

## 焦電結晶上での二元 X 線発生機構

山岡理恵, 山本 孝, 湯浅賢俊, 今井昭二

## Evidence of Two Way X-Ray Emission from Pyroelectric Crystal

Rie YAMAOKA, Takashi YAMAMOTO, Masatoshi YUASA and Shoji IMAI





# 焦電結晶上での二元 X 線発生機構

山岡理恵<sup>\*</sup>, 山本 孝<sup>\*, \*\*, \*\*\*</sup>,  
湯浅賢俊<sup>\*\*\*</sup>, 今井昭二<sup>\*, \*\*, \*\*\*</sup>

## Evidence of Two Way X-Ray Emission from Pyroelectric Crystal

Rie YAMAOKA<sup>\*</sup>, Takashi YAMAMOTO<sup>\*, \*\*\*, \*\*\*</sup>,  
Masatoshi YUASA<sup>\*\*\*</sup> and Shoji IMAI<sup>\*, \*\*, \*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Department of Regional Sciences, Graduate School of Integrated Arts and Sciences,  
The University of Tokushima

1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

<sup>\*\*</sup> Institute of Scio-Arts and Sciences, The University of Tokushima

1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima 770-8502, Japan

<sup>\*\*\*</sup> Department of Mathematical and Material Science, Faculty of Integrated Arts and Sciences,  
The University of Tokushima

1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

Corresponding author: t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

(Received 17 January 2012, Revised 1 February 2012, Accepted 2 February 2012)

X-ray emission behavior from a LiTaO<sub>3</sub> pyroelectric single crystal during heating and cooling procedure was investigated by controlling the degree of vacuum in the range of 10<sup>-4</sup> through 20 Pa, and the heating procedure. X-ray emission was confirmed at the vacuum degree of 10<sup>-4</sup> Pa, which was higher than those for previous reports by three orders of magnitude. The total emission intensity was almost constant in the vacuum range among 10<sup>-4</sup> Pa and 1 Pa. X-ray emission with the use of pyroelectricity was caused by individual two processes: One is accompanied by electric discharge around z-plane of LiTaO<sub>3</sub> single crystal within a few minutes, and is sensitive to the degree of vacuum; the other is caused by collision of floating charged particles onto the plane. X-ray emission related to the floating particles continues more than 10 minutes and is less sensitive to the vacuum. The emission intensity could be kept constant for 10 min by controlling heating rate of LiTaO<sub>3</sub>.  
[Key words] Pyroelectric crystal, Lithium tantalate, X-ray emission mechanism, Electric discharge

タンタル酸リチウム単結晶の加熱/冷却に伴う X 線発生現象について、真真空および昇温温度を制御した実験を行い、その発生機構について検討した。X 線発生は既往の報告より三桁高い真真空度 10<sup>-4</sup> Pa でも起こり、X 線発生終了までの全積分強度は 1 Pa まで一定であった。タンタル酸リチウム単結晶の焦電性を利用した X 線発生は、結晶表面近傍で起こる放電に伴って残留ガスより生じる高密度の荷電粒子の衝突を起源とする数分以内で終了する現象と、もともと残留ガス中に存在する荷電粒子を起源として 10 分以上継続するものとの二元機構

\* 徳島大学大学院総合科学教育部地域科学専攻 徳島県徳島市南常三島町 1-1 〒770-8502 連絡著者: t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

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

\*\*\* 徳島大学総合科学部総合理数学科 徳島県徳島市南常三島町 1-1 〒770-8502

であると結論された。焦電結晶の昇温する速度を一定にすることでX線発生強度が一定となる時間を延長することができた。

[ キーワード ] 焦電結晶, タンタル酸リチウム, X線発生機構, 放電

## 1. はじめに

焦電材料は結晶構造を形成する原子の電荷の重心がずれていることにより分極しており、温度変化にともないその分極が変化する誘電体の総称である。一般的に焦電材料は加熱した時に結晶内部の分極が減少、冷却した時には分極が増加する性質を示し、一定温度で長時間静置されて平衡状態に達している結晶表面は浮遊電荷によって中和されており、見かけ上は帯電していない。温度変化により結晶内部の分極が変化した際、表面の浮遊電荷の増減が追いつかない場合には表面の電気的中性が崩れ、差分の電荷により電場が形成される。焦電材料の中には温度変化に伴って数十～数百kVの高電圧を発生するものが存在する。このような材料を適当な真空度で温度変化を与えるだけでX線が発生することがBrownridgeにより1992年に発見された<sup>1)</sup>。このX線発生現象は、生じた電場により荷電粒子が加速されて結晶表面などのターゲットへの衝突に伴うものであると提案されている。Geutherらは焦電結晶を2つ対向配置することで、さらに高い200 keV以上の高エネルギーX線発生に成功している<sup>2)</sup>。近年、焦電結晶が形成する高電場を利用した研究が報告されつつある<sup>3)</sup>。たとえばNaranjoらは重水素イオンを加速、衝突させた際に起った核融合反応に伴う中性子の検出に成功しており<sup>4)</sup>、Geutherらによる追試も報告されている<sup>5)</sup>。また焦電結晶を質量分析のための有機物のイオン化に利用したNeidholdtらの研究<sup>6,7)</sup>や、ハンディEPMAを製作した河合らの研究<sup>8)</sup>

