

スズの同素変態の条件

Condition for allotropic transformation of tin

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・三木克眞

Mizuki Sumihama, Hiroka Inoue, Ayaka Ema, Hitoshi Katsuragawa, Masashi Kubota,
Sachiko Santa, Taiki Nakamura, Mamoru Fujiwara, Kouji Horita and Katsumasa Miki

〒501-1193 岐阜市柳戸1-1 岐阜大学教育学部 理科教育

e-mail:sumihama@gifu-u.ac.jp

* 大阪大学 核物理研究センター

論文要旨

スズはシリコンやゲルマニウムと同じ第14族元素で、その α 相は半導体特性をもつ。シリコンやゲルマニウム半導体はX線やガンマ線検出器として広く用いられているが、それらよりも原子番号 Z が大きく、バンドギャップが小さいスズ半導体検出器が実現できれば、光電効果の反応断面積は Z^5 に比例するので、検出効率の高い高性能のガンマ線検出器となる。そこで、スズ半導体の基礎研究として、 β 相から α 相への相転移の研究を行った。相転移の進行には、種結晶として、 α -スズに格子定数の値が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°C 以下にすることで相転移の進行が早まることがわかった。また、氷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もわかった。

1. はじめに

スズ(Sn)は常温常圧下で銀白色の金属の β -Snとして安定に存在するが、低温で同素変態を起こし α -Snになる。この α -Snの単結晶は半導体になる。半導体のバンドギャップは同じ第14族元素のシリコンで1.1 eV、ゲルマニウムで0.67 eVであるのに対し、 α -Snは0.1 eVと小さい[1-4]。半導体を用いたガンマ線や粒子検出器は、素粒子・原子核実験において、なくてはならない測定器である[5]。シリコン半導体検出器やゲルマニウム半導体検出器は、エネルギー分解能が優れており、基礎物理実験を始め、福島第一原子炉事故からの放射線測定などで活躍している。ガンマ線の検出効率は原子番号依存性があり、原子番号が50のスズ半導体を実現すれば、同じ体積のゲルマニウム半導体検出器に比べて、ほぼ10倍の検出効率が可能となる。

近年まで、純粋なスズ金属の生成が行われず、 α -Snの単結晶の作成は非常に困難で研究例が少なかった。しかし、最近になってゲルマニウムやシリコンに匹敵する純度の良質なスズが得られるようになって、 α -Snの単結晶作成の試みも2, 3例が行われるようになってきた[6-8]。このような研究環境の変化を受けて、原子核物理測定技術開発の立場からスズ半導体の製作を目指して、 β -Snから α -Snへの同素変態の基礎研究を行った。

2. スズの同素変態

スズの特性を表1に示した。スズは常温・常圧下では金属特性の β -Snとして、低温では半導体特性の α -Snとして安定に存在する。同素変態の転移点は約 13°C である。実際にはもっと低温で相転移が起こる。両相の結晶構造の違いから、 β -Snから α -Snへの転移は約27%の体積増加をとまなう。この相転移のため結晶ボンドが切れてボロボロになることがある。 β 相から α 相への同素変態

の様子は古くから“博物館病”や“スズペスト”と呼ばれ、広く知られていた [9-10]。スズペストという呼び名は、スズを含む金属の一部で同素変態を起こすと、そこから急激に相転移が広がり、スズがぼろぼろと崩れていく現象が伝染病のように見えるために名付けられた。歴史上では、“1812年にフランス・ナポレオンがロシア遠征した際に兵士の上着に使用されたスズ製のボタンが同素変態のために取れてしまい、寒さで兵士が上着を抑えたため、両手がふさがってしまい戦えずに負けた”という話や、“1819年にイギリス・フランクリン達の北極探検隊が、食料として持って行った缶詰が同素変態により劣化し、中身を食べることができなくなったため多くの犠牲を出した”という話がある。実際に、ヨーロッパではスズ製の美術品や、スズ製のパイプを使用したパイプオルガンでスズの同素変態による被害が報告されている。このように、スズは古くから非常に身近な金属であるが、スズペスト ($\beta \rightarrow \alpha$ 相転移) がしばしば問題となっている。近年では、ハンダを用いている電子回路基板が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。このような観点からも、 β -Sn から α -Sn への同素変態がどのような環境・条件下で起こりやすいかを調べることにした [11-12]。

