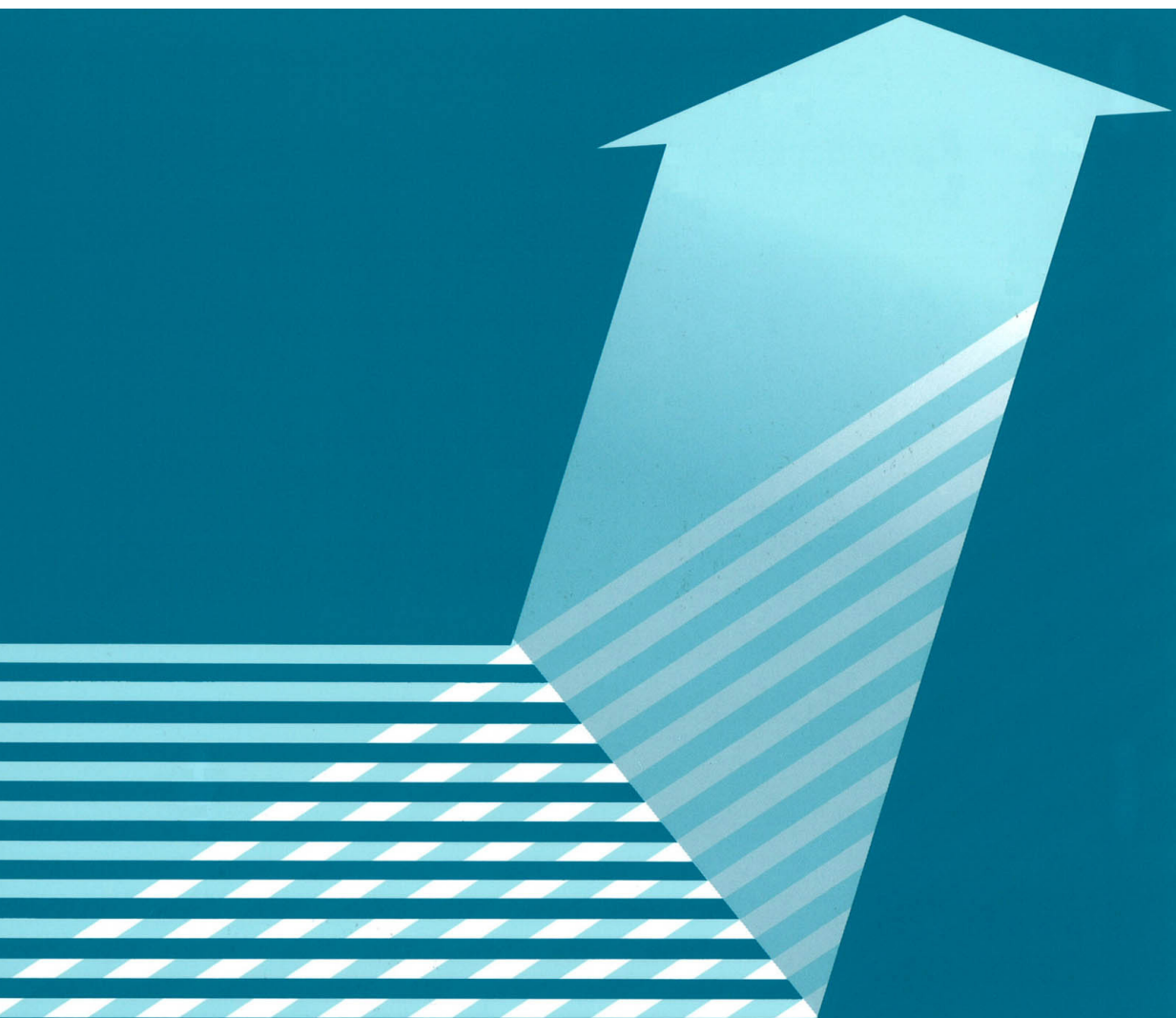


## 焦電結晶の小型高エネルギー X 線源への応用

弘 栄介, 山本 孝, 河合 潤

### Applying Pyroelectric Crystal to Small High Energy X-Ray Source

Eisuke HIRO, Takashi YAMAMOTO and Jun KAWAI





# 焦電結晶の小型高エネルギー X 線源への応用

弘 栄介, 山本 孝\*, 河合 潤

## Applying Pyroelectric Crystal to Small High Energy X-Ray Source

Eisuke HIRO, Takashi YAMAMOTO\* and Jun KAWAI

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

\* Institute of Socio-Arts and Sciences, The University of Tokushima  
Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

