

## 溶液からの $\alpha$ スズ単結晶の作製

### Growth of Gray Tin Crystals from Solution

久保田雅・住浜水季・井上裕香・中村大器・藤原守\*・三木克眞

Masashi Kubota, Mizuki Sumihama, Hiroka Inoue, Taiki Nakamura,  
Mamoru Fujiwara and Katsumasa Miki

〒501-1193 岐阜市柳戸1-1 岐阜大学教育学部 理科教育(物理科)

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

\* 大阪大学 核物理研究センター

#### 論文要旨

周期表第14族元素である炭素, ケイ素, ゲルマニウム, スズは半導体特性を示す。スズには結晶構造の異なる $\alpha$ 相と $\beta$ 相が存在し,  $\alpha$ 相が半導体特性を示す。現在, ケイ素やゲルマニウムは放射線検出器として広く利用されているが, スズは実用化されていない。原子番号を $Z$ とすると, 光電効果の反応断面積は $Z^5$ に比例することから, スズ半導体検出器が実現できれば高い検出効率をもつガンマ線検出器の作製が可能となる。本研究では, 電気分解を用いてスズを含む溶液から $\alpha$ 相のスズの結晶を成長させることを試みた。陽極にはスズ線を用い, 陰極には銅線とインジウムアンチモンの2種類を選択した。実験の結果, 銀色の樹状結晶と黒色の泥状物質が析出した。前者は $\beta$ 相のスズ, 後者は $\alpha$ 相のスズと予想される。この泥状物質は陰極にインジウムアンチモンを用い, その縁部分を絶縁テープで覆ったときのみ析出した。陰極上に析出する $\alpha$ 相のスズを泥状にならないよう結晶化させ, 析出させることができれば,  $\alpha$ スズの単結晶を作製できる可能性があることが分かった。

#### 1. はじめに

スズ(Sn)は常温常圧下では銀白色で結晶構造が正方晶の $\beta$ -Snとして存在する。13.2°C以下の低温では灰色で立方晶の $\alpha$ -Snとなり, この $\alpha$ -Snの単結晶は半導体特性を示す。Snが属している第14族の元素は単体で半導体特性を示すものがあり, そのバンドギャップは炭素(ダイヤモンド)が5.47 eV, ケイ素(Si)が1.12 eV, ゲルマニウム(Ge)が0.67 eVで,  $\alpha$ -Snは0.1 eVである<sup>[1-3]</sup>。SiやGeの放射線検出器はエネルギー分解能が優れており, 素粒子・原子核実験で使用されている。ガンマ線の検出効率は原子番号と相関があり, 原子番号を $Z$ とすると, 検出効率が $Z^5$ に比例するため, 原子番号の大きい元素ほど高い検出効率を得られる。原子番号50のSn半導体検出器が実現できれば, 原子番号32のGe半導体検出器に比べて, 10倍近い検出効率をもつ半導体検出器の作製が可能となる。

近年,  $\alpha$ -Sn単結晶作製に関する研究は何例も行われているが, 大きな $\alpha$ -Sn単結晶作製は難しいことが分かっている。そこで, 本研究ではSnを含む化合物の溶液から $\alpha$ -Snの単結晶を直接作製する新しい方法を考案し試みた。

#### 2. 従来の単結晶作製手法における問題点

$\alpha$ -Snは低温下において安定であるという性質, また $\beta$ 相から $\alpha$ 相へと相転移する際に急激な体積膨張を伴うという性質から,  $\alpha$ -Sn単結晶の作製には以下の2点の困難さがある。

