

# 形状の異なる焦電結晶積層体による X線発生挙動および放電特性

山本 孝<sup>a,b\*</sup>, 宮園拓自<sup>b</sup>, 栗本彰人<sup>b</sup>

## X-ray Emission and Discharge Behavior on Three Kinds of Stacked Pyroelectric Single Crystal Units

Takashi YAMAMOTO<sup>a,b\*</sup>, Takuji MIYAZONO<sup>b</sup> and Akihito KURIMOTO<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Natural Science, Division of Science and Technology, Tokushima,  
2-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8506, Japan

<sup>b</sup> Department of Mathematical and Material Sciences, Faculty of Integrated Arts and Sciences,  
Tokushima University,  
1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

(Received 5 January 2019, Revised 15 January 2019, Accepted 16 January 2019)

Three types of stacked LiTaO<sub>3</sub> single crystal units were assembled to investigate effects of shape of the single crystal and degree of ambient pressure on X-ray emission and discharge behavior based on the pyroelectricity. Every instantaneous emission of visible light due to discharge occurred at the side of stacked crystals during heating and cooling cycle between room temperature and 400 K under atmospheric pressure. Discharge frequency on a stacked unit made of equal-sized four pieces (type-A) was five times more than that on a unit made of irregularly-sized pieces (type-C). Discharge occurred possibly at narrow gap between two pieces of plate-like single crystal. During heating process up to ca. 400 K under 1 or 10<sup>-4</sup> Pa, spike-like X-ray emission for a few seconds through one minute occurred repeatedly on both type-A and -C units. The maximum energy of emitted X-ray was independent on both degree of vacuum and shape of stacked plate-like LiTaO<sub>3</sub> single crystal. Discharge on type-A unit was suppressed by coating of stacked crystals with dielectric grease whereas high voltage generated on the coated unit. Origin of spike-like X-ray emission and discharge on stacked LiTaO<sub>3</sub> units was discussed.

**[Key words]** Stacked pyroelectric single crystal, LiTaO<sub>3</sub>, X-ray emission, Discharge, Degree of vacuum

タンタル酸リチウム単結晶を積層させたユニットの焦電特性に基づく放電およびX線発生挙動について、結晶形状および真空度による相違を検討した。大気下での室温～400 Kの温度変化サイクルに伴う放電現象はいずれも積層型結晶ユニット側面で観察された。放電回数は同一形状の板状単結晶を使用したユニットの方が形状不揃いの結晶を同一枚数積層させたときより5倍多く、側面に絶縁グリースを塗布すると大幅に抑

a 徳島大学大学院社会産業理工学研究部自然科学系 徳島県徳島市南常三島町 2-1 〒770-8506

\* 連絡著者: takashi-yamamoto.ias@tokushima-u.ac.jp

b 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

制された。放電は積層した板状結晶の間隙で起こり、加熱時には数秒から 1 分間の短時間のスパイク状の X 線が繰り返し発生した。X 線の最高エネルギーは 1 Pa と  $10^{-4}$  Pa では相違なかったが、やや 1 Pa の方がスパイク状 X 線の発生頻度が高かった。スパイク状の X 線発生および放電挙動の要因について議論した。

