

(様式第 5 号)

## X 線照射により生じた Ag 種とラジ옌フトルミネッセンスとの 相関

### Correlation between silver species after X-ray irradiation and radiaphotoluminescence

正井博和<sup>1</sup>、川本弘樹<sup>2</sup>

Hirokazu MASAI<sup>1</sup>, Hiroki KAWAMOTO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所・<sup>2</sup>東北大学

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>2</sup>Tohoku University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

個人線量計に用いられている銀添加リン酸塩ガラスに対して Ag L<sub>3</sub> 端 XANES 測定をおこない、異なる照射量によるピークの強度変化を観察した。照射量に応じた Ag 種の吸収ピーク強度の変化が確認された。また、X 線照射後の試料に対して蛍光測定を行った結果、照射量の増加に伴うラジ옌フトルミネッセンス(RPL)の強度の増加と X 線照射によって発現する Ag 種のピーク強度の変化に強い相関があることが明らかになった。これより、Ag L<sub>3</sub> 端 XANES により検出される高原子価 Ag 種が、RPL 発光中心の起源であることが強く示唆される。

#### (English)

We observed absorption change of Ag species in a phosphate glass, which has been used as a personal monitoring provided by Chiyoda Technol Corporation, in Ag L<sub>3</sub>-edge XANES spectra. Spectra changes depending on the irradiation doses were clearly observed in L<sub>3</sub>-edge XANES spectra. The radiophotoluminescence (RPL) of X-ray irradiated samples also exhibited luminescence intensity change depending on the irradiation doses. There is a strong relationship between absorption intensity of generated Ag species after X-ray irradiation and RPL intensity of the glasses. The results strongly suggested that higher valence state of Ag species observed in XANES is the origin of RPL behaviour of Ag-doped phosphate glasses.

#### 2. 背景と目的

ドシメータ材料は、X 線などの量子ビームが材料中に照射された際に生じる欠陥を利用し、欠陥量を外部刺激によって定量評価することにより、実際の線量を算出している。しかし、実際に実用化されているにもかかわらず、ドシメータの機構や構造は完全に明らかにはなっていない。この理由として、放射線照射後、ホストマトリックスからのエネルギー輸送という過程があることが挙げられる。安全に優れたガラスバッチに対する期待は非常に大きく、ゆえに、科学的知見に基づいた物理的解明、および、材料開発が必要とされる。そのため XAFS を用い、ガラス中の発光イオンの周囲の構造を精密に解析し、その発光の起源を解明することにより、次世代の材料開発につなげることは重要である。このような背景を受け、申請者らは、課題番号 1806052F「リン酸塩ガラス中における銀カチオンの

局所構造解析」において、銀ホイル、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、および、実際に製品として供されている銀添加リン酸塩ガラスにおける  $\text{Ag L}_3$  端 XAFS 測定をおこなった。その結果、SPring-8 K 端 XAFS 測定においては確認できなかった、銀の価数に基づいたスペクトル変化を明瞭に確認することができた [1]。また、参照物質として、課題番号 1809068F において  $\text{AgO}$ 、課題番号 1904016F にて  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$  のスペクトルを測定し、X 線照射により発現するピークが 2 価よりも高価数であるという確証を得た。また、熱アニールによって、X 線照射により出現したピークが消失することから、これまで RPL の機構において提唱されてきた  $\text{Ag}^{2+}$  と考えられる銀種が XANES 測定によって確認されているという結論に至った。これまで、この RPL ピークは、照射量増加とともに増加後、強度が飽和することが報告されている。そのため、本研究では、試料に対して、異なる照射量を照射し、RPL の発光強度との相関を調査することを目的とした。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

参照物質である  $1\ \mu\text{m}$  厚の  $\text{Ag}$  ホイルは、透過法での  $\text{Ag L}_3$ -XANES 測定を実施した。一方、測定試料である銀添加リン酸塩ガラスは、株式会社千代田テクノルのガラスバジに用いられているものを使用し、蛍光法にて測定を実施した。（図 1）。測定試料は、 $\text{He}$  置換した試料チャンパー内にセットし単素子 SSD を用いて蛍光スペクトルを測定した。1 回のスキャンは約 18 分である。また、スペクトルの解析には、Athena を用いた。さらに、産業技術総合研究所にて蛍光スペクトルを室温にて測定した。

