

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：13701

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2015

課題番号：25887027

研究課題名(和文)スズ半導体検出器製作の基礎研究

研究課題名(英文)research of tin-semiconductor detector

研究代表者

住浜 水季(sumihama, mizuki)

岐阜大学・教育学部・准教授

研究者番号：10396426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：スズは常温常圧下で金属の  $\beta$ -Snとして安定に存在するが、低温で半導体の  $\alpha$ -Snに同素変態を起こす。本研究ではスズ半導体検出器製作のための基礎研究として、 $\beta$ -Snから  $\alpha$ -Snへの同素変態の様子を観測し、種結晶・温度・圧力といった環境条件の違いによる、 $\beta$ -Snへの相転移が起こる率を調べた。実験の結果、種結晶として、 $\alpha$ -Snに格子定数の値に近いインジウムアンチモン半導体が適していること、温度は  $-40$ ℃まで下げることで相転移の進行が早まること、高圧をかけることでスズペストになることを抑制できることなどがわかった。

研究成果の概要(英文)：Tin is stable as a metal at normal temperature which is called by beta-tin. beta-tin transforms to alpha-tin at low temperature. alpha-tin is semi-conductor which has smaller band-gap than Germanium or Silicon. In this study, experiments of allotropic transformation were carried out as a basic research for tin detector. The process of allotropic transformation was observed, and a transformation rate was surveyed under some different conditions about temperature, pressure, and a seed crystal. We found semi-conductor, InSb, with a lattice constant close to alpha-tin was suitable as a seed crystal. Experiments by changing temperature from  $-40$  to  $-5$  by 5 degree shows a transformation process becomes large at  $-40$ ℃. In addition, the process of tin disease is suppressed by applying high pressure.

研究分野：ハドロン物理学実験

キーワード：スズ半導体 同素変態

### 1. 研究開始当初の背景

シリコンやゲルマニウム半導体は、トランジスタ・集積回路・コンピュータのCPUとして人類の科学発展の基盤となっている。原子核物理や放射線測定でも精度の良い放射線半導体検出器として利用されている。

スズはシリコンやゲルマニウムなどと同じ14族元素で、低温で半導体のSnになる。半導体のバンドギャップはシリコンで1.1 eV, ゲルマニウムで0.67 eVであるのに対し、-Snは0.1 eVであるから([1]-[3])、スズ半導体検出器が実現できれば、同じ体積のゲルマニウム半導体検出器に比べて、ほぼ10倍の感度での検出が可能となる。しかし、Snの単結晶の同素変態の過程からの作製は容易ではなく、半導体製作の成功例は数例([4]-[6])あるものの、実用化には至っていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、原子核物理研究の一環として、スズ半導体製作の基礎研究に取り組んだ。検出器として用いるためには質の良い

Sn単結晶を製作する必要がある。スズは常温常圧下で、銀白色の金属の-Snとして安定に存在し、摂氏マイナス40度程度の低温で-Snに同素変態を起こすことが知られている。そこで、-Snを低温に置き、同素変態を起こさせることで-Snの作製を試みた。この同素変態は27%の体積増加をともなうので、通常は結晶ボンドが切れてボロボロになる(スズペスト)。そこで、高圧化で同素変態を起こさせる必要がある。この同素変態の転移率の環境依存性と、化学的方法を用いたスズ単結晶製作の研究を行った。

### 3. 研究の方法

-Sn金属から-Sn半導体への転移では結晶構造の違いにより、体積変化が伴うので、金属結晶のボンドを切ることなく結晶成長を行わせる必要がある。そのためには、種結晶から徐々に結晶成長

をさせることが重要である。温度・圧力(氷圧と気圧)・種結晶の種類といった環境と同素変態の関係性を系統的に調査した。また、電気分解といった化学的手法を用いた結晶の作成方法も調査した。

### 4. 研究成果

#### (1) 種結晶

成長する結晶の方向を定める種となる結晶を-Snに接触させて、そこから相転移を進行させた。種結晶として半導体特性のあるゲルマニウム(Ge)とインジウムアンチモン(InSb)を用いた。また、種結晶なしのサンプルも用意し、同素変態の様子を観察した。常圧、-40で1週間放置した。実験結果から、インジウムアンチモンを種結晶として用いた方がゲルマニウムを用いた時よりも、優位に相転移が起こりやすいことが分かった。その要因として格子定数の値がSnの格子定数に近いことが考えられる。また、種結晶を用いない場合、相転移する率(転移率)が低いことから、適切な種結晶を用いることで効果が得られることがわかった。