(Received 16 January 2010, Revised 1 February 2010, Accepted 1 February 2010)

A portable size and high energy X-ray source is produced by using the pyroelectric crystal. Energy and intensity of X-rays which it generates are evaluated. Three X-ray tubes with different condition and structure are produced using LiTaO<sub>3</sub> single-crystalline that was a typical pyroelectric crystal. The highest X-ray energy generated by an X-ray tube was 80 keV with the power supply of 3 V and 1.2 A. A fluorescent X-ray spectrum of brass plate, which contains characteristic X-rays of Cu and Zn, is measured by using this X-ray tube. The characteristic X-rays analysis by exciting the sample with electrons is designed. When the brass plate is measured as a sample by using this method, characteristic X-rays of Zn is able to be confirmed clearly.

[Key words] Pyroelectric crystal, X-ray source, Portable device, X-ray fluorescence analysis

焦電結晶を用いてポータブルサイズかつ高エネルギーのX線源を製作し,発生するX線のエネルギーおよび時間当たりのX線強度を評価した.代表的な焦電結晶であるLiTaO<sub>3</sub>単結晶を用い,条件や構造を変えて3つのX線管を製作した.最も高いエネルギーのX線まで発生させたX線管では,これまでのところ3V,1.2Aの電源で80keV程度までのエネルギーのX線が確認できた.また,この線源を用いて真鍮板の蛍光X線スペクトルを測定し,CuとZnの特性X線を確認できた.さらに試料を電子により励起することにより特性X線分析を考案した.この方法と蛍光X線分析を,真鍮板を試料として比較した結果,ZnのKβ線のピークをよりはっきり確認することができた.

[キーワード] 焦電結晶, X線源, ポータブル装置, 蛍光X線分析

### 1. はじめに

焦電結晶の存在は古代より電気石などの形で知られている.この焦電結晶について,その帯

電によるX線の発生についてBrownridge<sup>1)</sup>らが1992年に初めて報告し,その後も詳細に研究を行った.焦電結晶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,外部電場なしで

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

\* 徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部 徳島市南常三島町1-1 〒770-8502

もすでに自発分極している。たとえば結晶を加熱した場合は、 $-z$ 面がプラスに $+z$ 面がマイナスに帯電する。しかしその電荷は非常にわずかなものであるため、大気中では浮遊電荷により即座に中和されてしまう。この中和は結晶を真空中で温度変化させることで遅らせることができ、 $+z$ 面と $-z$ 面の間に電場を発生させることができる。この電場によりわずかに存在するガス中の電子が加速され、結晶の $+z$ 面に衝突する。衝突の時の電子の運動エネルギーが結晶を構成する元素の吸収端のエネルギーより高い場合には、その元素の特性X線が発生する。尚、この際電子はガス分子との反応、結晶表面からの2次電子により次々に電子を発生させる。逆に、冷却した場合には $-z$ 面にマイナス、 $+z$ 面にプラスの電荷をためることになり逆の方向に電子を加速することもできる。この際に発生するX線のエネルギーの大きさは電子の運動エネルギーによる。そのため焦電結晶により作り出される電場が強ければ、それだけ衝突の際の運動エネルギーが大きくなるため高いエネルギーのX線まで発生することになる。そしてより強い電場を作り出すためには結晶 $+z$ 面と $-z$ 面の間の電位差が大きければよいことになり、この電位差は $z$ 軸方向の長さに比例することや、温度変化が大きいほど電位差も大きくなることがわかっている。

これらの原理を利用して、Amptek社がCOOL-X<sup>2)</sup>という焦電結晶を用いたX線源を開発、市販している。このX線源は35 keV程度までのエネルギーを発生させることができる。しかしX線強度が小さいこと、その強度も時間により変化することから実用性は低いと思われていたが、河合ら<sup>3)</sup>や井田ら<sup>4)</sup>によりポータブル蛍光X線分析装置の線源として応用できることが明らかにされている。さらに低出力であること、オン、