グループによる報告<sup>8,9)</sup>などがその代表例である。

現在までに焦電結晶によるX線の発生は浮遊電荷の衝突<sup>1,10)</sup>、または放電に伴うものであるとする<sup>11)</sup>、二種類の異なる機構が別々に提案されており、いずれの場合も適した真空度は数Paであるとされている<sup>11-14)</sup>。焦電材料をX線源として利用する場合は必要とする電源が低出力でよく、小型化、軽量化が可能である利点があり、すでに市販化された製品も存在する<sup>10)</sup>。一方でX線強度が弱いこと、2,3分周期でオン-オフを繰り返しかつ発生時の強度が一定ではないなどの問題点があり、分光分析用のX線源として簡便にかつ汎用的に利用するためには改善が望ましい。しかしながら焦電材料が小型高電圧発生源であるとの認識で研究を行っているグループは世界でも限られている。X線発生機構も不明な点が多く、詳細な検討は不足している。本研究では、タンタル酸リチウム単結晶を用いたX線発生実験を行い、既往の報告より三桁高い真空度でもX線が発生することを確認した。二種類の異なるX線発生機構が共存する機構を提案するとともに、一定強度でX線を発生させる時間を延長させる条件について検討した内容について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 実験装置

X線発生ユニットは、タンタル酸リチウム単結晶(3×3×10 mm, z軸方向が10 mm、信越化学工業)の-z面を、ドータイト(D-550、藤倉化

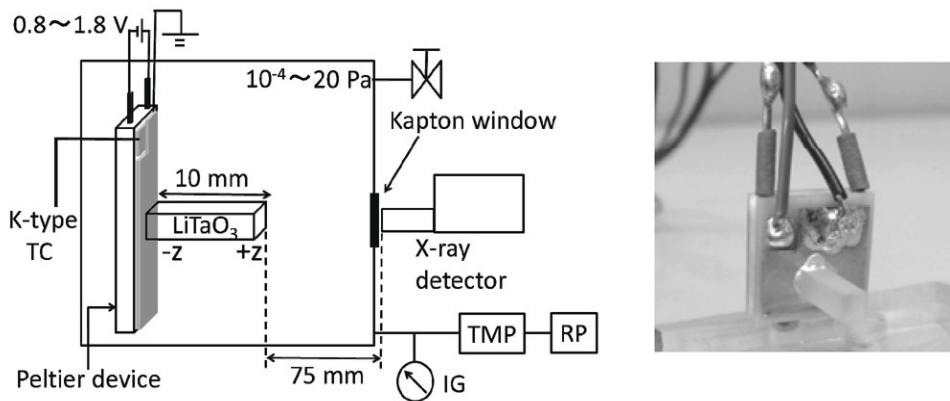


Fig.1 Schematic drawing of a unit for X-ray emission with a pyroelectric crystal.

成)で厚さ0.1 mmの銅板に貼り付け,ペルチェ素子(FPH1-3104S2,フジタカ),アルメル・クロメル熱電対(0.1 mm,ニラコ)を用いて製作した.製作したユニットをアクリル板に固定し,ステンレス製真空チャンバー内に設置した.X線検出窓はフランジに直径10 mmの穴を穿ち,カプトン膜(0.05 mm,ニラコ)をエポキシ樹脂系接着剤(アラルダイトスタンダード,ニチバン)で接着したものを用いた.X線検出器として,ガイガー・ミュラー検出器(ストロベリー・リナックス)またはSi-PINフォトダイオード検出器(X-123, Amptek)を用いた.Fig.1に製作したユニットの模式図を示す.検出器と結晶表面の距離は75 mmとした.