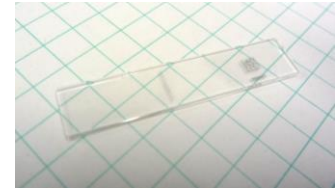


図1 Ag添加リン酸塩ガラスの写真

### 4. 実験結果と考察

図 2 に銀添加リン酸塩ガラスにおける X 線照射時の  $\text{Ag L}_3$  XANES スペクトルを示す。照射量増加により  $3349\ \text{eV}$  の吸収帯の強度が増加していることがわかる。これまでの SAGA-LS での実験結果より、このピークが RPL に関連する銀種に由来することが強く示唆されている。そのため、実験終了後、1 日以内に産業技術総合研究所にて、室温にて蛍光スペクトルを測定した。確認された蛍光は、既報の RPL のピーク形状と一致した。この RPL 強度と XANES 測定により生じたピークを [電流  $\times$  時間] の関数として図 3 にプロットした。RPL 強度（左軸）、および、X 線照射により生じたピーク強度（右軸）に良い相関が確認された。これより、X 線照射により発現する高価数  $\text{Ag}$  種のピークが RPL の起源であるということが強く結論付けられた。

#### Ag $L_3$ -edge XANES

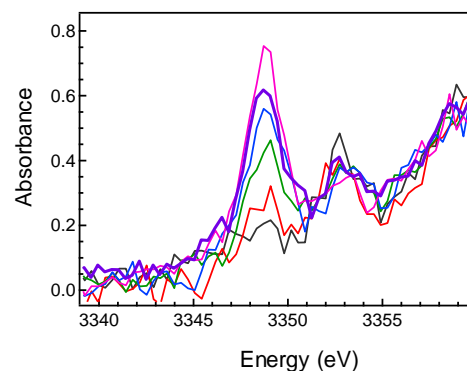


図2 銀添加リン酸塩ガラスの  $\text{Ag L}_3$  XANES スペクトル。同一試料の同一箇所でも複数回測定することにより、ピーク強度の増加が認められる。

### 5. 今後の課題

今回の実験結果を受けて、今後、従来報告されている現象との比較、および、高価数の銀種の同定が必要になる。これまでに、 $\text{Ag}^{2+}$  由来と考えられてきた RPL 強度は、照射量の増加と共に増加し、最終的に飽和する挙動が実験的に確認されている。今回の結果（図 3）では、完全に強度が飽和したとは断言できない。よって、より長時間 X 線を照射し、XANES スペクトルを測定することにより、RPL 発光強度の飽和挙動、および、XANES における吸収ピーク強度の飽和傾向を確認したいと考えている。一方、銀種の同定に関しては、理論計算から XANES スペクトルをシミュレーションし、実際のスペクトルとの類似性を基に価数の決定を行いたい。

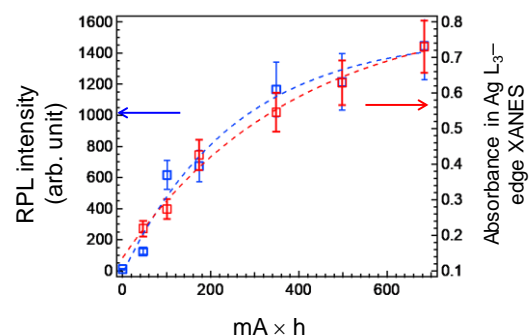


図3 RPL強度および  $\text{Ag L}_3$  端 XANES スペクトルで確認される吸収ピーク強度の  $(\text{mA} \times \text{h})$  依存性

### 6. 参考文献

[1] H. Masai, et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **127**, 924-930 (2019).

**7. 論文発表・特許**（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

H. Masai, M. Koshimizu, H. Kawamoto, T. Ohkubo, A. Koreeda, Y. Fujii, K. Ohara, H. Ofuchi, H. Setoyama, X-ray Absorption Near-Edge Structure of Ag Cations in Phosphate Glasses for Radiophotoluminescence Applications. *Journal of Ceramics Society of Japan*, **127** [12] 924-930 (2019).

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

ガラス、銀、XANES

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告                      （報告時期：2021年 3月）