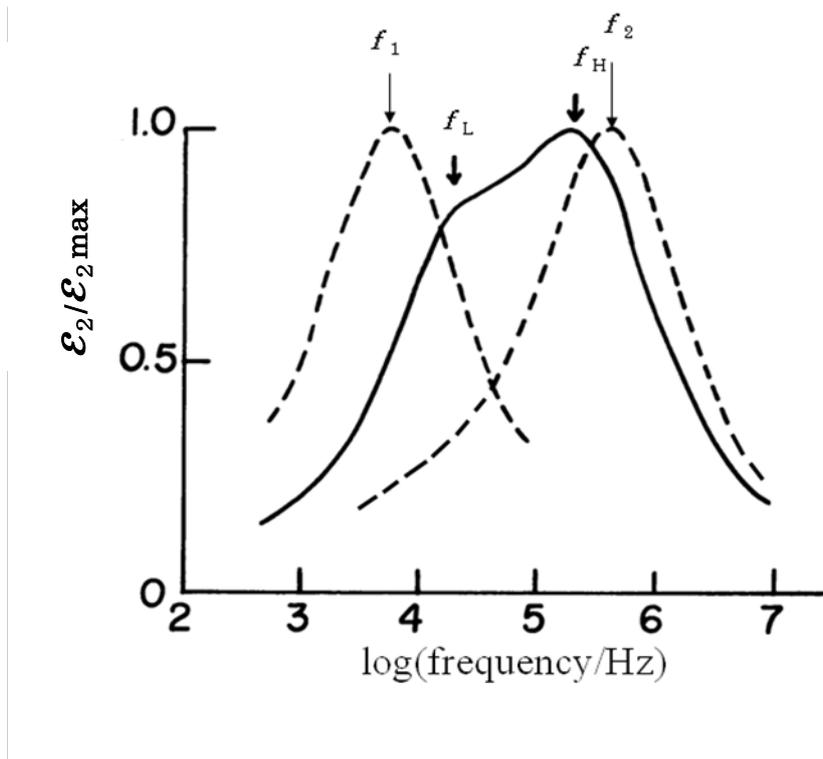


Fig. 6-1 Experimental results of dielectric loss responses for samples 1, 2, and 3 at R.T.. The solid line with two peaks shows the dielectric loss curve for sample 3. Here, f_L is the peak frequency of the dielectric loss peak in the lower-frequency region, and f_H is the one in the higher-frequency region for sample 3. Broken lines show the dielectric loss curves for sample 1 in the lower-frequency region and sample 2 in the higher-frequency region; f_1 is the peak frequency of the low-frequency peak and f_2 is that of the high-frequency peak. In this experiment, the measuring range of each dielectric loss peak was set within the range that can determine the position and shape of the peak corresponding to the ionic conductivity.

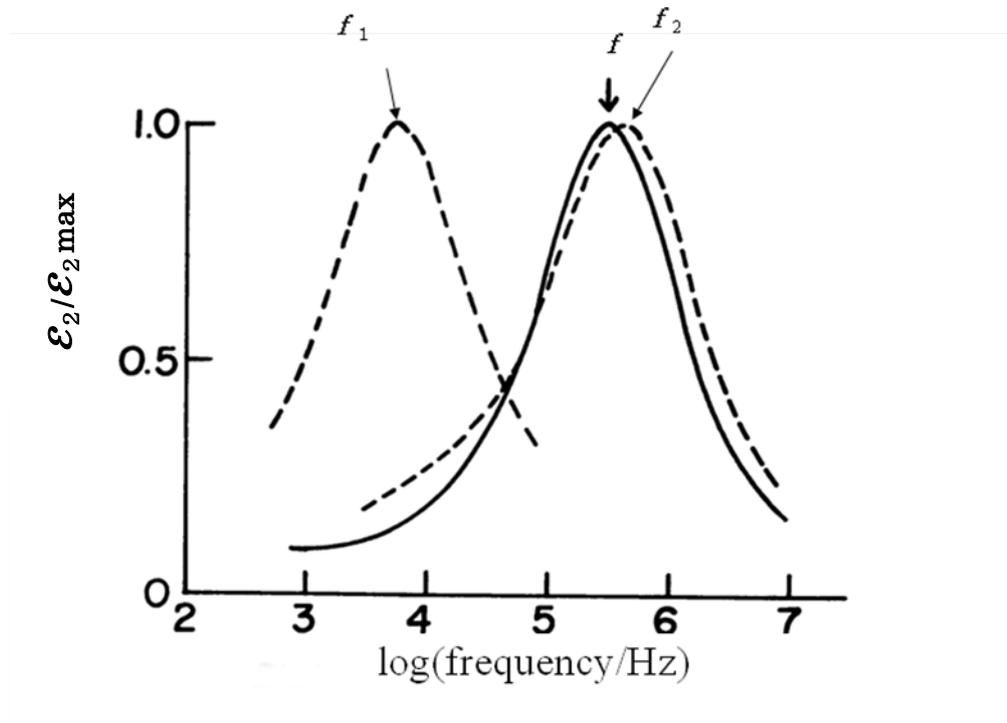


Fig. 6-2 Experimental results of dielectric loss responses for samples 1, 2, and 4 at room temperature. The solid line shows the dielectric loss curve for sample 4. Here, f is the peak frequency of the dielectric loss peak for sample 4. Broken lines show the dielectric loss curves for sample 1 in the lower-frequency region and sample 2 in the higher-frequency region; f_1 is the peak frequency of the low-frequency peak and f_2 is that of the high-frequency peak. In this experiment, the measuring range of each dielectric loss peak was set within the range that can determine the position and shape of the peak corresponding to the ionic conductivity.

3.2 X線回折パターンからのハロゲン組成の推定

Sample 3 と 4 の X 線回折パターンを Fig. 6-3 に示す。ヨウ化銀含有量の測定精度を高める為に、X 線源には、CuK α ($\lambda = 1.3847 \text{ \AA}$) 線を用い、回折角は $\{220\}$ を用いた⁵⁾。Fig. 6-3 中の下の横軸は X 線回折角 (2θ) を示す。上の横軸はそれに対応する沃化銀の含有量 (モル%) を示す⁵⁾。二つの Sample の回折パターンは、どちらも核部および殻部のハロゲン組成に対応する二つの回折ピークを含む。沃臭化銀相を反映する左側の回折ピークは、沃化銀含有量が

Sample 3 および 4 の両方において約 27 モル%であることを示している。Sample 4 の右側の回折ピークは純粋な臭化銀相を示す。しかし、Sample 3 の対応するピークは、それより左側にシフトし、殻部が 2~3%の沃化銀を含むことを示している。

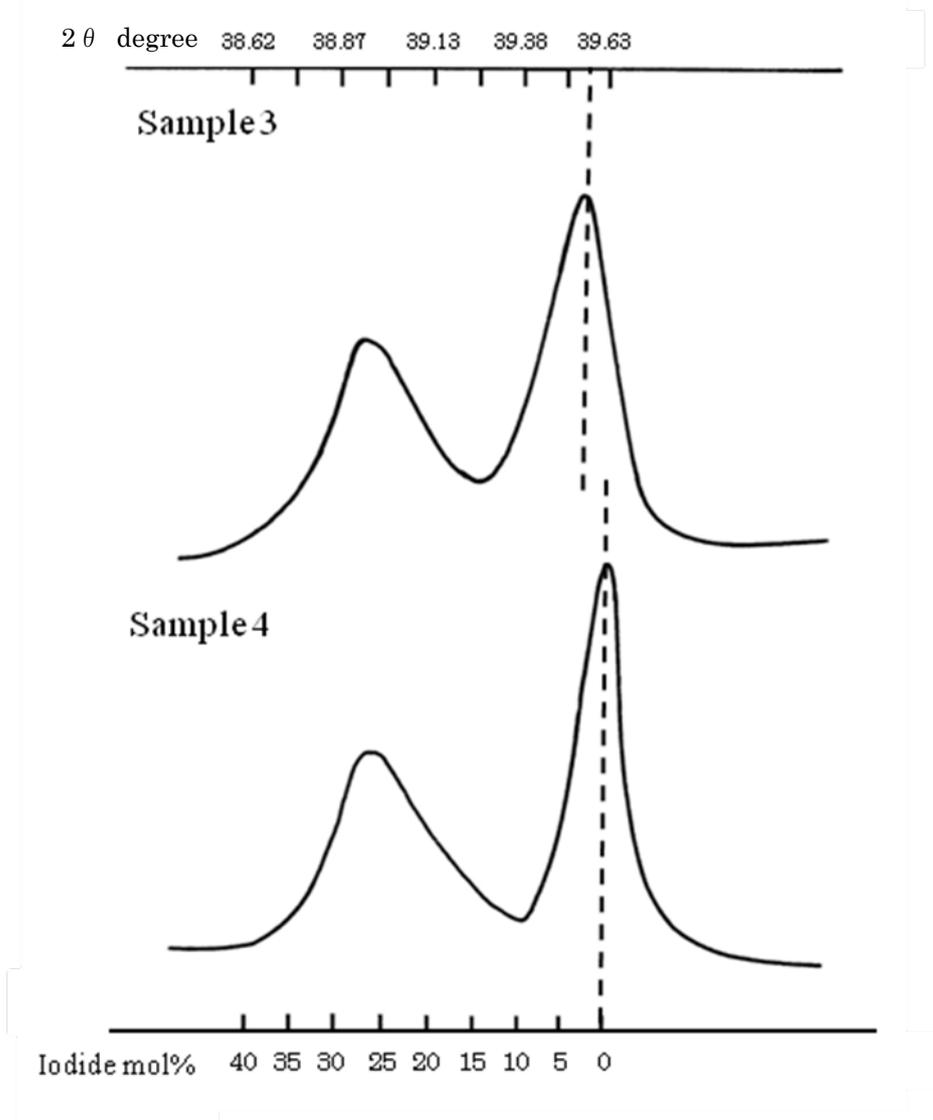


Fig. 6-3 X-ray diffraction patterns of samples 3 and 4. The bottom abscissa indicates iodide concentration of silver iodobromide grains, which corresponds to the diffraction angle of the silver iodobromide crystal, and the top abscissa indicates 2θ angle. $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.3847 \text{ \AA}$) line and $\{220\}$ diffraction angle are used for this experiment.

3.3 イオン伝導度の温度依存性

誘電損失 f_{max} のピーク周波数は、イオン伝導度 σ に比例する¹¹⁾。電荷担体が格子間銀イオンである場合にイオン伝導度の温度依存性は、式(6-1)に従う。活性化エネルギーは、格

子間銀イオンの移動エネルギー U_i と形成エネルギー ΔG_i との和で示される¹⁵⁾。ここで、 n は格子間銀イオンの濃度、 e は素電荷、 μ は格子間銀イオンの移動度、 C は定数、 T は絶対温度、 k はボルツマン定数である。

$$\sigma = n e \mu = (C/T) \exp[-(U_i + \Delta G_i) / kT] \quad (6-1)$$

Fig. 6-4 は、Sample 1、2、3 および 4 の誘電損失応答のピーク周波数の温度依存性から単純に均一構造の粒子を扱う MW 理論を用いて近似的に得られたイオン伝導度のアレニウスプロットである。これらの温度依存性は、Fig. 6-1、2 の室温測定とは異なる実験装置系を用いた¹³⁾。二重構造粒子の場合、そうして得られたイオン伝導度は、実際の各相のイオン伝導度の絶対値とは多少ずれるが、その温度依存性は、各相のイオン伝導度の温度依存性を反映していると考えられる。臭化銀の均一構造粒子からなる Sample 1 と沃臭化銀の均一構造粒子からなる Sample 2 のプロット点は、ほぼ直線上に並んだ。

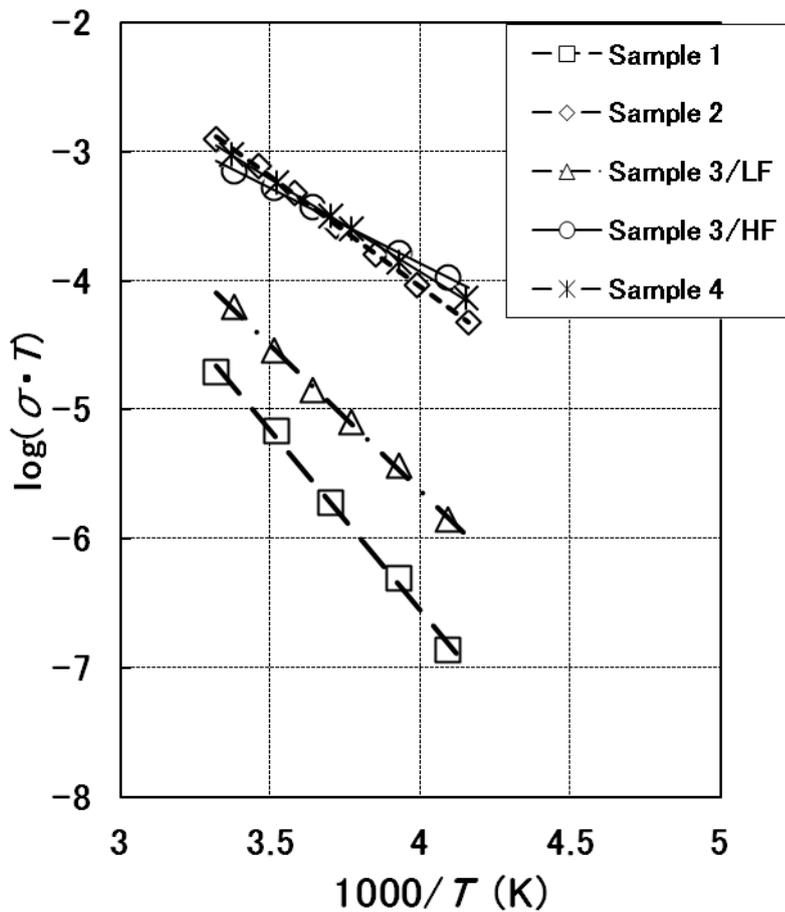


Fig. 6-4 Temperature dependences of the ionic conductivity in sample 1 (□) and sample 2 (◇); △ indicates that of the low-frequency peak (LF) in sample 3, and ○ and * indicate that of the high-frequency peak (HF) in samples 3 and that of Sample 4, respectively, obtained experimentally. The relationships of each point are shown as each straight line. These temperature dependence data in this figure was obtained from the different experiments from that in Fig. 6-1 and 2.

直線の傾きから求めた活性化エネルギーはそれぞれ 0.52 eV と 0.33 eV であり、値は大きく異なった。二重構造粒子である Sample 3 の高周波数ピークと Sample 4 の単一ピークから得られた点は、どちらも Sample 2 のピークとほぼ同じ領域にある。それらの活性化エネルギーは、それぞれ 0.24 eV と 0.28 eV であった。Sample 3 の低周波数ピークから得られたイオン伝導度は、Sample 1 と 2 のイオン伝導度の間であり、その活性化エネルギーは 0.46 eV であった。これらの結果を Table 6-2 に示す。

Table 6-2 Ionic conductivities and activation energies of the samples obtained from the experimental results in Fig. 6-4.

	Ionic Conductivity ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) at R.T.	Activation Energy (eV) at 240–298 K
Sample 1	6.3×10^{-8}	0.52
Sample 2	4.0×10^{-6}	0.33
Sample 3	(High) 2.3×10^{-6}	0.24
	(Low) 1.8×10^{-7}	0.46
Sample 4	2.7×10^{-6}	0.28

第4節：Pauly-Schwan/Hanai 理論を用いた計算

沃臭化銀二重構造粒子の誘電損失応答を PS / H 理論を用いて計算した¹⁶⁾。それぞれ臭化銀と沃臭化銀のハロゲン組成からなる均一構造粒子の誘電損失応答に、MW 理論を適用すると、それぞれの相の導電率が求められる。この値は、二重構造粒子の核部と殻部の導電率とみなすことができる。さらに媒質の複素誘電率を設定し、核部と殻部の比誘電率を設定する。最後に、それぞれの体積比を設定すれば、二重構造粒子からなる Sample 3 と 4 の複素誘電率の周波数応答を計算出来る。ここでは、臭化銀と沃臭化銀の両相とも比誘電率は 13.0 と仮定した¹⁸⁾。また、ゼラチン媒体の比誘電率は実験データから求め 3.0 とし、ゼラチンを絶縁体として扱った。計算に使用したこれらの特性値を Table 6-3 に示す。

Table 6-3

Parameters used for the calculation of dielectric loss curves for Sample s 3 and 4. σ_{core} and σ_{shell} are obtained from the experimental data of Sample s 1 and 2.

