

# 焦電結晶の電圧測定

菅 祥吾，山本 孝，河合 潤

## Measurement of Pyroelectricity

Shogo KAN, Takashi YAMAMOTO and Jun KAWAI

X線分析の進歩 第38集(2007) 抜刷

Copyright ©  
The Discussion Group of X-Ray Analysis,  
The Japan Society for Analytical Chemistry



## 焦電結晶の電圧測定

菅 祥吾, 山本 孝\*, 河合 潤\*

### Measurement of Pyroelectricity

Shogo KAN, Takashi YAMAMOTO and Jun KAWAI

Kyoto University, Department of Materials Science and Engineering  
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

(Received 4 February 2007, Accepted 13 February 2007)

Pyroelectric crystals produce high voltage. The know-how of producing as well as measuring the high voltage is reported for  $\text{LiNbO}_3$ .

**[Key words]** Pyroelectricity, Pyroelectric crystal,  $\text{LiNbO}_3$

焦電結晶が高電圧を発生することは知られている。その電圧発生方法と電圧測定方法についての実験上のノウハウを  $\text{LiNbO}_3$  について技術報告する。

[キーワード] 焦電気, 焦電結晶,  $\text{LiNbO}_3$

#### 1. はじめに

焦電結晶とは温度変化によって、表面に電荷が現れる結晶のことであり、その歴史は長く、古代ギリシャ時代から知られている<sup>1)</sup>。焦電結晶の物性について物性科学辞典による説明を要約すれば次のようになる。焦電結晶は構成する原子の正負の電荷の重心が一致していないため、外部電場なしでもすでに自発分極をしている。通常は外部から飛来する空間電荷などによって中和されているが、結晶温度が変化すると構成している原子の位置も変化(電荷の重心位置が変化)するので自発分極の大きさもそれに応じて変化する。その変化分が表面に電荷として現れ観測される。この現象は結

京都大学工学部物理工学科 京都市左京区吉田本町 〒606-8501

\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 京都市左京区吉田本町 〒606-8501

晶学的な対称面や対称中心を持たない結晶にのみ起こる。ただし、電荷の重心の変化分が小さい場合や結晶の導電性が高い場合は、電荷は直ちに中和されて表面電荷は観測できない<sup>2)</sup>。焦電結晶の例としては電気石(トルマリン)、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ などが挙げられる。Browaridge は、Z 軸長さ 1 cm の  $\text{LiNbO}_3$  で約 100 kV 電圧が発生することを報告している<sup>3)</sup>。

$\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$  は、主にテレビや携帯電話の部品として使用されているが、意外な応用例もある。そのうちの2つを紹介する。1つはX線発生源として利用される Amptek 社の COOL-X である。これは乾電池駆動のポータブルX線発生装置である。乾電池で焦電結晶に温度変化を与え、結晶表面を帯電させて電子を加速させる仕組みである。井田ら<sup>4)</sup>は COOL-X を用いた分析装置で、前処理法を併用することで ppm レベルの分析を可能にし、通常のX線分析装置に匹敵する感度を得ることに成功している。2つ目は UCLA の Naranjo ら<sup>5)</sup>による核融合反応成功の報告である。これは焦電結晶により発生した電場で重水素イオンを加速し、重水素を吸蔵したターゲットに衝突させて核融合を起こすというものである。小さな結晶でも核融合に十分なほどの高電圧を発生させることが可能であることが報告されており大変興味深い。焦電結晶によるX線発生や核融合については、河合による論文でその概要を知ることができる<sup>6)</sup>。今回は、焦電結晶の特徴をより理解するために行った  $\text{LiNbO}_3$  の電圧発生・測定方法について報告する。

## 2. 実験

実験で使用した  $\text{LiNbO}_3$  単結晶(事前に蛍光X線分析により成分を確認)のサイズは約 10 mm × 3 mm × 0.5 mm であり、Z 軸方向(電荷の重心の移動が起こる方向)の厚みが約 0.5 mm である。この  $\text{LiNbO}_3$  を液体窒素で急冷する過程、その後常温へ戻す過程で電圧を測定した。Fig.1 にその概略図を示す。結晶に直接電圧計を接続することは困難なので、結晶の ± Z 面に銅線を導電性接着剤(朝倉化成、ドータイト D-550、銀粉末とアクリル樹脂を有機溶剤で溶かした接着剤(室温で乾燥するタイプ)で接着し、銅線に電圧計を接続した。結晶への銅線接着の際に工夫したことは、Fig.1 のように銅線を一度折り返して接着面積が大きくなるようにしたこと。結晶が小さく細い銅線が必要だったので、配線用の銅線(直径約 1.5 mm)の被覆をはいでその中の1本(直径約 0.2 mm)を使用したこと、ドータイトの1回塗りでは強度不足なので、重ね塗りで補強をしたことである。今回実験に用いた結晶とは異なるが、接着例として Fig.2 に写真を挙げておく。円柱の  $\text{LiNbO}_3$  両端の盛り上がっている部分がドータイトである。電圧計は試料を冷却する時に正の値として検出されるように接続した。  $\text{LiNbO}_3$  は冷却