【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, 放電, 真空度

## 1. 緒言

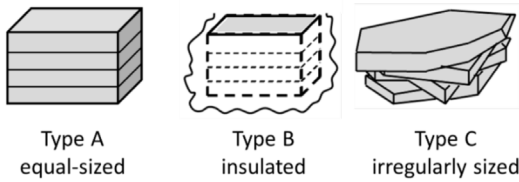
誘電体のなかには温度が変化すると結晶を構成するイオンの荷電重心位置の変化により自発分極が変化する一群が存在し、この焦電特性に基づく電気出力は赤外線センサー、赤外分光光度計の検出器として広く利用されてきた。焦電体のなかにはタンタル酸リチウム  $\text{LiTaO}_3$  およびニオブ酸リチウム  $\text{LiNbO}_3$  など温度変化に伴い数十 kV 以上の高電圧を発生する物質が存在し、電子などの荷電粒子が生じた電場により加速されてターゲットまたは結晶表面に衝突することに伴う X 線発生現象が 1992 年に Brownridge により報告された<sup>1,2)</sup>。このような高電圧は温度変化のみで自発的に生じることから特別な高電圧発生回路 / 機器は不要であり、のちに乾電池駆動可能な小型 X 線源として市販された焦電結晶 X 線管<sup>3,4)</sup>は、蛍光 X 線分析<sup>5,6)</sup>や X 線吸収スペクトル測定<sup>7)</sup>等にも利用されている。焦電性に起因する高電場は電子など荷電粒子を加速することを利用した X 線<sup>8-13)</sup>および中性子発生現象<sup>14,15)</sup>に関する基礎研究、電子線源<sup>16-18)</sup>とした利用のほか、近年ではカソードルミネッセンス分光器の製作<sup>19,20)</sup>、有機分子のイオン化による質量分析<sup>21,22)</sup>、バクテリア死滅(抗菌活性)<sup>23)</sup>または色素分解<sup>24,25)</sup>などの焦電触媒作用、貴金属ナノ粒子合成<sup>26)</sup>等、多様な用途が開発されつつある。

我々も  $\text{LiTaO}_3$  を代表とする一連の焦電結晶群が低消費電力型高電場発生ユニットであると

の観点で検討を進めており、焦電特性による X 線発生現象が結晶近傍の残留ガス成分の放電と荷電粒子の衝突による異なる二元機構が共存することを提案し、X 線発生は真空度が  $10^{-4}$  Pa でも起こり、X 線発生終了までの積分強度が 1 Pa まで一定であることを報告している<sup>11)</sup>。またおよそ 470 K からの加熱および 650 K からの冷却過程でもタンタル酸リチウム単結晶から 15 keV 以上の X 線が発生すること、板状の単結晶を積層させても X 線が発生可能な高電圧が発生し、その側面には目視可能な放電が頻発することを確認している<sup>27,28)</sup>。焦電材料では特定の結晶軸方向のサイズと誘起される電圧間には密接な関係があり、 $\text{LiTaO}_3$  単結晶では少なくとも 60 kV までは z 軸長と比例関係にあるとされている<sup>29)</sup>。単一厚さの単結晶を積層させることで自在に誘起される電圧および X 線エネルギーを制御することが可能であれば用途に応じた z 軸長に焦電結晶をカットすることが不要となり、焦電特性を利用した詳細な物性 / 開発研究をより簡便に行うことが可能となる。そこで本研究では積層させた  $\text{LiTaO}_3$  ユニットによる焦電特性をより詳細に検討するため、積層させる結晶の形状、真空度、側面への絶縁グリース塗布が放電特性および X 線発生挙動に関する影響を検討した。

## 2. 実験

積層型焦電結晶ユニットは板状のタンタル酸リチウム  $\text{LiTaO}_3$  単結晶 (Dalian Keri



**Fig.1** Schematic views of three types of stacked pyroelectric crystal units.

Optoelectronic Technology Co. Ltd または光学技研,  $z$ -カット,  $10 \times 10 \times 0.5$  mm ; 片面研磨) 4 枚, ペルチェ素子 ( $15 \times 15$  mm, 5A), 銅板, アクリル板, アルメル・クロメル線 (ニラコ, 0.10 mm テフロン被覆) より製作し, 電流導入端子つき ICF70 四方クロスフランジに固定した<sup>27,28)</sup>. 板状結晶は導電性ペースト (藤倉化成, D-550) で貼り合わせた. ペルチェ素子には熱伝導両面テープ (ANIEX, PA-069) で銅板 (厚さ 0.5 mm) を接着し, その上に貼りあわせた単結晶を  $-z$  面がペルチェ素子側となるよう装着した. アルメル・クロメル線より作成した K 型熱電対の先端は結晶近傍の銅板上に装着した. 製作したユニットは同じサイズの結晶を積層させた同一形状型 (タイプ A), タイプ A の積層させた結晶側面にシリコン真空・絶縁グリース (Super Lube) を 3 ~ 5 mm 程度の厚さで塗布した絶縁型 (タイプ B),  $22(x) \times 32(y) \times 0.5(z)$  の板状単結晶を不揃いな形状に分割して 4 枚積層させた結晶不揃型 (タイプ C) の 3 種類である (Fig.1).