Sample No.	Volume Ratio of Core to Shell	ϵ_{medium}	ϵ_{core}	ϵ_{shell}	σ_{core} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_{shell} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
3	1:1	3.0	13.0	13.0	4×10^{-6}	6.3×10^{-8}
4	1:1	3.0	13.0	13.0	6.3×10^{-8}	4×10^{-6}

核部のイオン伝導度が高い Sample 3 の誘電損失応答の計算結果を、Fig. 6-5 に実線で示す。Sample 3 は、核部（高周波数ピーク：極大周波数 f_{high} ）と殻部（低周波数ピーク：極大周波数 f_{low} ）を反映する 2 つの誘電損失ピークを示した。破線は、臭化銀および沃臭化銀の均一

構造粒子からなる Sample 1 (極大周波数 f_{AgBr}) と Sample 2 (極大周波数 f_{AgBrI}) に対する誘電損失応答を示している。

殻部のイオン伝導度が高い Sample 4 の誘電損失応答の計算結果を Fig. 6-6 に実線で示す。Sample 4 は Sample 3 と異なり、単一の誘電損失ピーク (最大周波数 f^*) を示した。破線は Fig. 6-5 の場合と同じく Sample 1 と 2 の誘電損失応答の計算結果である。

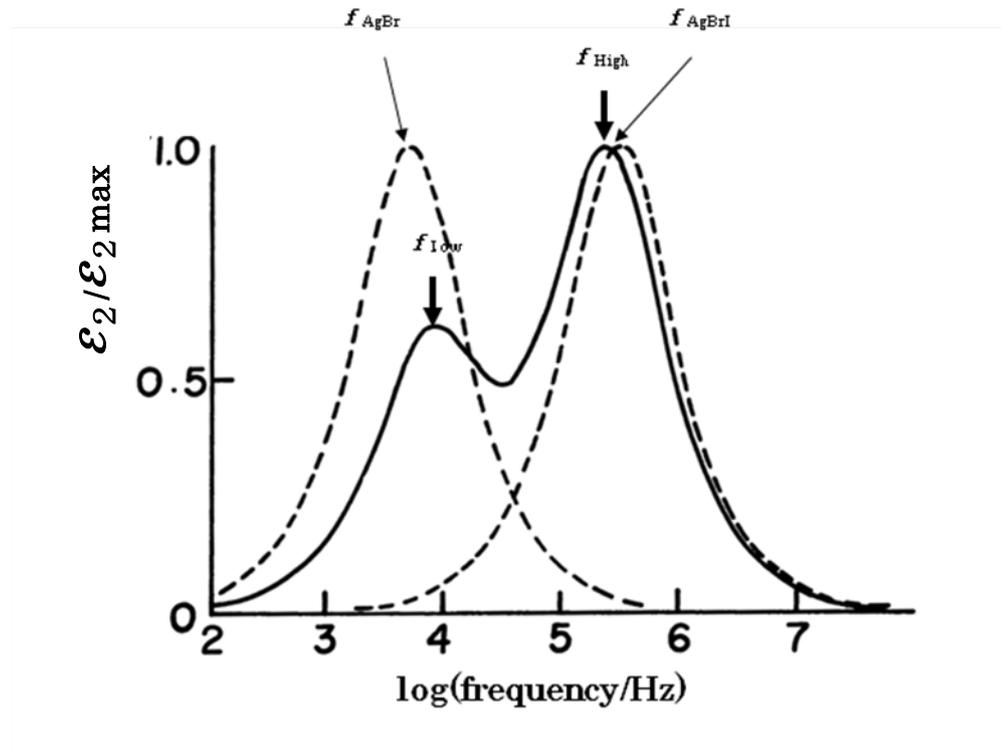


Fig. 6-5 Calculation results of dielectric loss responses for samples 1, 2, and 3. The solid line shows the dielectric loss curve for sample 3 calculated by Pauly-Schwan/Hanai theory. Here, f_{Low} is the peak frequency of the dielectric loss peak in the lower-frequency region, and f_{High} is the one in the higher-frequency region for sample 3. Broken lines show the dielectric loss curves for sample 1 composed of AgBr in the lower-frequency region, and sample 2 composed of AgBrI in the higher-frequency region calculated by Maxwell-Wagner theory; f_{AgBr} is the peak frequency of the low-frequency peak and f_{AgBrI} is that of the high-frequency peak.

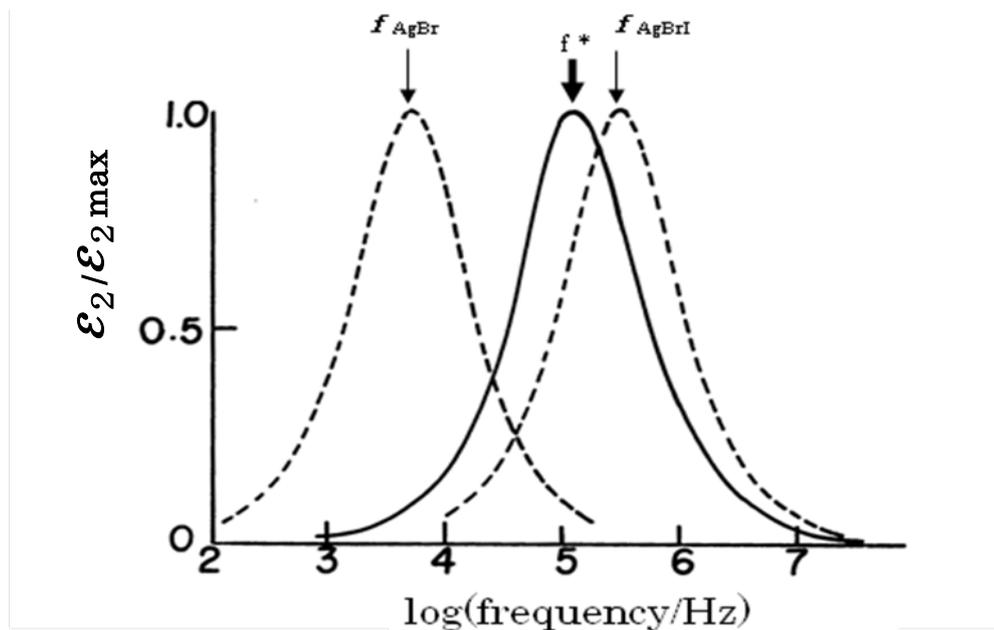


Fig. 6-6 Calculation results of dielectric loss responses for samples 1, 2, and 4. The solid line shows the dielectric loss curve for sample 4 calculated by Pauly-Schwan/Hanai theory. Here, f^* is the peak frequency of the dielectric loss peak for sample 4. Broken lines show the dielectric loss curves for sample 1 composed of AgBr in the lower-frequency region, and sample 2 composed of AgBrI in the higher-frequency region calculated by Maxwell-Wagner theory; f_{AgBr} is the peak frequency of the low-frequency peak and f_{AgBrI} is that of the high-frequency peak.

第5節：考察

5.1 誘電損失応答の Pauly-Schwan / Hanai 理論による解析

Fig. 6-5、6 は、Sample 1 から 4 の誘電損失応答を Pauly-Schwan / Hanai 理論を用いて計算した結果である。これらと Fig. 6-1、2 に示した実験結果を比較すると、計算結果は定性的に実験結果と一致した。第5章で、多価カチオンのドーピングにより核部と殻部のイオン伝導度を変えた二重構造粒子の誘電損失応答が、Pauly-Schwan / Hanai 理論で説明できることを示した。¹²⁾ 今回、沃化銀の含有量を変えることで核部と殻部のイオン伝導度を変えた二重構造粒子においても、Pauly-Schwan / Hanai 理論を適用することでイオン伝導度の二重構造が実現していることを確認した。しかし実験結果と計算結果には、いくつかの違いが見られた。そこ

で Sample 3 について、両者の違いを詳細に解析した。

1 つ目の相違は、ピーク周波数の違いである。Sample 3 の計算結果は、核部に相当する高周波数側のピーク (f_{high}) が Sample 2 (f_{AgBrI}) のピークから 0.15 log 単位だけ低周波数側にシフトし、殻部に相当する低周波数側のピーク (f_{low}) が Sample 1 のピーク (f_{AgBr}) から 0.2 log 単位だけ高周波数側へシフトすることを示した。一方、実験結果は、高周波数側のピーク (f_{h}) は計算に対しやや大きく 0.25 程度の低周波数側へのシフトを示した。これに対し、低周波数側のピーク (f_{l}) は、0.5 log 単位分と大きく高周波数側へシフトした。このことは殻部のイオン伝導度が計算結果より 2 倍程度大きいことを示している。

この違いは、Fig. 6-4 の温度依存性中にも現れている。Sample 3 の高周波数側のピークと Sample 4 のピークは、沃臭化銀相のイオン伝導度を反映した Sample 2 と類似の温度依存性を示している。これに対し、Sample 3 の低周波数側ピークの温度依存性は、純臭化銀である Sample 1 のものとは、明らかに異なる。

Fig. 6-3 に示す X 線回折の実験結果は、Sample 3 の二重構造粒子の殻部が 2~3 モル%の沃化銀を含むことを示している。臭化銀相に沃化銀が混入するとイオン伝導度が増加することが知られている。Takada は、臭化銀に 2 モル%の沃化銀を混入するとイオン伝導度が 2 倍 (log 単位で 0.3) 程度増加することを報告している⁷⁾。従って、低周波数側のピーク (f_{l}) の高周波数側へのシフトは、殻部が沃化銀を 2 モル%程度含有しているという X 線回折の結果と整合する。この殻部への沃化銀の混入は、殻部形成時に沃化銀の含有量が多い核部の一部が再溶解して、殻部に混入したためと考えられる。このような再溶解は、殻部形成時にハロゲン化銀の溶解度を下げた条件を選択することで抑制できるであろう。

2 つ目の違いは、ピークの高さである。Fig. 6-7 に Sample 3 の二重構造粒子に関し計算から得られた低周波数ピークと高周波数ピークのピーク高さ比と、核部と殻部の伝導度比の関係を示す。図中の横軸は σ_{core} と σ_{shell} の比の対数を示し、縦軸は低周波数ピークと高周波数ピークの高さの比を示す。 σ_{core} と σ_{shell} にそれぞれ臭化銀からなる Sample 1 と沃臭化銀からなる Sample 2 で得られた値を用いると、 $\log(\sigma_{\text{core}}/\sigma_{\text{shell}})$ の値は 1.8 となる。さらに $\log(\sigma_{\text{core}}/\sigma_{\text{shell}})$ の値として 0.9 と 0 を加えて、これらの値から計算したピーク高さの比を図中に白丸で示す。三つの点が直線上にあるので、ピーク高さの比は、この範囲で伝導度の比の対数にほぼ比例するとみなされる。

Sample 3 の二重構造粒子において σ_{shell} の実験値は、計算値より 2 倍ほど大きいと予想された。このとき σ_{core} と σ_{shell} の比は対数值で 1.5 となる。この場合、Fig. 6-7 に Δ で示すように、計算で求めたピーク高さ比は 0.60 から 0.67 に増加する。一方、実際に実験で得られた値を Fig. 中に黒丸で示す。その値は 0.80 であり 0.67 よりも大きな値である。この差異は、殻部の体積が核部の体積に対し増加していることで説明される^{1 2)}。Sample 3 において殻部形成時に核部の再溶解が起こると、核部の体積の減少と殻部の体積の増加が起きる。27 モル%の沃化銀を含む核部が 7%程度再溶解すると、殻部は約 2 モル%の沃化銀を含む。

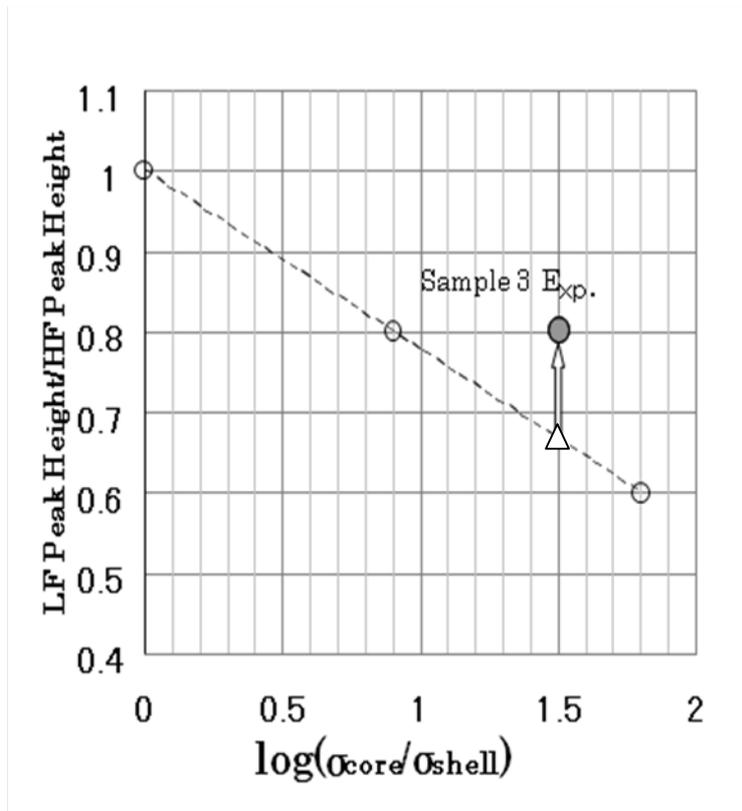


Fig. 6-7 Relationships between the peak height ratio of the high-frequency (HF) to low-frequency (LF) peaks and ionic conductivity ratio of $\log(\sigma_{core})$ to $\log(\sigma_{shell})$ for the dielectric loss response of double structured grains in Sample 3. ○, △ indicated the calculation results and ● indicated the experimental result.

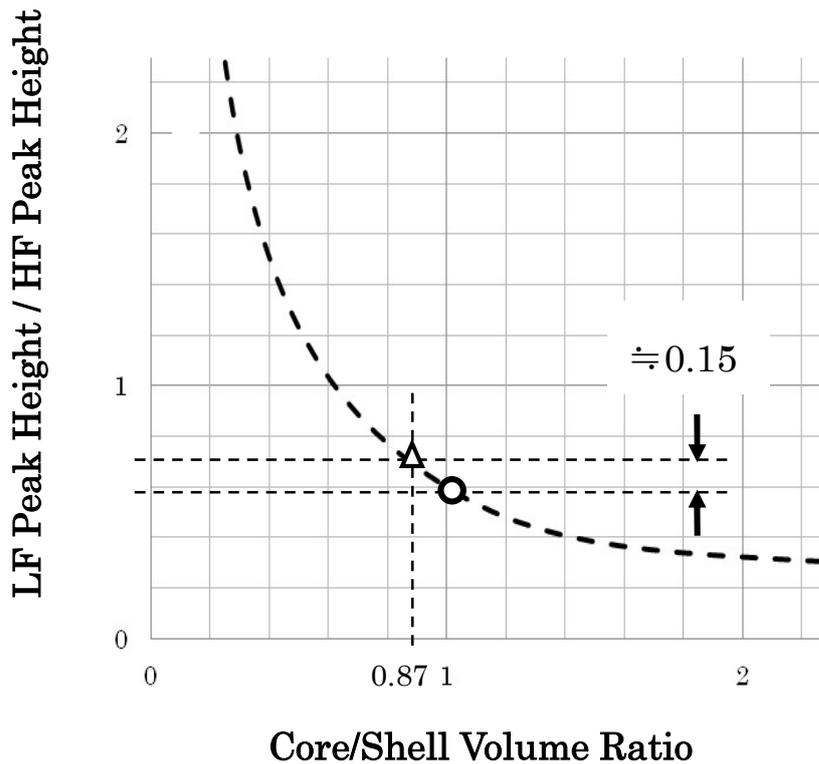


Fig. 6-8 Relationships between the peak height ratio of the high-frequency (HF) peak to low-frequency (LF) peak in the dielectric loss response and volume ratio of core to shell for the double structured grains in Sample 3. \circ and \triangle indicate calculating points for the volume ratio of core to shell = 1.0 and 0.87 respectively.

このとき、再溶解した分だけ殻部の体積は増加することになり、核部と殻部の体積比は 1 : 1 から 1 : 0.87 に変化すると見積られる。 Fig.6-8 に計算から求めた核部と殻部の体積比とピーク高さの比との関係を示す。体積比を 1.0 から 0.87 に変化させると、ピーク高さの比はおよそ 0.15 増加する。この値は、 Fig.6-7 において計算から予想したピーク高さの比 0.67 と実験結果 0.8 との差にほぼ等しい。これよりピーク高さ比の違いは核部の再溶解による体積比の変

化により説明される。さらに再溶解による核部の体積の減少は、Fig. 6-1 における Sample 3 の高周波数側のピークの計算結果に対するやや大きな低周波数側へのシフトを説明する^{1 2)}。

Sample 4 の核部の再溶解は、殻部の体積の増加をもたらす。このことは Fig. 6-2 における Sample 4 のピーク周波数の Sample 2 のピーク周波数からの低周波数側へのシフトが、Fig. 6-6 の計算結果よりもやや小さい低周波数側へのシフトであることを説明する。次章において、Sample 4 と同様の粒子構造の誘電損失応答の測定結果と計算結果を対比し、誘電損失ピークが殻部の核部に対する体積比率の増加とともに高周波数側へシフトすることを示す^{1 9)}。

殻部形成時の溶解度を下げ、核部の再溶解を防止すれば、殻部への沃化銀の混入と核部の体積の減少を防ぐことができる。この様な条件の下で核部と殻部のイオン伝導度を沃化物イオン濃度により調整すれば、設計通りの核部と殻部のイオン伝導度を実現できるであろう。

最後に殻部のイオン伝導度が増加する要因として、核部に存在する高濃度の格子間銀イオンが殻部へ拡散する場合を検討する。核部の格子間銀イオンが殻部へ拡散する場合、みかけ上、高いイオン伝導度を持つ核部の体積増加が起こる。これは Fig. 6-8 に示すようにピーク高さの比を小さくすることになるが、実験結果はその逆である。したがって、核部から殻部への格子間銀イオンの拡散は、ほとんど起きていないと結論される。

5.2 沃臭化銀相のイオン伝導度

沃臭化銀相のイオン伝導度に関し考察する。

Fig. 6-4 の温度依存性の結果から、Table 6-3 に示す様に PMT を吸着させた臭化銀 (Sample 1) のイオン伝導度は室温で $6.3 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、その活性化エネルギーは測定温度範囲で 0.52eV である。これに対し、27 モル%の沃化銀を含む沃臭化銀粒子 (Sample 2) のイオン伝導度は $4.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、活性化エネルギーは 0.33eV であり、より高いイオン伝導度と低い活性化エネルギーを示す。

PMT をハロゲン化銀微結晶に十分吸着させると、表面の格子間銀イオンの生成を抑制することにより、微結晶は大結晶と同様のイオン伝導性を示すと考えられる^{1 3)}。沃化銀微結晶に PMT を吸着した場合のイオン伝導度の測定例は無いが、沃化銀大結晶の値と比較することができる。Table 6-4 に示す様に、沃化銀のイオン伝導度は結晶方位に依存し、c 軸方向に垂直なイオン伝導度は、他の方位よりも高い導電率を有す^{1 9) 2 0) 2 1)}。その値は室温で $1.3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、活性化エネルギーは 0.59 eV が報告されている^{1 9)}。この値は Sample 2 の沃臭化銀粒子のイオン伝導度より低く、活性化エネルギーは大きい。

従って、沃化銀を臭化銀に混ぜてゆくと、イオン伝導度が最大で活性化エネルギーが最小となる相を通過した後に、純粋な沃化銀相に達することになる。この活性化エネルギーの低下が沃臭化銀のイオン伝導度を高くすると考えられるが、このとき格子間銀イオンの生成エネルギーと移動エネルギーのいずれが低下しているかは不明である。この挙動の解析は今後の研究対象と考えられる。

Table 6-4 Ionic conductivity and its activation energy of the β -AgI large crystal (Ref. 18) in the intrinsic region, and those of Sample 1 (AgBr) and Sample 2 (AgBr₇₃I₂₇) grains on which PMT was adsorbed. The measurement temperature range was 240–298 K.