## 2.2 X線発生実験

X線発生実験は,チャンバー内の真空度を $10^{-4}$  - 20 Paに制御し,LiTaO<sub>3</sub>単結晶温度をペルチェ素子に直流電源(高砂,LX010-3.5A)で0.8 - 1.8 Vの電圧を印加によって制御することで行った.Fig.2に典型的な加熱および冷却段階でのX線発生挙動を示す.Brownridgeらによる報告<sup>13)</sup>と同様,加熱時,冷却時とも,温度変化に伴ってX線が発生している様子が確認された.X線

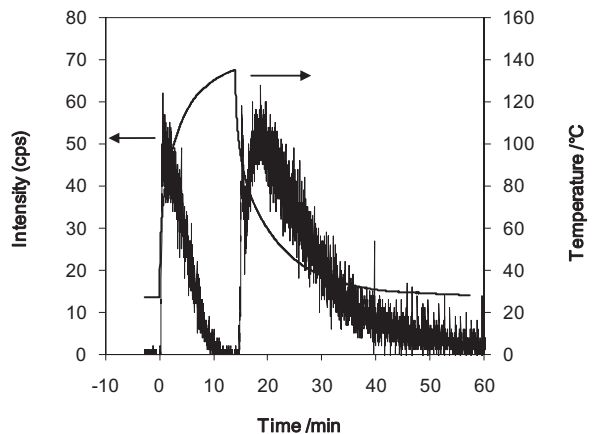


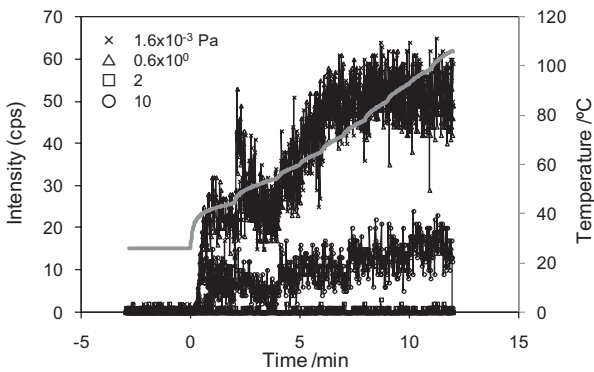
Fig.2 Typical X-ray emission behavior with a LiTaO<sub>3</sub> single crystal during heating and cooling process. Ambient pressure:  $10^{-3}$  Pa.

発生強度に関する検討では,加熱過程では加熱開始から12分間,冷却過程では140℃に加熱後にペルチェ素子への電圧印加を止めて放冷し,X線発生終了地点までの総カウント数を用いた.

## 3. 結果

### 3.1 真空度依存性

まず,さまざまな真空度でX線発生実験を行った.異なる真空度での発生挙動について代表的な結果を抜粋してFig.3に示した.既往の報告<sup>1)</sup>とおり10 Pa以上の真空度ではX線は発生しなかつ



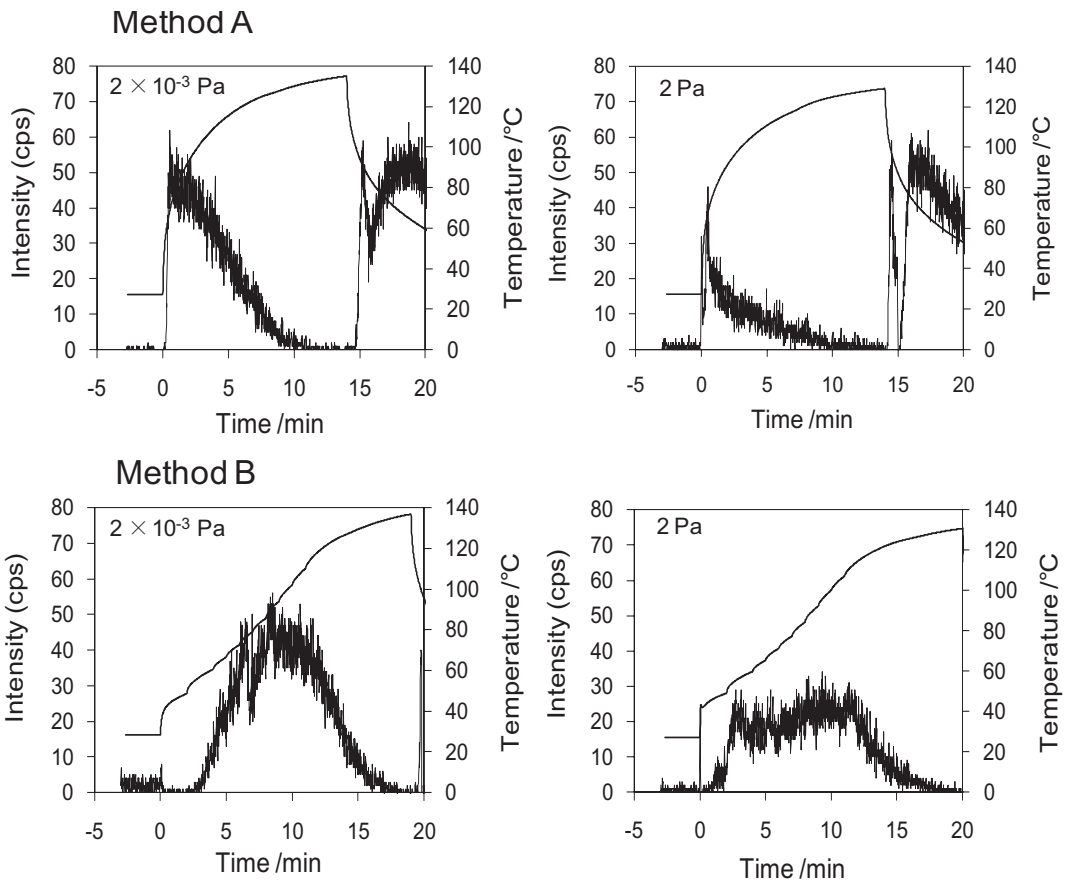
**Fig.3** Typical X-ray emission behavior using LiTaO<sub>3</sub> under various ambient pressures during heating process.

