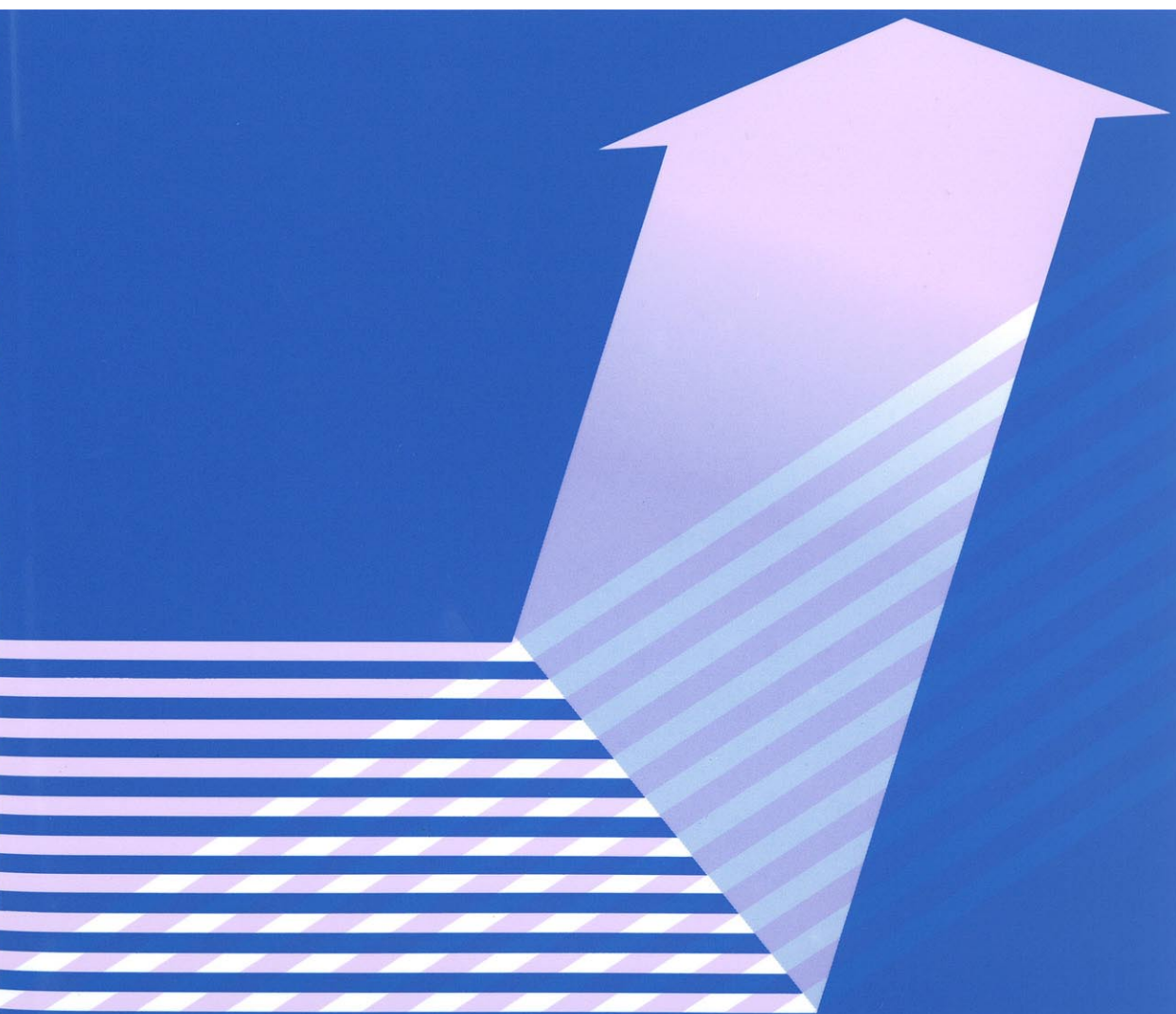


積層した焦電結晶による  
X線発生挙動およびその温度依存性

山本 孝, 馬木良輔, 山岡理恵

Temperature Dependence of X-Ray Emission Behavior from  
Stacked Pyroelectric Single Crystals