	β -AgI Ref. 18	Sample 1 AgBr Microcrystal With PMT	Sample 2 AgBr ₇₃ I ₂₇ Microcrystal With PMT
Lattice Constant (Å)	$a = 4.59, c = 7.52$ hexagonal wurtzite type	5.77 face center cubic rock salt type	5.86 face center cubic rock salt type
Ionic Conductivity at 300 K ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$6 \times 10^{-8} (c \parallel) 1.3 \times 10^{-7} (c \perp)$	6.3×10^{-8}	4×10^{-6}
Activation Energy of Ionic Conductivity (eV)	0.79 ($c \parallel$), 0.59 ($c \perp$) (intrinsic region)	0.52	0.33

第6節：結論

核部の沃化銀濃度が高い沃臭化銀二重構造粒子の誘電損失応答の実験結果は、Pauly-Schwan / Hanai 理論により定量的に説明された。これにより、各相のハロゲン組成を変えることで、伝導度の異なる明確な二重構造を粒子内部に形成できることが判った。各相の体積とハロゲン組成を制御することで、潜像形成に最適なイオン伝導度構造を持つ沃臭化銀二重構造粒子を実現できると期待される。

参考文献

- 1) S. Takada, J. Soc. Photogr. Sci. Tech. Jpn. **61**, 2 (1998) (in Japanese).
- 2) Y. Kume, “A Systematic Survey of Technologies Developed for Color Negative Films”, National Science Museum Technical Systematization Survey Report, **17**, 351 (2012) (in Japanese).
- 3) S. Takada, S. Ishimaru, N. Ohoshima, Fuji Film, Japanese Patent No. 1818914
- 4) S. Urabe, T. Ohzeki, J. Soc. Photogr. Sci. Tech. Jpn. **69**, 105 (2006) (in Japanese).
- 5) S. Takada, H. Ayato, S. Ishimaru, Proceeding of the International Congress of

Photographic Science Koln (Cologne) "Review of the Photographic Emulsions Containing Double Structured Grains," ed. by F. Granzer and E. Moisar., Koln (Cologne), 1986, 1, 1-1, 81.

- 6) S. Bando, Y. Shibahara, S. Ishimaru, *J. Imaging Sci.*, **29**, 193 (1985).
- 7) S. Takada, *J. Soc. Photogr. Sci. Tech. Jpn.*, **42**, 112 (1979) (in Japanese).
- 8) J. F. Hamilton, "The Theory of the Photographic Process", 4th-ed., ed. by T. H. James, Macmillan, New York, (1977), Chap.4 , Sec.I.
- 9) S. Takada, *J. Soc. Photogr. Sci. Tech. Jpn.*, **44**, 81 (1981) (in Japanese).
- 10) J. Van Biesen, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1910 (1970).
- 11) S. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**, 190 (1973).
- 12) S. Yamashita, N. Ohshima, S. Takada, *J. Soc. Photogr. Sci. Tech. Jpn.*, **77**, 318 (2014) (in Japanese).
- 13) S. Yamashita, N. Ohshima, S. Takada, *J. Soc. Photogr. Sci. Tech. Jpn.*, **76**, 493 (2013) (in Japanese).
- 14) J. Pouradier, A. Pailliotet, C. R. Berry "The Theory of the Photographic Process", 4th-ed., ed. by T. H. James, Macmillan, New York, (1977), Chap.1, Sec.I.
- 15) P. Muller, *Phys. Status Solidi*, **12**, 775 (1965).
- 16) T. Hanai, "Emulsion Science", ed. by P. Sherman., Academic Press, London, 1968, Chap. 5.
- 17) S. Oka, O. Nakata, "Theory of Dielectric Solids ", Iwanami Shoten, Tokyo, 1966, Chap. 4 (in Japanese).
- 18) S. Iida, K. Oono, H. Kanzaki, H. Kumagai, S. Sawada, " Physical Constants Table ", Asakura Shoten, Tokyo, 1978 (in Japanese).
- 19) S. Yamashita, N. Oshima, S. Takada, K. Kuge, *J. Soc. Photogr. Sci. Tech. Jpn.*, **78**, 174 (2015) (in Japanese).
- 20) T. Tani, H. Mifune, S. Yamashita, S. Aiba, T. Ohzeki, K. Yamane, *J. Imaging Sci. Tech.*, **51**, 202 (2007).
- 21) G. Cochrane, N. H. Fletcher, *J. Phys. Chem. Solid.*, **32**, 2557 (1971).

第7章:Pauly-Schwan/Hanai 理論を用いた臭化銀微粒子のイオン伝導度の粒子サイズ依存性と空間電荷層の解析

第1節:序論

ハロゲン化銀微結晶は、表面から生成する格子間銀イオンにより、高いイオン伝導度を示すことが報告されてきた^{1) 2)}。Takada は、球相当径 0.3 μm から 1.4 μm の範囲で臭化銀立方体粒子のイオン伝導度が粒子径の逆数、すなわち表面積と体積の比に比例することから、微粒子のイオン伝導度が表面で生成される格子間銀イオン濃度に依存すると報じた²⁾。そこでは格子間銀イオンが均等に分布していると仮定して、Maxwell-Wagner 理論に基づいた解析を行った^{3) 4) 5)}。

ハロゲン化銀の表面近くでは、表面で生成した格子間銀イオンが深さ方向に拡散分布して、空間電荷層を形成していると考えられている⁴⁾。空間電荷層が存在する場合には、格子間銀イオン濃度は粒子内で均一ではなく、粒子内のイオン伝導度も均一ではなくなるので、電氣的に均一な粒子を扱う Maxwell-Wagner 理論を適用することには矛盾があった^{3) 4)}。表面から生成する格子間銀イオンの生成エネルギーを実験的に求めてポアソン方程式を解くことや、放射性同位元素をハロゲン化銀表面から拡散させる手法により空間電荷層のポテンシャルや格子間銀イオン濃度のプロファイルを求める試みが行われてきた^{4) 6) ~8)}。しかしながら、格子間銀イオンの深さ方向のプロファイルを、イオン伝導度の測定から直接求める試みはなされて来なかった。Takada は、多価金属イリジウム錯体を表面からの深さ方向に対して局所的にドーピングさせた乳剤粒子を調製し、これらの誘電損失測定を行った。その結果、イリジウム錯体のドーピング位置とイオン伝導度から間接的に空間電荷層の厚みを推定したが、より理論に基づいた定量的な評価が待たれていた⁹⁾。

Hanai らはこれまで、マイクロカプセルや細胞等の皮膜を持った粒子の懸濁系における粒子内部の電氣的性質(複素誘電率)を調べる目的で、二重構造を有する粒子を分散した系の誘電損失応答に関する Pauly-Schwan 理論に改良を加え、解析に用いてきた^{10) ~13)}。前章では、核部と殻部のいずれかに多価カチオンをドーピングし、核部と殻部の伝導度が異なる二重構造粒子を作製し、その誘電損失応答が Pauly-Schwan/Hanai 理論による計算と一致することを示し、この理論をハロゲン化銀粒子の系に適用することの妥当性を報告した^{14) 15)}。また作製した二重構造粒子の核部と殻部の界面に形成される銀イオン空孔による空間電荷層の厚みと内部電界に関し議論した¹⁵⁾。

本章では臭化銀の粒子を粒子表面から供給される過剰な格子間銀イオンを電荷担体とする高伝導度の殻部と、結晶内部の格子位置から離脱した格子間銀イオンを主たる電荷担体とする低伝導度の核部からなる二重構造粒子として扱い、直径 0.04 μm から 50 μm の範囲の誘電損失応答の粒子サイズ依存性を Pauly-Schwan/Hanai 理論を適用して計算した。この計算に対応したモデル粒子として、平均球相当径 0.08 μm から約 10.0 μm までの粒子サイズの異なる臭化銀立方体粒子乳剤を調製し、これらの誘電損失応答を測定した。Takada は、粒子サイズの

逆数 (= 表面積/体積比) と誘電損失のピーク周波数 (\propto イオン伝導度) が比例関係にあることを示したが、検討した粒子サイズ範囲は $0.3 \mu\text{m}$ から $1.4 \mu\text{m}$ と狭く、粒子サイズ依存性の全貌を評価出来ていなかった²⁾。当時得られたデータを文献2より引用し Fig. 7-1 に示す。

本研究で調製した粒子のサイズ範囲は、従来の報告より 1 桁以上広い範囲を網羅した。そのような系での誘電損失応答の粒子サイズ依存性について、計算と実験から得られた結果を対応させ、その関係を考察した。

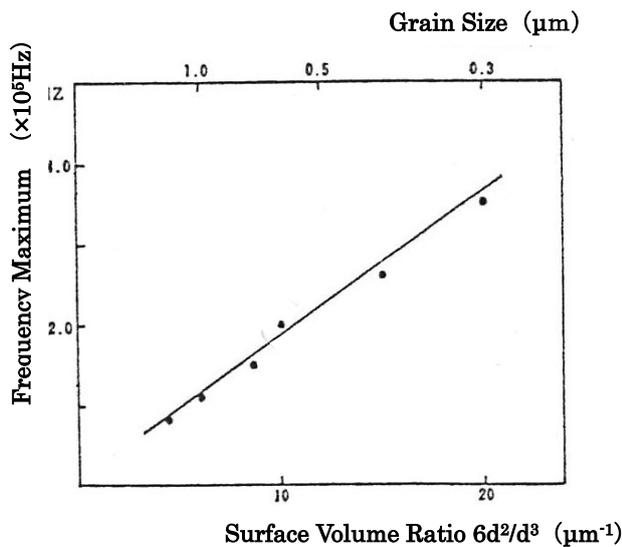


Fig. 6. Shift of the frequency maximum versus surface volume ratio of AgBr cubic grains.

Fig.7-1 文献2で得られた粒子サイズの逆数と誘電損失の周波数極大にの関係を引用する。傾き1の直線で近似され、表面から生成する格子間銀イオンが粒子に均一に分布しイオン伝導度が変化するかの様な依存性を示している。

第2節：空間電荷層に関する従来知見

2.1 空間電荷層に関する従来知見

空間電荷層中の電荷分布やポテンシャル・プロファイルは、ポアソン方程式を解くことにより計算することが出来る。臭化銀立方体粒子を半径 r_0 の球形粒子に見立てた場合に、中心から r ($0 \leq r \leq r_0$) 離れた場所の格子間銀イオンと銀イオン空孔の濃度は、下記 (7-1) (7-2) 式に従う。 $n_i(r)$ は格子間銀イオン濃度、 $n_v(r)$ は銀イオン空孔濃度であり、 $\phi(r)$ は静電ポテンシャルである。 n_0 はバルクの格子間銀イオン濃度、 e は素電荷、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である^{4) 9)}。

$$n_i(r) = n_0 \cdot \exp \{ - e \phi(r) / k T \} \quad \dots \dots \quad (7-1)$$

$$n_v(r) = n_0 \cdot \exp \{ e \phi(r) / k T \} \quad \dots \dots \quad (7-2)$$

一方、これに対応した空間電荷層内のポテンシャルは (7-3) 式に示すポアソン方程式で表される。ここで ϵ は誘電率を示す⁴⁾。粒子径が空間電荷層より十分大きいとき、格子間銀イオンと銀イオン空孔の濃度が粒子中心で等しいとすると、粒子中心における静電ポテンシャルはゼロとなる。

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi(r) &= - (e / \epsilon) \{ n_i(r) - n_v(r) \} \\ &= (2 e n_0 / \epsilon) \sinh (e \phi(r) / k T) \dots \dots \quad (7-3) \end{aligned}$$

熱平衡状態にあるハロゲン化銀結晶内部では、格子位置から銀イオンが抜けることにより、フレンケル欠陥と呼ばれる一対の格子間銀イオンと銀イオン空孔が、固有欠陥として形成される。その生成エネルギーは、格子間銀イオンの生成エネルギー ΔG_i と銀イオン空孔の生成エネルギー ΔG_v の和であり、結晶内部では格子位置の銀イオンが格子間に抜けることで両者が同時に形成されるため 2 つの生成エネルギーの値は等しい。一方ハロゲン化銀結晶表面では、格子間銀イオンは、粒子表面のキンク位を介して独立に形成される。臭化銀及び塩化銀の表面において格子間銀イオンの生成エネルギー ΔG_i は、銀イオン空孔の生成エネルギー ΔG_v よりも小さく、表面近傍では格子間銀イオン過剰層と銀イオン空孔欠乏層からなる空間電荷層が形成されることが知られている⁴⁾。従って粒子表面における静電ポテンシャル ϕ_s は、(7-4) 式のように ΔG_i と ΔG_v の差分で表される。

$$2 e \phi_s = \Delta G_i - \Delta G_v - k T \cdot \ln 2 \quad \dots \dots \quad (7-4)$$

この表面ポテンシャルを遮蔽するべく粒子内部に向かって格子間銀イオンの濃度勾配が生じ、ポアソン方程式から導かれた (7-1) から (7-3) に従う電荷分布とポテンシャル・プ

ロファイルが形成される。(7-4)式に示す様に、 ϕ_s は物質固有の値となるため、空間電荷層の厚みやフレンケル欠陥の濃度プロファイル $n_i(r)$ 、 $n_v(r)$ は粒子サイズに依存しないと考えられる。

Takada は、空間電荷層の厚みを定義するデバイ長 L は、一般にバルクのキャリア濃度 n と誘電率 ϵ で決まり (7-5) 式で表されることを用いて、臭化銀の室温におけるデバイ長の目安として $0.4 \mu\text{m}$ の値を得た⁴⁾。さらに、イオン伝導度の温度依存性から求めた粒子表面における格子間銀イオンの生成エネルギー ΔG_i の値を用いて ϕ_s をもとめ、粒子中心の静電ポテンシャルが対称であることを仮定し初期条件とし、(7-3) 式を数値解析によって解くことで空間電荷層内のポテンシャル・プロファイルを求め、(7-1) (7-2) 式より濃度プロファイルを求めた⁴⁾。

$$L^{-1} = (2en/\epsilon kT)^{1/2} \dots \dots \dots (7-5)$$

Hoyen らも類似の手法で臭化銀小球粒子内の空間電荷を計算し、空間電荷層における格子間銀イオンの濃度プロファイルとポテンシャル・プロファイルを示した⁸⁾。

実験的に空間電荷層の厚みを求める試みとして Hoyen や Slifkin らのグループは、放射性同位元素をハロゲン化銀粒子表面から拡散させ、その拡散プロファイルから空間電荷層における格子間銀イオンの濃度プロファイルを求めようとした^{6) 7)}。しかしながら放射性同位元素を用いた実験は、元素を拡散させる必要から加温を必要とし、室温における空間電荷層中の格子間銀イオン濃度のプロファイルを求めることが出来なかった。

Takada は、デバイ長は表面電荷を遮蔽できる空間電荷層の厚みなので、イオン伝導度に関連する過剰格子間銀イオン層の実効的な厚みを表していないと考えた。そこで、過剰の格子間銀イオンを消滅させる多価カチオンドーパントであるイリジウムイオンを、表面から一定の深さの核部・殻部界面に局在させ、局在させたドーパントの深さとイオン伝導度の関係を詳細に調べた結果から、立方体粒子の場合には表面から約 $0.1 \mu\text{m}$ の領域が格子間銀イオンの高濃度領域であると推定した⁹⁾。多価金属であるイリジウムイオンを誘電損失応答に変化が生じる量まで局所的にドーパしたこの方法は、間接的で定量性に欠けるが、この値が現在までに実験的に得られた唯一の臭化銀粒子における格子間銀イオン高濃度層 (= 高イオン伝導度層) の厚みである。従って本研究では臭化銀球形粒子の高イオン伝導度殻部の厚みを $0.1 \mu\text{m}$ とした場合の二重構造粒子の誘電損失応答の粒子サイズ依存性の計算を行った。

