



YAG レーザー光照射による写真乾板の ハーシェル効果

陸 太進*・彭 文達***・中島 俊典**・樊 甲法*
豊田 浩一*・小川 智哉****

* 理化学研究所レーザー科学研究グループ, ** 光工学研究室 〒351-01 和光市広沢 2-1

*** 中国科学院西安光学精密機械研究所 中国西安市 80 信箱

**** 学習院大学理学部物理学科 〒171 東京都豊島区目白 1-5-1

(1992年5月7日受付, 1992年8月10日受理)

Herschel Effect of Photographic Plates by YAG Laser Radiation

Taijing LU,* Wenda PENG,*** Toshinori NAKAJIMA,** Jiafa FAN,*
Koichi TOYODA* and Tomoya OGAWA****

* Laser Science Research Group, ** Optical Engineering Laboratory,
Institute of Physical & Chemical Research, 2-1, Hirosawa, Wako 351-01

*** Xian Institute of Optics and Precision Mechanics, Academia Sinica,
P.O. Box 80 Xian, China

**** Department of Physics, Gakushuin University,
1-5-1, Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171

(Received May 7, 1992; Accepted August 10, 1992)

Herschel effect in commercial photographic plates under YAG laser radiation has been studied. Effect of preliminary white light radiation and successive IR-light radiation was studied. Particularly, the "dark spot" phenomenon of plates occurring under strong IR-light radiation has been found and its formation mechanisms have been discussed from the viewpoint of the band energy of AgBr crystal.

1. はじめに

ハーシェル効果 (Herschel effect) は 1840 年に Herschel が見いだした現象で, あらかじめ白色光を当てた写真材料に赤色光か近赤外光を当て, のちに現像すると, 赤, 赤外光に当たった部分の濃度が薄くなる現象である¹⁾. この現象は前露光によって生じた潜像が赤外線のエネルギーで分散させられることによるものである. 1938 年の Gurney と Mott の理論的な仮説によると²⁾, 写真材料中の AgBr 結晶に白色光が当たると, 結晶中の電子が価電子帯から伝導帯に投げ上げられ, 結晶内を動いて電子トラップに落ち着く. そこに格子間 Ag⁺ が静電的に引き寄せられて, 中和され, その結果, 電子トラ

ップの周辺に Ag 原子ができる. これらの過程を繰り返すことにより, 4 個以上の Ag 原子が集まって潜像になる. 赤か赤外光を照射すると, 結晶に吸収された光子は電子トラップにいる電子を電子トラップ準位から伝導帯に押し上げ, 電子トラップの電子の抜け跡に正孔が生じる. 近くの潜像になった Ag 原子が正孔と静電的に電荷交換を行い, 集まっていた Ag が分散され, 潜像が壊される. 1975 年に Graube は Kodak 120-01 乾板に YAG レーザー光を照射すると, 顕著なハーシェル効果が現れると報告した³⁾. しかし, ハーシェル効果を生じる詳細な条件, 白色光と赤外光照射の効果などは明らかにされなかった.

一方, 最近の半導体材料の評価分野では, 非破壊, 非

接触,かつ三次元的に結晶内の欠陥,界面などを検出することがますます要求されつつある⁴⁻⁶⁾. 近赤外域で半導体結晶のほとんどが透明なので,ハーシェル効果を利用する顕微赤外ホログラフィー技術の開発は半導体結晶の評価にも一つの有望な方法になる⁷⁻⁹⁾.

本研究では,主に,YAG レーザー光照射下で市販のホログラム乾板のハーシェル効果を生じる最適な条件,強いYAG レーザー光照射下で乾板に現れる黒いスポットの現象を報告し,その形成機構を検討する.