Takashi YAMAMOTO, Ryosuke UMAKI and Rie YAMAOKA





# 積層した焦電結晶による X線発生挙動およびその温度依存性

山本 孝<sup>\*,\*\*,#</sup>, 馬木良輔<sup>\*\*</sup>, 山岡理恵<sup>\*</sup>

## Temperature Dependence of X-Ray Emission Behavior from Stacked Pyroelectric Single Crystals

Takashi YAMAMOTO<sup>\*,\*\*,#</sup>, Ryosuke UMAKI<sup>\*\*</sup> and Rie YAMAOKA<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>Department of Mathematical and Material Sciences, Faculty of Integrated Arts and Sciences,  
The University of Tokushima

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

<sup>#</sup> Corresponding author: t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

(Received 8 February 2014, Accepted 9 February 2014)

A high temperature-type compact device for pyroelectric high electric field generation was assembled with 8 pieces of thin-type LiTaO<sub>3</sub> or LiNbO<sub>3</sub> single crystals (10 × 10 × 0.5 mm) stacked and a ceramic heater. Pyroelectricity-induced X-ray emission behavior from the crystals was investigated as a function of ambient temperature in the range 300 through 650 K. End-point energy of continuous X-ray was 28 keV upon heating of stacked thin LiTaO<sub>3</sub> crystals from 473 to 650 K. Discharge behaviors at the side of stacked pyroelectric crystals accompanied with X-ray emission were also discussed.

**[Key words]** Stacked pyroelectric crystal, LiTaO<sub>3</sub>, X-ray emission, Temperature dependence, Discharge

積層させた薄片状タンタル酸リチウムまたはニオブ酸リチウム単結晶とセラミックヒーターを用いた小型高電場発生デバイスを製作し、これまでの検討より高温領域である室温から 650 K までの間で X 線発生実験を行った。473 K から 650 K まで 10<sup>-4</sup> Pa 下で加熱すると最高 28 keV の X 線が発生した。積層させた焦電結晶の側面では温度変化に伴い局所的な放電が繰り返り起こった。焦電結晶の形状と放電発生について議論した。

**[キーワード]** 積層型焦電結晶, タンタル酸リチウム, X 線発生, 温度依存性, 放電特性

\* 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

\*\* 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

連絡著者: t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

## 1. はじめに

Brownridge<sup>1)</sup> は焦電材料 CsNO<sub>3</sub> の単結晶を 10<sup>-3</sup> Pa 下, 77-300 K の温度変化を与えることで最大 20 keV 程度の X 線が発生することを 1992 年に報告した。焦電材料のなかで特に LiTaO<sub>3</sub> および LiNbO<sub>3</sub> は焦電係数が大きくかつキュリー温度が高い<sup>2)</sup>。Brownridge の発見を契機とし, この二種類の単結晶表面上に温度変化に伴って形成される数十 kV 以上もの誘起高電場を利用した研究が行われてきた。2005 年頃までは電子など荷電粒子の加速器として利用した X 線<sup>3-6)</sup> および中性子<sup>7, 8)</sup> 発生現象およびその高効率化に関する研究が主に行われ, 米国 Amptek 社から小型 X 線発生デバイスとして商品化<sup>9)</sup> されるに至っている。2007 年以降は発生した高電場を機器分析に応用する研究が報告されるようになり, 有機分子のイオン化に利用した質量分析<sup>10, 11)</sup>, マイクロ電子ビーム源として利用したハンディ EPMA<sup>12-14)</sup>, カソードルミネッセンス分光器<sup>15)</sup> の作製および評価などが例として挙げられる。また焦電材料を利便性の高い小型 X 線源として改良するための有効な方法論として考えられる研究として, 二本の単結晶を対向させると X 線エネルギーが向上すること<sup>6)</sup>, 二酸化チタンナノチューブとハイブリッド化させると X 線エネルギーおよび強度が向上すること<sup>16)</sup>, 温度変化速度を制御すると X 線が発生する時間が延長可能であること<sup>17)</sup> などが報告されている。