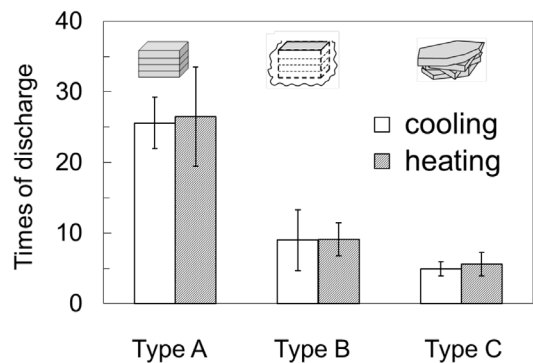
高電場発生実験は大気圧, 1 Pa (中真空) または  $10^{-4}$  Pa (高真空) 下, ペルチェ素子に直流電源 (高砂, KX-100L) にて 2.0 V 印加して加熱, 10 分後電圧印加を停止し 20 分間放置することによる放冷 (冷却) を 1 セットとする室温からおよそ 400 K までの温度変化を繰り返すことで行った. 温度計測は PicoLog (PICO Technology, TC-08 USB) にて行った. 結晶表面近傍に形成

された焦電特性に起因する電場は X 線をガイガーチューラー検出器 (ストロベリーリナックス) または Si-PIN 検出器 (Amptek, X-123) にて計測することにより評価した. 放電の確認は大気下暗中で行い, 発光現象を目視にて観察した.

### 3. 結果

#### 3.1 放電挙動

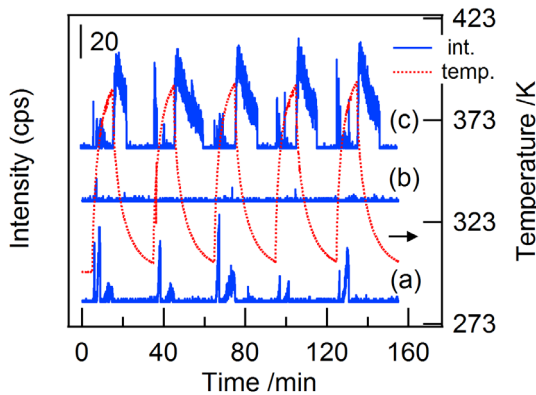
はじめに板状 LiTaO<sub>3</sub> 単結晶 4 枚積層からなるユニットについて, 結晶形状および側面の絶縁処理による放電挙動の相違を検討した. 各ユニットについて, 加熱 - 冷却サイクルを 10 セット行い, その放電回数を Fig.2 にまとめた. 瞬間的な微小領域での発光が起こる際には小音が発生しており, 暗中で試行で目視された発光現象を放電として整理している. 加熱および冷却 (放冷) 過程での放電回数は結晶形状に依存せず, 目視された放電現象はすべて側面で起こっていた. 放電回数は同一形状の単結晶を積層させたタイプ A が最も多く, 絶縁グリースを塗布すると頻度は 1/3 程度に抑制された. 形状不揃いの結晶を積層させたタイプ C の放電回数は最少であった.



**Fig.2** Discharge frequency on three types of stacked pyroelectric units upon heating and cooling cycles under atmospheric presser.