### 1. 低温下で安定であるため、融液や気化した元素を用いる単結晶作製法が利用できない。

現在、単体の半導体として利用されているSiやGeは、融液を入れたるつぼを温度勾配のある炉の中で移動させ、徐々に凝固させ結晶成長を行うBridgman-Stockbager法や、試料の一部を加熱して溶融させ、加熱部を移動させることで試料を凝固させ結晶成長を行うFloat-Zoning法、溶融した試料に種結晶を接触させ、回転させながら微速度で引き上げ結晶成長を行うCzochralski法などの方法で単結晶が作製されている。しかし、これらのどの方法も物質を融解させるなど高温下で単結晶を作製する方法である。また、 $\alpha$ -Snの単結晶を得る試みとして、Si上に気化させたSnを蒸着させる方法も過去に試されたが、この方法も、試料のSnを気化させるために高温にする必要がある。 $\alpha$ -Snは13.2°C以上の温度領域では $\alpha$ -Snへと構造が変化してしまうため、これらの高温下での単結晶作製法を利用することはできない<sup>[4-6]</sup>。

### 2. $\beta$ 相から $\alpha$ 相へ相転移が起こる際、急激な体積膨張により結晶が破壊され、粉々に崩れてしまうため、大きな単結晶を作ることができない。

$\beta$ -Snからの相転移によって $\alpha$ -Snの単結晶を作製する方法では、 $\beta$ 相から $\alpha$ 相へと相転移を起こす際、その結晶構造の違いから、およそ27%の体積膨張を伴い、結晶内の結合が切れ、図1のような結晶性の悪い多結晶もしくは不定形の粉末状になってしまう<sup>[7-12]</sup>。これはスズペストとして古くから知られる現象である。

氷による圧力を利用し、体積膨張による結晶の破壊を抑制して得られた $\alpha$ -Snの多結晶から数マイクロメートルの $\alpha$ -Sn単結晶を得た例もあるが、半導体検出器に利用することを目的としている本研究には適当ではない<sup>[8]</sup>。

そこで、本研究ではこれらの諸問題を解決する方法として、Snを含む化合物の溶液を低温で電気分解することにより、直接 $\alpha$ -Snの単結晶を成長させる方法を試みた。

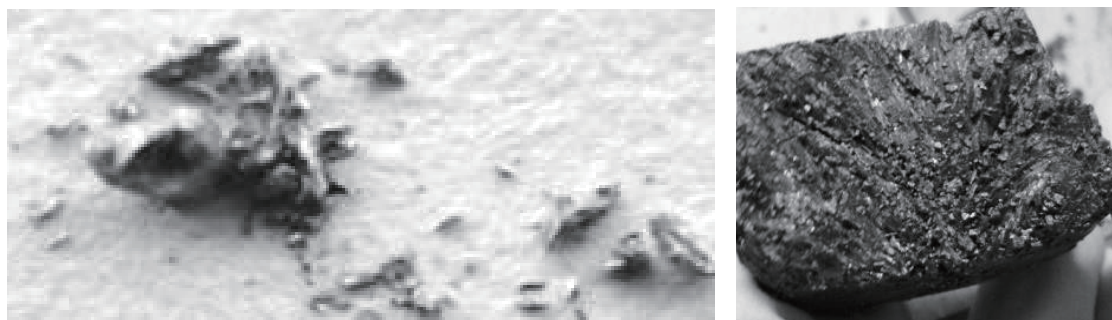


図1 崩壊した $\alpha$ -Sn粒 (左図) とインゴットの断面 (右図)

### 3. 実験

Snを含む化合物の溶液として硫酸第一スズ ( $\text{SnSO}_4$ ) と塩化第一スズ ( $\text{SnCl}_2$ ) を用いた。陽極にはSnまたはC (黒鉛) を、陰極にはCuまたはInSbを用いた。3種類の組み合わせの実験を行った。それぞれの陽極、陰極、溶液の対応は表1に示した。

表 1 用いた溶液と極の種類

	陽 極	陰 極	溶 液
実験 1	Sn	Cu	SnSO <sub>4</sub>
実験 2	C	InSb	SnCl <sub>2</sub>
実験 3	Sn	InSb	SnCl <sub>2</sub>