我々は焦電材料は小型高電場発生デバイスであると位置づけ, 数十度の温度変化に伴い形成される高電場を物質変換反応に応用した, 電場触媒反応系の構築を目指した研究を行っている<sup>17, 18)</sup>。高電場または放電下にさらされた分子の活性化が実際に起こりうることは多くの事例

が報告されている。プラズマを反応促進に利用する例は, 固体触媒を使用せずに行われるヘキサデカンのクラッキングによる水素製造<sup>19)</sup>, メタン部分酸化によるメタノール製造<sup>20)</sup> およびバイオマスからの合成ガス製造<sup>21)</sup> など, 固体触媒を併用したメタン改質<sup>22, 23)</sup> をはじめとして, 近年活発に検討されている。Sekine らは数百から数千 kV の電圧を固体触媒に印加させて反応を促進させる電場触媒反応を提案している<sup>24)</sup>。彼らは一例として触媒層に 3 mA 一定の電流が流れるよう, 電力消費量約 2 W の負荷下でメタンの水蒸気改質<sup>24, 25)</sup>, メタン酸化的カップリング<sup>26)</sup>, エタノール分解反応<sup>27)</sup> などを行っており, 電圧未印加時と比較して反応が促進される温度の大幅な低下に成功している。このときに使用する固体触媒材料が適切な電気伝導率を有することが重要であり, 絶縁体では放電が起こり, 导体では電場が立たないために反応促進効果が低いと提案されている。

最近, LiTaO<sub>3</sub> または LiNbO<sub>3</sub> とバクテリアを分散させた緩衝溶液を 293-318 K の 32 分周期の温度サイクル下におくとバクテリアが死滅することが報告された<sup>28)</sup>。この現象は焦電特性により水中で生じた反応性酸素種によるものであると提案されており, 活性酸素検出用蛍光試薬である DCFH と反応することが確認されている。その一方, 焦電結晶上に自発的に形成される高電場を物質変換反応に用いた報告例は著者らが知る限りではない。

現在までに報告されている焦電特性を利用する研究では最高でも 423 K 程度であり, より高温領域での X 線発生現象も含め, 高電場形成に関する検討は稀有である。焦電材料上で形成される高電場を用いて物質変換反応を効率よく行うためには反応温度を高くすることが望ましく,

423 K以上の温度でも実際に高電場が形成するかを確認する必要がある。本研究では最高640 Kまで昇温可能な高電場発生装置を製作し、X線発生挙動に関する検討を行った。

## 2. 実験

### 2.1 高温型高電場発生ユニット製作

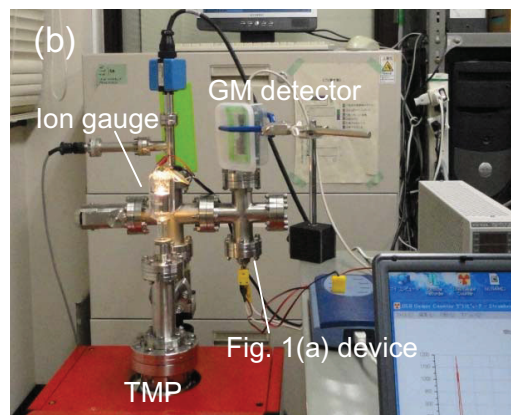
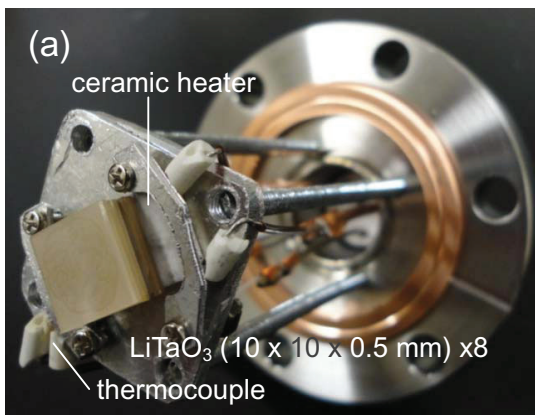
薄片状のLiTaO<sub>3</sub>またはLiNbO<sub>3</sub>単結晶(Dalian Keri Optoelectronic Technology Co. Ltd 製; z-cut; 10 × 10 × 0.5 mm; 片面研磨)を八枚重ね、773 Kまで加熱可能なマイクロセラミックヒーター(坂口電熱社製. MS-1, 10 × 20 mm)に導電性銀ペースト(D-550, 藤倉化成)で固定した。焦電結晶を接着したヒーターは、25 mm角に切断したアルミ板上に細長く加工したアルミ板とM1.7ねじを用いて固定した。熱電対は接着剤付銅板で挟み込み、セラミックヒーター上に固定した。セラミックヒーター、焦電結晶および熱電対を装着したアルミ板を4P電流導入端子付ICF70フランジにM3ねじを使用して固定し、真空フランジ一体型高温型高電場発生ユニットを製作した(Fig.1(a))。セラミックヒーターと熱電対の導線部分にはムライト製の