2. 実 験

実験では写真材料として Kodak 120-01, Kodak 131-01 と Agfa-Gevaert 10 E 75 乾板を使用した. 一次白色光露光は蛍光灯 (15 W) で一様に露光する. 露光時間は1~10秒である. 照射エネルギー密度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ J/cm}^2$ から $2.0 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2$ の範囲で調節する. Fig. 1 はハーシェル効果を調べる実験装置である. 多モード光ファイバーで導いた YAG レーザー光 (波長: $1.06 \mu\text{m}$, 出力: 5 W) を赤外フィルターと $1.06 \mu\text{m}$ フィルターを通して乾板に露光する. ハーシェル効果に対する温度の影響を調べるため,乾板をヒーターに載せる. ヒーターの温度は 20°C から 80°C まで変化できる. D-19 の現像液を用いて室温で5分間現像してから定着する. 現像後の乾板の光の透過率はマイクロパワーメーターで測定する.

3. 結 果

Kodak 121-01, Kodak 131-01 と Agfa-Gevaert 10 E 75 乾板についてハーシェル効果を調べた結果, Kodak 120-01 乾板で最も顕著であった. Fig. 2 は Kodak 121-01 乾板に白色光を露光エネルギー密度 $4.05 \times 10^{-3} \text{ J/cm}^2$ で露光した乾板の中央部分に YAG レーザー光を露光エネルギー密度 60 J/cm^2 で再露光した写真である. 黒い部分は赤外光未照射の部分で,濃度が低くなった部分は赤外光を照射した部分である. 赤外光を照射した部分の透過率は未照射の部分の約4倍になった. ハーシェル効果は一次白色光露光および二次赤外光露光エネルギーに強く依存している. Fig. 3 は一次白色光露光エネルギー

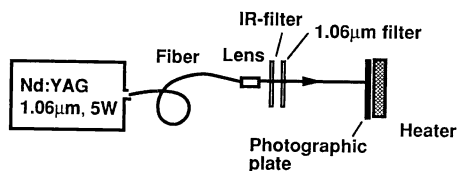


Fig. 1 Schematically shown experimental setup for the study of Herschel effect.

密度が一定な時,二次赤外光露光エネルギー密度と二次露光前後の乾板の透過率比 T_2/T_1 との関係を示す図である (T_1, T_2 はそれぞれ二次赤外光露光前後の透過率). 二次赤外光露光エネルギー密度が 20 J/cm^2 を越えると T_2/T_1 はほぼ一定になる. すなわち,一次白色光露光エネルギー密度が一定な時,ハーシェル効果が顕著に現れるためには最低の赤外光照射エネルギー密度が要求される. 同様に, Fig. 4 に示すように二次赤外光露光エネルギー密度が一定な時,最適な一次白色光露光エネルギー密度が存在することが明らかになった.

次に,一次白色光露光をしない乾板でも,赤外レーザー光照射エネルギー密度が 200 J/cm^2 を越えると,乾板のレーザー光照射した部分の中心に感光したのと同じような黒いスポットが観察された. また,一次白色光露光した乾板では,赤外光照射エネルギー密度が高い時,乾

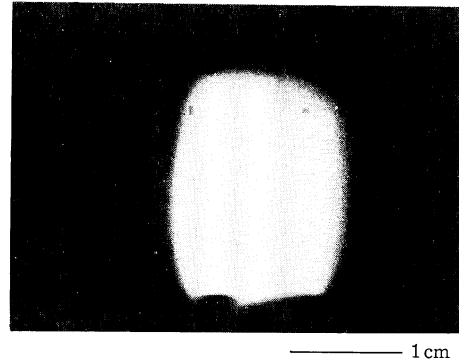


Fig. 2 Photograph of a Kodak 121-01 plate taken under the white light radiation ($4.05/10^{-3} \text{ J/cm}^2$) and the successive IR-light radiation at room temperature (60 J/cm^2).

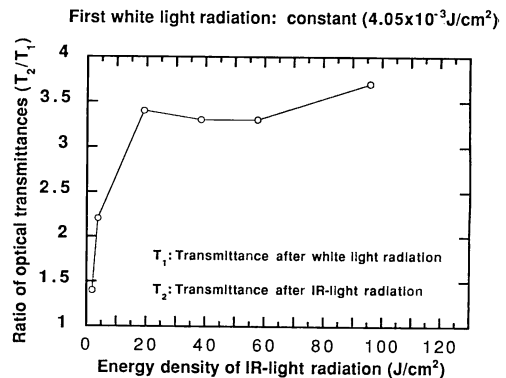


Fig. 3 Relationship between the energy density of IR-light radiation and the ratio of optical transmittances of the plate before (T_1) and after (T_2) IR-light radiation when the first white light radiation is constant.

