

個人線量計応用に向けたリン酸塩ガラス中の銀のXANES解析

正井博和¹, 越水正典²

¹産業技術総合研究所, ²東北大学

1. はじめに

X線に代表される量子ビームは、現在、幅広い分野で応用されており、現在の科学技術、あるいは、我々の生活において、非常に重要なツールである。一方で、それらの線量を定量化するために用いられている材料の1つとして線量を蓄積した後に外部刺激によって線量の読み出しをおこなうドシメータが挙げられる。

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が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。

本研究において我々が注目したのは、個人線量計用ガラスバッジとして銀添加リン酸塩ガラスである。ドシメータ材料として千代田テクノル社から提供されている個人線量計用ガラスバッジは、銀添加リン酸塩ガラスにおけるラジオフォトルミネッセンス (RPL) [1-3] を利用している。そのRPLにおける発光機構は、以下のように考えられている。まず、放射線照射により、ガラス中に存在する Ag^+ がそれぞれ電子、ホールと結合して Ag^0 、および、 Ag^{2+} へ価数変化する。放射線照射により生じたこれらの発光活性な銀種の濃度と発光強度との間には比例関係が存在するため、これにより、照射線量が定量できるとされている[4]。しかしながら、それぞれのAg種の存在は、ESR、および、発光スペクトルから類推されているのみであり、実際の定量的なAg種の変化に関しては未知の部分が多い。安全に優れ安価で提供可能な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。そのためエックス線吸収端近傍構造(XANES)を用い、Ag

種の定量的な評価を試みた。また、X線照射時における経時変化から反応機構に関する検討をおこなった。

2. 実験

2-1 試料作製

銀添加アルミノリン酸塩ガラスは、白金坩堝を用いて熔融急冷法で作製した。本研究では、過去の報告に基づいて表1の4種類のガラス組成を検討した。それぞれ、 Ag_2O , Al_2O_3 , Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, MgO , Na_2CO_3 を出発原料として用いた。まず、 Ag_2O を除く原料を秤量、混合後、 800°C で3時間煅焼をおこなった。その後、 Ag_2O と混合し、大気中 1150°C で30分熔融した。ステンレス板上に流し出して急冷してガラスを、ガラス転移温度で1時間アニールし、測定試料とした。

表1 ガラス組成

ID	Chemical composition (mol%)					
	Ag_2O	Al_2O_3	Li_2O	P_2O_5	MgO	Na_2O
FD-3	1.6	10.2	27.9	60.3	0	0
FD-5	0.3	13.3	0	63.4	0	23
FD-6	0.8	11.7	0	61.7	9.3	16.5
FD-7	0.1	13.1	0	59.1	0	27.7

2-2 評価方法

Ag K 端 XAFS (25.5 keV) は、SPring-8 BL14B2 ビームラインで実施した。Ag ホイルと Ag_2O を参照試料として用いて透過法 (Quick Scan 法) で測定した。一方、Ag L_{III} 端 XANES (3.35 keV) は、SAGA-LS BL11 ビームラインにおいて、室温で 1-SSD を用いた蛍光法で測定をおこなった。参照試料としては、Ag ホイル (厚さ 0.001 mm), Ag_2O , および、AgO を用いた。

3. 結果及び考察

図1に、種々のAg添加リン酸塩ガラスにおけるAg K端XANESスペクトルを参照物質のスペクトルと共に示す。Ag K端XANESスペクトルにおいては、参照物質であるAgホイル、および、 Ag_2O がほぼ同様の吸収端エネルギーを与え、その価数の議論を行うことが困難であった。また、ガラス試料においても、全てのスペクトルにおける吸収端エネルギーは非常に類似しており、Agの価数に関する決定的な結果は得られなかった。更に、X線照射により色中心の生成が確認されたにもかかわらず、長時間にわたる測定後においても、明瞭なスペクトルの変化は確認できなかった。これらの結果より、リン酸塩ガラス中における微量のAg種の価数評価には、K端XANESが不適であることが判った。なお、類似の結果は、以前にSnをドーピングしたガラスにおいても得られている。[4]