2.2 Pauly-Schwan/Hanai 理論の応用例

前章までの結果を要約する¹⁴⁾。これまで、核部と殻部が同体積のハロゲン化銀二重構造粒子の誘電損失応答を実験で求め、核部が高伝導度で殻部が低伝導度の粒子の場合には、誘電損失応答曲線に 2 つの極大が現れることを、逆に核部が低伝導度で殻部が高伝導度の粒子の場合には、単一の極大が現れることを示した。また核部と殻部の伝導度差が大きな場合、前者の 2 つの極大はそれぞれの伝導度に対応する周波数の近傍に現れ、後者の単一の極大は、殻部の高

伝導度に対応する周波数の近傍に現れることを示した。また高伝導度部と低伝導度部の体積比率を変えると、誘電損失の極大周波数も変化することを示した。これらの挙動は Pauly-Schwan/Hanai 理論を適用した計算結果と一致し、この理論を適用することは妥当と考えられる。

本章では、低伝導度の核部と高伝導度の殻部からなる二重構造粒子において、殻部の厚みを一定として、粒子サイズに応じて核部と殻部の体積比が変化する系の誘電損失応答を Pauly-Schwan/Hanai 理論を用いて扱う。

予備的な理解として、殻部の伝導度が核部の伝導度より高い二重構造粒子において、殻部の厚みを一定とし、核部と殻部の体積比率を変化させた場合の誘電損失応答の計算例を Fig. 7-2 に示す。ここで核部の伝導度は $3 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、殻部の伝導度は $1 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ とし、殻部の厚みを $0.1 \mu\text{m}$ と設定して立方体の辺長を 5 倍ずつ変化させた。すなわち核部と殻部の体積比（以降 C/S 比とする）が 0.14 である辺長 $0.4 \mu\text{m}$ の粒子、 C/S 比が 2.7 である辺長 $2.0 \mu\text{m}$ の粒子、及び C/S 比が 16 である辺長 $10 \mu\text{m}$ の粒子を想定し、計算を容易にするため立方体を殻部の厚みと C/S 比が等しい球型に近似して計算を行った。図に示す結果は、殻部高伝導度の二重構造粒子において、辺長の逆数にほぼ比例して誘電損失の極大周波数が変化することを示している。

この例からも、Pauly-Schwan/Hanai 理論をイオン伝導度の粒子サイズ依存性に適用した場合、粒子の辺長（球相当径）、殻部の厚み、殻部の伝導度、核部の伝導度が重要なパラメータとなることが判る。

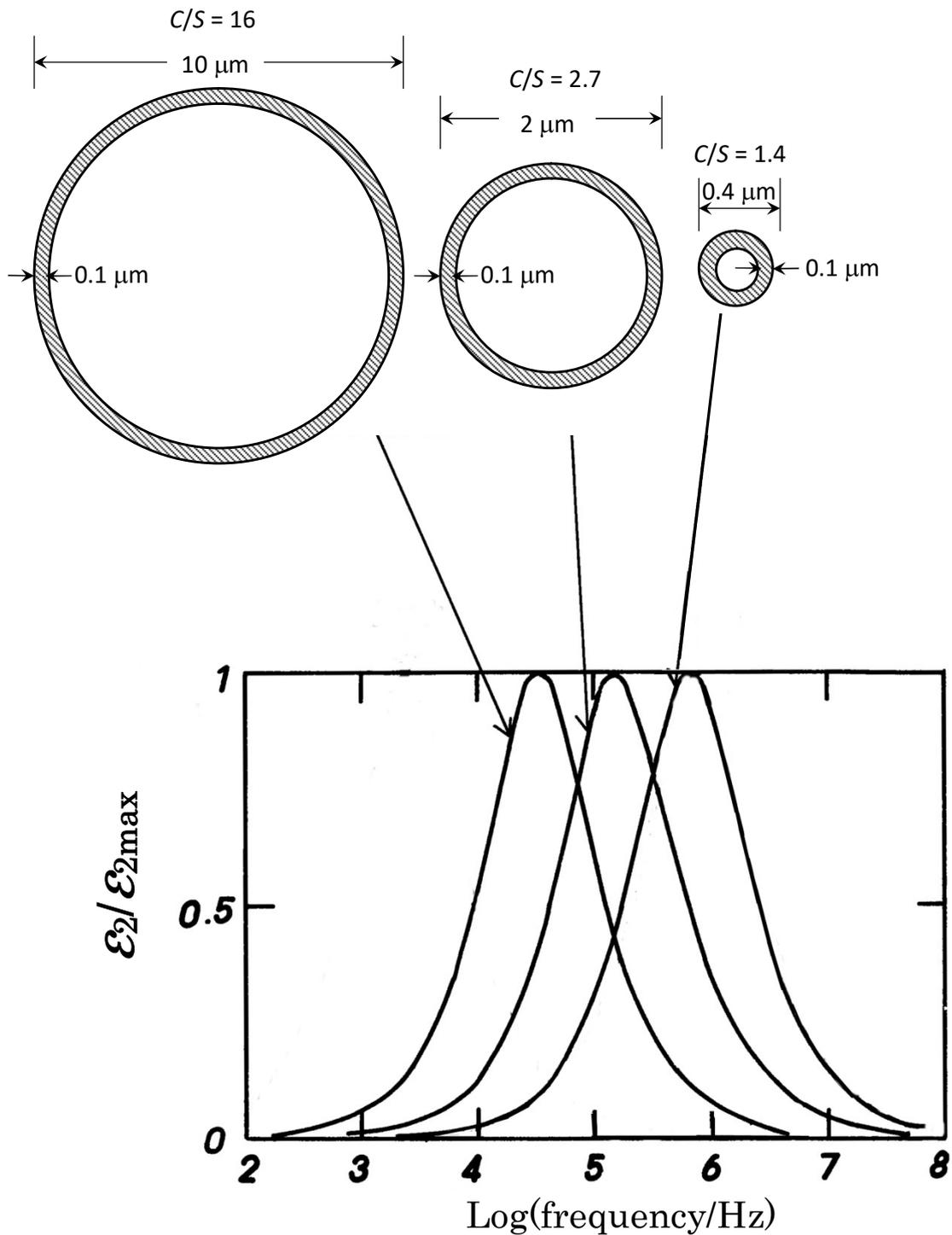


Fig. 7-2 Size dependence of dielectric loss response calculated by Pauly-Schwan/Hanai theory for the double structured grains having the shell of $0.10\ \mu\text{m}$ thick with high ionic conductivity and the core with low ionic conductivity. Spherical shape is assumed for the calculations in place of cubical shape. The grain size represents as a diameter of the sphere which has the same volume of the cube. C/S indicates volume ratios of core to shell. Dielectric loss peak shifts to lower frequency region with decreasing volume ratio of shell region versus core region.

第3節：イオン伝導度の粒子サイズ依存性の計算

上記考察に基づいて、直径 0.04 μm から 50 μm の範囲で、サイズの異なる臭化銀球形粒子の誘電損失応答を Pauly-Schwan/Hanai 理論を用いて計算した。

3.1 計算の前提

粒子サイズ依存性を計算する際に、球形重構造粒子について殻部の厚み d 、核部と殻部のイオン伝導度をそれぞれ σ_{bulk} と σ_{shell} とし以下のような設定を行ない、計算を実施した。

3.1.1 殻部の厚み

第2節に記載したように、従来知見では臭化銀立方体粒子の表面近傍の格子間銀イオン高濃度層の厚みは 0.1 μm 程度と予想されることから、球形粒子においても殻部の厚み d を 0.10 μm と設定し、粒子半径が $2d$ 以上の粒子で二重構造を持つとした¹⁵⁾。

3.1.2 殻部のイオン伝導度の粒子サイズ依存性

殻部の格子間銀イオン濃度が表面キンク位からの格子間銀イオン生成効率で決まるとすると、殻部のイオン伝導度 σ_{shell} は粒子サイズ依存性を持つ。 σ_{shell} は粒子表面から一定の効率で生成した格子間銀イオンが、厚み d の殻部に拡散するとした場合に殻部のイオン伝導度は、(7-6) 及び(7-7) 式に従い粒子の直径 X に依存して変化すると考えられる²⁾。ここで e は素電荷を表し、 μ は格子間銀イオンの移動度を表す。

$X \geq 2d$ の場合

$$\sigma_{\text{shell}} = e \cdot \frac{\alpha SX^2}{X^3 - (X-2d)^3} \cdot \mu \quad \dots \dots \quad (7-6)$$

直径が $2d$ 以下の粒子は、殻部だけからなる粒子とみなすことができる。この場合 σ_{shell} の値は、(7-7) 式に従うと考えられる。

$X < 2d$ の場合

$$\sigma_{\text{shell}} = e \cdot \frac{\alpha S}{X} \cdot \mu \quad \dots \dots \quad (7-7)$$

(7-6) (7-7) 式において S は単位面積あたり粒子表面から生成される格子間銀イオン数を反映した定数である。 α は球形二重構造粒子の表面積 $4\pi(X/2)^2$ を殻部の体積で除す際に得られる形状因子であり、 $\alpha=6$ となる。

殻部の厚みを仮定すれば、実験結果との対比から (7-6) 及び (7-7) 式に示す σ_{shell} の粒子サイズ依存性を得ることができる。殻部の厚み d を $0.10 \mu\text{m}$ とし、粒子の直径 X が $0.20 \mu\text{m}$ ($= 2d$) の点を計算値と実験値を結び付ける fitting point に設定した。この際、球相当径 $0.20 \mu\text{m}$ の立方体粒子のイオン伝導度の値は、後述の誘電損失応答の実験結果から得られる $5.1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ を用いた²⁾。また本研究で用いた均一粒子でのイオン伝導度と f_{max} との関係には次式を用いた²⁾。

$$\sigma \text{ (イオン伝導度)} = 1.4 \times 10^{-11} \times f_{\text{max}} \text{ (}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)} \dots \dots \text{(7-8)}$$

(7-6) (7-7) 式に従うイオン伝導度の粒子サイズ依存性を、(7-8) 式を用いて極大周波数 f_{max} の粒子サイズ依存性に読み替えた結果を Fig.7-2 に示す。横軸は、表面積と空間電荷層の体積の比がイオン伝導度に影響を与えることを考慮し粒子サイズの逆数を用いた。

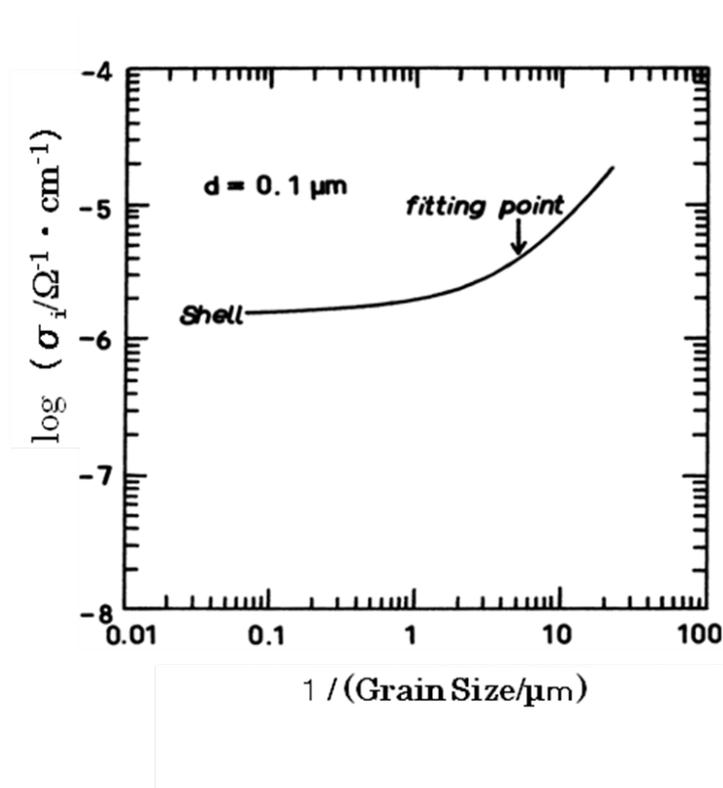


Fig. 7-3 Size dependence of ionic conductivity in shell region calculated by the use of equations (7-6) and (7-7). Thickness of the shell portion was set as $0.10 \mu\text{m}$. The fitting point was set at $0.2 \mu\text{m}$ to connect the calculation and experimental results. Value of the ionic conductivity obtained from experimental results of dielectric loss response of the cubic grains having sphere-equivalent diameter of $0.2 \mu\text{m}$ was considered to the value of σ_{shell} at this diameter. The value of σ_{shell} at this fitting point was estimated to $5.1 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, and used for the calculation of size dependence in the dielectric loss response.

3. 1. 3 核部の伝導度

核部のイオン伝導度 σ_{bulk} は一定で、その値は大結晶の場合と同様に主に格子位置から離脱した銀イオンによるイオン伝導度と考えられる。殻部が核部に対して無視できるほど粒子サイズが大きくなると、誘電損失の極大周波数 f_{max} の値は σ_{bulk} で決まる一定値に近づくことが予想される¹⁴⁾。後述する実験結果を踏まえ、 f_{max} の収束値を与えるイオン伝導度として、 σ_{bulk} の値を $2.0 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ と設定した。

3. 1. 4 計算結果

臭化銀粒子を高伝導度殻部と低伝導度核部を有する 2 重構造粒子と見立て、 C/S 比の等しい球形二重構造粒子に近似した場合の誘電損失応答の粒子サイズ依存性を、Pauly-Schwan/Hanai 理論を用いて計算した。

用いた特性値を Table 7-1 に示す。粒子の直径を $0.04 \mu\text{m}$ から $50 \mu\text{m}$ の間で変化させ、殻部の厚みを $0.10 \mu\text{m}$ とし、先に述べた σ_{shell} の粒子サイズ依存性データと σ_{bulk} の値を用いている。粒子サイズの逆数に対し f_{max} の値を計算した結果を Fig. 7-4 に示す。図中「P-S Theory」として示した白抜き丸の点は、上記仮定を基に各粒径について求めた計算結果であり、太い破線は各点を結んだものである。図中「Shell」と記載した実線は、Fig. 7-3 に示す殻部の依存性を重ねたものである。

Table 7-1 Characteristic values for calculations. d means the thickness of shell, X means the edge length of cubic grains. ϵ_{AgBr} and ϵ_{Gel} mean the dielectric constants of AgBr and gelatin layer. σ_{bulk} and σ_{shell} mean the conductivities of core and shell. σ_{gel} means the conductivity of gelatin layer.

d μm	X μm	ϵ_{AgBr}	ϵ_{Gel}	σ_{bulk} $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	σ_{Shell} (at $X=0.2 \mu\text{m}$) $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	σ_{Gel} $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
0.1	0.04–50	13.0	3.0	2×10^{-7}	5.1×10^{-6}	1×10^{-15}

f_{max} が粒子径に依存しなくなる傾きゼロの補助線と、 C/S 比の変化を反映し粒子径の逆数に比例する傾き 1 の補助線、並びに粒子径が殻部の厚み以下となり f_{max} が (7-7) 式に従って傾き 1 となる補助線の 3 本の直線を細い破線で示す。これらの補助破線をもとに、計算結果を垂直の破線で区画した以下の 4 つのサイズ領域に分け、 f_{max} の値を決めている要因を考察した。

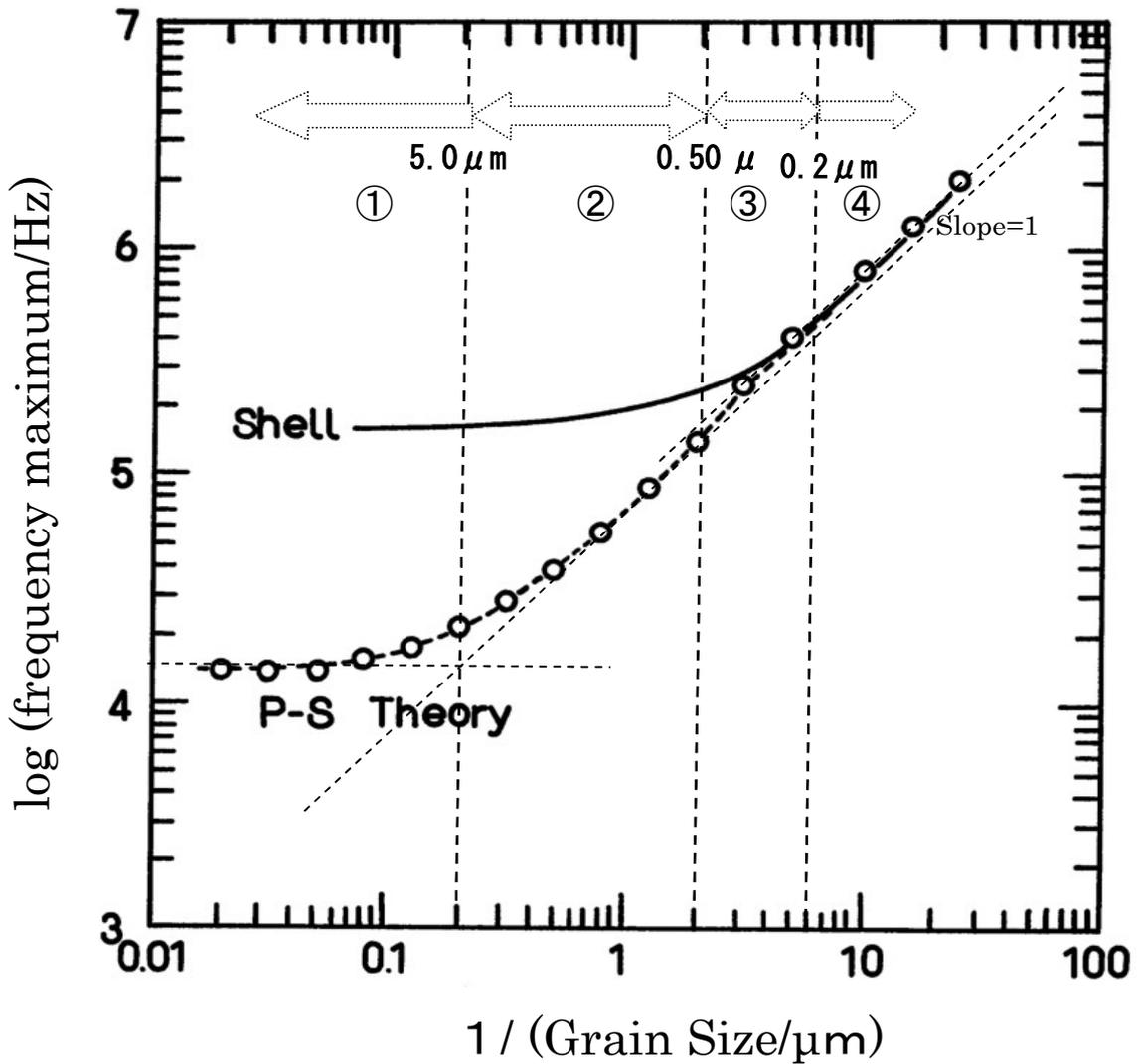


Fig. 7-4 Size dependence of frequency maximum in dielectric loss responses calculated with Pauly-Schwan/Hanai theory. In this figure, (grain size) means diameter of the sphere. There are four different size regions in the size dependence of frequency maximum in dielectric loss responses. These four regions are distinguished by some factors which determine the frequency maximum in dielectric loss responses.

f_{\max} in the region ① approaches to the constant value that is mainly determined by σ_{bluk} .

f_{\max} in the region ② is mainly determined by the volume ratio of core to shell, and increases proportionally to $1 / (\text{grain size})$.

f_{\max} in the region ③ is influenced by σ_{shell} that is increasing with decreasing grain size, and indicates the change with a slope of more than $1/(\text{grain size})$.

f_{\max} in the region ④ is determined by σ_{shell} and increases proportionally to $1/(\text{grain size})$.