絶縁管を挿入した。

### 2.2 高電場発生実験

2.1項で製作した真空フランジ一体型ユニットは、ICF70四方クロスフランジを介してオイルフリーの小型ポンプシステム(ファイファーバキューム社 HiCube80 classic. ターボ分子ポンプ: HiPace80, ダイアフラムポンプ: MVP040)に接続した。高電場発生ユニットの対面には、ブラנקフランジに直径10 mmの穴を穿ち、厚さ50 μmのカプトン膜をエポキシ系接着剤で貼り付けた検出窓を装着させた。

焦電結晶上でのX線発生実験は10<sup>-4</sup> Pa下、セラミックヒーターに直流電源(高砂, KX-100L)にて適宜0-40 V印加して温度変化を与えることで行った(Fig.1(b))。40 V印加時の出力電流値は最大で0.4 A, 定常で0.2 Aであった。X線強度測定にはガイガーミュラー(GM)検出器(ストロベリーリナックス), X線スペクトル測定及び発生した最高エネルギーの測定にはSi-PIN検出器(Amptek社 X-123)を用いた。ユニットの温度計測はPicoLog(PICO Technology, TC-08 USB)にて行った。



**Fig.1** Photos of a high temperature-type compact device for high electric generation with stacked pyroelectric crystals (a), and the experimental setup for X-ray generation.