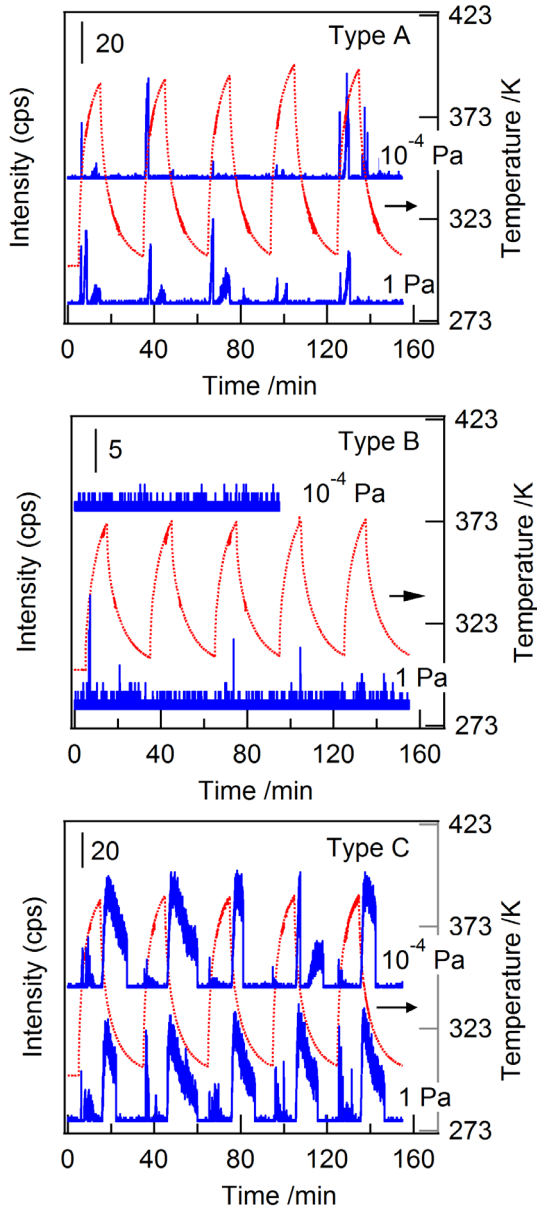
### 3.2 X 線発生実験

上述の通り 3 種類のユニットでは大気圧下での温度変化に対応して放電現象が観察されるが、ユニットから 5 cm の距離に設置された検出器では X 線は計測されなかった。Fig.3 に形状および状態の異なる 3 種類のユニットによる X 線発生実験を中真空 1 Pa 下で行った結果を示す。加熱時には数秒から 1 分間の短時間のスパイク状の X 線が繰り返し発生した。このとき各ユニットはステンレス製真空チャンバー内に、検出器はカプトン膜 (厚さ 50  $\mu\text{m}$ ) を介して大気下に設置されており、空気層の厚みはおよそ 2 mm である。同一形状の単結晶を積層させたタイプ A では先報<sup>28)</sup>と同様、スパイク状の X 線発生が頻発しており、計測された強度の偏差は大きかった。不揃いの板状結晶を積層させたタイプ C では加熱時にはスパイク状の X 線発生挙動が観察されたものの、放冷時には継続して減衰する X 線が計測され、3 ~ 8 分後には計測される X 線強度が突然ゼロとなった。タイプ A, C ともに発生 X 線の積分強度は一定ではなかった。また積層させた単結晶 4 枚の側面に絶縁グリースを塗布したタイプ B では X 線はほ



**Fig.3** X-ray emission behavior upon heating and cooling cycle by (a) Type-A, (b) Type-B and (c) Type-C stacked pyroelectric units. Pressure: 1 Pa.

とんど計測されなかった。X 線発生実験を高真空  $10^{-4}$  Pa 下で行ったところ、中真空下での挙動と比較してスパイク状の X 線発生回数がやや少なかった。また同一ユニットによる積分強度の明確な相違は確認されなかった (Fig.4)。



**Fig.4** Effects of ambient pressure on X-ray emission behavior on three types of stacked pyroelectric units upon heating and cooling cycles.

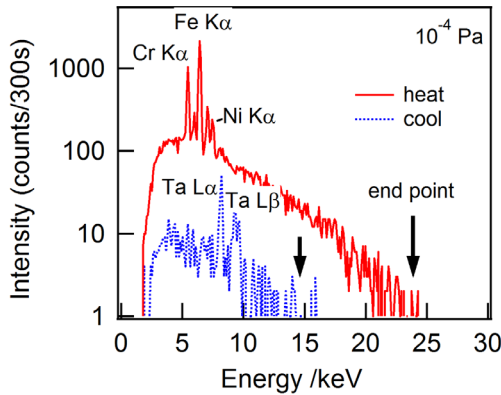


Fig.5 Typical X-ray spectra from Type-A unit and estimation of the maximum energy.