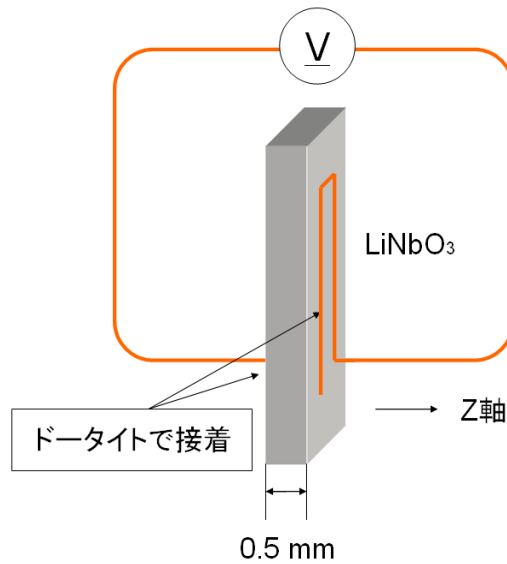


Fig.1 Schematic diagram of experimental circuit.

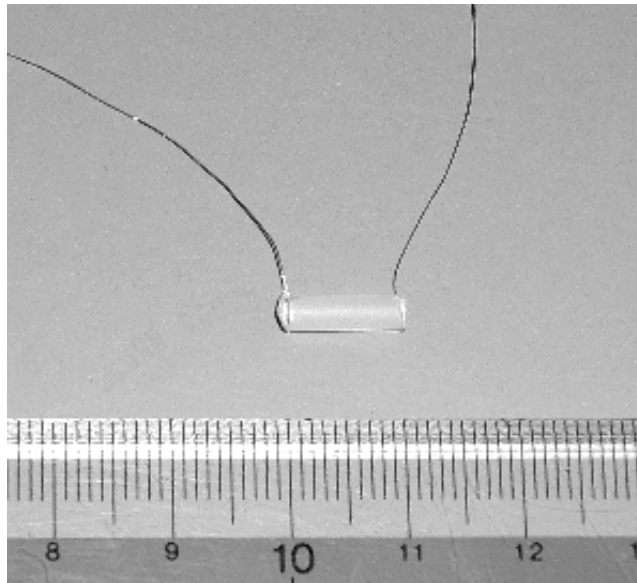


Fig.2 Photo of copper wires attached to a LiNbO<sub>3</sub> single crystal.

時に + Z 面はプラス , - Z 面はマイナスに帯電するので (加熱時は逆) , 電圧計の赤のテストリードを + Z 面 , 黒のテストリードを - Z 面に接続した . 液体窒素を注ぐためのカップの中に粘土をおいて結晶を固定してある様子を Fig.3 に示す . 大気中での実験なので電荷の中和が部分的に生じているが , 中和が電圧に及ぼす影響は無視できると考えた .

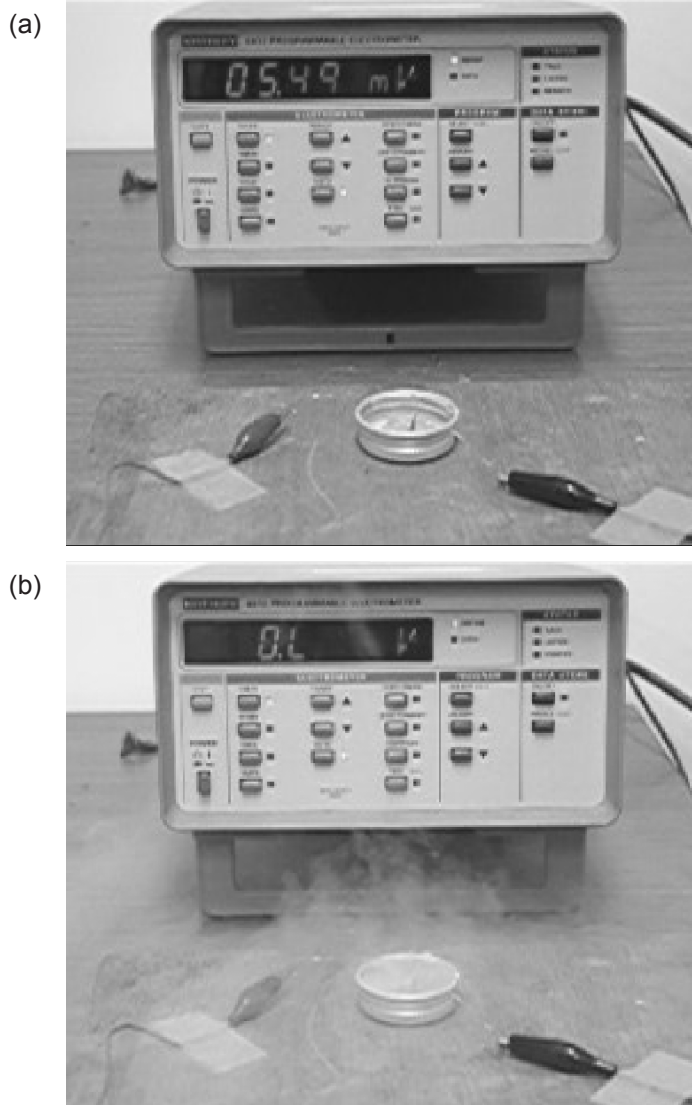


Fig.3 Voltmeter display of pyroelectricity (a) before and (b) after the liquid N<sub>2</sub> was poured.