4つの領域は次のような特徴を示す。

- ① 直径が約 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上の領域では、殻部（空間電荷層）の核部に対する体積比が小さくなり、誘電損失の極大を与える周波数 f_{max} は、粒子サイズに依存しなくなる。すなわち f_{max} が、核部のイオン伝導度で決まる値に収束し始める。
- ② 直径が約 $5.0\ \mu\text{m}$ から $0.5\ \mu\text{m}$ の領域は、殻部の伝導度の変化は小さく、 f_{max} の値は核部と殻部の体積比の変化に対応して、ほぼ粒子サイズの逆数に比例して変化する。
- ③ 直径が約 $0.5\ \mu\text{m}$ から $0.2\ \mu\text{m}$ の領域では、核部と殻部（空間電荷層）の体積比は引き続き変化するが、殻部自身の伝導度が（7-6）式を反映して上昇するため、 f_{max} の値は傾き 1 より高い値を示す。
- ④ 直径が殻部の厚みの 2 倍以下となる球相当径 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下のサイズ領域では、核部の影響が無くなり、（7-7）式を反映して f_{max} が粒子サイズの逆数に比例する。

第4節：イオン伝導度の粒子サイズ依存性の実験

平均球相当径が $0.08\ \mu\text{m}$ から約 $10.0\ \mu\text{m}$ の臭化銀立方体粒子乳剤の誘電損失応答を実験により求め、周波数極大の粒子サイズ依存性を調べた。Pauly-Schwan/Hanai 理論による計算において、用いられるパラメーターは、2重構造粒子総数で見た核部と殻部の体積及び媒質の各々の体積比にのみ依存するので、立方体を C/S 比の等しい球に近似することは計算に影響しない^{10) 15)}。

4.1 実験方法

平均球相当径約 $0.08\ \mu\text{m}$ （片長 $0.064\ \mu\text{m}$ ）から約 $10.0\ \mu\text{m}$ （片長 $8.1\ \mu\text{m}$ ）まで段階的にサイズを変えた単分散（標準偏差 10%前後）の臭化銀立方体粒子からなる 23 種の乳剤を、コントロール・ダブルジェット法を用いて調製した。40°Cで溶解したこれら乳剤を誘電損失測定に用いるために塗布、乾燥して約 $100\ \mu\text{m}$ 厚の乾膜に成形した。測定装置等は、第3章参照に記載のものを用いた¹⁴⁾。

4.2 実験結果

本研究に用いた典型的な小、大サイズ粒子の例として平均球相当径 $0.08\ \mu\text{m}$ 、 $0.20\ \mu\text{m}$ と $5.1\ \mu\text{m}$ の臭化銀立方体粒子の誘電損失応答を Fig. 7-5 に示す。

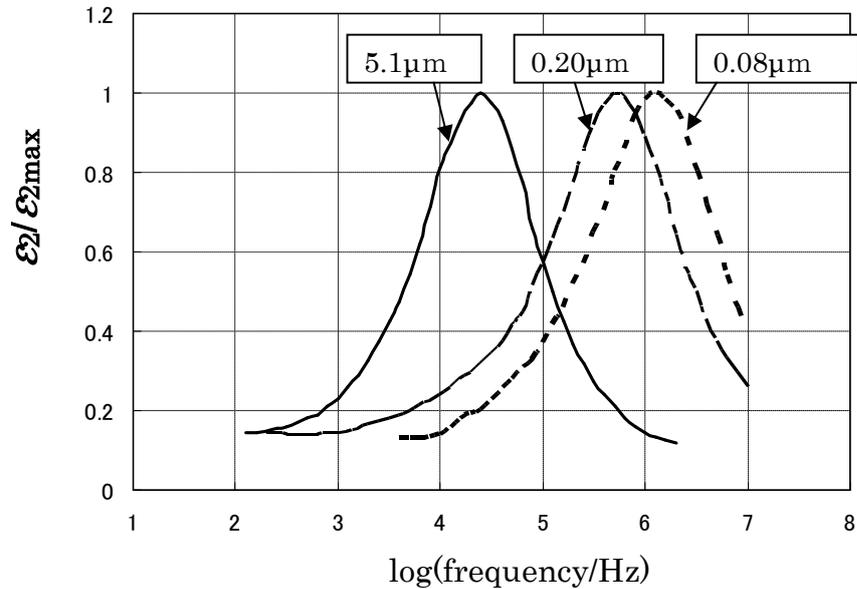


Fig. 7-5 Typical dielectric loss responses for AgBr cubic grains obtained experimentally. The grain sizes are 0.20 μm and 5.1 μm , respectively, and these values represent diameters of the sphere which has the same volume of the cube.

いずれも単一の誘電損失極大を示しており、ここから見積もられるイオン伝導度は、0.08 μm 粒子が $1.0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、0.20 μm 粒子が $5.1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、5.1 μm 粒子が $2.0 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。仮定した殻部の厚みでは、平均球相当径が 0.20 μm の粒子は、粒子の全体積が高伝導度相の殻部で構成されることになる。一方、平均球相当径が 5.1 μm の粒子は殻部の核部に対する体積比率が小さく、粒子全体がほぼ低伝導相の核部で構成されることから、大結晶のイオン伝導度に近づいていると予想される。0.08 μm 粒子の高周波側は 10^7 Hz が測定限界である制約を受けているが、いずれの誘電損失応答も対称性の高い単一のピークを示し、半値幅もほぼ等しいことから、実験に用いたサイズの異なる一連の粒子は、粒子サイズ分布がほぼ相似の粒子群であると考えられる。

粒子サイズ依存性の実験結果を Fig. 7-6 に示す。この図に示した各々のサイズの粒子の誘電損失応答は、Fig. 7-5 に示した粒子同様、対称性の高い単一のピークを示した。実験結果の点の並びを見ると計算結果と同様に、粒子サイズ依存性の無いことを示す傾き 0 の補助破線、極大周波数が粒子サイズの逆数に比例することを示す傾き 1 の補助破線、周波数極大の変化が傾き 1 よりも大きい領域の補助破線、再び傾き 1 を示す補助破線の 4 本の補助破線により、周波数極大の粒子サイズ依存性を①から④の 4 つのサイズ領域に分けることが出来た。

① は、粒子サイズの変化に対して f_{max} の値が変化しなくなる領域であるが、球相当径が 2.5 μm を超える領域がこれに相当すると考えられる。

- ② の球相当径が約 $2.5 \mu\text{m}$ から約 $0.33 \mu\text{m}$ の領域は、 f_{max} と粒子サイズの逆数が比例する領域である。
- ③ の約 $0.33 \mu\text{m}$ から $0.12 \mu\text{m}$ のサイズ域は、②の領域同様に核部と殻部の体積比率の変化に加え、Fig.7-3 に示した殻部の伝導度が粒子サイズの低下に伴い上昇する影響を受け、 f_{max} が粒子サイズの逆数に対し傾き 1 よりも急峻に変化する領域である。
- ④ の約 $0.12 \mu\text{m}$ 以下のサイズ域は、 f_{max} が再び粒子サイズの逆数に比例する領域である。

このように、Fig. 7-4 の計算結果に現れた 4 つのサイズ領域が、実験結果にも現れた。

図中に、以前に Takada が測定した粒径範囲を示す。測定範囲はほぼ②の傾きが 1 となる領域内にあり、粒径の逆数に比例するとして Takada の結果と合致している²⁾。

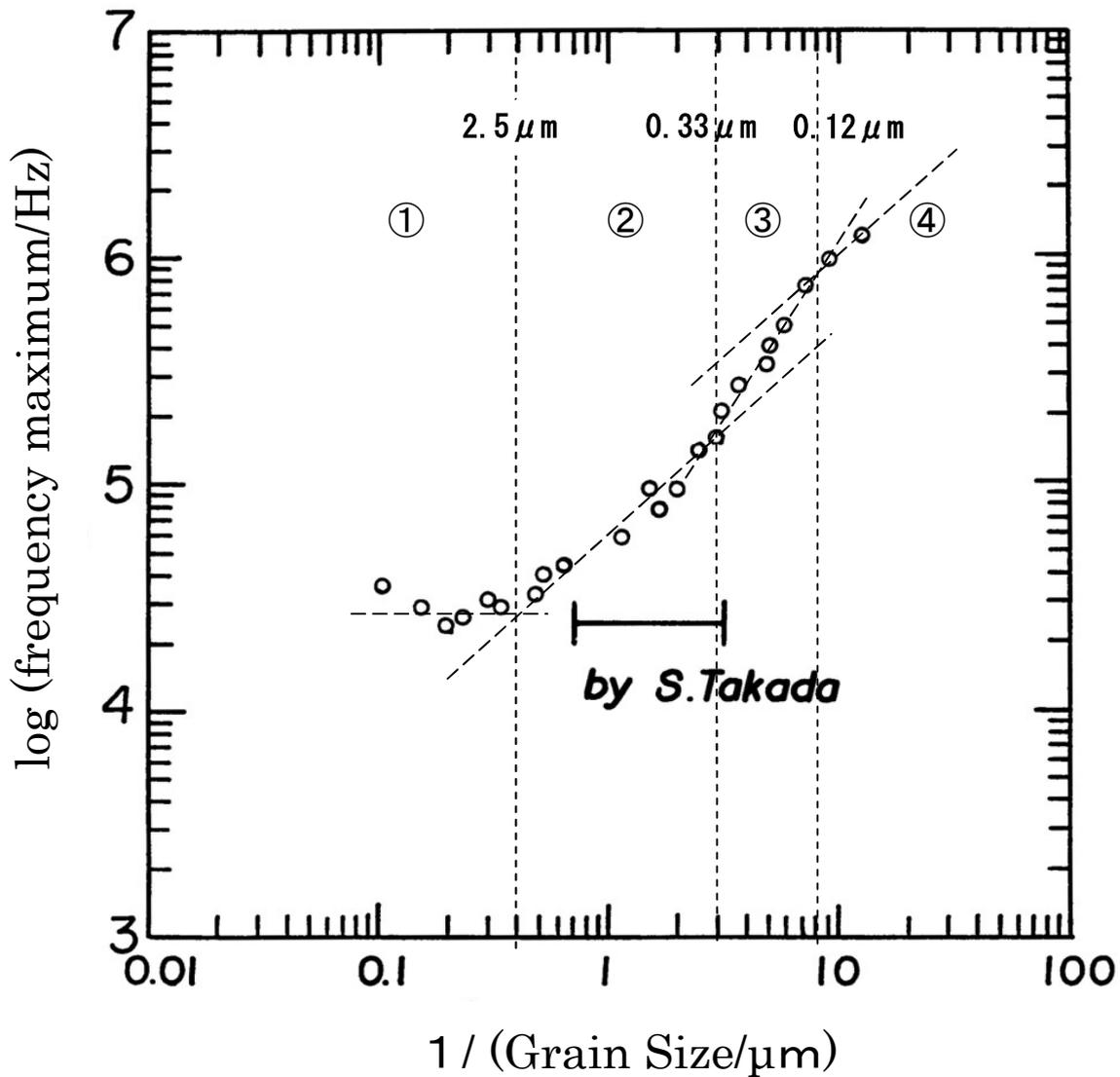


Fig. 7-6 Size dependence of frequency maximum in dielectric loss response of AgBr cubic grains obtained experimentally. In this figure, (grain size) means sphere-equivalent diameter. There are four different grain size regions similarly to the calculation results in Fig.7-4. H indicates the area that was reported by S. Takada ²⁾, in which f_{max} increased proportionally to $1 / (\text{grain size})$.

第5節：考察

誘電損失応答のサイズ依存性において、Pauly-Shwan/Hanai 理論を用いて計算で示された 4 つのサイズ領域の存在が、実験に用いたハロゲン化銀粒子のサイズ領域を広げたことにより実験においても確認された。

粒子表面で過剰に生成した格子間銀イオンが粒子内に均一に分布したとして Maxwell-Wagner の理論を用い計算をした場合に、 f_{\max} の値は、粒子サイズの増加とともに④の領域から①の領域に向かって、バルクのイオン伝導度で決まる一定値に収束してゆき、Fig. 7-4 の計算結果や Fig. 7-6 の実験結果に表れるように 4 つの領域に分かれることはない。

次に、Fig. 7-6 中に示した Takada の評価範囲は、②の領域とほぼ重なり誘電損失応答の周波数極大が粒子サイズの逆数に比例している今回の実験結果と矛盾は無い。Pauly-Schwan/Hanai 理論によれば、この領域の誘電損失応答が粒子サイズの逆数に比例するのは、高イオン伝導度の殻部と低イオン伝導度の核部の体積比率の変化で説明されることが判る。

さらに、球相当径が殻部の厚みの 2 倍に等しくなる③と④の領域の境界において、Fig. 7-4 の計算結果と Fig. 7-6 の実験結果を定量的に整合させると、計算結果で仮定した $0.20 \mu\text{m}$ の球相当径は、実験結果では $0.12 \mu\text{m}$ に相当する。同様に計算結果の各領域をそれぞれ $0.12 \div 0.20 = 0.6$ 倍して小サイズ側にずらすことで得られる 4 つのサイズ領域は、①と②の領域の境界が $3.0 \mu\text{m}$ 、②と③の領域の境界は $0.30 \mu\text{m}$ となり概ね実験結果の示す 4 つのサイズ領域の境界とほぼ一致する。実験から得られた③と④の領域の境界は、球相当径 $0.12 \mu\text{m}$ に相当することから、高イオン伝導度の殻部の厚みは、計算で仮定した $0.1 \mu\text{m}$ より薄く、約 $0.06 \mu\text{m}$ と考えられる。すなわち、高イオン伝導度層として捉えた空間電荷層の厚さは約 $0.06 \mu\text{m}$ と見積もられる。

写真感度は一般に体積に比例することが知られている¹⁶⁾。一方、久下らは、辺長が $0.035 \mu\text{m}$ から $0.148 \mu\text{m}$ のヨウ素 2%を含むヨウ臭化銀立方体超微粒子乳剤では、小サイズ粒子ほど体積比から予想される感度よりも低感度となることを示した。またハロゲン受容体に浸漬することにより、この低下した感度が回復することから、小サイズ化に伴う感度低下は、潜像銀核と正孔を捕獲した原子状態のハロゲンが再結合しやすいためであることを示した^{17) 18)}。空間電荷層の存在は、電子と正孔の電荷分離を促進する機能があると考えられてきた¹⁹⁾。久下らは粒子サイズが小さくなると、空間電荷層に基づく電子と正孔の電荷分離機能が働きにくくなることが低感化の原因であることを示唆した²⁰⁾。

本研究から、球相当径が $0.12 \mu\text{m}$ 以下の粒子は、空間電荷層による電位勾配が弱くなり、電荷分離の機構が働きにくくなると考えられる。この様な超微粒子の領域では、前報で報告した多価カチオンドープによる内部空間電荷層の形成も電荷分離を促進し、低感化を防止できることが期待される^{15) 21)}。