たが、5 Pa で僅かながら X 線発生がおこった。真空度を上げると発生する X 線強度は増加し、0.6

Pa から  $2 \times 10^{-4}$  Pa の範囲ではほぼ一定であった。このとき X 線は 10 分間程度発生した。

### 3.2 昇温速度の依存性

次に焦電結晶を加熱した際の X 線発生挙動について、昇温速度制御による影響を 2 Pa、 $10^{-3}$  Pa の二種類の真空度で検討した。加熱方法 A では最初からペルチェ素子に定電圧 1.8 V を印加し、方法 B では印加電圧を変化させて昇温速度を一定 (約 4°C/min) とした。異なる加熱手法で X 線発生実験を行った結果を Fig.4 にまとめた。方法 A では、焦電結晶の温度は加熱開始後ただちに急速に上昇し、昇温速度は徐々に減少した。発

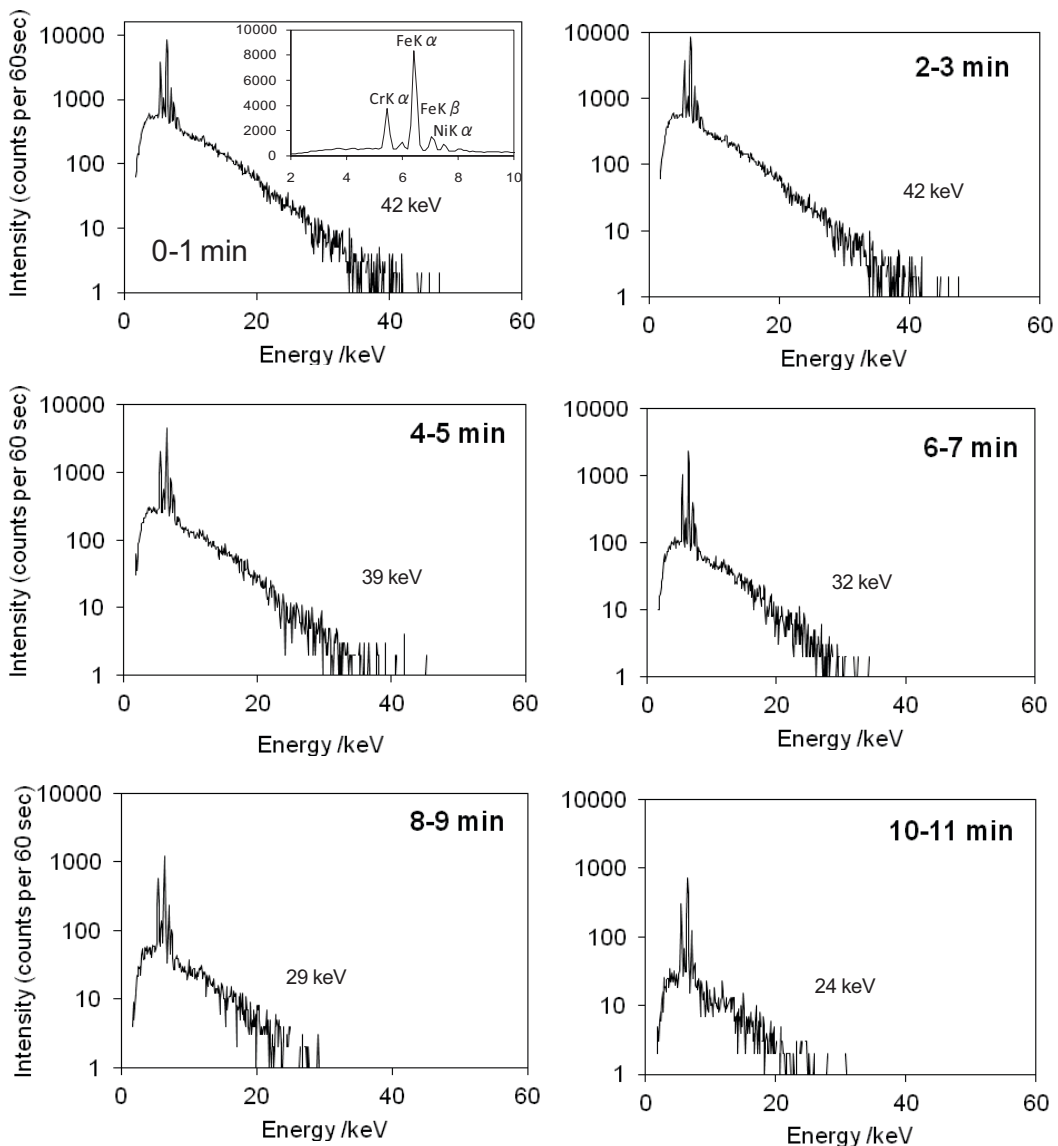


