



# 展 TENBO 望

## 焦電性単結晶を用いた 小型 X 線発生装置



吉門 進三

Yoshikado Shinzo

(同志社大学理工学部電子工学科)

### 1 はじめに

減圧下で、分極の向きを一方向に揃える処理（ポーリング）を施した焦電性結晶である tantalum lithium niobate ( $\text{LiTaO}_3$ ) の温度を変化させることにより X 線を発生させることが可能であることが米国の J.D. Brownridge によって報告され、焦電性結晶を用いた X 線発生法について研究が行われてきた<sup>1-13)</sup>。また、焦電性結晶は温度変化により、結晶表面から電子やイオンが放出されることが知られており、X 線発生には重要な要素であるため、これについても盛んに研究が行われている<sup>14-16)</sup>。さらに、核融合も可能であることが B. Naranjo らによって報告されており<sup>17)</sup>、中性子の発生方法としても研究されている。焦電性を持っている身近な物質の 1 つとして、トルマリンがある。トルマリンは日本名では電気石と呼ばれており、その名の通り温度を変化させると静電気を帯びる。18 世紀には、結晶の c 軸に垂直な c 面は異極の分極が現れており、正電荷が現れる面（+z 電気面、単に +z 面という）と負電荷が現れる面（-z 面）が存在することが突き止められた。トルマリンの結晶に外部から圧力を掛けたり熱を加えたりすると、結晶表面に電荷が発生することが

発見された。これらの性質は、それぞれ圧電気（ピエゾ電気）、焦電気（ピロ電気）と命名された。これ以後、焦電性（pyroelectricity）を持つ鉱石が、電気石、トルマリンと呼ばれるようになった。焦電性を持つ結晶は現在では異極像結晶とも呼ばれ、ほかにニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ ) やチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) 等がある。

現在使用されている X 線発生装置は、基本的に 1895 年に W.C. レントゲンが X 線を発見した際の方法により真空中で電子源から電子を供給し、高電圧によりエネルギーを得た電子を、金属製のターゲットに衝突させることで X 線を発生させる方法を用いている。現在、様々な分野で一般的に用いられている X 線発生装置である X 線管では、図 1 に示すように、真空管内に電子源としてフィラメント、それに対向するように金属ターゲットが設置され、フィラメントとターゲット間に高電圧が印加される。また、ターゲットに衝突する電子の持つエネルギーの 99% 以上が熱エネルギーとなるためターゲットの水冷や、ターゲットを回転させるなどの冷却機構が設けられる。発生した X 線は真空管に設けられたベリリウム (Be) 製の X 線取り出し窓から取り出される。このよ

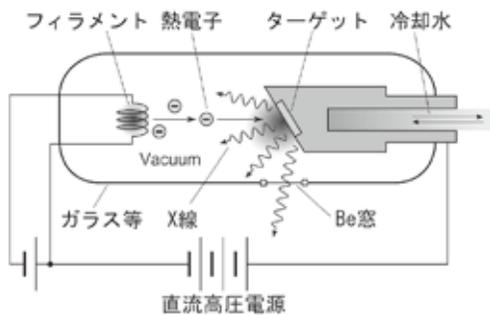


図1 管球タイプのX線発生装置

うに、一般的にX線管には電子源、高電圧源、ターゲットの冷却機構が必要となる。

一方、焦電性結晶を用いたX線発生法では、真空中で結晶の温度を変化させることにより、結晶表面が帯電し高電圧が発生する。この電圧により電子を加速させ、エネルギーを得た電子を、結晶と対向するように配置された金属ターゲット、又は、結晶表面に衝突させることで、X線を発生させる。このX線発生法では、外部に高電圧源を必要とせず、また、現時点ではターゲットの冷却も必要としない。したがって、装置の小型化とX線発生効率の向上が期待でき、結晶の温度を変化させるだけなのでバッテリーでの駆動が可能である。現在、焦電性結晶を用いたX線発生装置として、Amptek社がCOOL-Xと呼ばれる製品を販売しており<sup>2)</sup>、可搬型の蛍光X線分析器などに応用されている。また、結晶を2次元的に並べることで、フラットパネル型のX線源の作製も可能であると考えられる。このような小型X線源の応用分野として、ラジオアイソトープ(放射性同位体, radioisotope)の代替、簡便な元素分析装置などが考えられる。例えば小型X線源をファイバースコープの先端に取り付けることも可能である。ところで、ラジオアイソトープは連続的に放射線を放射するため、管理・使用するには放射線取扱主任者の国家資格が必要となっている。しかし、焦電性結晶を用いたX線源を用いることで、スイッチの入切で放射線を放