オフの切り替えができることなどはポータブルの分析機器への応用という面では有利である。また、別のアプリケーションへの応用としてNaranjo<sup>5)</sup>らの報告により焦電結晶の電場を利用した核融合の報告もある。この実験も焦電結晶で高電圧を作り出す性質に注目して行われている。この実験では核融合の際に発生する中性子を利用してポータブルの中性子分析装置への応用も期待できる。

COOL-Xは35 keV程度までのエネルギーしか発生させられていないためそのエネルギー以上の特性X線は確認することができないが、より高エネルギーのX線まで発生させることができれば分析できる元素の数も増やすことができる。そこで本稿では、焦電結晶を用いて80 keV程度までのX線を発生させることができるX線管を製作し、蛍光X線分析等の線源としての性能を強度、エネルギーの面から評価したので報告する。

## 2. X線管の製作

本稿で製作した焦電結晶型のX線管は3つであり、それらの概略を述べる。X線管に用いた焦電結晶はいずれも $z$ 軸方向に10 mmの長さで、 $z$ 軸に対して垂直な面 $3 \times 3$  mmのサイズの直方体状 $\text{LiTaO}_3$ の単結晶である。1つ目として製作したものはFig.1の写真のものである。初めて製作

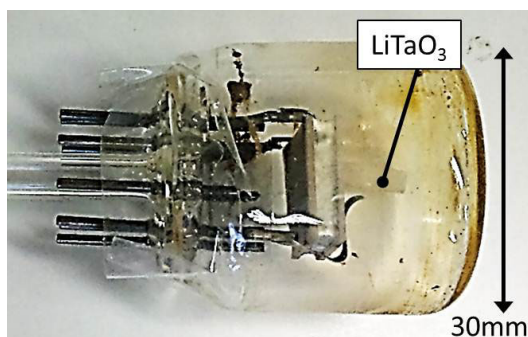


Fig.1 First X-ray tube.

するものとなるため、とりあえずX線を発生させることを目標とした。COOL-Xと同じく焦電結晶を1つ用い、ペルチェ素子によって温度変化を与えるように表面をドータイトで接着を行い、それをガラス管に封入した。しかし、封入の際の熱でドータイトが剥離を起こし、ペルチェ素子も熱で破壊されてしまい、実際にX線を発生させることはできなかった。

これらの問題を解決するために熱を加えない製作を行えるように2つ目のX線管はOリングと真空グリスを使った封入方法に設計変更を行った。2つ目に製作したX線管はFig.2の写真のもので、1つ目の失敗でX線の発生に大体の目的が立ったため35 keV以上の高エネルギーのX

線を発生させること目標とした。そのため結晶を2つ対向させてお互いの作り出す電場を強めるような配置を採用した。この方法は焦電結晶により強い電場を作るためにGeutherら<sup>6)</sup>により考案された方法である。2つの結晶を金属に接着して、その金属を外側からペルチェ素子を使って温度変化を与えた。このX線管では期待していたほどのエネルギーにはならず、35 keVのX線も発生させることができなかった。これはペルチェ素子を真空外部の熱容量の大きい真空容器金属に接続したため肝心の焦電結晶の温度変化が緩やかになってしまったことが原因と考えられる。

この欠点を改善した3つ目のX線管はFig.3のものであり、より直接温度変化を与えることができるようにするため、ペルチェ素子を真空容器内側に接着しその上に結晶を配置する構造に設計変更した。こうすることで金属のフランジ部分の方が焦電結晶より熱容量が大きくなるため、フランジ部分の温度を基準に結晶側の温度を大きく変化させることができる。概略図をFig.4に示す。X線管全体の形状は直径30 mm、高さ50 mmの円柱状で、ロータリー真空ポンプをつなぐための口がついている。X線を取り出す

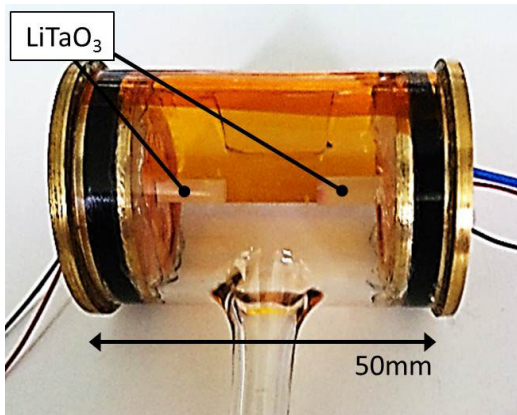


Fig.2 Second X-ray tube.