板のハーシェル効果で濃度が低くなった部分の中心で再び濃度が高くなり、黒いスポットが観察された。Fig. 5 は一次白色光を露光エネルギー密度 $4.05 \times 10^{-3} \text{ J/cm}^2$ で露光した乾板に 40 度で YAG レーザー光を露光エネルギー密度 45 J/cm^2 で露光した写真である。黒いスポット内の濃度はレーザー光の照射エネルギー密度と比例している。この黒いスポットを造り出す YAG レーザー光の最小照射エネルギー密度は乾板の加熱温度に強く依存することがわかった。Fig. 6 は黒いスポットを造り出す

ために必要な YAG レーザー光照射エネルギー密度と加熱温度との関係を示している。加熱温度が高くなるほど黒いスポットを作り出すのに必要なレーザー光照射エネルギー密度は低くなる。

黒いスポットの形成機構を調べるため、多重露光実験を行った。Fig. 7 はその一例である。これは Kodak 121-01 乾板に最初、白色光を露光エネルギー密度 $4.05 \times 10^{-3} \text{ J/cm}^2$ で一様に露光してから 50 度で赤外レーザー光を露光エネルギー密度 24 J/cm^2 で二次露光する、さらに、乾板の右半分のみ赤外レーザー光を室温で露光エネルギー密度 120 J/cm^2 で再露光した写真である。各露光段階の乾板の濃度分布状態は Fig. 8 (a)~(c) で模式的に示している。明らかに、Fig. 7 の右半分の黒いスポットが消された。これは Fig. 8 (c) と対応していることがわかった。したがって、黒いスポットの出現と消失は赤外レーザー光照射エネルギー密度の調整によ

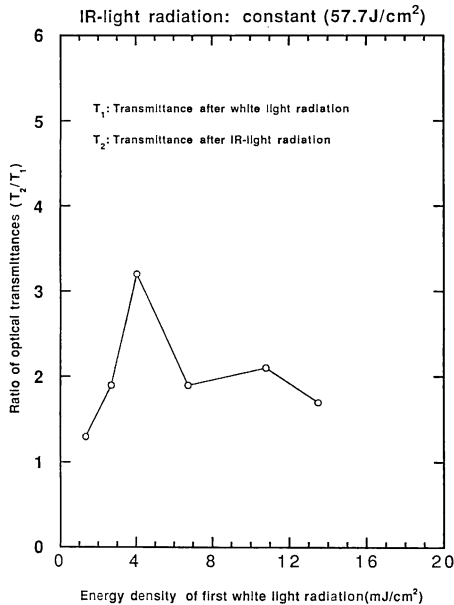


Fig. 4 Relationship between the energy density of white light radiation and ratio of optical transmittances of the plate before (T_1) and after (T_2) IR-light radiation when the successive IR-light radiation is constant.

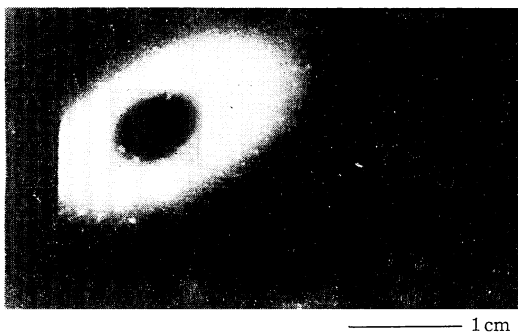


Fig. 5 Photograph of Kodak 121-01 plate taken under the white light radiation ($4.05 \times 10^{-3} \text{ J/cm}^2$) and the successive IR-light radiation at the temperature of 40°C (45 J/cm^2).

