



APLF ガラスの XAFS 等による構造解析

川嶋 利幸, 佐藤 仲弘, 渡利 威士
浜松ホトニクス株式会社産業開発研究所

1. 測定実施日

2014年12月10日 10時 - 14時 (1シフト) , BL5S1
2014年12月10日 14時30分 - 18時30分 (1シフト) , BL8S1

2. 概要

中性子シンチレーター-APLF (20Al(PO₃)₃-80LiF) ガラスの X 線構造解析を目的として XAFS および XRD を行った。

APLF ガラスは、ドーパント⁷Li と⁶Li でガラス化条件が異なるようである。ガラス化せずに析出物が現れることがあり、製造工程の最適化が必要である。近年ガラスの解析のために放射光を利用した XAFS を用いるようになってきており、今回 BL5S1 および BL8S1 を使用して、APLF ガラスの材料組成による比較を行った。特にガラス化が不十分なものについては、結晶が析出した部分について分析を行い、ガラス化している部分との比較を行った。

3. 背景と研究目的

近年中性子ビームはその高い透過性や他の量子線源とは異なる感度等より、新しいプローブとして注目されており、特に物質の内部構造の観測や非破壊検査等、様々な産業分野への応用が期待されている。その他にもインフラ・構造物等の保全や癌治療、さらには核変換等への応用も研究されている。現在利用できる中性子源のうち強力なものは原子炉や J-PARC などの大型施設に限られ、産業的な応用を目指すうえでボトルネックとなっている。最近、大出力レーザーによる核融合反応を利用するコンパクトな中性子源に注目が集まっている。レーザー核融合は未来のエネルギー源として研究されており、阪大レーザー研における激光 XII 号・LFEX レーザーによる FIREX プロジェクトや浜松ホトニクスにおける連続核融合実験等の進展が報告されている[1]。

産業利用には、中性子の発生技術と同様に中性子の計測技術が重要である。そのためには中性子を光に変換するシンチレーターとして、品質の良い大型の

材料作製が必要となる。低速の中性子の捕獲にはリチウム同位体のリチウム6 (${}^6\text{Li}$) が有効であるため、リチウムを含むガラスシンチレーターが有望となる。浜松ホトニクスでは、阪大・九大・東北大・株式会社トクヤマ等で共同開発した APLF ($20\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}80\text{LiF}$) ガラスに Pr をドープした Pr-APLF に着目し、共同で中性子シンチレーターの開発に成功した。しかし、APLF の作製条件に関しては未知の部分が多くある。現在、中性子捕獲効率が高い ${}^6\text{Li}$ をドープした APLF ガラスが作製できるようになってきたが、その製造工程にはまだ未解決の問題も多くある。リチウムには同位体として ${}^7\text{Li}$ と ${}^6\text{Li}$ があるが、初めは自然界で多い ${}^7\text{Li}$ で APLF の作製条件を調整し、次に(自然界に希少な) ${}^6\text{Li}$ の APLF を同条件で作製したところガラス化の状況が異なった。そこで同位体の違いによるガラス化の状況に注目し、各々の材料構造の違いを調査することとした。結晶の構造解析はラウエ法等が用いられるが、ガラスは周期構造が乏しいため別の手法が有効である。今回、我々はあいちシンクロトン光センターにおいて放射光を利用した XRD と XAFS による APLF ガラスの構造解析を実施した。

4. 実験内容

実験に使用したサンプルを Fig.1 に示す。サンプルは APLF に Pr を 0.1%、0.5%、1%、2%、3% 含むものと、 ${}^6\text{Li}$ で Pr を 03% にした時にガラス化の状態が変化したものである。組成が異なることにより、ガラスの状態がどのように変わるか、 ${}^6\text{Li}$ でガラス化の状態が変化した部分が結晶化しているかどうかを BL8S1 による XRD 測定により行った。測定は θ 法で行い、シンクロトン光のエネルギーは 9.16keV (波長: 0.135nm) である。また、BL5S1 において XAFS 法により Pr 濃度や ${}^6\text{Li}$ を使用したことにより、Pr の化学状態および局所構造が、どのように変わるかを評価した。