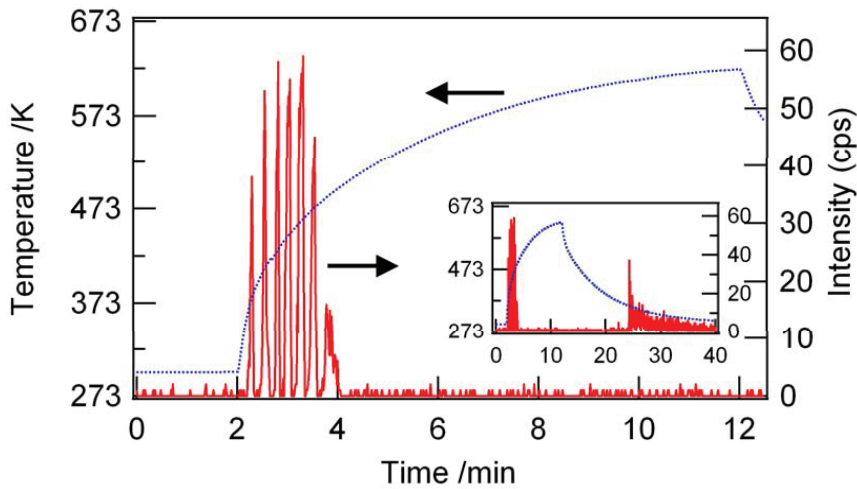
### 3. 結果と考察

#### 3.1 X線発生時の温度依存性

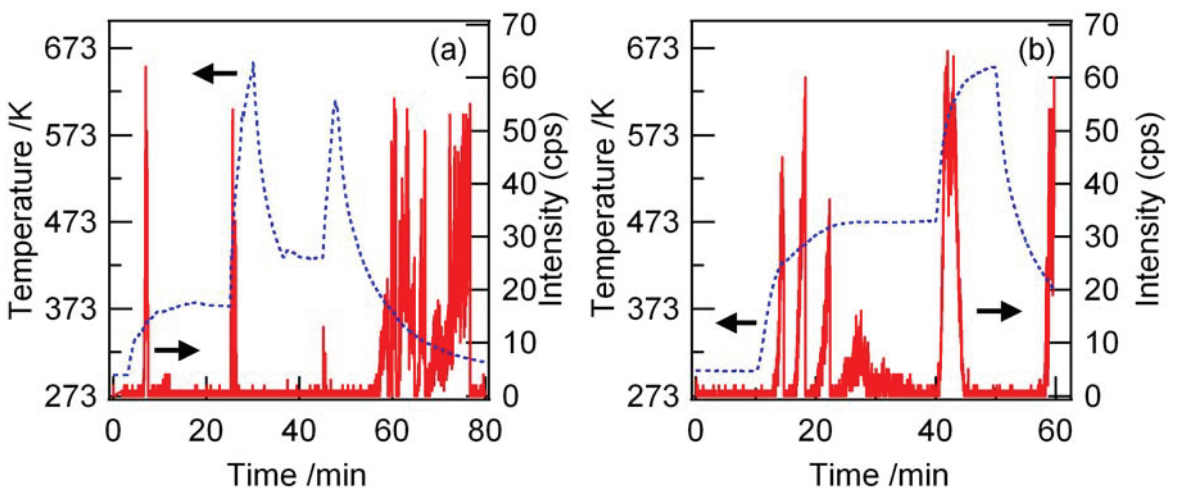
LiNbO<sub>3</sub>を使用して組み上げたユニットに10<sup>-4</sup> Paの真空下でセラミックヒーターに40 V印加して温度変化を与えたときのX線発生挙動をFig.2に示す. 焦電結晶は623 Kまで上昇し, 加熱開始2分間でスパイク状のX線発生挙動が複数回

確認された. 電圧印加を停止すると自然放冷開始12分後よりX線が計測された. LiTaO<sub>3</sub>単結晶を用いた場合でも同様のX線発生挙動が観測された.

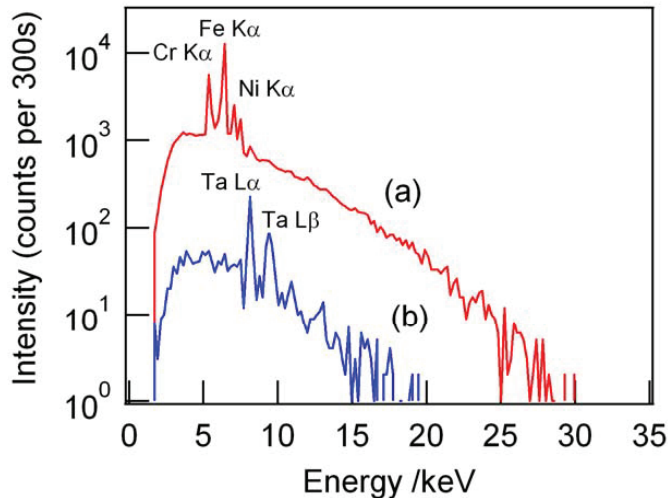
Fig.3にLiTaO<sub>3</sub>単結晶を用い, セラミックヒーターへの印加電圧を0-10-40-12-40-0 V (a), 0-19-40-0 V (b)と温度制御パターンを変えたときのX線発生プロファイルおよび結晶温度を示



**Fig.2** X-ray emission behavior from stacked LiNbO<sub>3</sub> single crystals. LiNbO<sub>3</sub>: 10 × 10 × 0.5 mm × 8 pieces. Pressure: 10<sup>-4</sup> Pa.



**Fig.3** Temperature dependences of X-ray emission behavior from stacked LiTaO<sub>3</sub> single crystals. Applied voltage: (a) 0-10-40-12-40-0 V; (b) 0-19-40-0 V. LiTaO<sub>3</sub>: 10 × 10 × 0.5 mm × 8 pieces. Pressure: 10<sup>-4</sup> Pa.