表 1 スズの特性

相	β - Sn	α - Sn
格子定数	a = 5.831 Å, c = 3.181 Å	a = 6.489 Å
色	銀白色	灰褐色
結晶構造	正方晶	立方晶
体積		β -Snに比べて27%増
導体特性	金属	半導体

3. 実験

注目した同素変態の環境要因は、種結晶・圧力・温度である。実験で使用した β -Sn のサンプルは、純度99.99999%で直径が約 3 mmの粒状のものである。この β -Sn を様々な条件下で約 1 週間放置し、相転移の様子を観察した。その結果、サンプルに少しでも色の変化した箇所があった場合を相転移したと判断し、全サンプル数と変化したサンプル数の比を転移率とした。この転移率で相転移の起こりやすさを判断した。

3-1. 種結晶

成長する結晶の方向を定める種となる結晶を置くことで、そこから相転移を進行させる。種結晶として同じ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、同素変態の様子を観察した。また、種結晶なしのサンプルも用意し同じ条件で実験をおこなった。種結晶の上に β -Sn の粒を接触させて設置し、常圧、 -40°C で 1 週間放置した。結果を表 2 に示す。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 α -Sn の格子定数 (表 1) に近いことが考えられる。また、種結晶を用いない場合、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もわかった。

表 2 種結晶別相転移率 (氷圧なし)

種結晶	Ge	InSb	無し
サンプル数	48	29	29
転移数	5	18	4
転移率 [%]	10.4	48.3	13.8
格子定数 (a) [Å]	5.6633	6.4885	-

次に、同じ2種類の種結晶を用いて、氷圧下で実験を行った。相転移の際、27%の体積膨張が起きるため、結晶ボンドが切れてぼろぼろになる現象が起きる。そこで、できる限りボンドを切らさずに結晶成長させるために、氷圧下に置くことを考えた。プラスチックの容器に水を入れ、その中に種結晶と β -Snを接触させて設置し、 -40°C にして約1週間放置した。

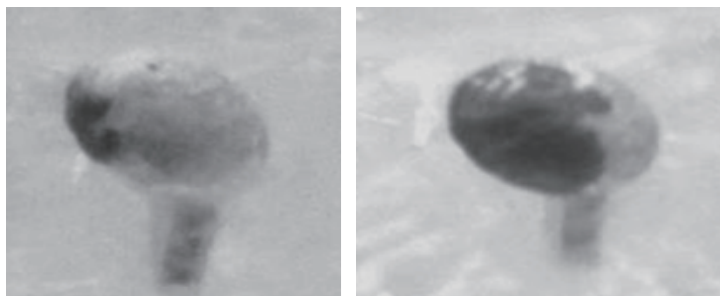


図1 氷の中での相転移の様子

水は水道水とイオン交換水のそれぞれで実験を行った。外から観察できるように透明度の高い氷を作ること、また、氷圧をかけるために固い氷を作ること、沸騰させた水を用い、さらに、断熱材を敷いてゆっくり凍らせた。図1は氷の中のサンプルが転移した様子である。左側が黒く変色しているのがわかる。表3に結果をのせた。氷圧下での実験でも、種結晶としてインジウムアンチモンが適していることがわかった。水には水道水と、イオン交換樹脂で水道水からイオン性不純物を取り除いたイオン交換水を用いた。水道水中の不純物による影響を考えたのだが、この2種類の水による相転移率に変化は見られなかったため、不純物による影響は小さい。

表3 種結晶別相転移率（氷圧あり）

種結晶	Ge	InSb
サンプル数（水道水/交換水）	172 (60/112)	54 (27/27)
転移数（水道水/交換水）	13 (2/11)	32 (18/14)
転移率（水道水/交換水）[%]	7.6 (3.3/9.8)	59.3 (66.7/51.8)