第6節：結論

臭化銀粒子を空間電荷層を持つ二重構造粒子と見なした誘電損失応答の解析において、電氣的

二重構造粒子の誘電損失応答に関する Pauly-Shwan/Hanai 理論を適用して、粒子サイズ依存性を計算したところ、サイズ依存性の異なる4つの領域が示された。誘電応答損失を求める実験からも、同様にサイズ依存性の異なる4つの領域が確認された。誘電損失応答の粒子サイズ依存性は、表面近傍の空間電荷層に基づく一定厚みの高伝導度層のイオン伝導度と、その内部のバルク層との体積比率の変化を反映していることが示唆された。誘電損失応答の粒子サイズ依存性において、依存性の異なる4つのサイズ領域における表面高イオン伝導度層と内部低イオン伝導度層の影響を考察し、両者の結果の比較から表面高イオン伝導度層の厚みは約 $0.06 \mu\text{m}$ と見積もられた。

参考文献

- 1) J. Van Biesen, J. Appl. Phys., **41**, 1910(1970).
- 2) S. Takada, Jpn. J. Appl. Phys., **12**, 190(1973).
- 3) S. Takada, Photogr. Sci. Eng., **18**, 503(1974).
- 4) S. Takada, Photogr. Sci. Eng., **19**, 214(1975).
- 5) 岡小天, 中田修 “固体誘電体論”, 岩波書店, 東京, 1966, 4章.
- 6) Y. T. Tan, W. Perrett, R. Powell, J. Appl. Phys. **42**, 4752(1971).
- 7) G. Farlow, A. Blose, S. J. Feldott, B. Lounsberry, L. Slifkin, Rad. Effect, **75**, 1(1983).
- 8) H. A. Hoyen Jr., Y. T. Tan, J. Colloid Interface Sci., **79**, 525(1981).
- 9) 高田俊二, 日本写真学会誌, **44**, 81 (1981).
- 10) T. Hanai “Emulsion Science”, ed. by P. Sherman, Academic Press, London, 1968, Chap.5.
- 11) T. Hanai, K. Asami, Membrane, **12**, 175(1977).
- 12) H. Z. Zhang, K. Sekine, T. Hanai, N. Koizumi, Colloid & Polymer Sci., **262**, 513(1984).
- 13) K. Sekine, Colloid & Polymer Sci., **264**, 943(1984).
- 14) 山下清司, 大島直人, 高田俊二, 日本写真学会誌, **76**, 493 (2013)
- 15) 山下清司, 大島直人, 高田俊二, 日本写真学会誌, **77**, 318 (2014).
- 16) T. Tani, “Photographic Science”, Oxford University Press, New York, 2011, p89.
- 17) 久下謙一, 堤琢也, キムラ ソクマン ホー, 鈴木哲也, 三觜剛, 長谷川朗, 日本写真学会誌, **70** (別冊), 134 (2007)
- 18) 森本光一, 久下謙一, 長谷川朗, 日本写真学会誌, **70** (別冊), 136 (2007)
- 19) J. F. Hamilton, “The Theory of the Photographic Process”, 4th edition, ed. by T. H. James, Macmillan, New York, 1974, Chap.4.
- 20) K. Kuge, T. Tsutsumi, K. Morimoto, Soc Man Ho Kimura, T. Suzuki, T. Mitsuhashi, A. Hasegawa, J. Imaging Sci. Tech., **53**, 010507 (2009).
- 21) 山下 清司, 富士フイルム (株), 特許 4233171 (1999).

第8章 ヨウ化銀微結晶のイオン伝導度と空間電荷層

第1節：序論

最初の写真技術であるダゲレオタイプは、銀板をヨウ素蒸気でハロゲン化して形成したヨウ化銀を感光体とし、水銀蒸気で画像を可視化させた。その後、銀塩感光材料はハロゲン化銀粒子をゼラチン中に分散した乳剤を用いた写真フィルムへと発展し、湿式の現像・定着処理を標準プロセスとする様になった。こうした中でヨウ化銀粒子は、水への溶解度が低いため湿式プロセスでの迅速処理に適さず、また青色光の吸収が多いにも関わらず、潜像形成効率が低く低感度であった為、感光性と物性に関する研究が他のハロゲン組成の粒子に比べ遅れた^{1) 2)}。

近年、カルボン酸銀を現像時の銀イオン供給体とした、湿式処理を不要とする熱現像感光材料が開発され、医療画像等のプリント材料として用いられている。これらは定着プロセスを含まないために、現像後に残留するハロゲン化銀粒子のプリントアウトが起り、その画像保存性に課題があった。これに対し共有結合性が高く疎水的なヨウ化銀微粒子が、熱現像時にベヘン酸銀中で溶解して定着されることが見出され、ヨウ化銀粒子を用いた熱現像感光材料の研究が活発化した^{2) 3) 4)}。こうした中で、ヨウ化銀粒子の潜像形成における電子過程やイオン過程を詳細に知る必要が生じた。

ハロゲン化銀の潜像形成過程において、露光後に表面キンク位等の潜像形成サイトにトラップされた電子と正孔との再結合の速度は、正孔の伝導性に依存すると考えられる⁵⁾。また、イオン過程が遅い、すなわちイオン伝導度が低い場合や、正孔と電子が高密度で励起される超微粒子の系でも、再結合過程が支配的になると考えられている^{5) 6)}。一方、格子間銀イオンにより中和されるイオン過程は、イオン伝導度により反応速度が決まるが、伝導度が高すぎると随所で潜像形成が起り、潜像分散と呼ばれる非効率に繋がると考えられてきた^{7) 8) 9)}。

ヨウ化銀中の電子過程における電子と正孔の伝導性に関しては、他のハロゲン組成に対し正孔の伝導性が電子に対し著しく高い特徴が報告されており、従ってトラップされた電子との再結合速度が高い系であると考えられる²⁾。

一方、イオン過程についてみると、ハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀の順にイオン伝導度が高くなる⁷⁾。特にヨウ化銀大結晶は、高いイオン伝導度を示すことが知られており^{10) 11)}、微粒子でも高いイオン伝導度が予想されるが、微粒子での測定例は少ない²⁾。ハロゲン化銀粒子の一般的なイオン伝導度測定法である誘電損失法は、イオン伝導度が高い場合には、高周波数帯での測定を行う必要があるが、従来法での誘電損失測定の高周波数限界は10MHz程度であった^{2) 12)}。ヨウ化銀微粒子の誘電損失応答に関し文献2では、低温で2つのピークの存在を示唆する結果を得たが、室温近傍では、高周波数側ピークを同定できず、詳細を解析出来なかった²⁾。本報告では、ラジオ波周波数帯のインピーダンス測定技術を導入し、室温における測定範囲を2GHzまで拡張した。この装置により、より高いイオン伝導度を有する粒子の評価が可能になり、ヨウ化銀粒子の高周波数側ピークの評価が室温でも可能になった。また文献2では、低温と室温の2点での測定からイオン伝導度の活性化エネルギーを評価したが、測定温度が2点と精度が十

分で無かった。さらに高周波数側ピークについては、その活性化エネルギーを求められなかった²⁾。本章では、温度依存性を広い範囲で詳細に評価し、これまで報告されている臭化銀微粒子のイオン伝導度、格子間銀イオンの生成エネルギー、粒子の表面ポテンシャルとの比較を行ない、ヨウ化銀超微粒子のイオン過程を考察した^{7) 13)}。

第2節 イオン伝導度測定と表面ポテンシャルの導出

誘電損失法によるイオン伝導度測定は、イオン伝導度 σ と誘電損失の極大を与えるピーク周波数 f_{\max} が比例関係にあることを利用している^{14) 15)}。

電荷担体が格子間銀イオンの場合には、イオン伝導度は下記(8-1)式に従い、格子間銀イオンの移動度と濃度の積に比例する。その活性化エネルギー E_{Ag} は、格子間銀イオンの移動エネルギー U_i と生成エネルギー ΔG_i の和で表される。ここで n は格子間銀イオン濃度、 e は素電荷、 μ は格子間銀イオンの移動度、 A は定数、 T は絶対温度、 k はボルツマン定数である¹³⁾。

$$\begin{aligned}\sigma &= n e \mu = (A/T) \exp(-E_{\text{Ag}}/kT) \\ &= (A/T) \exp\{- (U_i + \Delta G_i) /kT\} \dots\dots (8-1)\end{aligned}$$

室温で安定な β 相のヨウ化銀結晶は、ウルツァイト構造を取り、イオン伝導度に異方性のあることが知られている^{15) 16)}。このイオン伝導度の異方性は、格子間銀イオンの移動エネルギーの異方性による。移動エネルギーは、 c 軸に平行な成分 U_{\parallel} (0.62 eV) と、垂直な成分 U_{\perp} (0.29 eV) からなるが、後者の値が小さく、その差は大きい¹⁵⁾。従ってイオン伝導度は、 c 軸に平行な成分 σ_{\parallel} と垂直な成分 σ_{\perp} からなり、粒子分散系の場合には、(8-1)式は(8-2)式の様に2つの成分の和で表される^{7) 12)}。ここで σ_{\parallel} 、 σ_{\perp} にかかる 1/3、2/3 の係数は、 A_1 、 A_2 に含めた。

$$\begin{aligned}\sigma &= (\sigma_{\parallel} + 2\sigma_{\perp})/3 \\ &= (A_1/T) \exp\{- (U_{\parallel} + \Delta G_i) /kT\} \\ &\quad + (A_2/T) \exp\{- (U_{\perp} + \Delta G_i) /kT\} \dots\dots (8-2)\end{aligned}$$

大結晶のヨウ化銀のイオン伝導度は、室温で既に活性化エネルギーの小さい c 軸垂直成分の方が高く、主たる伝導成分となっている¹⁰⁾。本報告では、ヨウ化銀粒子のイオン伝導度を室温から低温にかけて測定しているので、格子間銀イオンの生成エネルギーの小さな (0.29 eV) c 軸に垂直な第二項の伝導成分の寄与が支配的になり、(8-2)式において格子間銀イオンの生成エネルギーが2倍以上である (0.62 eV) 第一項の寄与は小さく、アレニウスプロットに現れるイオン伝導度 σ は、(8-3)で近似される。

$$\sigma \quad \doteq \quad (A_2/T) \exp\{- (U_{\perp} + \Delta G_i) /kT\} \dots\dots (8-3)$$

微粒子における格子間銀イオンの生成エネルギー ΔG_i についてみると、表面にあるキンク位からの生成エネルギー ΔG_{is} が、結晶内の格子点からの生成エネルギーより小さい為、ここでの測定温度範囲では同じくこの生成エネルギーの寄与が支配的となり、 ΔG_i は ΔG_{is} で近似される^{7) 12)}。

$$\Delta G_i \doteq \Delta G_{is} \quad \dots \dots \dots (8-4)$$

従って、(8-1)式におけるイオン伝導度の活性化エネルギー E_{Ag} は、ヨウ化銀微粒子の系では下記(8-5)式で近似されると考えられる¹⁷⁾。このときのイオンの移動プロセスは結晶内部の格子間銀イオンの移動を考えており、 $U_{i\perp}$ は大結晶も微粒子も同じと考えられる^{7) 12)}。

$$E_{Ag} = U_i + \Delta G_i \doteq U_{i\perp} + \Delta G_{is} \quad \dots \dots \dots (8-5)$$

一对の格子間銀イオンと銀イオン空孔からなるフレンケル欠陥の生成エネルギー ΔG_F は、格子間銀イオンの生成エネルギーおよび銀イオン空孔の生成エネルギーの和で表わされる。

$$\Delta G_F = \Delta G_i + \Delta G_v \quad \dots \dots \dots (8-6)$$

結晶内部でフレンケル欠陥が生成する場合には、格子間銀イオンと銀イオン空孔の生成が同時に起きる為、 $\Delta G_i = \Delta G_v$ と考えられている。表面を介したフレンケル欠陥対の生成は、正に帯電したキンク位から銀イオンが離脱して結晶内の格子間銀イオンとなるプロセスと、負に帯電したキンク位に、結晶内部の格子点の銀イオンが移動することで銀イオン空孔を生成するプロセスからなる。このとき、表面における格子間銀イオンの生成エネルギーを ΔG_{is} 、結晶中から表面への銀イオンの離脱により生じる銀イオン空孔の生成エネルギーを ΔG_{vs} とすると、 $\Delta G_{is} < \Delta G_{vs}$ となる¹²⁾。この結果、負に帯電したキンク位が正に帯電したキンク位の数を上回り、表面は負に帯電する。こうして生じるハロゲン化銀の表面ポテンシャル ϕ_s は、 ΔG_{is} と ΔG_{vs} の差で表わされて、(8-7)式で与えられる¹²⁾。このとき初期状態と終状態が同じであるため、 ΔG_F はいずれのプロセスでも同じである。

$$\begin{aligned} 2e\phi_s &= \Delta G_{is} - \Delta G_{vs} - kT \cdot \ln 2 \\ &= 2\Delta G_{is} - \Delta G_F - kT \cdot \ln 2 \quad \dots \dots \dots (8-7) \end{aligned}$$

一般に、結晶表面に電荷が存在しポテンシャル場が生じる場合に、内部荷電がそれを遮蔽する際の遮蔽長の厚みは、デバイ長として定義される。ハロゲン化銀の場合には、結晶内部の格子間銀イオン濃度 n_0 と誘電率 ϵ を用いて、デバイ長は(8-8)式で与えられる¹³⁾。

$$L^{-1} = (2 e^2 n_0 / \epsilon k T)^{1/2} \dots \dots (8-8)$$

第3節 実験

本報告で用いたヨウ化銀微粒子は、硝酸銀とヨウ化カリウム水溶液を、コントロールドダブルジェット法を用いて混合し形成した。粒子形成時の電位を調整することで、 β 相からなる平均球相当径 56nm の十四面体粒子を形成した²⁾。

誘電損失法は、ハロゲン化銀微結晶のイオン伝導度を測定する有力な方法として広く用いられて来た^{14) 15)}。従来の手法と同様に、ゼラチン水溶液に分散したハロゲン化銀微結晶からなる分散物を塗布、乾燥して 100 μm 厚の試料を作製した¹²⁾。室温における高周波数帯域での測定では、電極面積が小さいことから S/N 比を上げるために塗布膜中の銀/ゼラチン比を上げ、乾膜での膜厚をこれまでの 100 μm から 300 μm に上げて成形したものを作製した。これにより小面積サンプルでも複素誘電率に關与する信号電流成分を増やすことを実現した。この乾膜を真空脱気し、水の影響を除去した上で、平行平板電極に挟んで誘電損失応答の測定に用いた。

第4節 結果

Fig. 8-1 に平均球相当径 56nm のヨウ化銀微粒子の 173 K から室温 298 K までの温度範囲での誘電損失応答を示す。低温において低周波数側（白抜きの矢印）と高周波数側（黒矢印）の2つのピークが観察されるが、低温では分離していた2つのピークが、室温に近づくと高周波数側にシフトしながらその重なりが増え、分離したピークではなくなった。ピークが重なった場合、正規分布を有する2つのピークを仮定して、ピーク解析によりピーク分離を行った。ピーク分離の一例として、室温 298 K における誘電損失応答のピークを2つのピークに分離した場合を Fig. 8-2 に示す。重なったピークは、2つの正規分布ピークに分離された。

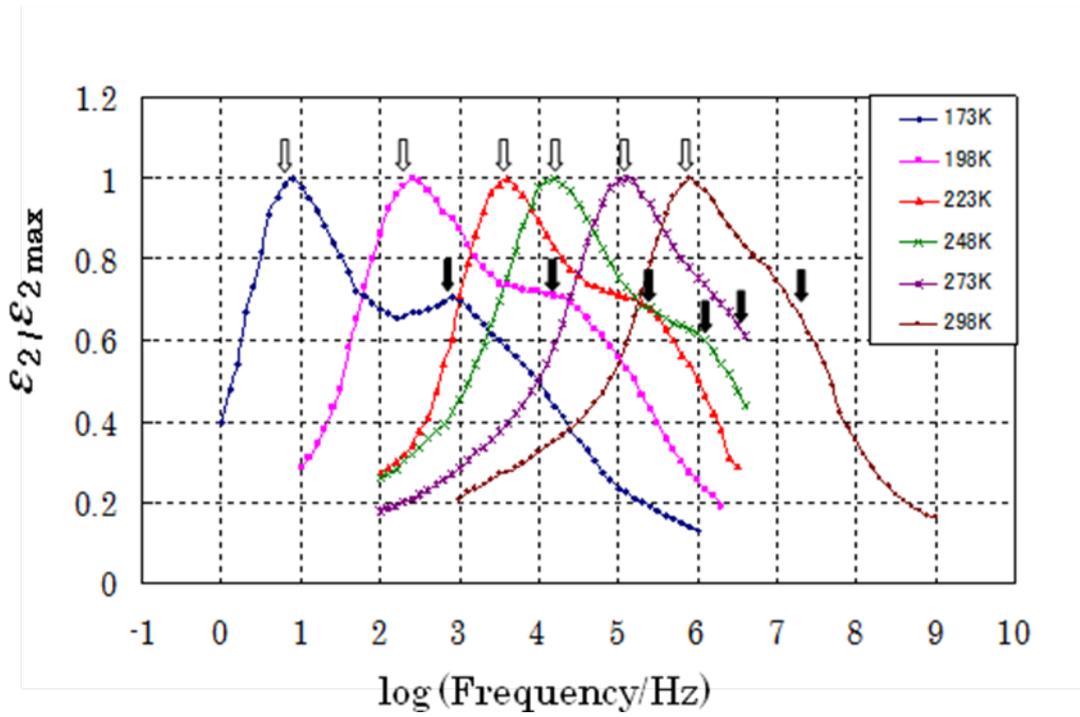


Fig. 8-1 Dielectric-loss response curves of silver-iodide tetradecahedral-grain emulsion with average equivalent-spherical-diameter of 56nm from 173K to 293K. White arrows indicate the peak positions of the low-frequency side peak. Black arrows indicate the ones for the high-frequency side peak.