#### (2) 温度

同素変態の転移点は13.2である。温度の転移率依存性を-40から-15まで5間隔で調べた。種結晶はインジウムアンチモンを用い、氷圧下で約1週間放置した。-40まで温度が下がると急激に相転移が起こりやすくなることが分かった。

#### (3) 圧力

水の中に-Snを沈め、凍らせることで、氷圧下での結晶成長を試みた。まず、水道水とイオン交換水のそれぞれを用いたが、差が見られなかった。氷圧が効率よく均等にかかるように、また、外から観察可能なように透明で固い氷を作成した。結果、一週間で約60%のサンプルが転移した。これらのサンプルと常温で同素変

態したサンプルを精査したところ、氷圧をかけることでスズペスト（結晶ボンドが切れてポロポロになった状態）になることを抑制できることもわかった。図1は氷圧下での同素変態の写真である。左側



図 1 氷の中での相転移の様子

が黒く変色しているのが分かる。右が相転移開始直後、左が数時間後の様子である。

アルゴンガスを印加出来る特殊な容器を製作し、圧力を 30 気圧まで印加し-20 から-40 の温度変化が可能な冷凍庫で系統的な  $\beta$ -Sn から  $\alpha$ -Sn への相転移調査を行ったが、氷圧ほど効率よく相転移が起きなかった。

#### (4) 転移速度

設置してから相転移が始まるまでの時間と、相転移がスズの中で広がっていく速度を調査した。系統的な実験がなされたわけではないが、3 mmの粒を用いた一連の実験を通して、24 時間以内に約半数が転移することが分かった。さらに、4.5 cm × 2 cm × 3 cm の約 27 cm<sup>3</sup> の大きさのスズインゴットを使用し、相転移がどこからはじまり、どのように広がっていくのかを観測した。実験の結果、約 41 時間後に種結晶に接している箇所から相転移が開始し、徐々に相転移が進行する様子を観測することに成功した。相転移開始から約 4 時間後に氷中からインゴットを取り出した。インゴットの内部まで相転移が進んでいることを観測した。

#### (5) 転移速度と純度の関係

スズハンダは電子回路基板に使用されることがあり、極寒状態に長時間晒された時

に回路動作に支障が出るといった問題が指摘されている。そこで、スズハンダの純度と同素変態の転移率の関係について調査した結果、99%と99.9%の純度の差で相転移速度が大きく変わることがわかった。さらに詳細な純度依存性や不純物依存性も調査中である。

#### (6) 化学的手法を用いた結晶製作

相転移によって  $\beta$ -Sn から  $\alpha$ -Sn を作成するには、体積が 27%増えることによるスズペストを抑えて単結晶を作成するのは非常に困難であることもわかった。そこで、

$\beta$ -Sn の単結晶を電気分解によって析出させる手法を試みることにした([5],[6])。摂氏 0 の硫酸スズ水溶液に、陽極としてスズを、陰極として銅を用いて行った結果、 $\alpha$ -Sn 結晶が析出された。また、摂氏 -40 で実験を行うために、エタノールを混合した塩化スズ水溶液でも行い、スズ結晶を取り出すことができた。しかし、いずれも  $\alpha$ -Sn 結晶であった。まだ、 $\beta$ -Sn を取り出すことはできていないが、このような電気分解を利用した方法は結晶の作製には有効であると考え、電流値を小さくして試したり、種結晶の形状を工夫したりして実験を継続している。

<引用文献>

- [1] 金属組織学序論 岡部秀夫 コロナ社 (1967).
- [2] Inorganic Chemistry Fourth Edition, P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, Prentice Hall (2012).
- [3] 半導体結晶 河東田隆 丸善(1987).
- [4] SnおよびSn合金の  $\beta$ - $\alpha$  相転移の研究, 小西航, 筑波大学, 修士論文 (2012).
- [5] Growth of Gray Tin Crystals, A. D. Styrkas, Inorganic Materials, vol.39, No.7, pp.683-(2002).

[6] Preparation of Shaped Gray Tin Crystals, A. D. Styrkas, Inorganic Materials, vol.41, No.6, pp.580-(2005).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

1. 住浜水季、井上裕香、江間文香、桂川仁志、久保田雅、三田幸子、中村大器、藤原守、堀田晃司、三木克真、スズの同素変態の条件、岐阜大学教育学部研究報告自然科学、査読無、40巻、2016、21 - 25

[学会発表](計0件)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

6. 研究組織

(1)研究代表者

住浜 水季 (SUMIHAMA mizuki)

岐阜大学・教育学部・准教授

研究者番号：10396426