焦電性に起因する電圧変動は内部抵抗が大きな電圧計を利用すると計測可能であるものの、生じる電荷量そのものが計測手法に対して著しく少ないために正確な電圧測定は困難である<sup>30)</sup>。一方で焦電結晶中に生じた最高電圧は計測される X 線の最高エネルギー位置に対応しており、X 線スペクトルの片対数表示より比較的容易に見積もることが可能である<sup>2)</sup>。Si-PIN 検出器により計測した X 線スペクトルの一例を Fig.5 に示す。多くの研究グループによる先行研究と同様、白色 X 線に重畳して加熱過程では電子が負電荷を帯びたタンタル酸リチウム単結晶の +z 面近傍から離れる方向に加速されてステンレス製真空チャンバー内壁に衝突、冷却過程では真空中に存在する浮遊電荷が引き寄せられて結晶 +z 面に衝突することに伴う構成成分の特性線が観測されている。X 線発生が計測されたタイプ A, C に対して異なる真空度で発生した X 線スペクトル測定を行い、読み取った最高エネルギーを Fig.6 にまとめた。板状結晶 4 枚を積層させた際に発生する X 線の最高エネルギーは、偏差は非常に大きいもののタイプ A, C ともに 10 ~ 20 keV であった。

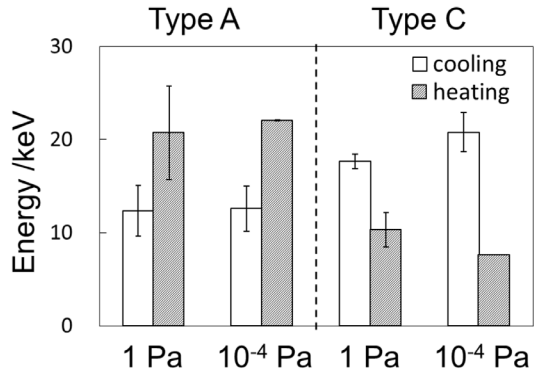


Fig.6 Estimated maximum energy of emitted X-ray from Type-A and -C units.

#### 4. 考 察

我々は先行研究にて z 軸長 0.5 mm の LiTaO<sub>3</sub> 単結晶 8 枚を積層させたユニットによる X 線発生実験を行っている。このとき温度変化サイクルに伴い積層させた結晶の側面で瞬間的なスポット発光がランダムな位置で数秒おきに起こり、同時に小さくパチッと音がすることを確認した<sup>28)</sup>。この瞬間的な発光は絶縁破壊に伴う放電現象であると考えている。本研究で用いた積層型ユニットはすべて厚さ 0.5 mm の薄片を導電性ペーストで貼り合わせており、貼り合わせた際にペーストが結晶面からはみ出さないように塗布している。その結果、先行研究<sup>28)</sup>と同様に結晶の端は完全に密着しておらず、ミクロンあるいはサブミクロンレベルの極めて微小な間隙が存在していると予想される。完全に密着していない端には結晶内部の分極変化に伴い生じた表面電荷が集中し、板状結晶の間隙で絶縁破壊に伴う放電が容易に起こったと考えられる。タイプ A および B では 10 mm 角板状結晶、タイプ C では形状不揃いの結晶を 4 枚貼りあわせて作成されている。Fig.1 のモデル図のとお

りタイプ C ユニットでは結晶の接合面で外部に露出している長さが相対的に短い。その結果放電が起りやすい間隙の数が相対的に少なくなり、同一形状の結晶を積層させたタイプ A より放電回数が少なかったと考えられる。またタイプ A の側面に絶縁グリースを塗布したタイプ B ではグリースがその狭小な間隙を完全に閉塞しなかったため、放電頻度は大幅に下がったものの完全には抑制されなかったと考えられる。Brownridge らは板状の焦電結晶表面をエポキシ樹脂で覆うと LiTaO<sub>3</sub> 構成成分由来の特性 X 線は観察されなくなるものの、その内側には電場が形成されていることを報告している (エポキシ層厚さは不明)<sup>2)</sup>。我々の検討でも放電現象が確認されていることからタイプ B でも高電圧は発生していると考えられるが、外部の X 線検出器では計測されなかった。このとき塗布した絶縁グリースの厚みは 3 ~ 5 mm であり、浮遊電荷が結晶表面近傍の電場により加速されることが制限されている、またはグリースと結晶の間隙で X 線が発生していたとしてもグリース層を透過して検出器に到達した量がわずかであったと考えている。