射・停止することができる。また、ターゲット元素を交換するだけで任意のエネルギーのX線を放射できるメリットもある。したがって、安全でかつ容易な取扱が可能となり、利用分野が広がると考えられる。

しかし、Amptek社がCOOL-Xを発売後、更なる技術改良が行われないうままであり、同サイズのX線管球方式に比べ、X線強度が3桁程度弱く、X線強度が不安定で断続的であるという欠点を持つ。そこで、本研究では、これらの欠点を改善することを目的とし、まずX線発生装置におけるX線の発生機構の不明な点を単結晶構造解析や超高電界発生時の表面構造などを明らかにして体系的にその機構を解明し、得られた知見を基に、X線の連続発生でき、かつ高安定な小型X線源を開発・作製を行ってきた<sup>3-13)</sup>。

## 2 原理

焦電性結晶を用いたX線発生法では、基本的に図2に示すように、真空中で分極処理を施した焦電性結晶の電気面を、金属ターゲットに対向するように設置し、結晶の温度を変化させることにより、X線を発生させる<sup>1,3-12)</sup>。焦電性結晶の温度を変化させると、電気面の分極電荷と吸着電荷のバランスが崩れ、電気面に正味正又は負の電荷が現れる。これらの電荷によって発生する電界により電子が駆動され、ターゲットあるいは、結晶の電気面に衝突し制動放射による白色X線及びターゲットあるいは結晶を構成する元素固有の特性X線が発生する。焦電性結晶の+z面と-z面における電荷の温度の変化による変化は図2のようになる。分極の変化 $\Delta P_s$ は、近似的に焦電係数 $\gamma$ 、温度の変化 $\Delta T$ を用いて、

$$\Delta P_s = \gamma \Delta T \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $\gamma$ は符号込みの値とし、本研究で用いたLiTaO<sub>3</sub>では $\gamma < 0$ である。-z