5. 結果および考察

XRD の測定結果を Fig.2 に示す。(a)は析出部(青)とガラス部(赤)の回折線、(b)は添加したフッ化プラセオシウムの回折線である。 ${}^6\text{Li}$ でガラス化の状態が変化し、析出が観察された部分には回折ピークが観察された。この回折ピークは、添加したフッ化プラセオシウムのピークとは異なるものである。これらの結果をもとに、現在、実測データに合うような結晶相の組み合わせに関する計算を行っている。

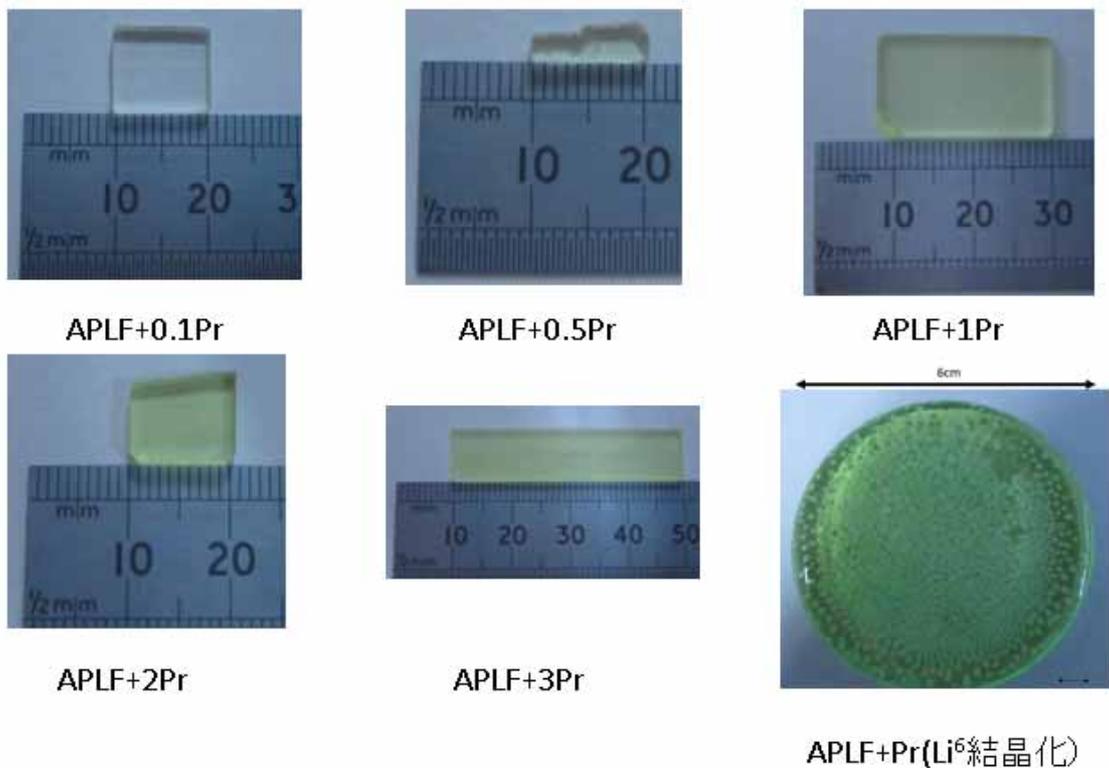


Fig.1 APLF サンプル .

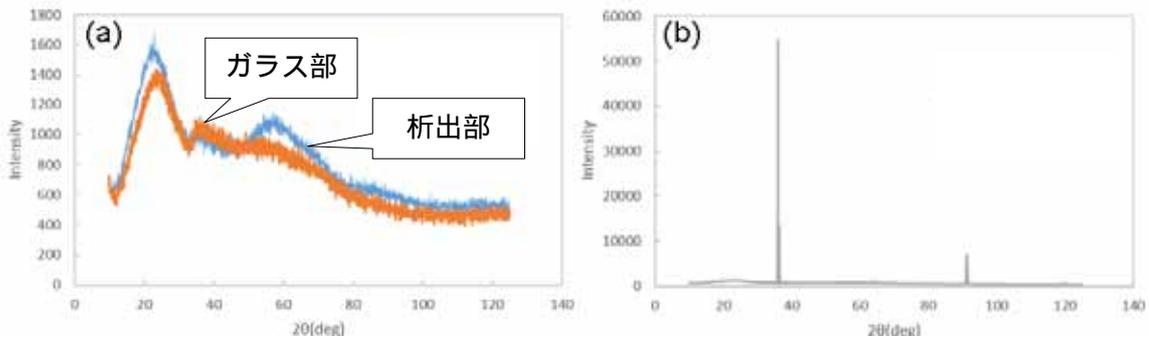


Fig.2 APLF ガラス(a)とフッ化プラセオシウム(b)の XRD 結果 .