焦電材料では特定の結晶軸長に対応して誘起される電圧が大きくなる特性があり、LiNbO<sub>3</sub> 系材料では特に大きく<sup>31)</sup>、LiTaO<sub>3</sub> 単結晶では少なくとも 60 kV までは結晶厚さと比例関係があること<sup>29)</sup>、2 個の  $z$  軸長 1 cm 単結晶を対向して配置すると最高 215 keV の X 線が発生<sup>9)</sup> することが報告されている。今回作製したユニットでは  $z$  軸長が同一の板状単結晶を 4 枚重ねており、総  $z$  軸長はすべて 2 mm である。このとき単結晶形状およびペルチェ素子との接地面積はタイプ A と C では異なり、ペルチェ素子への電圧印加および放冷に伴う積層結晶ユニット

の温度変化速度は必ずしも同じではないと考えられる。温度変化速度の影響も一因として発生した X 線の最高エネルギー偏差がユニット間でやや大きいものの、本質的には先行研究と同様に  $z$  軸長に対応した同程度の高電圧が発生していると考えている。

Fig.3 および Fig.4 に示す通り、積層型の焦電結晶から発生する X 線はスパイク状に強度が変動していた。定常状態にある焦電体では特定の結晶軸方向に分極している外表面に対し、対イオンとなる浮遊電荷 (電荷粒子) が付着して電気的に中和されている。温度変化による結晶内部の分極の増加または減少速度に対して表面に付着している荷電粒子の増減が遅れることにより結晶表面が帯電し、その結果形成される電場が荷電粒子を加速する機構<sup>2)</sup>が焦電特性を利用した X 線発生機構に関する共通認識である。この機構に基づくと焦電結晶の温度変化が速い方が帯電量も増加する。先行研究として行った柱状のタンタル酸リチウム単結晶を用いた X 線発生実験では、加熱した焦電結晶の放冷を開始した 1 分間にスパイク状の X 線が発生し、計測強度は減少したあと徐々に増加して約 5 分後にピークを迎え、その後なだらかに減衰しながらおよそ 20 分間継続することを確認している<sup>11)</sup>。このスパイク状 X 線の起源は、結晶  $z$  面近傍で起こった放電に伴い近傍の気相分子から形成された多数の電子が高頻度でターゲットに衝突することにより短時間かつ高強度で生じたものであると提案している。柱状の単結晶単独で作成したユニットと比較して本研究にて用いた積層型ユニットでは放電頻度が著しく高いため、その形状にかかわらずスパイク状の X 線発生頻度が高くなっていることは明らかである。また放電に伴って生じた多量の電子は速やかに  $z$  面近傍

の帯電を中和するために X 線発生は停止し、原子位置が定常状態に達して結晶内部での分極が変化しなくなるまで帯電 - 放電または浮遊電荷の衝突による X 線発生が繰り返し起こっていると考えられる。不揃い結晶積層型タイプ C では同一形状型タイプ A より X 線が計測される時間が相対的に長くなっており、放電頻度が低いことと対応している。実際の LiTaO<sub>3</sub> 結晶の温度変化速度はペルチェ素子による加熱過程と比較して放冷過程、板状結晶間の接地面積が広い同一形状型ユニット (タイプ A) と比較して不揃い型ユニット (タイプ C) の方が遅い可能性がある (実測温度はペルチェ素子表面)。上述の通り焦電結晶の温度変化速度が高い方が帯電量も多く、放電が起こりやすくなると考えられる。したがって積層型焦電結晶ユニットによる放電および X 線発生挙動には、板状結晶間の極めて狭い隙間の数に加えて実際の温度変化速度双方が関係すると推定された。

## 5. 結 言

本研究では板状タンタル酸リチウム単結晶を 4 枚積層させたユニットによる高電圧発生実験を行い、放電および X 線発生挙動を観察した。放電現象は積層させた板状結晶間のきわめて狭い隙間で発生しており、同一形状の結晶を積層させたタイプ A ユニットでは不揃い結晶積層型タイプ C より放電頻度が 5 倍程度高かった。タイプ C ユニットでは放電頻度は低下するが生じた最高電圧にはタイプ A と本質的な相違はないこと、不揃いの結晶でも X 線発生挙動の真空度依存性は小さいことが結論された。側面に絶縁グリースを塗布すると外部検出器による X 線計測はバックグラウンドレベルとなり放電現象も抑制されるものの、放電可能なレベルの高電圧

