

# 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：1806052F

BL番号：BL11

(様式第5号)

実施課題名 リン酸塩ガラス中における銀カチオンの局所構造解析  
Analysis of local coordination of Ag cation in phosphate glasses

著者・共著者 氏名 正井博和・越水正典

Hirokazu Masai, Masanori Koshimizu

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

K端 XANES 解析では、吸収端のエネルギーに差異が確認できなかった Ag, AgO、および、測定用の銀添加リン酸塩ガラスにおける L<sub>3</sub>端 XANES 測定をおこなった。その結果、標準物質の差異を明瞭に確認できた。また、ガラス中の銀の状態が照射量増大に伴い変化していることを見出した。また、照射により新たに発現したピークの強度は、長時間照射時間後に飽和する傾向があることが明らかになった。

### (English)

Ag L<sub>3</sub>-edge XANES measurements of Ag, AgO, and silver-doped phosphate glass, whose differences of absorption edge energy were not detected by Ag K-edge XANES analysis, were performed. Clear differences among these references were observed by L<sub>3</sub>-edge XANES spectra. In addition, we found that valence state of silver in glass changed with increasing irradiation doses. On the other hand, it was revealed that the peak intensity generated by the irradiation seemed to be saturated after long time irradiation.

## 2. 背景と目的

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、銀添加リン酸塩ガラスが実際に個人線量計として実用化されているにもかかわらず[1-2]、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。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。

これまでに、千代田テクノルの Ag 添加リン酸塩ガラスに関して、Ag K 端 XANES 測定(25.5 keV)を SPring-8 にて実施した。しかし、Ag ホイルと Ag<sub>2</sub>O の吸収端がほぼ一致したこともあり、ガラス中における価数の評価には至らなかった。

このような背景を受け、本課題においては、実際に製品として供されている銀添加ガラスバジの L<sub>3</sub> 端 XANES 測定を行い、Ag 添加リン酸塩ガラス中の価数、および、照射中の価数変化を検討した。

### 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 Ag ホイル、Ag<sub>2</sub>O、および、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。Ag<sub>2</sub>O 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ジに用いられているものを使用した（図 1）。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、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

実験は、2 回入射日に実施したため、1 回目の入射の際には、参照物質 (Ag ホイル、Ag<sub>2</sub>O) および、測定試料 (Ag 添加リン酸塩ガラス) のテストスキャンを実施した。図 2 に示すように、Ag、Ag<sub>2</sub>O のスペクトルに明瞭な差異が確認された。また、Ag 添加リン酸塩ガラスの 3.348 keV 付近のピーク強度が変化していることを見出した。そのため、2 回目の入射時には、Ag 添加リン酸塩ガラスの測定を 1 スキャン約 18 分で実施し、測定繰り返すに伴うスペクトル変化を評価した。その結果、1 回目のスキャンではほとんど確認されないピークが、照射量 (照射時間) の増加と共に増加し、その後、強度が飽和する傾向が確認された。

ただ、新たに生成したピークのエネルギーは Ag<sub>2</sub>O よりも低エネルギー側に位置する、つまり銀の価数はより高価数になっていることが推測される。

今回は、SAGA-LS において Ag L<sub>3</sub> 端を評価する最初の試みであったが、有用なスペクトルを得ることができたことは、第一に評価すべきことであると思われる。また、Ar と Ag の蛍光のエネルギーが近いこと、He 置換が不十分であると Ar の影響が避けられないことが判った。価数の評価にあたり L 端での評価が必要だという実験結果は、既に得られているガラス中の Sn の評価と類似であり [3]、5 周期の元素の評価に L 端を用いる重要性を示した結果であるともいえる。

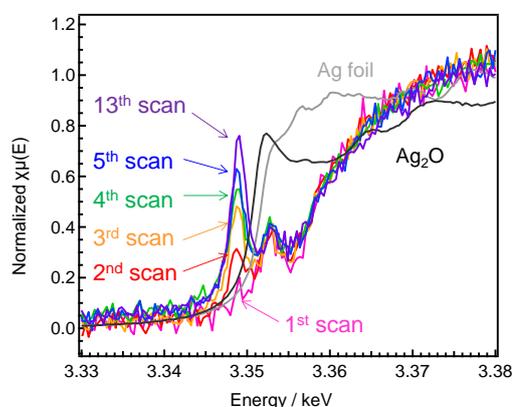


図2 Ag添加リン酸塩ガラスにおける異なるスキャン回数後の Ag L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトル。参照物質である Ag ホイル、Ag<sub>2</sub>O も示す。

### 5. 今後の課題

今回の結果より、リン酸塩ガラス中の銀の価数が X 線照射中に変化することは確認できたが、参照試料として AgO が準備できていなかったこともあり、確証は得られなかった。次回以降に、再度 AgO と共に測定を行い、その価数に関する議論をおこなう必要がある。

### 6. 参考文献

- [1] R. Yokota, Oyo Butsuri **40** (1971) 1292 (in Japanese).
- [2] Y. Miyamoto, Y. Takei, H. Nanto, T. Kurobori, A. Konnai, T. Yanagida, A. Yoshikawa, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura, K. Hirao, Y. Nagashima, T. Yamamoto, Rad. Meas. **46** (2011) 1480.
- [3] H. Masai, T. Ina, and K. Mibu, Sci. Rep. **8** (2018) 415.

### 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） 該当なし

### 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（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）