**Fig.4** Effect of heating procedure of LiTaO<sub>3</sub> on X-ray emission behaviour. Method A: conventional heating procedure by applying a constant DC voltage to a peltier device. Method B: heating at a rate of ca. 4°C/min by modulating the applied DC voltage.

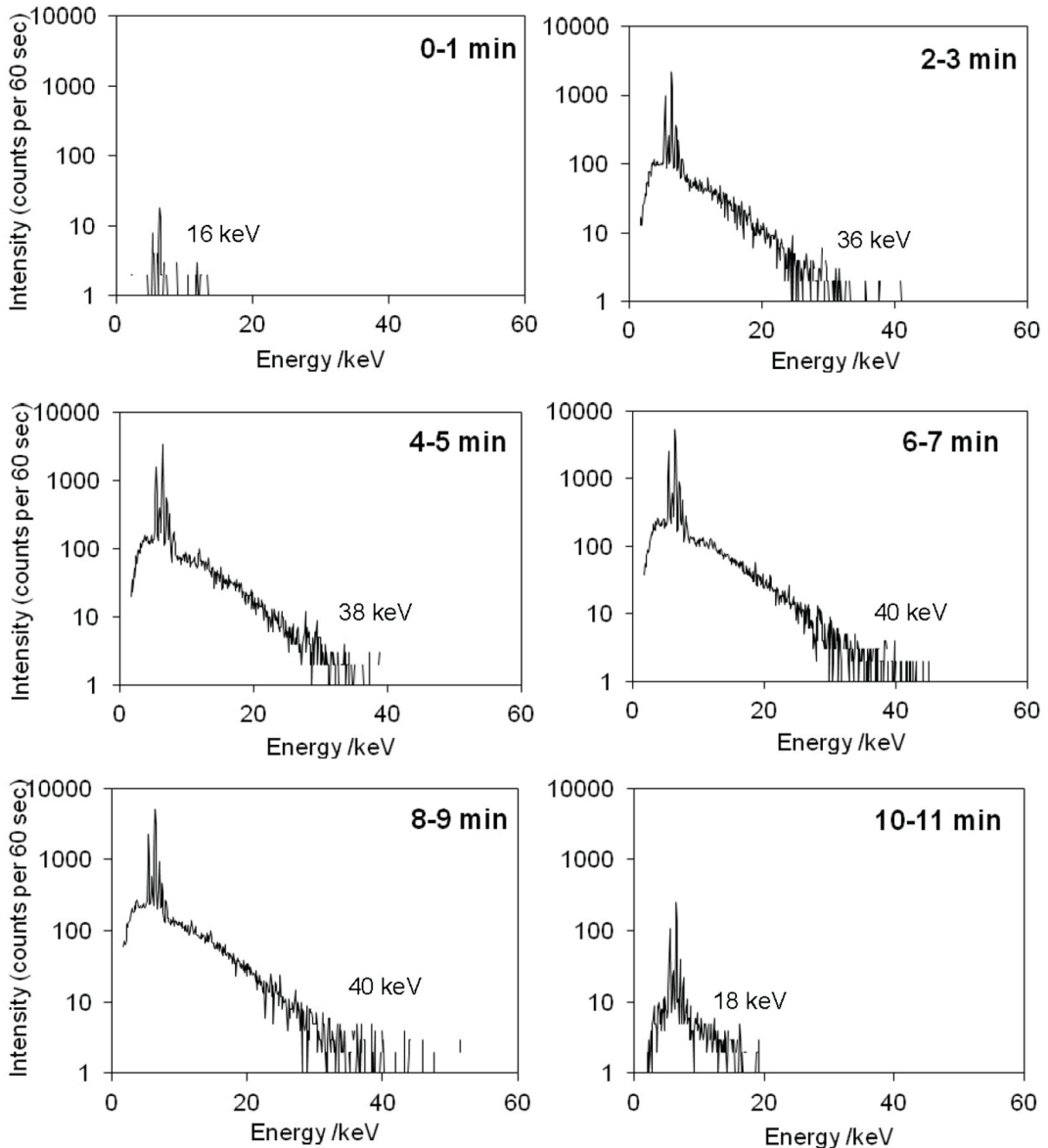
生するX線は加熱開始直後に最大強度を示し、徐々に減少した。方法Bでは、加熱開始2分後からX線が発生し、真空度が $10^{-3}$  Paのときは5分間、真空度2 Paの条件では10分間、一定強度のX線が発生した。異なる昇温方法で行ったX線発生実験でのX線エネルギーおよびその経時変化をFig.5, 6にまとめた。発生したX線最高エネルギー