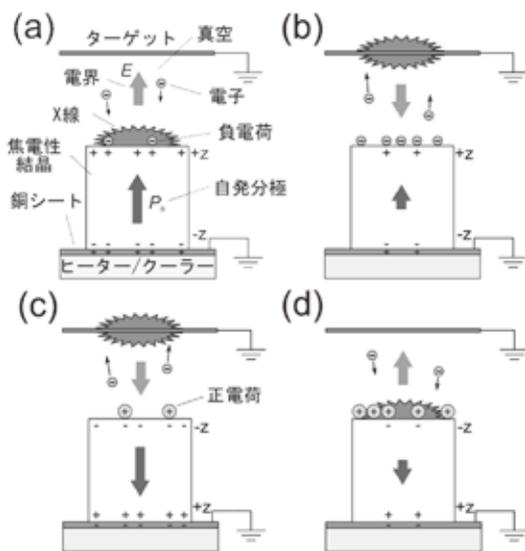


図2 焦電性結晶の熱励起による X 線発生原理

面は、加熱時に正に帯電し、電子は結晶に衝突し X 線が発生する。逆に、冷却時は  $-z$  面は負に帯電し、電子はターゲットに衝突し X 線が発生する。

装置内の雰囲気として、低真空（空気の場合は 20 Pa 程度）及び高真空 2 つの状態での X 線が発生する。低真空の場合には、装置内に封入された気体（Ne,  $N_2$  等）が結晶の温度変化により形成される高電界により電離され、電子と正イオンが発生する<sup>7,8)</sup>。このうち電子が高電界により加速されて結晶あるいはターゲットに衝突することにより X 線が発生する。高真空の場合には装置内の残留気体の電離のほかに、発生した X 線が装置内部の金属に照射されることにより起こる光電効果等により発生する電子が用いられる。低真空の場合、X 線の強度は気体の第一イオン化エネルギーに応じてある圧力で最大値を示す<sup>7)</sup>。COOL-X は低真空雰囲気が用いられているため、長年の使用により、気体の外部からの侵入により装置内の気体の圧力が高くなる可能性があるため、X 線強度の低下が懸念される。

図3 に  $-z$  面をターゲット（厚さ 20  $\mu\text{m}$  の銅

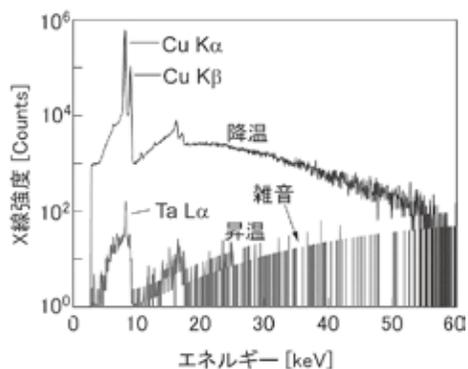


図3 焦電性結晶の熱励起により発生する X 線のスペクトルの例

箔) に対向させた場合に発生する X 線のスペクトルを示す。縦軸は X 線光子の計数、横軸は X 線のエネルギーである。昇温時は制動放射による白色 X 線（連続 X 線）及び結晶を構成する Ta の特性 X 線である  $L\alpha$  線が観測されている。降温時は、白色 X 線及びターゲットの Cu の特性 X 線である  $K\alpha$  及び  $K\beta$  線が観測されている。X 線の検出には Si-PIN 検出器（Amptek, XR-100CR）を用い、エネルギースペクトルをマルチチャンネルアナライザ（MCA, ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション, 2100CA/MCA）により測定した。昇温時に発生する X 線強度と比較して降温時に強い X 線が観測された。しかし、この場合、同程度の大きさの X 線管球と比較して 3 桁程度強度は小さい。X 線強度を大きくするには、結晶の形状を最適化するとともに結晶とターゲットの距離を近づけ、更に温度の変化率を大きくすればよい。

### 3 X 線発生の連続化

前章で説明した X 線の発生原理及び図3 から明らかなように、強い強度の X 線は温度変化サイクルのうち、半分程度の時間しか発生しない。すなわち、X 線発生は断続的である。これを改善するために、複数の結晶を用い、各結

晶の温度サイクルの位相差を設けることにより、擬似的ではあるが、連続に近い X 線発生を行うことができると考えられる<sup>13)</sup>。例として図 4 に 6 個の結晶を円周上に等間隔に設置した X 線発生装置の内部構造を示す。各結晶は温度制御用のペルティエ素子上に貼り付けられ、各結晶の -z 面を装置中央に設置された円錐形状の無酸素銅製ターゲットに対向させている。X 線は円錐の頭頂部方向に取り出される。結晶の温度変化は、2 台のファンクション・ジェネレータ（エヌエフ回路設計ブロック，WF1973/WF1974）から位相差が 120° の 3 つの三角波を出力し、更にそれらの位相を反転させ、お互いに 60° の位相差を持つ合計 6 個の三角波を 6 個のペルティエ素子にそれぞれ入力することによ