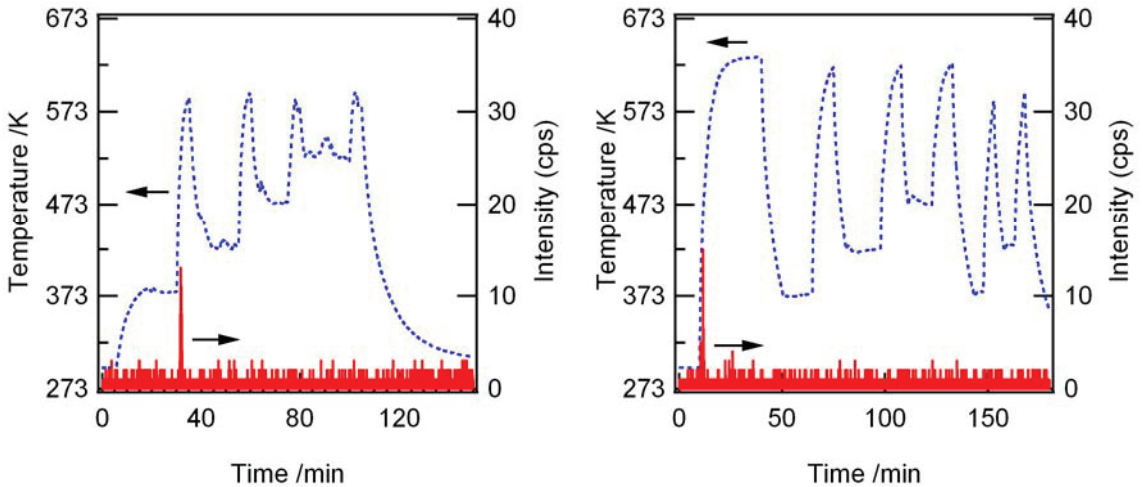


**Fig.4** X-ray spectrum from stacked LiTaO<sub>3</sub> single crystals. Pressure: 10<sup>-4</sup> Pa. Temperature: (a) 473 K → 653 K; (b) 653 K → cooling.

す。373, 423, 473 Kで一定温度に保たれた状態ではX線は検出されなかった。これらの温度から昇温した際には発生したX線が計測されており、373 K以上でもタンタル酸リチウム単結晶上に高電場が形成されていることは明らかである。次に、形成された最高電位を検証するためにX線スペクトルを計測した。473 Kからの加熱時および653 Kから自然放冷した際に計測されたX線スペクトルをそれぞれFig.4に示す。473 Kから加熱したときの白色X線エネルギーの最大値は28 keVであり、473 K以上でも少なくとも30 kV近くの電位が焦電結晶上に形成可能であることが確認された。また653 Kからの冷却過程で形成された電位は473 Kからの加熱時より低く、計測された白色X線の最大エネルギーは17 keVであった。焦電結晶の加熱および冷却時に計測されたX線スペクトルには、白色X線に重畳して何種類かの発光線が確認された。今回使用したX線発生デバイスはLiTaO<sub>3</sub>単結晶の-z面をヒーターに接続して製作しており、ステンレス

製真空チャンバー内に收容されている。前報までの報告と同様<sup>17,18)</sup>、加熱時には検出器側に向向している+z面が負に帯電し、はじき飛ばされた電子が容器内部のステンレスに衝突し、構成成分である鉄、ニッケル、クロムの特性線が計測されたと考えられる。冷却時には逆に+z面が正に帯電することにより浮遊電子が焦電結晶に衝突し、結晶構成成分であるタンタルの特性X線が計測された。

一方、タンタル酸リチウムのキュリー温度891 Kより高い値を示すニオブ酸リチウム(1483 K)単結晶を用いて同様の実験を行ったが、現時点では高温でのX線発生挙動に関する再現実験に成功していない(Fig.5)。タンタル酸リチウムを用いた際には473 K以上で高電場発生していること、自発分極を失うキュリー温度よりも低い温度領域であることから、ニオブ酸リチウム上でも高電場は形成可能であると考えている。今回X線が検出されなかった要因が製作したデバイスまたは計測系に不備があるのか、また他の



**Fig.5** X-ray emission experiments upon thermal switching up to 653 K from stacked LiNbO<sub>3</sub> single crystals. Pressure: 10<sup>-4</sup> Pa.

