

銀添加リン酸塩ガラスにおける局所構造解析 Local Structural Analysis of Silver in Phosphate Glasses

正井 博和^a, 越水 正典^b, 宮本 由香^c, 尾原 幸治^d, 川本 弘樹^b
Hirokazu Masai^a, Masanori Koshimizu^b, Yuka Miyamoto^c, Koji Ohara^d, Hiroki Kawamoto^b

^a(国)産業技術総合研究所, ^b東北大学, ^c株式会社千代田テクノ, ^dJASRI
^aAIST, ^bTohoku Univ., ^cChiyoda Technol Corp., ^dJASRI

個人線量計に用いられている複数の銀添加リン酸塩ガラスを作製し、Ag K 端 XAFS 測定をおこない、リン酸塩ガラス中の局所構造を調査した。Ag 金属、および Ag₂O における K 端の吸収端がほぼ同じエネルギーであったため、ガラス中における価数評価、および、X 線照射による価数変化は確認できなかった。また、同族の元素である Cu K 端 XAFS 測定を行った結果、ガラス中に 2 価で存在していることが明らかになった。本研究成果は、ガラス中における Cu と Ag との間で、価数を含めた局所構造の差異が存在する可能性を示唆している。

キーワード： ガラス、XAFS、銀

背景と研究目的：

X 線に代表される量子ビームは、現在、医療、セキュリティ、環境計測、個人線量計、資源探査、基礎科学など、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としては、放射線を即時に蛍光に変換するシンチレータ、および、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に大別され、量子ビームを安全にかつ有効に利用するためには必須な材料であるといえる。SPring-8 の実験において一番近いドシメータとしては、作業者に配布される個人線量計が挙げられるであろう。また、福島事故に対処している作業従事者の安全を確保する意味でも、個人線量計の重要性は日々高まってゆくばかりである。

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。本研究で注目する銀添加リン酸塩ガラスの線量計開発の歴史は古い。米国で誕生したのが 1950 年代であり、日本で個人線量計として実用化されているのは 1970 年代になる。銀添加リン酸塩ガラスでの発光過程は、現在のところ、以下のように考えられている。銀活性リン酸塩ガラスに電離放射線を照射し、その後紫外線で励起するとオレンジ色の蛍光(波長域：600 nm～700 nm)を発する。この現象はラジオホトルミネセンス(RPL)と呼ばれ、蛍光量が放射線量に比例することから、線量計に応用されている(図 1, [1])。電離放射線が銀活性リン酸塩ガラスに照射されると、電子及び正孔(ホール)が生じ、電子はガラス構造中の Ag⁺に捕獲され、Ag⁰となる。一方、正孔は一旦 PO₄四面体に捕らえられるが、時間の経過とともに Ag⁺へ移行し、より安定な Ag⁺⁺を形成する(図 2, [1])。しかし、この発光機構に関しては、構造的な確証が得られているわけではなく、光物性測定より得られた発光メカニズムによって提案されている発光機構の枠を出ていないのが現実である。また、周囲のガラス構造との相関に関しても明らかになっていない部分が多々存在する。

このように、量子ビームから我々人体を防護するためのモニタであるが、実際に実用化されているにもかかわらず、機構や構造が完全に明らかになっていない理由としては、その発光機構の複雑さが挙げられる。シンチレータやドシメータなどの放射線誘起蛍光材料において、発光の最終過程は通常の蛍光材料同様、発光中心でのエネルギー遷移で一般的に記述されるが、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他の蛍光材料とは異なる点であり、学術的にも未開拓な部分が多い。

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。結晶構造から発光イオンの配位環境が明確にわかりサイトエンジニアリングが可能な結晶材料と比較して、ガラス材料、特に、ガラス中の発光イオ

ンの配置環境については未だ不明なことが多く、設計が難しい。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、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、あるいは、申請者らが開発し、性能を評価している段階の新規ガラスを用いて、発光イオンの環境を明らかにし、Ag 添加リン酸塩ガラスのドシメータとしての機構解明を目指した。

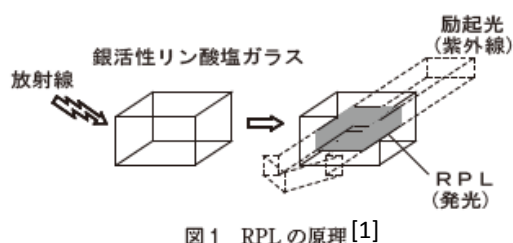


図1 RPLの原理 [1]