は、方法Aでは44-52 keV、温度制御を行った方法Bでは40-48 keVであり、温度制御法による相違は僅かであった。一定の昇温速度とした方法Bでは、一定強度でX線が発生している間の最高エネルギーは同一であるとみなすことができた。

加熱時にLiTaO<sub>3</sub>単結晶の+z面は全体としてマイナスに帯電する。Figs.5, 6では連続X線に重



**Fig.5** Sequential X-ray spectra from LiTaO<sub>3</sub> during heating process by applying a constant DC voltage to a peltier device (Method A). Ambient pressure:  $3 \times 10^{-4}$  Pa.



**Fig.6** Sequential X-ray spectra from  $\text{LiTaO}_3$  during heating process at a rate of ca.  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  by modulating an applied DC voltage to a peltier device (Method B). Ambient pressure:  $2 \times 10^{-4}$  Pa.

置してCr, Fe, Niの特性X線が確認されている。これは、表面または近傍の電子がはじき飛ばされてステンレス製チャンバーに衝突したことによるものである。また冷却時には+z面はプラスに帯電することから、結晶表面への電子衝突が起こり構成元素であるTaの特性X線が観察されている。

#### 4. 考 察

焦電結晶を用いたX線発生に関する既往の研究では、河合らが報告した帯電によるX線発生実験での検討<sup>12)</sup>と同様に真空度がX線発生の重要な因子であると報告されている。たとえば

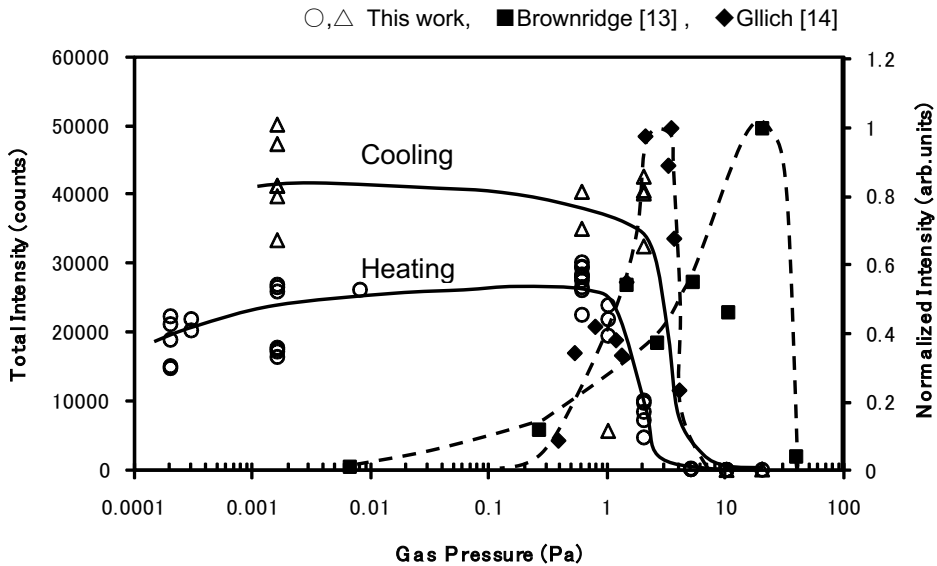


Fig.7 Dependence of ambient pressure on X-ray emission from pyroelectric crystal.