Pr の XAFS 測定結果 Fig.3 に示す。Pr の吸収端の立ち上がりは Pr の濃度に依存せず、ほぼ同じエネルギーから立ち上がっていることより Pr の化学状態はあまり変わっていないことがわかる。ただ、XAFS のフーリエ解析結果を見ると、およそ 1 ごとにみられるピークが Pr の濃度や結晶化部で、それぞれ異なっているのがわかる。Pr 原子の近傍 (1 や 2 付近) にあるものとしては、アルミニウムの置換として入っている元素 (陽イオン) と考えられ、それに一番ひきつけられるものとしては、陰性の酸素かフッ素である可能性が高い。酸素、フッ素のそれぞれと連動して強度が変動するピークはそれぞれ燐、

リチウムということになる。興味深い点としては Pr 濃度が薄い場合や結晶の場合には異なるピークが現れたことがある。今回は Li などの軽元素に関する実験ができなかったが、今後実施することでそれぞれの元素の同定ができ、同位体や濃度のガラス化への効果の解明にも繋がるのが期待できる。現在はこの結果をもとに議論を行っている最中であり、今後の展開に向けた試料・測定法の検討を進めている。

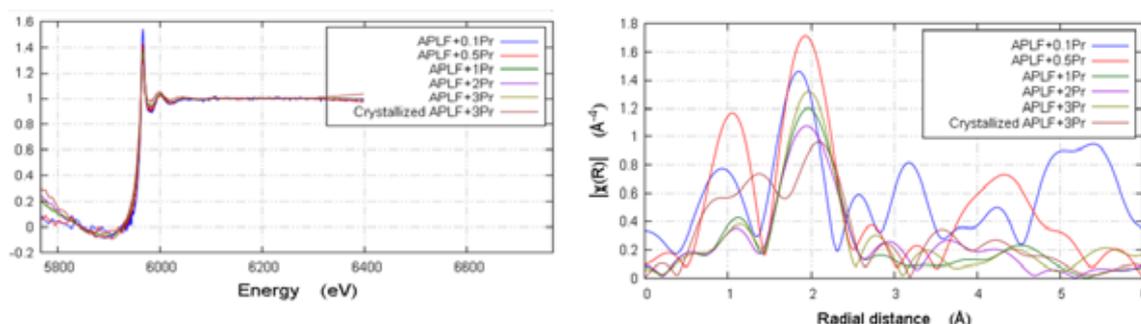


Fig.3 XAFS データ (XAFS スペクトルとそのフーリエ変換)。

6. 今後の課題

今後は、Li などの軽元素を測定できるビームライン(BL7U)も使用できるようになるので継続して調査を行いたい。特に Li の同位体の違いは、既に述べたようにガラス化への影響が大きいことから、何らかの構造や状態の変化が観測できると推測される。同位体は化学的にはほとんど性質が同じであると思われるが、それを使用した構造体への影響が調査できれば新しい発見となるであろう。シンチレーター開発という視点で見ても、より大口径のものや、目的に合わせた組成のカスタマイズを行っていくのにあたり、ガラスシンチレーターの構造を調査して任意の試作品が作製できるようにしなければならない。さらなる分析・計測により、多くの形状・種類の多目的に対応可能なシンチレーターを作製でき、ユーザーに提供できるようになる。

本研究にあたり、阪大レーザー研猿倉先生、清水先生、研究室の方々、あいちシンクロトロン光センターのスタッフ皆様に実験・議論に協力いただいた。また各施設の産業利用コーディネーターの方々にも親身なサポートをいただいた。ここに改めて感謝の意を表す。