

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1809068F

BL番号：BL11

(様式第5号)

実施課題名 酸化物ガラスにおける組成と銀の価数との相関
Relationship between chemical composition of oxide glass and valence state of silver

著者・共著者 氏名 正井博和¹・越水正典²・川本弘樹²
Hirokazu Masai¹, Masanori Koshimizu², Hiroki Kawamoto²

著者・共著者 所属¹産業技術総合研究所・²東北大学
¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ²Tohoku Univ.

- ※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）

Ag、Ag₂O、AgO、および、測定用の銀添加リン酸塩ガラスにおける Ag L₃ 端 XANES 測定をおこなった。その結果、標準物質に起因するスペクトルの差異を明瞭に確認できた。また、X線照射によって発現する吸収帯のピークエネルギーは、AgOのそれよりも低エネルギー側に位置していることが明らかになった。更に、ホストガラス組成によって、出現ピークの変化量が異なることを見出した。

(English)

Ag L₃-edge XANES measurements of Ag, Ag₂O, AgO, and silver-doped phosphate glasses were performed. The spectral difference in these references was clearly observed. It was revealed that the peak energy of the generated absorption band by X-ray irradiation was located on the lower energy side than that of AgO. In addition, it was found that the variation of the generated peak intensities depended on the host glass composition.

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ジ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、申請者は、2018年9月に、「リン酸塩ガラス中における銀カチオンの局所構造解析」という題目で、銀ホイル、Ag₂O、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 Ag L₃ 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。今回は、別の銀酸化物である AgO も参照物質として用いることで、その価数変化の機構に関する実験的実証をさらに進めることを図った。さらに、前回蛍光法で測定した銀ホイルを透過法で測定することを試みた。加えて、異なる化学組成の銀添加リン酸塩ガラスの測定を行うことで、X線照射量と組成とスペクトル変化との相関を検討した。

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 μm 厚のAgホイル、BNと混合して作製した Ag_2O ペレットは、透過法での測定を実施した。一方、2種類のAgOは蛍光法で測定した。一方、測定試料である銀添加リン酸塩ガラスは、蛍光法にて測定を実施した。AgOは、カプトンテープ上に薄く粉末を塗ることによって試料を調製した。Ag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ッジに用いられているものを使用した（図1）。また、実験室で熔融急冷法によって作製した銀添加リン酸塩ガラスも、同様に蛍光法によって評価した。これらの試料は、He置換した試料チャンバー内にセットし、イオンチャンバーを用いて透過法を、単素子SSDを用いて蛍光スペクトルを測定した。また、スペクトルの解析には、Athenaを用いた。



図1 Ag添加リン酸塩ガラスの写真

4. 実験結果と考察

Agホイルは、1 μm 厚のものを使用することで、透過法で測定することができた。また、AgOも、ビームライン担当者（瀬戸山様）が作製してくださったペレットを用いることで透過法での評価を実施することができた。今回、2種類のAgOを参照試料として持参したが、両方の試料ともほぼ同一のスペクトル形状を与えた。ただし、スペクトル形状からは、AgOがAg(I)+Ag(III)の混合原子価であることを実証することができなかった。

図2に銀添加リン酸塩ガラスにおけるX線照射時のAg L_3 XANESスペクトルを示す。照射によって、AgOよりも低エネルギー側にピークを持つ吸収帯が出現したことが判る。これまでの議論では、銀においては、低エネルギー側の吸収帯ほど高酸化数であることを示すので、このピークは、2価あるいは、それよりも高酸化数の銀種の生成を示唆するものである。また、そのピークの立ち上がりは、ほぼAg(II)に一致しており、ガラス中においてAg(II)のピーク位置が約20 eVずれることが妥当かどうかは、今後検討する必要がある。また、他のガラス系においても、同様の位置にX線照射量増大に伴う、ピークの出現を認めたことから、銀添加リン酸塩ガラスに特徴的な銀種の生成が確認されたと結論付けた。しかしながら、その変化量は、X線照射量に対して組成依存性を持っていることが明らかになり、例えば、従来報告された個人線量計バッジの変化量は、現況のものよりも小さいことが判った。

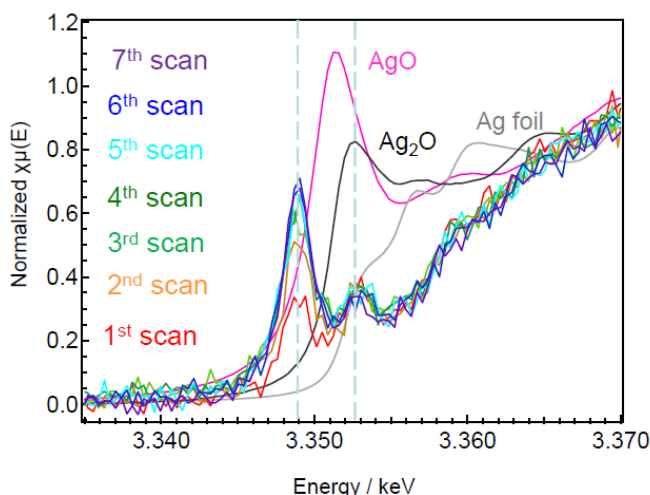


図2 銀添加リン酸塩ガラスのAg L_3 XANESスペクトル。同一試料を同一箇所でも複数回測定することにより、ピークの立ち上がりが認められる。Agホイル、AgO、 Ag_2O のXANESスペクトルを比較のため掲載した。

5. 今後の課題

今回の測定を受けて、今後、X線照射によって発現したピークの帰属、および、照射量に依存したピーク強度の半定量的な評価が重要になると考えられる。前者は、量子化学計算などを基にモデルを立てる必要があると考えられる。また、後者に関しては、組成と物性パラメータとの相関を調査し、X線照射により変化する機構を明らかにする必要があると考えられる。特に、組成に関する依存性に関しては、複数のガラス系を用いて、今後も継続してSAGA-LSにおいてXAFS測定を実施することで、データベースを蓄積した後に、系統的な変化について議論する必要があると考えられる。

6. 参考文献

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）

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いく）

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（2018年度実施課題は2020年度末が期限となります）。
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： 2020年 5月）