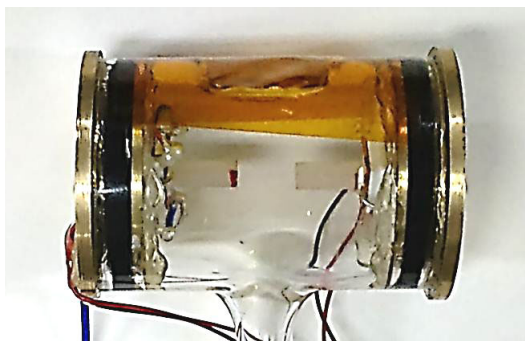


Fig.3 Third X-ray tube.

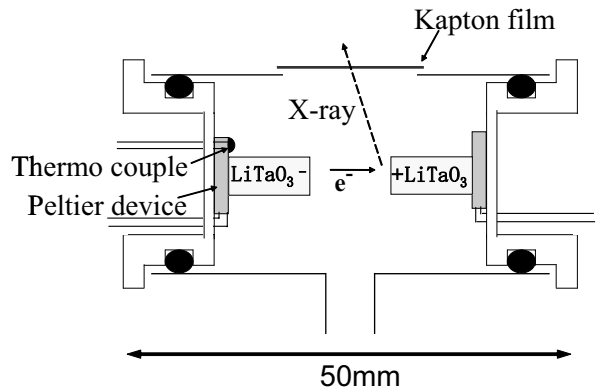


Fig.4 Outline of third X-ray tube figure.

窓には厚さ 0.1 mm のポリイミド系のカプトンテープを用いた。封入するには密閉性を高めるためO-リングに薄く真空グリスを塗ってからガラス管に押し込んだ。温度変化が重要なパラメータであるので、ペルチェ素子の表面に熱電対を接着してX線発生時の温度変化をモニタできるようにした。このX線管では今までのところ最高で80 keV程度までのX線を発生させることができた。

### 3. 実験

X線管の性能を評価するための実験を行った。使用したX線管は3つ目に製作したもので、発生するX線のエネルギーを測定するためにAmptek社のX線検出器XR-100T-CdTeを用い、それと同時に時間に対するX線強度を測定するためにガイガーカウンターを配置した。実際の測定はFig.5のような様子で、ロータリーポンプで真空中に引きながら測定を行った。真空度はおよそ $1.0 \times 10^{-2}$  Torrにし、2つのペルチェ素子をそれぞれ3V、0.6Aの電源で駆動した。結晶への加熱、冷却はそれぞれ300秒ずつ行った。

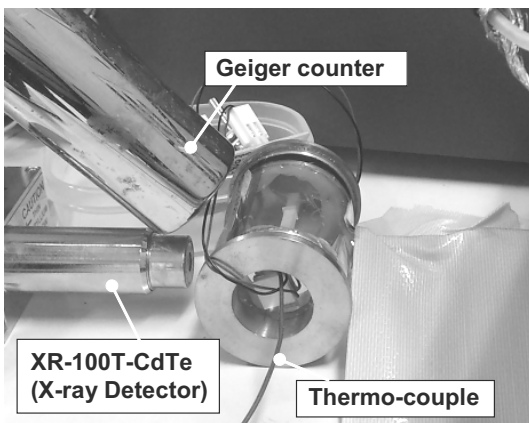


Fig.5 Arrangement of X-ray Detector and Geiger counter, when X-rays are generated.