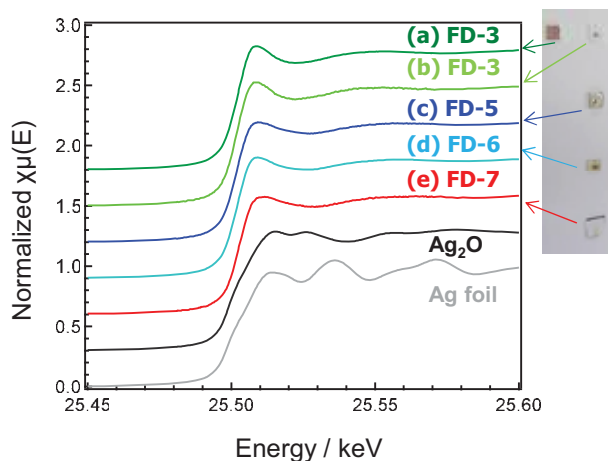


図1 種々のAg添加リン酸塩ガラスにおけるAg K端XANESスペクトル

本研究においては、対象のガラスがドシメータ応用に供されているため、測定中に価数の変化が生じることが予想された。そのため、 L_3 吸収端付近において可能な限り短時間の測定を繰り返して実施し、スペクトル形状の変化を確認した。図2にFD-7ガラスにおけるAg L_3 端XANESスペクトルを参照物質と共に示す。

まず、Ag L_3 端における吸収においては、 Ag_2O 、 AgO 、およびAgホイルとの間に明瞭なスペクトルの差異が確認された。また、通常の吸収端のシフトと異なり、Agの価数増大と共に、吸収端が低エネルギー側にシフトすることが確認された。

一方、ガラス試料においては、1スキャン20分の

測定を繰り返すことにより、 AgO よりも低エネルギー側に新しいピークが確認され、照射量増加に伴い、その強度が増加、最終的に強度が飽和する現象が確認された。Ag種の L_3 端における吸収端の変化を鑑みると、従来提唱されている Ag^{2+} 由来、あるいは、より高価数のAg種がX線照射によって生じていることが示唆される。実際にXANES測定における照射箇所からは、図3に示すように、RPL発光が確認されており、今後、新たに生じたAg種の同定とメカニズム解明を目指したいと考えている。

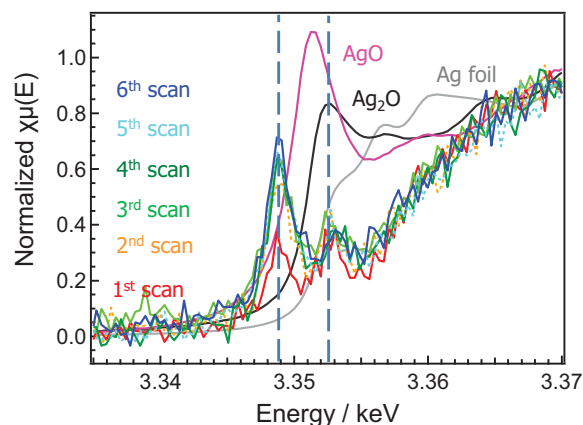


図2 作製したFD-7ガラスにおけるAg L_3 端XANESスペクトル。1スキャンは約20分であり、スキャン回数の増加によって、スペクトル形状の変化が確認できる。



図3 Ag L_3 端XANES測定後のFD-7ガラスに対して、紫外線を照射し撮影した写真

4. まとめ

銀添加リン酸塩ガラスにおいて、Ag K端XANES測定では判別が困難であった、Agの価数やX線照射中の経時変化が、Ag L_3 端XANESを用いて明瞭に確認できることを実証した。今後、更なる実験をおこない、リン酸塩ガラス中におけるRPL現象の解明に取り組みたい。

謝辞

本研究の一部は、科研費基盤(B) 18H01714 の支援を受けて行われた。また Ag K 端 XAFS、および、および、Ag L 端 XAFS は、それぞれ JASRI 課題 No. 2018A1557、SAGA-LS 課題 No. 1806052F において実験をおこなった。Ag L 端 XAFS の実験に際して、ビームライン担当の瀬戸山様にご尽力いただきましたので、この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- [1] J. H. Schulman, R.J. Ginter, C.C. Klick, “Dosimetry of X-rays and gamma-rays by radiophotoluminescence”, J. Appl. Phys. **22**, 1479 (1951).
- [2] R. Yokota, H. Imagawa, “ESR studies of radiophotoluminescent centers in silver-activated phosphate glass”, J. Phys. Soc. Jpn. **20**, 1537 (1965).
- [3] 横田良助, “蛍光ガラス線量計の最近の進歩”, 応用物理 **40**, 1292 (1971).
- [4] H. Masai, T. Ina, K. Mibu, “Validity of valence estimation of dopants in glasses using XANES analysis”, Sci. Rep. **8**, 415 (2018).