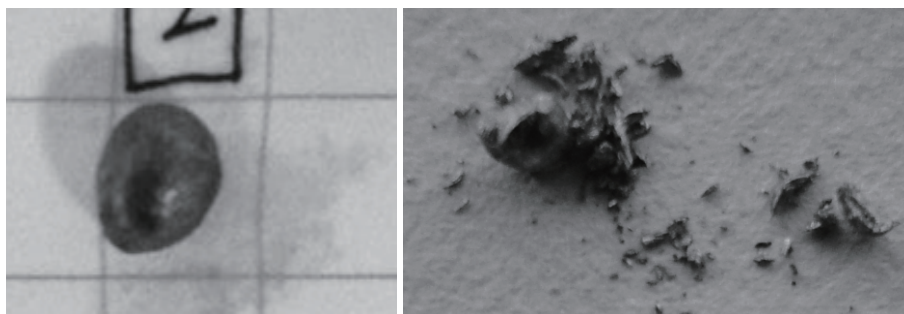


図2 相転移後の様子

図2は相転移後の α -Snの状態である。左図はスズベストにならずに形を保ったままの α -Snで、右図は崩壊しスズベストになった α -Snの様子である。氷圧なし（常圧）では、約90%のサンプルがボロボロになりスズベストの状態になったのに対し、氷圧ありでは10%弱しかスズベストの状態にならなかった。このことから、氷圧をかけることで、スズベストの変化が抑制されたと推測できる。

3-2. 温度

同素変態の転移点は 13.2°C である。転移点以下での温度の転移率依存性を -40°C から -15°C まで 5°C 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。表4に結果を示す。水道水とイオン交換水のそれぞれを用いたが、先に述べた結果同様、差が見られなかったため、それらの合計をのせている。 -40°C 以外のサンプル数が各々18と少ないが、 -40°C まで温度が下がると急激に相転移が起りやすくなっていること分かる。

表 4 転移率の温度依存

温度	-40℃	-35℃	-30℃	-25℃	-20℃	-15℃
サンプル数	54	18	18	18	18	18
転移数	32	4	6	5	5	3
転移率 [%]	59.3	22.2	33.3	27.8	27.8	16.7

3-3. 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についても述べておく。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。そこで、相転移がどこから始まり、どのように、どれほどの速度で進行するかを調べた。この実験ではインジウムアンチモンを種結晶として用い、純度99.999%で、4.5cm×2cm×3cmの約27cm³の大きさのスズインゴットを使用した。ウェブカメラ2台を冷凍庫内に設置し、1分毎に画像を取得することで、水中での相転移の様子を2方向から観察した。

カメラで観測するためには、透明度の高い氷を用いる必要がある。沸騰させた水道水を塑性のあるPET製の透明な容器に入れ、断熱材を巻き、攪拌機（マグネチックスターラー）を用いてゆっくりと時間をかけて凍らせた。できた氷は透明度が高くカメラでの観測が可能になった。

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。図3は相転移開始からのインゴットの画像を時間を追ってのせている。写真の紐は種結晶であるインジウムアンチモンを固定し、インゴットを水中に吊るすために用いた。相転移開始から約4時間後に水中からインゴットを取り出した。

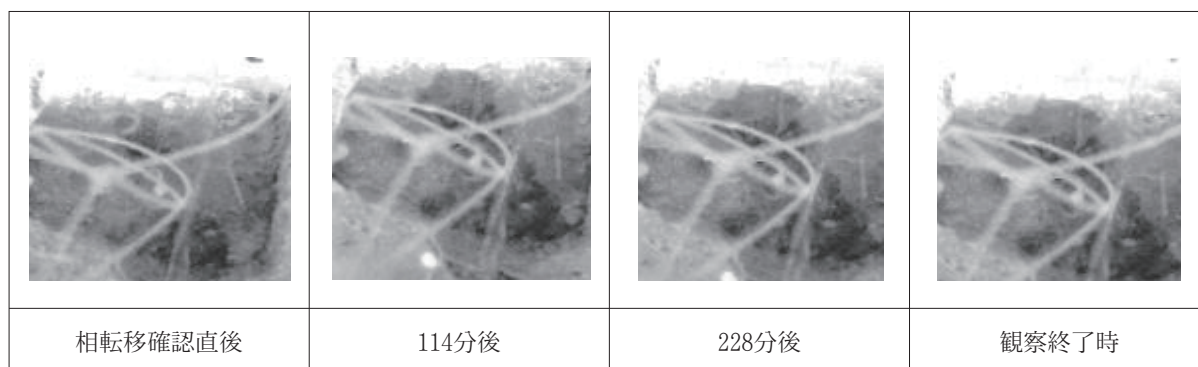


図3 水中でのスズインゴットの相転移の時間変化

氷から取り出したインゴットの写真を図4にのせた。左の写真からわかるように、相転移した部分は灰色に変化し、少し膨らんでいる。灰色に変化した部分はもろく、比較的容易に砕くことができた。右の写真は取り出したインゴットの断面図である。中まで相転移が進行していることが分かる。