は生じることが確認された。このことは焦電材料は基本ユニットを積層させることでも電圧制御が可能であること、粉碎後や周囲に物質が存在しても近傍で高電場が形成されることを示しており、焦電特性を物質変換反応など新機能へ利用するための知見が得られた。

## 謝 辞

本研究の一部は科学研究費補助金 挑戦的探究 (萌芽) (17K19180) の支援のもとで行われた。

## 参考文献

- 1) J. D. Brownridge: *Nature*, **358**, 287-288 (1992).
- 2) J. D. Brownridge, S. Raboy: *J. Appl. Phys.*, **86**, 640-647 (1999).
- 3) <http://www.amptek.com/coolx.html>, (2018 年 12 月アクセス).
- 4) 井田博之, 河合 潤: X 線分析の進歩, **36**, 155-169 (2005).
- 5) 河合 潤, 山田 隆, 藤村 一: 分析化学, **53**, 183-186 (2004).
- 6) S. Hatakeyama, S. Kunimura, N. Sasaki, T. Yamamoto, J. Kawai: *Anal. Sci.*, **24**, 847-850 (2008).
- 7) H. Ishii, J. Kawai: *Anal. Sci.*, **21**, 783-784 (2005).
- 8) J. D. Brownridge, S. M. Shafroth: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1477-1479 (2003).
- 9) J. A. Geuther, Y. Danon: *J. Appl. Phys.*, **97**, 104916 (2005).
- 10) D. Gillich, A. Kovanen, B. Herman, T. Fullem, Y. Danon: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **602**, 306-310 (2009).
- 11) 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).
- 12) 大平健悟, 今宿 晋, 河合 潤: X 線分析の進歩, **44**, 145-153 (2013).
- 13) M. Wilke, K. Harnisch, W. Knapp, M. Ecke, T. Halle: *J. Vac. Sci. Technol. B. Nanotechnol. Microelectron.*, **36**, 02C101 (2018).

- 14) B. Naranjo, J. K. Gimzewski, S. Putterman: *Nature*, **434**, 1115-1117 (2005).
- 15) J. Geuther, Y. Danon, F. Saglime: *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 054803 (2006).
- 16) J. D. Brownridge, S. M. Shafroth: *Appl Phys Lett*, **79**, 3364-3366 (2001).
- 17) 弘 栄介, 山本 孝, 河合 潤: X 線分析の進歩, **41**, 195-200 (2010).
- 18) S. Imashuku, A. Imanishi, J. Kawai: *Anal. Chem.*, **83**, 8363-8365 (2011).
- 19) 冬野直人, 今宿 晋, 河合 潤: 分光研究, **61**, 190-193 (2012).
- 20) S. Imashuku, N. Fuyuno, K. Hanasaki, J. Kawai: *Rev. Sci. Instrum.*, **84**, 126105 (2013).
- 21) E. L. Neidholdt, J. L. Beauchamp: *Anal. Chem.*, **79**, 3945-3948 (2007).
- 22) E. L. Neidholdt, J. L. Beauchamp: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **20**, 2093-2099 (2009).
- 23) 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).
- 24) J. Wu, W. Mao, Z. Wu, X. Xu, H. You, A. Xue, Y. Jia: *Nanoscale*, **8**, 7343-7350 (2016).
- 25) H. You, Y. Jia, Z. Wu, F. Wang, H. Huang, Y. Wang: *Nat. Commun.*, **9**, 2889 (2018).
- 26) 金子泰典, 国村伸祐: 第 63 回日本分析化学会講演要旨集, 236 (2014).
- 27) 山岡理恵, 坂上知里, 馬木良輔, 山本 孝: X 線分析の進歩, **44**, 261-267 (2013).
- 28) 山本 孝, 馬木良輔, 山岡理恵: X 線分析の進歩, **45**, 327-334 (2014).
- 29) S. M. Shafroth, J. D. Brownridge: *AIP Conf. Proc.*, **475**, 1100-1103 (1999).
- 30) 菅 祥吾, 山本 孝, 河合 潤: X 線分析の進歩, **38**, 361-366 (2007).
- 31) B. Rosenblum, P. Braunlich, J. P. Carrico: *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 17-19 (1974).