

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：2001128F

BL番号：BL11

(様式第5号)

ガラス線量計における Ag の価数変化の XANES による観測 Observation of change in Ag valence state in glass dosimeters by XANES

越水正典・正井博和

Masanori Koshimizu・Hirokazu Masai

東北大学・産業技術総合研究所

Tohoku University, National Institute of Advanced Science and Technology

- ※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）

銀リン酸塩ガラスの放射線照射による変化を XANES により観測した。放射線量の増大とともに強度の増大するピークを、銀の価数変化によるものと帰属した。銀の平均価数 0~17/7 の参照試料との比較の結果、3 価の銀に帰属したこのピークについて、その強度の増大が飽和するまで観測した。

(English)

We analyzed the irradiation effects in Ag-doped phosphate glasses by XANES. A peak appeared and increased its intensity with the irradiation dose. In comparison of the peak energy to those of reference samples with average valence state of Ag from 0 to 17/7, we concluded that the irradiation caused the oxidation of silver from Ag⁺ to Ag³⁺. We observed a saturation in the intensity of this peak.

2. 背景と目的

個人線量モニタリングに用いられている、銀を微量添加したガラス線量計材料について、その動作機構は、従来、放射線により生じる電子正孔対の捕獲による、Ag⁰ と Ag²⁺ という二種類の発光中心の形成に起因するとされてきた。これは主に光吸収および発光測定による推測に基づいており、直接の観測結果は存在しない。そこで、我々のグループでは、より高感度な線量計材料の実現を目指し、材料組成および基礎過程解明の双方の観点からの研究を進めている。その中で、以前の研究では、Ag の L3 端での XANES 測定による価数変化を観測し、これを銀の 3 価によるものであると結論付けた。また、このピーク強度と、照射後に形成した蛍光中心からの蛍光強度との相関を得てきた。本研究では、この相関を完全なものとするべく、XANES で生じたピーク強度が、計測時間（照射時間）とともに飽和するまでの挙動を解析し、また、強度の飽和した試料を、持ち帰った後に蛍光測定に供するための試料とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

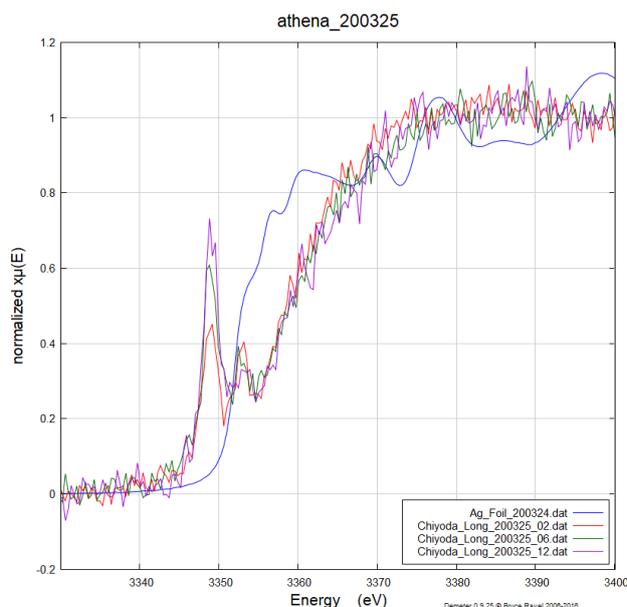
Ag LIII 端 XAFS スペクトル測定（室温）を BL11 ビームライン（He 置換チャンバー使用）にて、単素子の SDD を利用した XANES 測定として行った。さらには、表に示すように、銀クラスレート化合物も参照試料として加え、銀の価数として 0~17/7 の範囲での測

試料名	Ag の平均価数
Ag	0
Ag ₂ O	1
AgO	2
Ag ₇ O ₈ NO ₃	17/7

定を行った。その結果、我々が観測してきたピークがやはり、銀の3価に帰属されることを確認した。

4. 実験結果と考察

右に、参照試料のスペクトルおよび試料となる銀添加リン酸塩ガラスのスペクトルを示す。銀添加リン酸塩ガラスについては、同じ試料について、複数回の測定を行ったデータとなっており、これは、放射線量の増大に伴う変化を観測していることに対応する。放射線量の増大とともに、3.349 keV 付近にピークが現れた。このピークについては、当初、 Ag^{2+} によるものと考えていた。しかしながら、参照試料では、銀の平均価数の増大とともにピークが低エネルギー側にシフトし、平均価数が 17/7 の試料におけるピークは 3.351 keV に観測された。これらの結果から、放射線照射により銀添加リン酸塩ガラスで出現したピークは、その価数が 17/7 よりも顕著に大きいものに帰属されることとなり、おそらくは Ag^{3+} によるものと推察される。このピーク強度について、長時間の測定に伴う X 線照射により、その強度が飽和した試料を、異なる照射線量で二つ用意することができた。



5. 今後の課題

これまでの一連の XAFS 測定による結果と、照射後の蛍光スペクトル（主に強度）との関連付けを行うことにより、我々の観測した 3 価の銀に対応するピークが、照射後に生じた蛍光中心であることの強い証拠を提示する。これにより、我々の仮説が裏付けられる。

6. 参考文献

とくになし

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）

- "X-ray Absorption Near-Edge Structure of Ag Cations in Phosphate Glasses for Radiophotoluminescence Applications", H. Masai, M. Koshimizu, et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 127 (2019) 1.
- "Temperature dependence of radiophotoluminescence in Ag-doped phosphate glasses containing different alkali metals", H. Kawamoto, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 58 (2019) 062003.
- "Formation of Metallic Cation-Oxygen Network for Anomalous Thermal Expansion Coefficients in Binary Phosphate Glass", Y. Onodera, S. Kohara, H. Masai et al., Nat. Commun. 8 (2017) 15449.

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）

ラジオフォトルミネッセンス、XANES、リン酸塩ガラス

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 10 月）