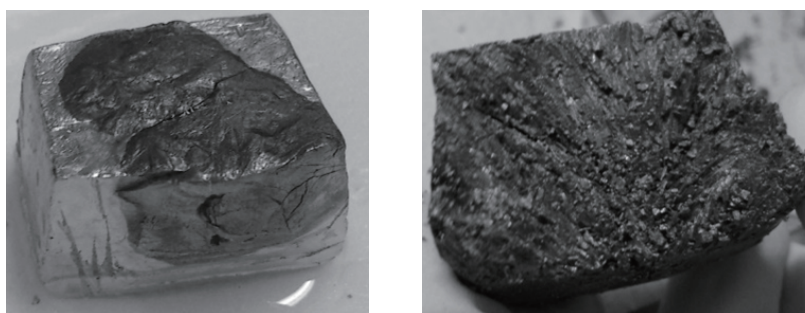


図4 相転移したインゴットの全体写真と断面図

4. まとめと展望

β -Sn から α -Sn への同素変態（相転移）の実験を行った。純度99.9999%で直径 3 mm程の粒状の β -Sn を約一週間冷凍庫内で放置し観測した。種結晶・温度・圧力・水といった環境条件によって、 α -Sn への相転移が起こる率を調べ、以下のことが明らかとなった。

- 種結晶を用いない場合とゲルマニウムを用いた場合で、相転移率は10%程度であり、差異はなかった。一方、インジウムアンチモンを用いると相転移率が60%程度であった。インジウムアンチモンと α -Sn の格子定数が近いことが要因と考えられる。
- 水道水とイオン交換水の中に設置して実験を行った結果、相転移率に差異はなかったため、水道水中のイオン性不純物の影響は小さい。
- -40°C から -15°C の温度範囲で 5°C 毎に実験を行い、 -40°C では急激に相転移が起こりやすことが分かった。
- 常圧と氷圧の下で実験を行った結果、氷圧下ではボロボロにならずに形が保持され、スズペストになりにくいことが分かった。圧力をかけることでスズペストになることを抑制できる。
- 本実験では、純度99.9999%で直径 3 mmほどの粒状のスズを用い、約 1 週間放置したが、たいていは 2, 3 日で相転移を起こした。
- 体積が約 27cm^3 のスズインゴットの相転移の様子を観測した。相転移は種結晶が接している箇所から進行し約 4 時間で大部分が相転移した。相転移開始までは、約41時間かかったが、相転移の進行はとても速いことがわかった。

相転移した α -Sn は灰色で、単結晶である灰褐色の欠片は見つからなかった。いくつかの α -Sn のダイオード特性を調べたが半導体特性を示すものはなかった。今後はいかに結晶ボンドを切らずに α -Sn の単結晶を取り出せるかを考察して行きたい。

参考文献

- [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] 半導体の仲間たち 泉弘志 誠文堂新光社 (2002).
- [5] 粒子物理計測学入門 福井崇時, 共立物理学講座 (1992)/放射線計測ハンドブック (第 4 版), Glenn F. Knoll, 神野 郁夫、木村 逸郎, 阪井 英次 オーム社 (2013) など.
- [6] SnおよびSn合金の β - α 相転移の研究, 小西航, 筑波大学, 修士論文 (2012).
- [7] Growth of Gray Tin Crystals, A. D. Styrkas, Inorganic Materials, vol.39, No.7, pp.683- (2002).
- [8] Preparation of Shaped Gray Tin Crystals, A. D. Styrkas, Inorganic Materials, vol.41, No.6, pp.580- (2005).
- [9] へんな金属すごい金属, 齋藤勝裕, 技術評論社 (2009).
- [10] 金属の話 井口洋夫 培風館 (1995).
- [11] スズ半導体放射線検出器の基礎研究: スズ半導体の制作, 青木大地, 岩崎聡, 岐阜大学, 学士論文 (2013).
- [12] スズ半導体検出器製作に向けた α -スズの研究, 江間文香, 三田幸子, 岐阜大学, 学士論文 (2014).