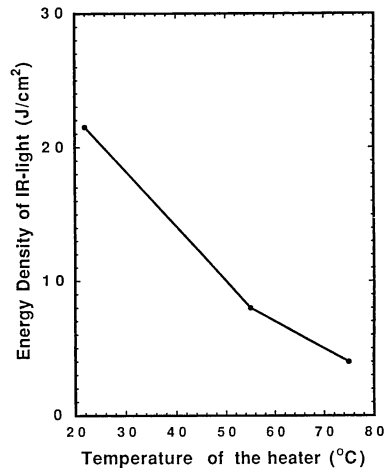


Fig. 6 Relationship between temperature of the heater and appearance of a “dark spot” on the plate after the white light radiation ($4.05 \times 10^{-3} \text{ J/cm}^2$).

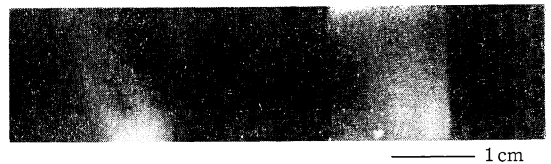


Fig. 7 Photograph of a Kodak 121-01 plate taken under first white light radiation at room temperature ($4.05 \times 10^{-3} \text{ J/cm}^2$) and the successive IR-light radiation at 50°C (24 J/cm^2) and final IR-light radiation at room temperature (120 J/cm^2) on the right half part of the plate.

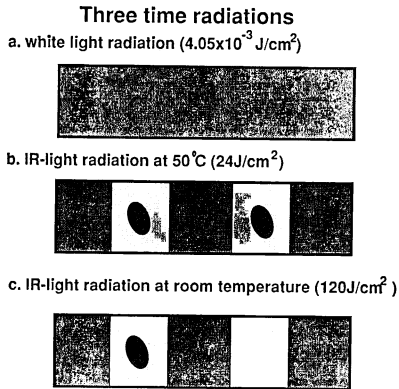


Fig. 8 Schematic drawings showing corresponding each stage of the photograph of Fig. 7 during three time radiations.

て自由に制御できる。

4. 討 論

強い YAG レーザー光照射下で Kodak 121-01 乾板に黒いスポットが現れるのは乾板がレーザー光照射によって感光したためである。感光材料のエネルギー準位の立場から見ると、乾板を感光させるには、結晶内の電子を光照射によって価電子帯から伝導帯へ投げ上げることが必要な条件の一つである。照射光の光子エネルギーは感光材料のエネルギーバンドギャップと等しいかそれよりある程度大きい場合だけ感光できる。波長 $1.06 \mu\text{m}$ の YAG レーザー光の光子エネルギーは 1.16 eV で、純 AgBr 結晶の価電子帯から伝導帯へのエネルギーバンドギャップ (2.5 eV) の約半分であるので、普通は感光されないはずである。ところが、照射光のエネルギー密度がある値を越えると材料に多光子吸収過程を引き起こすことが可能である^{10,11)}。すなわち、YAG レーザー光を照射すると、電子が禁止帯にある準位に押し上げられる。YAG レーザー光の光電子エネルギーを考えると、その準位は電子トラップ準位より低く、押し上げられている電子の寿命が短い。弱いレーザー光を照射する場合は、寿命内に次の光子の供給が間に合わないため電子が再び価電子帯に落ちて、潜像が形成されない。ところで、レーザー光照射エネルギーはある値を越えると、光子の数が多いため、寿命内に次の光子の補給がきて、いったん押し上げられている電子がより高い準位に押し上げられる。二光子吸収過程が起これば、電子が AgBr 結晶のほぼ伝導帯まで押し上げられる。二光子吸収より高次の多光子吸収過程では、もちろん、電子が伝導帯に十分投げ上げられる。その多光子過程は温度が

高くなるほど起こりやすい。したがって、一次白色光露光をしない Kodak 121-01 乾板への黒いスポットの出現は、強い YAG レーザー光照射下で多光子吸収過程が起きた結果として乾板が感光したと考えられる。