要因があるのかは不明であるが、再実験、条件検討を行う必要がある。

### 3.2 焦電結晶上での放電挙動

焦電結晶上でのX線発生挙動について、我々は放電に伴う短時間のX線発生に付随して浮遊電荷の衝突に伴う長時間のX線発生が起こる二元機構を提案している<sup>17)</sup>。焦電結晶表面上での放電現象は大平らにより詳細に検討されており、グロー放電の発生とともにX線発生強度が瞬間的にゼロになること、温度変化率が大きいほど放電が起こりやすいことが報告されている<sup>29)</sup>。今回の我々の実験ではFig.2および3に見出されるとおり、1ステップの温度変化過程で放電に伴う現象であると考えられる複数回のスパイク状のX線発生が計測される事象が頻発した。焦電結晶の温度制御用ヒーターとして前報では小型ペルチェ素子、本研究ではセラミックヒーターを使用している。最大負荷容量が違うこともあり、それぞれの昇温速度が大きく異なる。たとえば今回では加熱開始後2分以内に473 Kに達

するのに対し、前報では373 Kに達するには5分要している。大平らが指摘<sup>29)</sup>している通り、温度変化率が大きかったことが放電現象が発生しやすかった一因であると考えられる。

放電発生現象が頻発したもう一つの要因は、高電場発生デバイスが厚さ0.5 mmの薄片状単結晶を複数枚重ねて製作されているユニット特有の形状に関連していると考えている。先の検討では3×3×10 mmの柱状単結晶を使用していたのに対し、本研究では厚さ0.5 mmの薄片状単結晶8枚を極少量の銀ペーストで接着して使用している。各結晶の辺は必ずしも完全に密着しているわけではなく、ミクロンあるいはサブミクロンレベルの隙間が存在する可能性がある。温度変化に伴い密着していない箇所では焦電結晶z面の稜部位が帯電しており、絶縁破壊に伴う放電が起こりやすくなっていたのではないかと考えている。

最後に薄片状の焦電結晶を積層させて作製した本ユニットからの放電現象の直接観察を試みた。大気圧下で40 V印加すると数秒ごとに乾い





**Fig.6** Sporadic discharge at the side of stacked LiTaO<sub>3</sub> single crystals upon heating under atmospheric pressure.

た音とともにスポットが発光する現象を確認することができた (Fig.6). 発光箇所は常に側面であるものの場所が固定されることなく、側面四方の任意のスポットがランダムに発光した。上述の通り本ユニットでは薄片状結晶の稜が突き出た箇所が多数形成されており、電荷が集中することにより放電が繰り返し起こったのではないかと考えられる。このことは温度変化に伴うLiNbO<sub>3</sub>からの電子放出挙動について、研磨面より粗い表面からの方が強いとする報告<sup>30)</sup>とも対応している。積層型ユニットを10<sup>-4</sup> Pa下で温度変化を与えた場合でも局所的な放電現象は目視可能であった。

#### 4. おわりに

本研究では最大で773 Kまで加熱可能であるセラミックヒーターおよびタンタル酸リチウム単結晶を用いた高電場発生ユニットを組み上げ、473 K以上でも温度変化に伴いX線発生可能な高電場が形成されていることを確認した。これまでの検討にて、焦電結晶表面に金属箔を装着している状態でも高電場が形成されていることを確認しており、今後、触媒成分を表面に塗布し

て活性試験への応用を試みたい。

薄片状結晶を積層させて作製した本ユニットでは側面からの放電が頻発し、安定にX線を発生させることが困難であった。Imashukuらは焦電結晶を用いたEPMAを製作しており、その際に結晶表面に金製の針を立て、真空グリースで絶縁することで電子ビームを収束させることに成功している<sup>14,31)</sup>。我々のデバイスでも柱状の結晶を利用するか、積層型の場合でも側面に真空グリースを塗布して絶縁すればランダムな放電が抑制された安定な高電形成およびX線発生が可能になるのではないかと考えている。