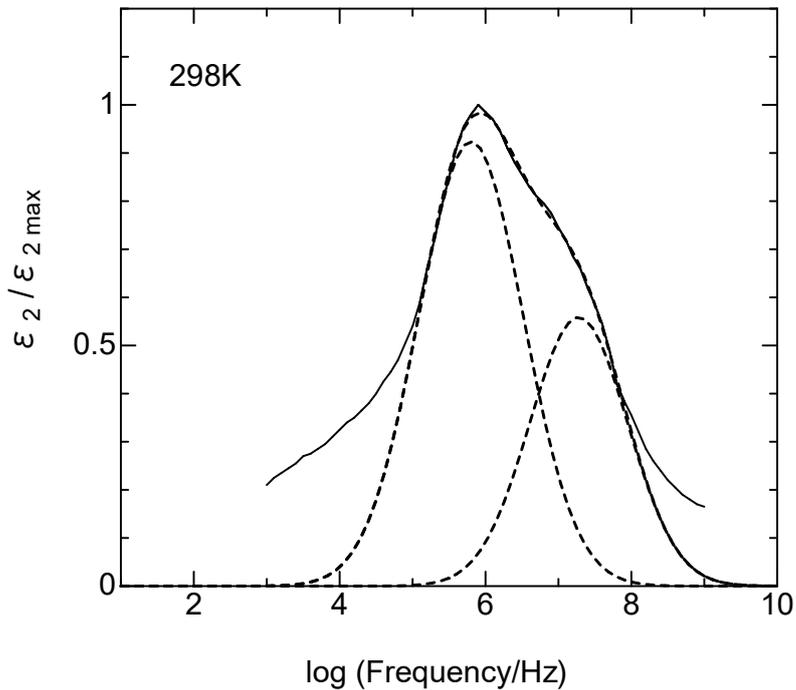


Fig. 8-2 Example of peak-separation for dielectric-loss response curve obtained by assuming Gaussian distribution. The solid line is an experimental curve, which is clearly separated into two peaks as indicated with broken lines.

Fig. 8-2 中に示した各ピークの極大周波数は、このピーク分離法により得られた各々のピークより求めた。

分離された2つのピークの極大周波数のアレニウスプロットを Fig. 8-3 に示す。プロット点はそれぞれ測定温度範囲で直線にのっており、その傾きから活性化エネルギーを求めた。低周波数側のピークから求めた活性化エネルギーは 0.42 eV であり、高周波数側のピークから求めた活性化エネルギーは 0.37 eV であった。イオン伝導度 σ と誘電損失応答の極大を与えるピーク周波数 f_{\max} は比例関係にあるため、これらの値はイオン伝導度の活性化エネルギーに等しい。

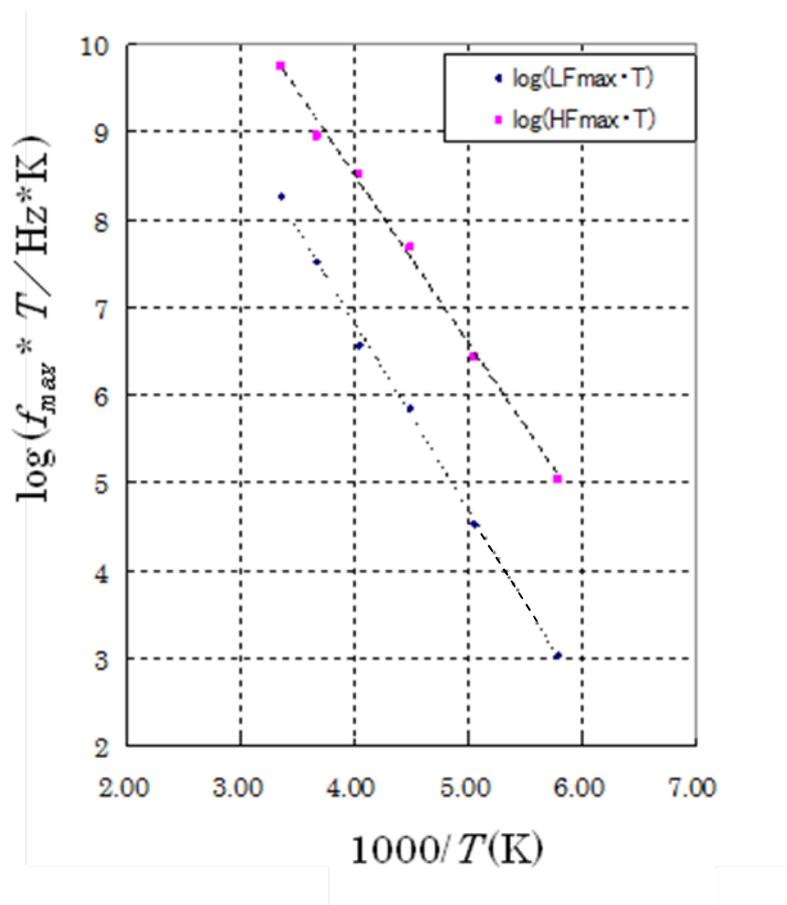


Fig. 8-3 Arrhenius plots of the peak frequencies in dielectric-loss responses for both low frequency peaks (LF) and high frequency peaks (HF) in Fig. 8-1

第5節：考察

5.1 ヨウ化銀微粒子の誘電損失応答

Fig. 8-2に見られる様に 298K のピークは、2つの測定系の測定可能周波数帯域にまたがっているが、2つの正規分布ピークに明瞭に分離することができた。また、Fig. 8-3 のアレニウスプロットが示すように、周波数帯域がまたがる高周波数成分のデータが連続した直線にのることから、2つの測定装置による測定 of 連続性が得られていると考えられ、広い帯域の測定が可能となった。このように文献 2 では出来なかった高周波数帯域での誘電損失応答の測定を実現することができた。

さらに測定温度範囲を 293K から -173K まで拡大し、温度依存性の測定精度を向上させた。Fig. 8-3 に示すように2つの成分は、広い温度範囲でのアレニウスプロットで直線に乗り、低周波数成分の活性化エネルギーは 0.42eV、高周波数成分は 0.37eV と精度よく求められた。この2

つの成分の帰属について以下に考察する。

銀イオンとハロゲン化物イオンが交互に配置された $\{100\}$ 面で囲まれた立方体臭化銀粒子は、単一の誘電損失ピークを示す¹⁴⁾。一方、どちらか一方のイオンから構成される $\{111\}$ 面で囲まれた八面体臭化銀粒子は、低周波数成分と高周波数成分の2つのピークを示すことが知られている^{7) 14)}。この八面体臭化銀粒子における低周波数成分は、粒子内部における格子間銀イオンによる伝導と帰属される一方、高周波数成分は、表面に局在した銀イオンの移動や分極と推定されて来た⁷⁾。この高周波数成分が表面安定化剤である含窒素化合物等を吸着させることで消失することは、この考察を支持すると考えられる^{14) 16)}。一方、本報告のウルツァイト構造を持つ十四面体ヨウ化銀粒子は、Fig. 4 に示す様に $\{0001\}$ 面及び $\{10\cdot11\}$ 面の2種の表面から構成されているが、いずれも臭化銀 $\{111\}$ 面と同様に、銀イオンないしハロゲン化物イオンのどちらかのみイオン配列からなる面である。

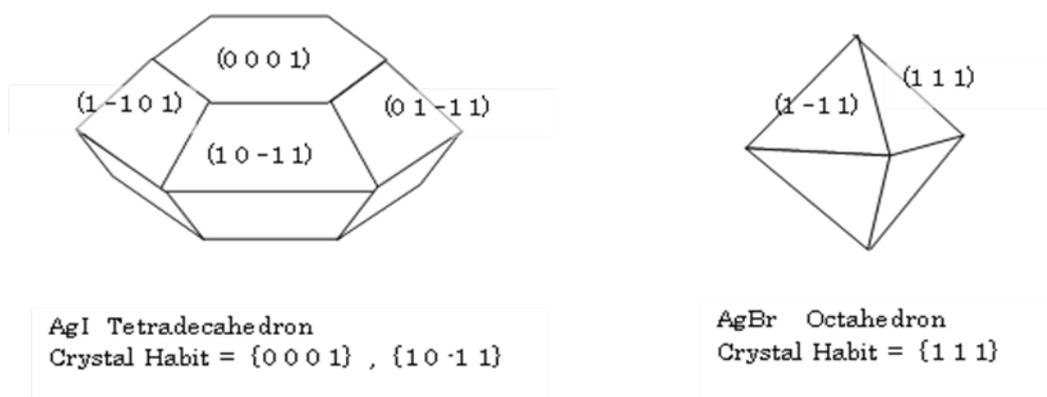


Fig. 8-4 Schematic diagrams of a tetradecahedral grain of silver iodide and an octahedral grain of silver bromide.

すなわち、銀イオンないしハロゲン化物イオンのみが配列する面を持つ場合は、誘電損失応答の高周波側に2つ目のピークが現れることが、ヨウ化銀十四面体粒子でも確認できたことになる。従って、十四面体ヨウ化銀粒子の場合も、低周波数成分が八面体臭化銀粒子⁷⁾と同様に、粒子内のイオン伝導度を反映していると推定した。これより、本報告では低周波数側ピークより得られたデータを用い、イオン伝導度と空間電荷層の解析を行った。

5.2 ヨウ化銀微粒子のイオン伝導度

これまでに報告されているヨウ化銀の大結晶及び臭化銀の大結晶と微粒子のイオン伝導度に関するデータを Table 8-1 に示す。本報告で得られた低周波数側の損失ピークより見積もられるイオン伝導度を、ヨウ化銀微粒子内部のイオン伝導成分とし、そこから得られたイオン伝導度とその活性化エネルギー等を Table 8-1 の右欄に記載した。表中、括弧内に高周波成分から得られる値を参考値として示した。これらの数値を比較し以下に考察する。

Table 8-1 Comparison of physical properties for fine grain or large crystal of silver iodide or silver bromide. The values in the column of silver iodide fine grain are the values obtained from the high frequency peak.

	Large Crystal		Fine Grain	
	β -AgI	AgBr	AgBr Octahedron 200 nm	β -AgI Tetradecahedron 56nm
Reference	Ref.10, 11	Ref.17, 18	Ref.12	This Study
Ionic Conductivity ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	6×10^{-8} ($C_{ }$) 1.3×10^{-7} (C_{\perp})	2×10^{-8}	2.3×10^{-5}	8×10^{-6} (2×10^{-4})
Mobility of Silver Ion ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	4×10^{-7} ($C_{ }$)	2×10^{-4}	—	—
Activation Energy of Ionic Conductivity (eV)	0.79 ($C_{ }$) 0.59 (C_{\perp})	0.68	0.36	0.42 (0.37)
Migration Energy of Interstitial Silver Ion (eV)	0.62 ($C_{ }$) 0.29 (C_{\perp})	0.15	0.15	0.29
Formation Energy of Frenkel defect (eV)	0.60	1.06	0.21 (Interstitial Silver Ion) 0.85 (Silver Ion Vacancy)	0.13 (Interstitial Silver Ion) 0.47 (Silver Ion Vacancy)
Surface Potential (eV)	—	—	-0.33	-0.18
Debye Length (nm)			~400	~10

ヨウ化銀大結晶のイオン伝導度は、値の大きい c 軸垂直成分で $1.3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、(8-2) 式を適用した平均値では $1.1 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり¹⁰⁾、臭化銀大結晶での値 $2 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ に対し¹⁷⁾ 6.5 倍、あるいは 5.5 倍高い値が報告されている。一方、今回得られた 56 nm のヨウ化銀微粒子のイオン伝導度は $8 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、微粒子ではヨウ化銀大結晶の c 軸垂直成分よりも約 60 倍、(8-2) 式を適用した平均値では 75 倍大きい値を示した。

これに対し、八面体臭化銀微粒子の低周波数ピークから得られるイオン伝導度は、球相当径 200 nm のもので $2.3 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ という値が報告されており⁷⁾、本報告の 56 nm のヨウ化銀微粒子のイオン伝導度に対して約 3 倍大きい。また、この値は臭化銀の大結晶より 1000 倍程度大きいことになる^{7) 17)}。臭化銀粒子ではイオン伝導度が粒子サイズの逆数にほぼ比例することから¹⁹⁾、56 nm の超微粒子では、そのイオン伝導度は、 $8 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度と予想され、同サイズのヨウ化銀粒子と比較した場合、10 倍程度大きくなると予想される¹⁹⁾

これに対応して、Table 8-1 に示す様に、大結晶におけるイオン伝導度の活性化エネルギーは、

臭化銀の場合の 0.68 eV に対し、ヨウ化銀は c 軸垂直成分で 0.59 eV と小さいが、微粒子では、臭化銀が 0.36 eV であるのに対し、ヨウ化銀は 0.42 eV と大小関係が逆転する。これによりヨウ化銀は臭化銀に比べ、大結晶と微粒子でのイオン伝導度の差が小さいことが判る。

この関係に関し以下に考察する。大結晶の場合のフレンケル欠陥対の生成エネルギーは、臭化銀が 1.06 eV に対し¹⁸⁾、ヨウ化銀は 0.60 eV と小さい⁵⁾。大結晶の場合、格子間銀イオンの生成エネルギーは、フレンケル欠陥対の半分と見なせるため、臭化銀の 0.53 eV に対しヨウ化銀で 0.30 eV と見積もられる^{7) 11)}。

一方、臭化銀の微粒子の格子間銀イオンの生成エネルギーとしては、0.21 eV が報告されており⁷⁾、大結晶の場合と比べるとその差は 0.32 eV となる。これに対しヨウ化銀微粒子での格子間銀イオンの生成エネルギーを (8-5) 式を用いて求めると、ヨウ化銀での格子間銀イオンの移動エネルギーは 0.29 eV なので、イオン伝導度の活性化エネルギー 0.42 eV からこの値を引いて 0.13 eV と見積もられ、その差は 0.17 eV である。従って、ヨウ化銀でも微粒子の格子間銀イオンの生成エネルギーは大結晶より小さくなるが、その低下の程度が臭化銀より小さいことが、大結晶と微粒子のイオン伝導度差が小さくなることの原因と考えられる。

ヨウ化銀微粒子のイオン伝導度は、臭化銀に比べ低く、潜像形成においてトラップに捕獲された電子の格子間銀イオンによる中和速度は、ヨウ化銀の方が臭化銀よりも遅いことになる。ヨウ化銀は、正孔の移動性が高いため、臭化銀系と比べ潜像形成サイトに捕獲された電子と正孔との再結合速度が、格子間銀イオンによる中和速度に対し高いと予想される²⁾。臭化銀やヨウ臭化銀乳剤では、保存安定化の目的で、テトラアザインデン等の含窒素化合物やメルカプト基を有する化合物が、ハロゲン化銀表面の安定化剤として用いられてきた。これらの表面安定化剤は、同時にイオン伝導度を下げる作用を持つ^{12) 16)}。ヨウ化銀の高感度化を考える上で、これらの安定化剤によるイオン伝導度の低減が好ましいかどうかは、検討の必要があると考えられる。

5.3 ヨウ化銀微粒子の表面ポテンシャル

ヨウ化銀微粒子の表面ポテンシャルに関し考察する。ヨウ化銀の場合、フレンケル欠陥の生成エネルギー 0.60 eV と粒子の格子間銀イオン生成エネルギー 0.13 eV の差から、粒子表面の銀イオン空孔の生成エネルギーは 0.47 eV と見積もられる。この値を用いて (8-7) 式からヨウ化銀微粒子の表面ポテンシャル $e\phi_s$ を求めると室温で -0.18 eV が得られる。

次にヨウ化銀と臭化銀のバルクの格子間銀イオン濃度を比較する。Table 8-1 にあるように室温における臭化銀中の格子間銀イオンの移動度は $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、ヨウ化銀中の格子間銀イオンの移動度は c 軸に平行な成分として $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ という値が報告されている^{18) 20)}。従って臭化銀中の格子間銀イオンの移動度は、ヨウ化銀中の c 軸に平行な格子間銀イオンの移動度に対し約 500 倍大きい。一方、臭化銀大結晶のイオン伝導度と、ヨウ化銀大結晶の c 軸と平行な成分のイオン伝導度は、それぞれ 2×10^{-8} と $6 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。ここで (8-1) 式を用いて、それぞれの格子間銀イオン濃度を見積もると、臭化銀中の格子間銀イオン濃度は約 6×10^{14} 個/cm³、ヨウ化銀中の格子間銀イオン濃度は約 9×10^{17} 個/cm³ と見積もられ、ヨウ化銀が 1500 倍程高いことになる。

Takada は臭化銀について、(8-8) 式を用いた計算から表面近傍のデバイ長を 400 nm 程度と見積もった^{1 2)}。しかし、ハロゲン化銀の場合には、表面から生成する格子間銀イオンそのものが空間電荷層形成に寄与することや、臭化銀の場合にはデバイ長と粒子径が拮抗することから、(8-8) 式に基づく見積もりの妥当性が議論となって来た^{1 3) 1 9)}。第 7 章で、臭化銀立方体粒子のイオン伝導度のサイズ依存性の実験結果に対し、粒子を表面の高イオン伝導度層と、内部のバルク相からなる二重構造粒子に見立て、電気的二重構造粒子の誘電損失応答を記述する Pauly-Shwan / Hanai 理論を適用した結果、高イオン伝導度を示す層の厚みを 60 nm 程度と見積もり、臭化銀粒子の空間電荷層の厚みと考えた^{1 9)}。この場合粒径 120 nm を切る超微粒子では、粒子内の空間電荷層が互いに重なると推定した^{6) 1 9)}。この領域は、第 7 章の Fig. 7-3 および 7-5 の④の領域に相当すると考えられる。