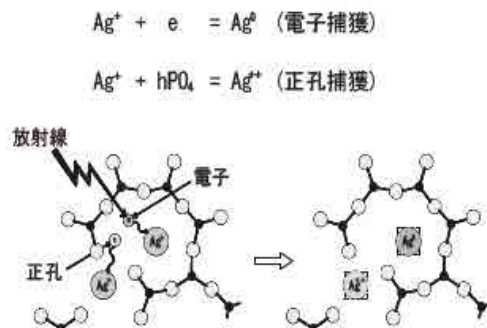


図2 RPL中心の形成 [1]

実験：

XAFS 実験は、BL14B2 ビームラインにおいて、大気雰囲気中、室温において、Quick scan 法(透過法)により測定を行った。Ag K 端は、結晶面 Si(311)で、Cu K 端は、Si(111)面を用いて測定した。それぞれの試料は、透過測定に適した厚さに加工したバルクガラスを用いた。ガラス組成は、市販された銀添加リン酸塩ガラス、および、類似のリン酸塩ガラスである。参照物質に Ag ホイル、Ag₂O (Ag)、Cu ホイル、Cu₂O、CuO (Cu)を用いた。

結果および考察：

作製した試料において、銀コロイドの変化により着色が確認されたガラスにおいても、Ag K 端 XANES スペクトルにおいて、顕著な変化は確認できなかった。また、長時間ビームを照射しながら、スペクトル変化を確認したが、経時変化を示す系統的な変化は確認できなかった。図3に Ag ドープ FD-7 ガラスの Ag K 端 XANES スペクトルを参照物質である Ag ホイルおよび Ag₂O と共に示す。吸収端エネルギーは Ag と Ag₂O でほぼ一致しており、価数の分別は困難であった。これは、K 端が重元素効果により不明瞭になっているためであると考えられる[2]。このため、銀コロイドの生成により着色した試料、および、長時間X線を照射して色中心が生成したガラスにおいても、価数の判断は困難であった。一方、図4は、FD-7 ガラスに Ag に代わって Cu をドープした FD-7 ガラスの XANES スペクトルである。Cu₂O に特徴的なピークは確認されず、ガラス中で Cu が 2 価で存在していることが明らかになった。これより、同じガラス中においても、同族の銀と銅で存在できる平均的な価数が異なることが示唆される。一方で、これまで提唱されている RPL の発光機構の解明、実証には繋がっていない。今後、Ag の L 端 XAFS 測定をおこなうことにより、最終的な判断を行いたい。

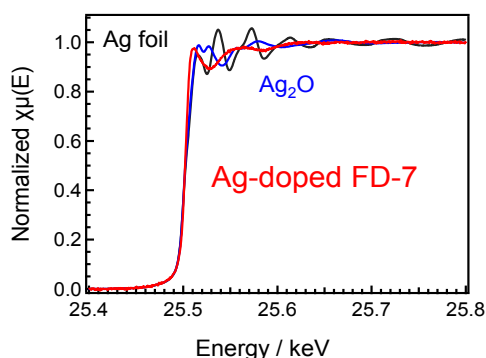


図3. Ag K-edge XANES spectra of the Cu doped FD-7 glass along with Ag foil and Ag₂O.

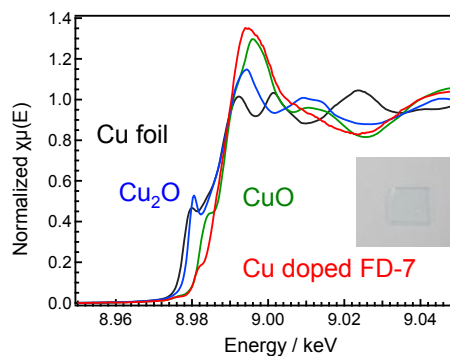


図4. Cu K-edge XANES spectra of the Cu doped FD-7 glass along with Cu foil, Cu₂O, and CuO.

今後の課題：

他の放射光施設で Ag L 端 XAFS 測定を行い、価数評価、発光機構の議論を行う予定である。

参考文献：

- [1] 池上徹 *New Glass*, **26**, 9 (2011).
- [2] H. Masai *et al.*, *Sci. Rep.* **8**, 415 (2018).