

## 銀添加リン酸塩ガラスにおける銀の価数変化の探究

### Investigation of valence change of $\text{Ag}^+$ in Ag-doped phosphate glasses

東北大院工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 奈良先端大<sup>3</sup> ○(M2)川本 弘樹<sup>1</sup>, 田中 宏典<sup>1</sup>, 越水 正典<sup>1</sup>,

正井 博和<sup>2</sup>, 藤本 裕<sup>1</sup>, 柳田 健之<sup>3</sup>, 浅井 圭介<sup>1</sup>

Tohoku Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, NAIST<sup>3</sup>, °Hiroki Kawamoto<sup>1</sup>, Hironori Tanaka<sup>1</sup>, Masanori Koshimizu<sup>1</sup>,

Hirokazu Masai<sup>2</sup>, Yutaka Fujimoto<sup>1</sup>, Takayuki Yanagida<sup>3</sup>, Keisuke Asai<sup>1</sup>

E-mail: hiroki.kawamoto.q5@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】放射線照射後の光励起による発光現象であるラジオフォトルミネッセンス(RPL)現象を生じる銀添加リン酸塩ガラスが、市販品の積算型線量計素子に利用されている。当該材料において、 $\text{Ag}^+$ が電子を捕獲して形成される  $\text{Ag}^0$  と、 $\text{hPO}_4^{2-}$ から正孔が  $\text{Ag}^+$ に移動して形成される  $\text{Ag}^{2+}$ が発光中心(RPL 中心)であることが報告されている。加えて、含有カチオンの変化に伴う RPL 特性変化が明らかになり、所望の特性をもつ積算型線量計開発の可能性が示されている。しかし、RPL 中心形成については、経時変化や加熱による  $\text{Ag}^{2+}$ 形成の機序、さらには組成と RPL 特性との相関などが未解明なままである。これらの解明により RPL の基礎過程の完全な理解と、RPL を利用した既存線量計の改良および新規線量計開発の為に重要な指針を得ることが出来る。本研究では、銀の価数変化の様態とその母材依存性を調査する為に、母材カチオンを異にする銀添加リン酸塩ガラスについて  $L_3$  端 XAFS および ESR 測定を行った。

【実験】熔融法により、銀濃度 0.1 mol% の銀添加 Na リン酸塩ガラス(Na/Ag)および K/Ag を作製した。これを試料として、SAGA-LS にて  $L_3$  端 XAFS 測定を 5-6 回繰り返し行った。また、X 線照射後、ESR 測定を 24 時間繰り返し行い、信号強度の経時変化を測定した。

【結果と考察】 Fig. 1 に Na/Ag の  $L_3$  端 XAFS スペクトルを示す。3349 eV のピーク強度が測定回数の増加（即ち照射線量の増大）とともに増大した。Fig. 2 に、3349 eV のピーク強度と  $\text{mA} \cdot \text{h}$  の関係を示す。電気量に対するピーク強度の変化率の比較により、K/Ag よりも Na/Ag の方が価数変化を生じやすいことが示唆される。Fig. 3 に  $\text{hPO}_4^{2-}$ 由来と報じられている ESR 信号強度の経時変化を示す。Na/Ag について 15 分経過以降は強度がほぼ一定であったため、15 分で  $\text{hPO}_4^{2-}$ から  $\text{Ag}^+$ への正孔移動が完了するものと考えられる。一方、K/Ag では信号強度が 120 分間減少し続けたことから、正孔移動が Na/Ag よりも遅いことが示唆される。

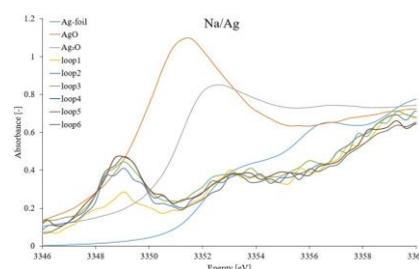


Fig. 1.  $L_3$  端 XAFS スペクトル

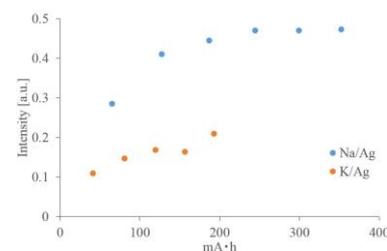


Fig. 2. 3349 eV のピーク強度と  $\text{mA} \cdot \text{h}$  の関係

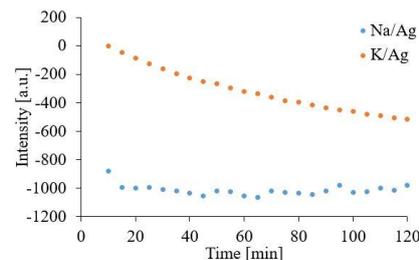


Fig. 3. ESR 信号強度の経時変化(120 分間)