Brownridgeらの実験では真空度20 Pa<sup>13)</sup>, Gillichらの結果は3.5 Pa<sup>14)</sup>の時に最大X線強度となり, いずれも0.1 Paより高真空領域ではX線発生はわずかである結果が報告されている. 本研究では0.1 Paより高真空状態でもX線が発生しており, その強度は $10^{-4}$  Paでも同程度である. そこで今回行った異なる真空度におけるX線発生実験について, 加熱過程, 冷却過程それぞれの全X線発生強度をFig.7にまとめた. 図中にはBrownridgeら<sup>13)</sup>, Gillichら<sup>14)</sup>の報告から抜粋し, 任意単位として整理したものも記入している. 実験条件が異なるために単純比較はできないが, 上述の通り既往の研究では低真空度で顕著なX線発生挙動を示している. また二例とも高真空度ではX線発生が起こっておらず, 我々の結果と異なる傾向を示していることは明らかである.

焦電結晶上でのX線の発生は, 正または負に帯電した浮遊電荷が焦電結晶の表面またはターゲットへの衝突に伴うものであると報告されている<sup>1,10)</sup>. また, 放電が関係しているとの報告も

ある<sup>11)</sup>. クルックス放電管でX線が発生するように,  $1 - 10^{-4}$  Paの真空度のとき, 高電圧がかかるとX線が発生することは広く知られている<sup>15)</sup>. 放電がおこると電子がなだれが起こり, 近傍の気相分子から多数の電子が発生する. 放電が帯電した焦電結晶表面近傍で起こるならば, 多量に発生した高密度の電子は短時間で結晶表面の電荷を中和する. 従って放電に関連するX線発生は短時間で終了すると予測される. 焦電結晶を用いたX線発生時間は, 既往の報告では, 弘ら<sup>8)</sup>の報告では5分間, 実験条件は真空度1 Paであり, Brownridgeら<sup>13)</sup>の報告ではX線発生は4分間, 真空度は20 Paである. 放電は真空度が数Pa程度の時に起こりやすいことは周知であることから, これら既往の報告でのX線発生現象は放電によるものが主であると考えられる. 一方我々の実験では, 20分という長時間のX線発生が観測された. 冷却過程でのX線発生挙動を詳細に観察すると, 初期1分間はスパイク状のX線発生が起こっている. その後X線強度は増加して3-5分後にピークを迎えた後, 徐々に減衰し

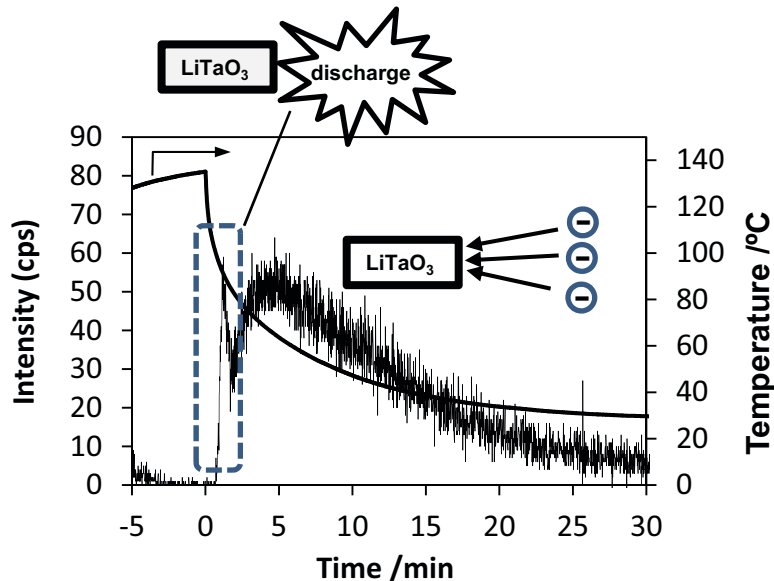


Fig.8 Proposed two-way X-ray emission mechanism with a pyroelectric single crystal  $\text{LiTaO}_3$ .