### 3. 結果

はじめはポケット型のテスター（HIOKI社 3802 DIGITAL Hi-TESTER）を使い測定したが、結晶を急冷しても発生したであろう電圧を確認することができなかった。使用したテスターの内部抵抗が低いこと（入力抵抗の公称値 10 MΩ）がその原因であると考えた。焦電結晶は帯電するという性質を考えてもわかるように絶縁体である。結晶の抵抗に対して電圧計の入力抵抗が小さければ、仮に回路に電流が流れると結晶

の内部抵抗による電圧降下が発生し、結晶両端の電圧を正しく測定できないと考えた。よって入力抵抗の高い電圧計を用いることとした。

高入力抵抗の電圧計（KEITHLEY 社 Model6512 Programmable Electrometer，入力抵抗の公称値 200 TΩ）を使用すると、発生した電圧を計測することができた。Fig.3(a) に示すように電圧計の表示は最初温度変化させる前には約 5 mV だった。液体窒素をカップに注ぐと電圧は急激に上昇し、一瞬で電圧計の表示は O.L（オーバーレンジ）となった。Fig.3(b)はそのときの様子を示す写真である。この電圧計は 200 V まで計測可能なので、一瞬のうちに 200 V を越える電圧を発生したことになる。液体窒素が蒸発して結晶温度が上がるにつれて、ゆっくりと電圧が下がっていき、約 1 分後に符号はマイナスとなったが - 200 V まででは下がらなかった。液体窒素で冷却した後、ドライヤーで加熱すると結晶の電圧は 200 V から数十秒で - 200 V まで下がった。このサイクルで結晶の温度は約 - 196 から数十 で変化していると考えられる。

次に電圧計の正負を逆につなぎ換えて、ドライヤーにより加熱し放冷するというサイクルでも測定した。ドライヤーでの加熱時は 100 V 以上、放冷時は約 - 100 V の電圧を測定できた。ドライヤーで加熱のみを続けると、電圧は上昇した後に徐々に減少していった。高い温度では中和が起こりやすいことを示している。

#### 4. まとめ

今回の実験からわかったことは、焦電結晶の電圧は高内部抵抗の電圧計があれば簡単に測定できるということと、焦電結晶は冷却から加熱または加熱から冷却という過程の切り替えの際に、その電圧の符号もただちに反転するわけではないことである。焦電結晶の電圧は、上述のように電荷の重心の変化量に由来している。ある温度において正負の電荷の重心の位置は決まっていて、温度変化によって正電荷の重心と負電荷の重心が反対に移動して帯電が起こると考えることができる。Chynoweth は焦電結晶の電圧変化量が、温度変化量の関数であると報告している<sup>7)</sup>。つまり電荷の中和や移動がない理想的な状態では、電圧は温度変化速度には依存しない。これは今回の実験結果とは異なる。ドライヤーで結晶を加熱し続けた場合に電圧が減少した理由は、温度上昇速度が減少するからではなく、電荷の中和が起こっているためであると考えられる。電圧を正確に測定する上では、電荷の中和の影響は無視することはできない。また、電圧計を接続しているということは、電荷の移動による中和が起こっていることを意味する。液体窒素で冷却後、放置するよりもドライヤーで加熱したほうが大きな電圧を計測したことは、電荷の中和が起こる状態ではできるだけ早く温度変化を与えた方が、大きな電圧を測定できることを示している。

参考文献

- 1) S.B.Lang: " Sourcebook of Pyroelectricity ", (1974), (Gordon & Breach, New York).
- 2) 東京大学物性研究所編 : " 物性科学事典 " (1996), (東京書籍).
- 3) J.D.Brownridge, S.M.Shafrath: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1477 (2003).
- 4) 井田博之, 河合 潤 : ' 乾電池式 X 線源と蛍光 X 線分析 ', X線分析の進歩, **36**, 155 (2005).
- 5) B.Naranjo, J.K.Gimzewski, S.Putterman: *Nature*, **434**, 1115 (2005).
- 6) 河合 潤 : ' 焦電結晶を用いた X 線発生デバイスによる蛍光 X 線元素センサー ', 検査技術, 2006 年 4 月号 pp.1-7.
- 7) A.G.Chynoweth: *Appl. Phys.*, **27**, 78 (1966).