また蛍光X線分析への応用を目指しているため、真鍮板をターゲットにその蛍光X線スペクトルを測定した。また、試料を管内部に導入することで電子による試料の励起を行う手法を考案した。試料には比較のため真鍮板を用いて、それを電子が衝突する結晶表面にドータイトで接着した。この手法についても蛍光X線分析と同様の条件で実験を行い、その比較を行った。このときの測定条件および測定機器はX線管の性能を評価する際と同じである。

### 4. 結果と考察

3つ目のX線管における焦電結晶の冷却過程に発生するX線の時間当たりの強度はFig.6にX線スペクトルはFig.7にそれぞれ示す。Fig.6では温度変化に追従してX線強度が徐々に大きくなり1分くらいでピークをとり、その後緩やかに小さくなり5分程度で元に戻る可以看出。これは結晶の片側から結晶の温度を制御するため結晶全体に温度が反映されるまでに時間がかかるからである。また結晶表面の電荷が荷電粒子の衝突によって中和されていることもわかる。表面の電荷もX線強度と同様に変化すると考えら

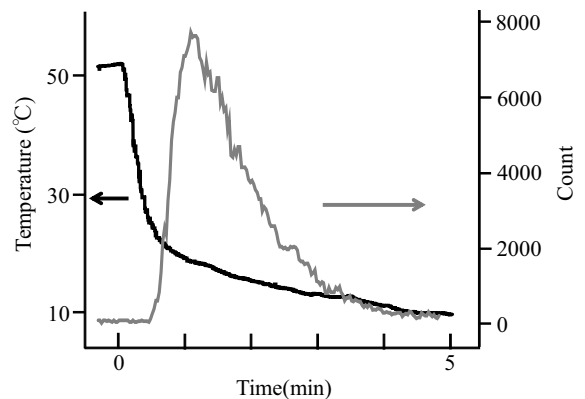


Fig.6 X-ray intensity profile during cooling process.

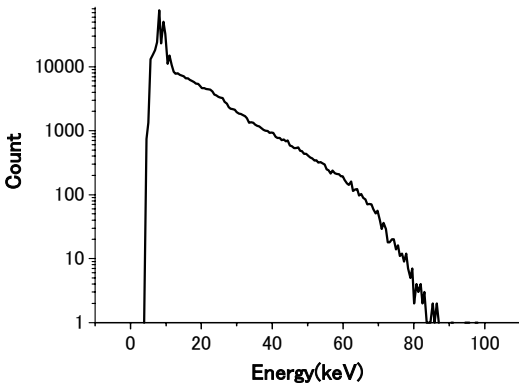


Fig.7 X-ray spectrum generated by third X-ray tube.

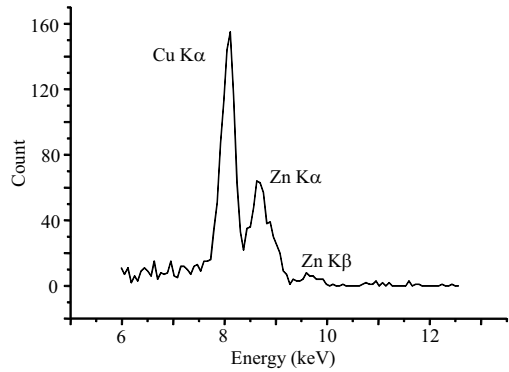


Fig.8 Fluorescent X-ray spectrum of brass plate.

れるので、強度に関して効率よくX線を取り出すには5分以内に加熱冷却を切り替える必要があることが確認できた。しかしより高いエネルギーのX線を出すことを考えた場合は、逆に温度変化を大きくするために十分に時間をかけて温度差を大きくすることが有効となる。次にFig.7ではX線管からは最高で80 keV程度までのエネルギーのX線が発生していることがわかる。特性X線としてTaのL $\alpha$ 線とL $\beta$ 線が確認できるが、これは結晶表面のTa原子由来のものである。これに対し、過去にGeutherらによって真空チャンバー内で行われてきている実験の結果に比べてまだ低いエネルギーしかえられていない。これは温度制御の方法に液体窒素や高出力の抵抗加熱などを用いており、この点が最も大きな差となっていると考えられる。このことに関してはポータブルを目指すにあたり、取り扱いに注意が要る構造、極端に高い温度・低い温度になるような温度制御の方法を避けたためである。また結晶の電荷がたまる面と結晶の接着面との間で放電が起こることもあり、実験をするごとに得られるスペクトルにある程度ばらつきがあった。これについては結晶の接着方法やアースのとり方、温度制御の方法などを変更するな