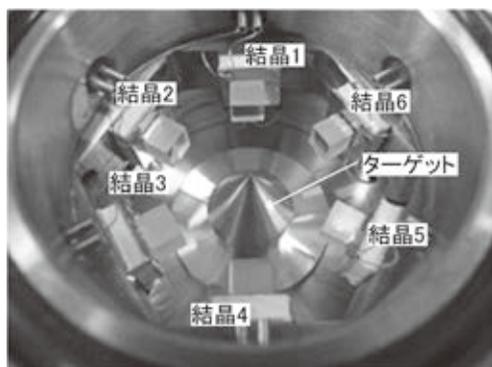


図 4 6 個の焦電性結晶を用いた疑似連続 X 線発生装置



図 5 焦電結晶熱励起方式の小型 X 線源

り行った。その結果、各結晶が形成する電界により電子がターゲット方向に加速されることにより、1 温度サイクル内に、6 個の結晶の温度変化により、擬似的ではあるが、連続に近い X 線の発生が観測された。このとき、ある時間区間に発生した X 線が、装置の内側の筐体に照射されることにより、光電効果及びオージェ過程により電子が発生し、この電子が隣の結晶の電界により加速されるために、タンデム効果により、X 線強度が増大することが分かった<sup>9)</sup>。

#### 4 小型 X 線発生装置の試作と今後の展望

商品化を考慮した最も簡単な構造を有する X 線発生装置の試作を行った。図 5 に装置の構造と試作した装置の写真を示す。作製は(株)鬼塚硝子である。筐体はガラス製であり、内部は高真空状態にあり、圧力上昇を抑えるためにゲッター材が封入されている。X 線は上部の Cu ターゲットを設置した Be 窓から取り出され、ガラス筐体からの X 線は検出されない。製作して 1 年以上放置しても X 線は発生される。

今後の展望としての試作品を基に更に小型化したものを製作予定である。また、X 線強度の安定化も商品化に対して重要な要素である。結晶の温度変化により高電界が発生する要因は結晶の電気面に蓄積された電荷が、温度変化のあるタイミングで放電されることにより X 線発生が突然に停止する<sup>9-11)</sup>。これは、結晶の形状と深い関係がある。現在、結晶の形状の最適を検討している。

#### 【謝辞】

本稿の内容は、主に深尾真司（現（株）リガク）、中西義一（中西技術事務所）、伊藤嘉昭（京都大学化学研究所）との共同研究により得られた

成果です。

本研究を遂行するに当たり、朝日レントゲン工業(株)、双葉電子工業(株)、物質・材料研究機構の福島整氏に大変お世話になりました。また図5に示したX線発生装置の試作に当たり(株)エックスライン 松本光夫様には大変お世話になりました。深謝いたします。本研究の一部は日本学術振興会科学研究費(研究課題番号:23560058)の助成を受けて行われました。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) Brownridge, J.D., *Nature*, **358**, 287 (1992)
- 2) <http://amptek.com/coolx.html>
- 3) 深尾真司, 焦電性単結晶を用いた小型X線発生装置の開発と評価, 同志社大学博士論文 (2010)
- 4) Fukao, S., *et al.*, *Key Engineering Materials*, **248**, 23 (2003)
- 5) Nakanishi, Y., *et al.*, *Physica Scripta*, **73**, 471 (2006)
- 6) Fukao, S., *et al.*, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1034E**, 1034-K11-11 (2008)
- 7) Fukao, S., *et al.*, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **56**, 1850 (2009)
- 8) Fukao, S., *et al.*, *Key Engineering Materials*, **421-422**, 205 (2010)
- 9) Honda, H., *et al.*, *Key Engineering Materials*, **485**, 295 (2011)
- 10) Honda, H., *et al.*, *Key Engineering Materials*, **566**, 245 (2013)
- 11) Naruse, F., *et al.*, *Key Engineering Materials*, **582**, 174 (2014)
- 12) 中西義一, 他, 異極像結晶体を用いたX線発生装置, 特許4056970号(2007)
- 13) 吉門進三, 他, 異極像結晶体を用いたX線発生装置およびそれを用いたオゾン発生装置, US 7558373号(2009)
- 14) Kaga, E., *et al.*, *Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC)*, 2011 24th International, 109 (2011)
- 15) Kim, D.-W. *et al.*, *Physica B*, **352**, 200 (2004)
- 16) Rosenman, G., *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **88**(11), 6109 (2000)
- 17) Naranjo, B., *et al.*, *Nature*, **434**, 1115 (2005)