ヨウ化銀に (8-8) 式を当てはめると、デバイ長の厚さは約 10 nm 程度と臭化銀より小さい値が見積もられた。ヨウ化銀の場合も、臭化銀の場合同様に空間電荷層の厚みは、(8-8) 式で与えられるデバイ長 (10 nm) よりも短くなることが予想される。したがって、球相当径 56 nm のヨウ化銀超粒子でも、表面ポテンシャルを遮蔽する空間電荷層とその内部にバルク層が存在すると推定される。

Mifune らは球相当径 29nm のヨウ化銀超微粒子に、吸着型還元性化合物を添加すると増感し、かつラジオ波光導電信号が減少することを示した³⁾。ラジオ波光導電信号には正孔の挙動が反映されると考えられており²⁾、この増感は、正孔が粒子表面の吸着型還元性化合物により捕獲され処理されたことによると考えられる³⁾。ヨウ化銀微粒子の場合、デバイ長領域の空間電荷が、正孔の表面への到達を容易にしていると推定される。

ヨウ化銀は、超微粒子化が容易であることが知られている³⁾。高解像度感光材料への展開もふまえて、潜像形成過程におけるイオン過程と電子過程 (正孔との再結合過程) の関係をさらに調べるのが今後の課題である。

第 6 節：結論

- 1) 銀イオンないしハロゲンイオンのみが配列する面を持つ十四面体ヨウ化銀粒子は、八面体臭化銀粒子同様に 2 つの誘電損失ピークを示すことが確認され、両ピークを明瞭に分離することができた。また、低周波数側ピークの温度依存性から、イオン伝導度の活性化エネルギーを 0.42 eV と見積もった。
- 2) 大結晶においてヨウ化銀は臭化銀より高いイオン伝導度を示す。これは、バルクにおける格子間銀イオンの生成エネルギーが小さいことによるもので、格子間銀イオンの移動エネルギーは、臭化銀中よりもむしろ大きい。微粒子における表面キンク位からの格子間銀イオンの生成エネルギーは、ヨウ化銀と臭化銀との差が小さくなる。従って両者のイオン伝導度は逆転し、微粒子では臭化銀のイオン伝導度が高くなる。

3) ヨウ化銀粒子の低周波数側の誘電損失ピークから得られるイオン伝導度の活性化エネルギーを用い、表面ポテンシャルを求めると、室温で -0.18 eV となった。ヨウ化銀表面のデバイ長を見積もると 10 nm 程度となり、超微粒子でも表面近傍に空間電荷層が存在すると推定した。

参考文献

- 1) J. F. Padday, A. H. Herz, "The Theory of the Photographic Process", 4th ed., edited by T. H. James, Macmillan, New York, (1977), Chap.1-III.
- 2) T. Tani, H. Mifune, S. Yamashita, S. Aiba, T. Ohzeki, K. Yamane, J. Imag. Sci. Tech., **51**, 202 (2007).
- 3) H. Mifune, T. Ohzeki, K. Yamane, F. Naruyuki, K. Watanabe, M. Yoshikane, M. Nakanishi, T. Maekawa, T. Funakubo, J. Imag. Sci. Tech., **51**, 207 (2007).
- 4) T. Funakubo, H. Mifune, T. Ohzeki, K. Ohzeki, K. Yamane, J. Imag. Sci. Tech., **51**, 212 (2007).
- 5) J. F. Hamilton, "The Theory of the Photographic Process", 4th ed., edited by T. H. James, Macmillan, New York, (1977), Chap. 4 - I .
- 6) K. Kuge, T. Tsutsumi, K. Morimoto, Soc Man Ho Kimura, T. Suzuki, T. Mitsuhashi, A. Hasegawa, J. Imaging Sci. Tech., **53**, 010507, (2009).
- 7) 高田俊二, 日本写真学会誌, **44**, 81 (1981).
- 8) T. Tani, Photogr. Sci. Eng., **21**, 37 (1977).
- 9) T. Tani, "Photographic Science" Oxford University Press, New York, (2011), Chap. 4.
- 10) G. Cochrane, N. H. Fletcher, J. Phys. Chem. Solids, **32**, 2557 (1971).
- 11) P. A. Govindacharyulu, D. N. Bos, J. Phys. Chem. Solids, **39**, 96(1978).
- 12) S. Takada, Photogr. Sci. Eng., **18**, 503 (1974).
- 13) S. Takada, Photogr. Sci. Eng., **19**, 214 (1975).
- 14) J. Van Biesen, J. Appl. Phys., **41**, 1910 (1970).
- 15) S. Takada, Jpn. J. Appl. Phys., **12**, 190 (1973).
- 16) T. Tani, Y. Sano, S. Takada, M. Saito, J. Photogr. Sci., **28**, 28 (1980).
- 17) P. Muller, Phys. Status Solidi., **12**, 775 (1965).
- 18) F. C. Brown, "The Physics of Solids", W. A. Benjamin, Inc., New York (1967).
- 19) 山下清司, 大島直人, 高田俊二, 久下謙一, 日本写真学会誌, **78**, 174 (2015).
- 20) P. A. Govindacharyulu, D. N. Bose, S. K. Suri, J. Phys. Chem. Solids, **39**, 961 (1978).

第9章：総括と展望

総括

測定可能な周波数範囲として 10^{-3} から 2×10^9 Hz、温度範囲として 100 K から 400 K まで温度を変えられる誘電損失測定系を開発した。また、均一構造粒子を扱う Maxwell-Wagner 理論に対し電氣的二重構造粒子を扱う Pauly-Schwan/Hanai 理論をハロゲン化銀の様な無機粒子の系に適用し有効性を確認した。これらを用いて以下のことが判った。

- 1) PMT を吸着させた立方体臭化銀微粒子のイオン伝導度の温度依存性は、大結晶同様のイオン挙動が観測された。この系に、写真用ハロゲン化銀ドーパントとして広く使われてきた Ir^{3+} イオンと Pb^{2+} イオンをドーブすると、いずれのドーパントも銀イオン空孔を結晶内に持ち込み、持ち込まれた銀イオン空孔は解離してイオン伝導に寄与するものと金属不純物中心と会合するものが存在することが判った。銀イオン空孔の会合エネルギーは、 Ir^{3+} の場合 0.10 eV と見積もられ、 Pb^{2+} の場合、0.26 eV と見積もられた。
- 2) 臭化銀微粒子中に Ir^{3+} をドーブすることで形成した 2 重構造粒子の誘電損失応答に電氣的 2 重構造粒子の誘電損失応答を記述する Pauly-Schwan/Hanai 理論を適用した結果、 Ir^{3+} イオンを核部ないし殻部に用いて形成した臭化銀 2 重構造粒子は、イオン伝導度的に明瞭な 2 重構造を有し、 Ir^{3+} イオンドーブ相と非ドーブ相界面に形成される銀イオン空孔拡散層（空間電荷層）は、0.01 μm 以内の厚みで急峻な内部電界をもたらす空間電荷層を形成することが判った。
- 3) 実用的に重要な核部の沃化銀濃度が高い沃臭化銀二重構造粒子の誘電損失応答を調べると、伝導度の異なる明確な二重構造を粒子内部に形成できることが判った。各相の体積とハロゲン組成を制御することで、潜像形成に最適なイオン伝導度構造を持つ沃臭化銀二重構造粒子を実現できると期待される。
- 4) 臭化銀粒子を、高イオン伝導度となる空間電荷層と内部のバルク相からなる二重構造粒子と見立て、その誘電損失応答の粒子サイズ依存性を調べた。実験結果と計算結果との照合から空間電荷層の厚さを約 0.06 μm と見積もった。
- 5) 沃化銀は、大結晶において臭化銀より高いイオン伝導度を示すが、微結晶においては逆に臭化銀のイオン伝導度よりも低くなることが判った。イオン伝導度の温度依存性から沃化銀の表面ポテンシャルを求めると、臭化銀の約半分程度であることが判った。沃化銀粒子は 10 nm 以下のデバイ長を有することから、臭化銀とは異なり、数 10 nm の超微粒子でも粒子内部にバルク相が存在し、急峻な内部電界をもたらす空間電荷層が存在していることが判った。

6) ハロゲン化銀のイオン伝導度として沃化銀含有率の高い沃臭化銀のイオン伝導度は、格子間銀イオンの高い移動度を維持したまま、その濃度が増加し、臭化銀から沃化銀の中間にイオン伝導度の極大を持つことが判った。

展望

今後の展望を以下に記す。

- 1) 広い周波数範囲と温度範囲を有する誘電損失測定系とPS/H理論を用いることでハロゲン化銀およびそれ以外の無機粒子の電気特性の解析に利用できる可能性がある。
- 2) 原子核乾板等の領域においてニュートリノや暗黒物質の検出に向けた超微粒子の高感度化が検討されている^{1) 2)}。これらの系では空間分解能を上げる為に、数10 nmを切るハロゲン化銀の超微粒子乳剤が用いられているが、その領域における課題として超微粒子化と高感度化がある。この要求に対し、空間電荷層が重なりあうと予想される100 nmを切る臭化銀超微粒子系においても、多価カチオンドープを用いることで銀イオン空孔による急峻な空間電荷層を粒子内部に形成することが出来、潜像形成効率を高められる可能性がある^{3) 4)}。

水への溶解度が低く、超微粒子形成に有利な沃化銀微粒子は、これまで高感度化の検討が十分でなかったが、超微粒子領域でも表面近傍の空間電荷層と内部のバルク相を形成することから、正孔が粒子表面に拡散しやすく、粒子表面での正孔処理技術と組み合わせることによる高感度化できる可能性がある⁵⁾。

ヨウ化銀乳剤での増感効果が確認されている吸着型還元性化合物の、液体窒素温度における沃化銀微粒子の再結合発光への影響を調べた。用いた化合物は文献6で用いられた吸着型還元性化合物と類似の構造をもつ2-{{3-((3-(3,5-dimercapto-4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)phenyl)amino}carbonyl)phenyl]amino}propanoic acid であり、その構造式をCompound-IとしてFig. 9-1に示す。この化合物を沃化銀微粒子乳剤に $1 \times 10^{-3} \text{ mol/mol-Ag}$ 添加したものと、未添加の2種類の試料を、吸着型還元性化合物による高感度化が確認された文献6の熱現像感光材料と同様の処方調製した⁶⁾。

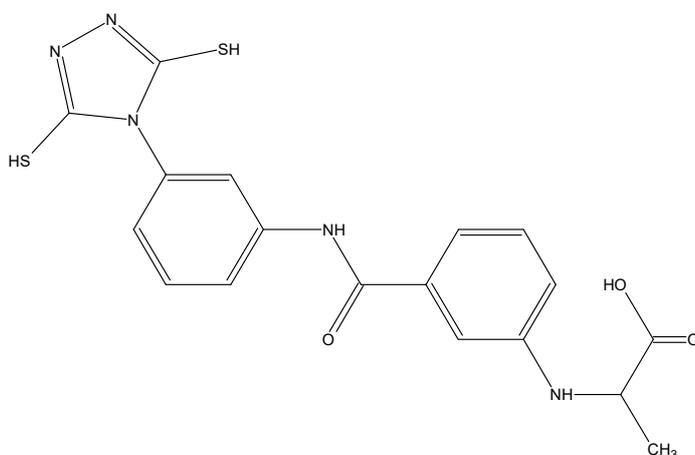


Fig. 9-1 Structure of adsorbable reducing agent Compound-I

これらの試料の液体窒素温度における発光スペクトルを測定した。励起波長は 355nm である。吸着型還元性化合物を沃化銀乳剤に添加した試料（破線）と、していない試料（実線）の発光スペクトルを Fig. 9-2 に示す。発光は、沃化銀の再結合発光以外のバックグラウンドを一部含んでいるが、実線で示す吸着型還元性化合物を添加していない BLANK 粒子では、沃化銀に特有の 440 nm 付近にピークを持つ発光スペクトル⁷⁾ が観察された。このピークは、塗布物中に含まれている有機物の影響を受けており、沃化銀の発光以外の発光が一部混じっているが、破線で示すように吸着型還元性化合物の添加により沃化銀の発光ピークが減少することが確認された。

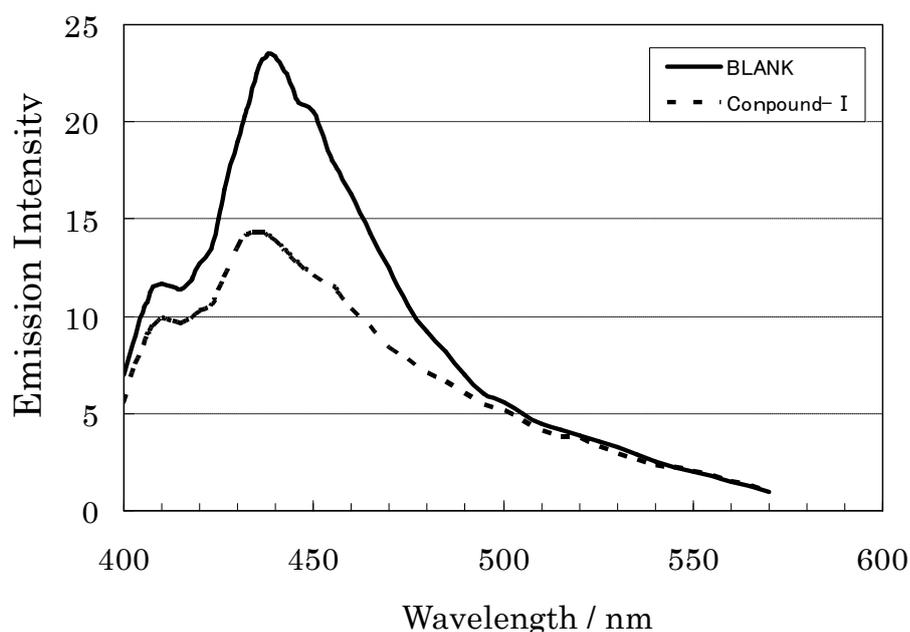


Fig. 9-2 Emission spectra of silver-iodide fine grains at liquid nitrogen temperature excited at 355 nm. Dashed line : with reducing agent Compound-I shown in Fig. 9-1 adsorbed on the grains, solid line : without Compound-I.

3) 沃臭化銀系で沃化銀含有率を高めると^{8) 9)}、室温でβ相沃化銀よりもかなり高いイオン伝導度を示す可能性がある。近年 10 nm レベルの超微粒子領域で立方晶構造を示す沃化銀超微粒子が超イオン伝導体レベルの高いイオン伝導度を示すことが見出された¹⁰⁾。この現象は、①立方晶系を維持することでの格子間銀イオンの高い移動度 ②沃化銀化すること及び ③表面/体積比向上による 格子間銀イオン生成エネルギーの低下 がもたらす効果と考えられる。これら高イオン伝導度化の支配要因を明らかにすることで、室温で安定かつ温度依存性の小さい超イオン伝導材料開発の指針を得ることが期待される。

参考文献

- 1) 佐藤修, 小松雅宏, 日本写真学会誌, **78**, 4, 212 (2015).
- 2) 中竜大, 日本写真学会誌, **78**, 4, 218 (2015).
- 3) K. Kuge, T. Tsutsumi, K. Morimoto, Soc Man Ho Kimura, T. Suzuki, T. Mitsuhashi, A. Hasegawa, *J.Imaging Sci.Tech.*, **53**, 010507 (2009).
- 4) 山下清司, 大島直人, 高田俊二, 日本写真学会誌, **77**, 318 (2014).
- 5) T. Tani, H. Mifune, S. Yamashita, S. Aiba, T. Ohzeki and K. Yamane, *J. Imag. Sci. Tech.*, **51**, 202 (2007).
- 6) H. Mifune, T. Ohzeki, K. Yamane, F. Naruyuki, K. Watanabe, M. Yoshikane, M. Nakanishi, T. Maekawa, T. Funakubo, *J. Imag. Sci. Tech.*, **51**, 207 (2007).
- 7) J. F. Padday and A. H. Herz, "The Theory of the Photographic Process", 4th ed., edited by T. H. James Macmillan, New York, (1977), pp. 25-36.
- 8) S. Takada, H. Ayato, S. Ishimaru, *Proceeding of the International Congress of Photographic Science "Review of the Photographic Emulsions Containing Double Structured Grains,"* ed. by F. Granzer and E. Moisar., Koln (Cologne), 1986, **1.1-09**, 70.
- 9) Y. Kume, "A Systematic Survey of Technologies Developed for Color Negative Films", *National Science Museum Technical Systematization Survey Report*, **17**, 351 (2012) (in Japanese).
- 10) Rie Makiura, Takayuki Yonemura, Teppei Yamada, Miho Yamauchi, Ryuichi Ikeda, Hiroshi Kitagawa, Kenichi Kato, Masaki Takata, *Nature Materials*, **8**, 476 (2009).

謝辞

論文執筆全般に渡り御指導頂きました千葉大学 久下謙一教授に感謝いたします。

協働研究者である富士フイルムOB 高田俊二博士、大島直人氏、並びに当時御指導・御支援を頂きました富士フイルムOB 谷忠昭博士、稲垣由夫博士はじめ足柄研究所（当時）の皆様感謝いたします。

Pauly-Schwan / Hanai 理論を用いた計算結果の解釈指導に関し、京都大学化学研究所の花井哲也教授（当時）に感謝いたします。