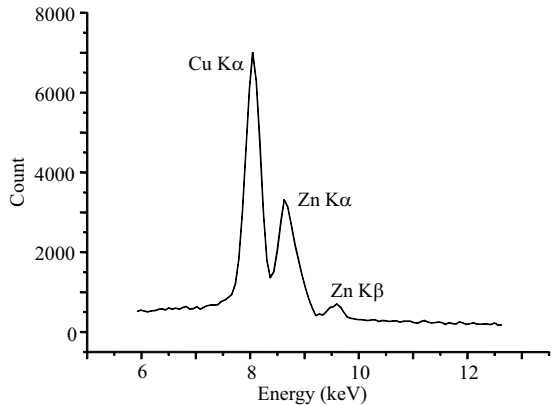


Fig.9 X-ray spectrum of brass plate by exciting the sample with electrons

どしてより高エネルギーのX線が発生させることが考えられる。また放電の問題に関してモアースを確実に取ることで条件をそろえることができるので測定されるスペクトルのばらつきを抑えられると考えられる。

Fig.8にこのX線管を線源とした真鍮板の蛍光X線スペクトルを示す。CuのK $\alpha$ 線、ZnのK $\alpha$ 線の他にわずかではあるがZnのK $\beta$ 線のピークを確認することができた。このことから金属の異同識別などには十分応用可能であることがわかった。Fig.9に電子による特性X線スペクトルを示す。蛍光X線分析のスペクトルに比べZnの

K $\beta$ 線のピークをはっきり確認することができることから、こちらの方が感度よく測定できることがわかる。これは検出器までの光学的距離を短くできること、またX線の窓の位置が結晶表面を横からのぞく形になっており、蛍光X線分析の際の管から発生するX線が取り出しにくいためである。線源からは80 keV程度までのエネルギーのX線が発生しているが、高エネルギー側では非常に強度が小さくなるため、実際に蛍光X線分析に使用できるのは65 keV程度までである。

またX線管のサイズについては、O-リングを使い結晶を着脱可能にしたこと、完全に封入せず常に真空ポンプとつなげる状態にしたこと、またメンテナンス性などを考え多少余裕をもって製作したことなどにより大きなつくりとなっている。これらはいずれも様々な条件で実験をするために行ったことである。そのため金属製の筒に完全に封入してしまえばより小さなサイズで、それゆえより小さな電力で同程度の性能のX線管を製作可能であると考えられる。さらにX線強度については、 $z$ 軸に垂直な向きの断面積の大きい焦電結晶を代わりに使うことで簡単に改善できる。

## 5. おわりに

焦電結晶を用いたポータブルサイズのX線管を3つ製作し、最新のものでCOOL-Xの35 keVを上回る80 keVまでのエネルギーのX線を発生させることができた。また、ガイガーカウンターでの測定により時間当たりのX線強度が一定ではないことが確認できるため、5分以内に加熱冷

却を切り替えるとよいことがわかった。このX線管を線源として使うことで真鍮板の蛍光X線スペクトルを得ることができた。またこのX線管を使って65 keVまでの蛍光X線分析を行うことができると予想できる。さらに、管内部に試料を導入することで電子による特性X線分析を行うことで、蛍光X線の場合に比べて感度良く測定することができた。焦電結晶による電場の形成を利用した例としてはこのX線の発生という現象のみではなく、この小型かつ高電圧を実現できる焦電結晶の性質を生かすことで、ポータブル中性子源など他のアプリケーションへも応用できる可能性がある。

## 謝 辞

本研究は、(独)科学技術振興機構のサポートのもと実施された研究である。また、LiTaO<sub>3</sub>単結晶を提供いただいた信越化学工業(株)の国谷譲治氏、X線管のガラス封入作業を行っていた(株)鬼塚硝子に感謝する。

## 参考文献

- 1) J.D.Brownridge: *Nature*, **358**, 287 (1992).
- 2) <http://www.amptek.com/>
- 3) 河合 潤, 山田 隆, 藤村 一: *分析化学*, **53**, 183 (2004).
- 4) 井田博之, 河合 潤: *X線分析の進歩*, **36**, 155 (2005).
- 5) B.Naranjo, J.K.Gimzewski, S. Putterman: *Nature* **434**, 1115 (2005).
- 6) J.A.Geuther, Y.Danon: *J. Appl. Phys.*, **97**, 104916 (2005).