ながら約20分間発生が続いている。この長時間かつ他研究グループより3桁高い真空度でのX線発生は、初期のスパイク状のX線発生挙動は放電現象に起因するものであり、5分後からのなだらかな発生はもともと存在した気相中の浮遊電荷の衝突に伴う二種類の異なる機構が共存する二元機構（Fig.8）で説明可能である。いずれの機構でも、焦電結晶表面に生じた電荷が荷電粒子により中和され消失するとX線発生は停止する。高い真空度では浮遊電荷密度も低いと予想され、焦電結晶上の表面電荷が消失するまでの時間に対応するX線発生期間が長くなると考えられる。

発生するX線強度は焦電結晶表面上に生じた電荷量と相関があると考えられることから、全X線発生強度は真空度に依存しないはずである。 $10^{-4}$  Paもの高真空度でもX線が発生していること、X線発生強度が0.6 Pa以下では真空度に依存しなかったことから、我々の実験では放電に伴わないX線発生挙動を主に計測していること

は明らかである。本系では焦電結晶のz軸表面に針状電極や金属箔等は装着しておらず、 $3 \times 3$  mmの平滑な酸化物単結晶表面が露出した状態で使用している。そのため、他系と比較しても放電が起こりにくいと考えられる。また、この際のX線のエネルギー分布を測定したところ、初期2分間に発生したX線の最高エネルギーは25 keV、3-13分間では40 keVであった。

我々の実験では焦電結晶表面とX線検出器の距離は75 mmであり、先に挙げた既往の研究のものより長い。しかしながら既往の報告では放電に適したデバイスの配置、または放電に伴うX線検出に適した検出器の配置で実験を行っていたのではないかと考えている。つまり真空度が $10^{-2}$  Paより高真空領域での実験で計測されたX線強度は、数Pa程度の時と比較して著しく弱かったのではないかと予想している。

Fig.4に示した通り、昇温速度を一定にすることで、X線発生が一定強度となる時間を10分間維持することが出来た。温度変化に伴って結晶

内の分極は変化する．本実験ではこの分極の変化と結晶表面の電荷が中和される速度のバランスがとれており，結晶表面で発生する電荷が一定となった結果，X 線発生強度が一定となる時間が延長したと考えられる．

## 5. おわりに

本研究において，タンタル酸リチウム単結晶の焦電性を利用した X 線発生現象には，真空度依存性が大きい放電に伴うものと，真空度依存性が小さい浮遊荷電粒子に関連する機構が共存する二元機構であることが明らかとなった．X 線発生に適した真空度は 0.6 Pa より高真空領域であり，X 線発生が停止するまでの全強度は  $10^{-4}$  Pa までの実験範囲では圧力に依存性しなかった．これは結晶表面に発生した電荷が一定であり，X 線発生強度は表面発生電荷量に対応しているからであると考えられる．また昇温速度を一定にすることで X 線発生強度を 10 分間ほぼ一定に維持することができた．このことは焦電結晶を定量分析のための小型 X 線源として利用する際に有用であり，温度制御をより精密に行うことにより，X 線発生強度が一定となる時間の延長およびその精度向上が期待される．

## 謝 辞

タンタル酸リチウム単結晶を提供していただいた信越化学工業株式会社の国谷譲治氏に感謝いたします．本研究を遂行するにあたり，ご助言および焦電結晶に関する情報をいただいた京都大学工学研究科河合潤教授に感謝します．本

研究の一部は科学技術振興機構 (JST) 委託研究 (研究成果最適展開支援事業) (A-STEP) のもとで行われた．

## 参考文献

- 1) J. D. Brownridge: *Nature*, **358**, 287 (1992).
- 2) J. A. Geuther, Y. Danon: *J. Appl. Phys.*, **97**, 074109 (2005).
- 3) 河合 潤, 中江保一, 弘 栄介, 井田博之: *RA-DIOISOTOPES*, **60**, 249 (2011).
- 4) B. Naranjo, J.K. Gimzewski, S. Putterman: *Nature*, **434**, 1115 (2005).
- 5) J. Geuther, Y. Danon, F. Saglime: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 054803 (2006).
- 6) E. L. Neidholdt, J. L. Beauchamp: *Anal. Chem.*, **79**, 3945 (2007).
- 7) E. L. Neidholdt, J. L. Beauchamp: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **20**, 2093 (2009).
- 8) 弘 栄介, 山本 孝, 河合 潤: X 線分析の進歩, **41**, 195 (2010).
- 9) S. Imashuku, A. Imanishi, J. Kawai: *Anal. Chem.*, **83**, 8363 (2011).
- 10) <http://amptek.com/> 2012 年 1 月 10 日アクセス
- 11) J. D. Brownridge, S. M. Shafroth: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1477 (2003).
- 12) 河合 潤, 稲田伸哉, 前田邦子: X 線分析の進歩, **29**, 203 (1998).
- 13) J. D. Brownridge, S. Raboy: *J. Appl. Phys.*, **86**, 640 (1999).
- 14) D. Gillich, A. Kovanen, B. Herman, T. Fullem, Y. Danon: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, **602**, 306 (2009).
- 15) 日本分光学会編: “X 線・放射光の分光” (2009), (講談社サイエンティフィク).