一次白色光露光した乾板では、YAG レーザー光照射によって電子トラップに入っている電子が伝導帯に投げ上げられ、潜像が壊されてしまう。この場合ではいったん伝導帯に上がった電子が赤外光を照射しないと、再び電子トラップ準位に戻る確率が低いのでハーシェル効果を生じる。この再び電子トラップ準位に戻る確率は電子の伝導帯内にあるサブ準位状態および結晶内の欠陥準位などに関係している。したがって、ある写真乾板に対してハーシェル効果を生じる最適な二次赤外レーザー光照射および一次白色光露光条件が存在している。

YAG レーザー光照射エネルギー密度がある値を越えると乾板のハーシェル効果を示した部分にまた黒いスポットが現れるというのは二つの原因が考えられる。一つは強い YAG レーザー光を照射すると電子トラップに閉じ込められた電子が伝導帯のより高いサブ準位に投げ上げられ、赤外レーザー光を照射しないとそのより高い準位にいる電子が再び電子トラップ準位に戻る確率が高くなって、再び潜像を作った結果である。もう一つの原因は赤外レーザー光照射エネルギー密度がある値を越えると、AgBr 結晶内に新たに電子がトラップされやすい欠陥が発生する。もちろん、温度が高くなるほどそのような欠陥が発生しやすくなる。その結果、伝導帯内の電子が電子トラップ準位に戻る確率が高くなる。一方、価電子帯から直接電子トラップ準位に上がって、潜像を形成する可能性も高くなる。電子トラップ準位にいる電子がまた適切な赤外レーザー光照射によって伝導帯に投げられ、潜像が壊される。したがって、YAG レーザー光照射エネルギー密度の調節によって、写真乾板のハーシェル効果または“黒いスポット”の出現と消失を制御できる。

5. む す び

本研究では、市販のホログラム乾板、特に、Kodak 121-01 乾板について YAG レーザー光照射下でハーシェル効果を生じる最適な一次白色光露光および二次赤外光露光条件を明らかにした。また、強い YAG レーザー光照射下での乾板に黒いスポットを生じる現象を発見した。その形成機構は、強い YAG レーザー光照射下での多光子吸収過程が引き起こすことおよび電子がトラップされやすい新たな欠陥が発生し、伝導帯内の電子トラッ

ブ準位に戻る確率が高くなることと関係していることを指摘した。

文 献

- 1) J. F. W. Herschel: "On the chemical action of the rays of the solar spectrum on preparations of silver and other substances, both metallic and non-metallic, and on some photographic processes," *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, **A1** (1840) 1-49.
- 2) R. W. Gurney and N. F. Mott: "The theory of the photolysis of silver bromide and the photographic latent images," *Proc. R. Soc.*, **164** (1938) 151-167.
- 3) A. Graube: "Infrared holograms recorded in high-resolution photographic plates with Herschel reversal," *Appl. Phys. Lett.*, **27** (1975) 136-137.
- 4) T. Lu K. Toyoda, N. Nango and T. Ogawa: "Observation of microdefects and microprecipitates in Si crystals by IR scattering tomography," *J. Crystal Growth*, **108** (1991) 482-490.
- 5) T. Lu K. Toyoda, N. Nango and T. Ogawa: "Detection and characterization of microdefects and microprecipitates in Si wafers by Brewster angle illumination using an optical fiber system," *J. Crystal Growth*, **114** (1991) 64-70.
- 6) 陸 太進, 豊田浩一, 南郷脩史, 小川智哉: "レーザー光散乱 CT (断層法) による結晶欠陥の評価", *レーザー研究*, **19** (1991) 440-450.
- 7) 彭 文達, 陸 太進, 中島俊典, 豊田浩一, 小川智哉: "赤外ホログラフィー (1) —ハーシェル効果について", 第39回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1992) p. 832.
- 8) 村田和美: *ホログラフィー入門* (朝倉書店, 東京, 1976).
- 9) 中島俊典: "ホログラフィーによる振動解析", *応用物理*, **41** (1972) 560-573.
- 10) L. P. Kotova and M. V. Terent'ev: "Resonance ionization of atoms in the field of a strong electromagnetic wave," *Sov. Phys.-JETP.*, **25** (1967) 481-487.
- 11) B. A. Tozer: "Theory of the ionization of gases by laser beams," *Phys. Rev.*, **137** (1965) A1665-A1667.