#### 5. 謝辞

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) 塩崙 忠:「電気電子材料」,(1999), (共立出版).
- 3) J. D. Brownridge, S. Raboy: *J. Appl. Phys.*, **86**, 640-647 (1999).
- 4) J. D. Brownridge, S. M. Shafroth, D. W. Trott, B. R. Stoner, W. M. Hooke: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1158-1159 (2001).
- 5) J. D. Brownridge, S. M. Shafroth: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1477-1479 (2003).
- 6) J. A. Geuther, Y. Danon: *J. Appl. Phys.*, **97**, 5 (2005).
- 7) B. Naranjo, J. K. Gimzewski, S. Putterman: *Nature*, **434**, 1115 (2005).
- 8) J. Geuther, Y. Danon, F. Saglime: *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 4 (2006).
- 9) <http://www.amptek.com/coolx.html>, (2014年2月アクセス).
- 10) E. L. Neidholdt, J. L. Beauchamp: *Anal. Chem.*, **79**,

- 3945-3948 (2007).
- 11) E. L. Neidholdt, J. L. Beauchamp: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **20**, 2093 (2009).
  - 12) S. Imashuku, A. Imanishi, J. Kawai: *Anal. Chem.*, **83**, 8363-8365 (2011).
  - 13) S. Imashuku, J. Kawai: *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, 2 (2012).
  - 14) 今西 朗, 今宿 晋, 河合 潤: X線分析の進歩, **44**, 155-164 (2013).
  - 15) 冬野直人, 今宿 晋, 河合 潤: 分光研究, **61**, 190-193 (2012).
  - 16) Y. Alivov, M. Klopfer, S. Molloy: *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 4 (2013).
  - 17) 山岡理恵, 山本 孝, 湯浅賢俊, 今井昭二: X線分析の進歩, **43**, 381-389 (2012).
  - 18) 山岡理恵, 馬木良輔, 山本 孝: X線分析の進歩, **44**, 261-267 (2013).
  - 19) H. Taghvaei, A. Jahanmiri, M. R. Rahimpour, M. M. Shirazi, N. Hooshmand: *Chem. Eng. J.*, **226**, 384-392 (2013).
  - 20) L. M. Zhou, B. Xue, U. Kogelschats, B. Eliasson: *Plasma Chem. Plasma Process.*, **18**, 375-393 (1998).
  - 21) V. Goujard, J. M. Tatibouet, C. Batiot-Dupeyrat: *Appl. Catal. A*, **353**, 228-235 (2009).
  - 22) C. J. Liu, R. Mallinson, L. Lobban: *J. Catal.*, **179**, 326-334 (1998).
  - 23) X. Tu, J. C. Whitehead: *Appl. Catal. B-Environ.*, **125**, 439-448 (2012).
  - 24) Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi: *J. Phys. Chem. A*, **114**, 3824-3833 (2010).
  - 25) K. Oshima, T. Shinagawa, M. Haraguchi, Y. Sekine: *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 3003-3011 (2013).
  - 26) K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, E. Kikuchi, Y. Sekine: *Fuel*, **107**, 879-881 (2013).
  - 27) Y. Sekine, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi: *Catal. Today*, **146**, 183-187 (2009).
  - 28) E. Gutmann, A. Benke, K. Gerth, H. Bottcher, E. Mehner, C. Klein, U. Krause-Buchholz, U. Bergmann, W. Pompe, D. C. Meyer: *J. Phys. Chem. C*, **116**, 5383-5393 (2012).
  - 29) 大平健悟, 今宿 晋, 河合 潤: X線分析の進歩, **44**, 145-153 (2013).
  - 30) B. Rosenblum, P. Braunlich, J. P. Carrico: *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 17-19 (1974).
  - 31) S. Imashuku, A. Imanishi, J. Kawai: *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 073111 (2013).