陰極に用いたCuは手に入りやすい極を選定しただけだが、InSbはエピタキシャル成長の期待から選定した。InSbと $\alpha$ -Snは格子定数が近く、ダイヤモンド構造に非常に近い閃亜鉛鉱構造を持つ。格子定数はInSbが6.478 Å、 $\alpha$ -Snが6.489 Åである<sup>[4]</sup>。格子定数が近いInSb上に $\alpha$ -Snを成長させることで、結晶方位の揃った結晶を得られる期待がある。実際に、InSbはSnの相転移の実験においても、相転移を促進させる効果が認められている<sup>[12]</sup>。

表 1 で示した実験 2、実験 3 で用いたSnCl<sub>2</sub>は水に溶解する際、加水分解を起こし、以下の式で塩基性塩の白色沈殿を生ずる<sup>[13]</sup>。



これを防ぐために溶媒をHClにした。ルシャトリエの原理よりSnCl<sub>2</sub>の溶液にHClを加えることで化学平衡が左辺の方向へ移動し、白濁を防ぐことができる。

### 3-1 実験 1

1.84 mol/Lの希硫酸100 mLにSnSO<sub>4</sub>を1.0 g溶解し、電解液とした。陽極にSn線、陰極にCu線を用い、氷浴中にビーカーを入れ、液温が十分に下がったことを確認してから電気分解を行った。両極間に与える電位差を1.0 V、0.5 V、0.1 Vにし、3通りの実験を行った<sup>[12]</sup>。結果を表 2 - 5 に示す。同じ条件で2回行った実験もあるが、結果に大きな違いはなかった。その2回目の実験値は表中括弧内に示した。

表 2 電位差 1.0V

	実験開始時	実験終了時
室温(°C)	20.7	
液温(°C)	3.8	2.9
電圧(V)	1.0	0.8
電流(mA)	33	44
実験時間	5 分間	
陰極の様子	陽極から多くの泡が発生した。析出物はくすんだ白色で枝状に発達している(図 2)。	

表 3 電位差 0.5V

	実験開始時	実験終了時
室温(°C)	20.7 (20.5)	
液温(°C)	2.3 (2.0)	1.9 (2.0)
電圧(V)	0.5 (0.5)	0.5 (0.5)
電流(mA)	1 (1)	11 (7)
実験時間	13分 (8分)	
陰極の様子	陰極に泡が付着している。析出物は枝状に発達している。	

表 4 電位差 0.1V

	実験開始時	実験終了時
室温(°C)	20.1 (20.1)	
液温(°C)	2.0 (2.2)	2.0 (2.3)
電圧(V)	0.1 (0.1)	0.1 (0.1)
電流(mA)	1 (1)	3 (2)
実験時間	35分 (60分)	
陰極の様子	陰極に泡は見られなかった。電流量が減り、析出の速さも遅くなった。析出物は他と同じく枝状で、金属光沢が見られる(図3)。	

いずれの実験においても析出物は枝状に発達しており、きれいな結晶とはならなかった。また、いずれの析出物も銀白色に近い色をしており、実験開始と比べて実験終了時の電流量が増加していることから、析出しているのは $\beta$ -Snだと予想される。 $\beta$ -Snが析出した場合、析出した $\beta$ -Snにも導電性があるため、陰極の表面積が増加することとなり、電流値が増加する。これらの結果から、電解液の温度がSnの構造転移点を下回っていても、 $\alpha$ -Snが析出しない場合があることが分かった。

また、電源電圧が大きい、言い換えれば電流が大きいほど、Snの析出が速くなり、結晶性が失われることがわかった。電源電圧1.0Vで得られた析出物(図2)には隙間が多く、水から引き上げた時点でつぶれてしまったが、電源電圧0.1Vで得られた析出物(図3)は水から引き上げただけでは形が崩れることはなかった。液温が実験開始時と終了時で変化しているが、これは精密な温度制御をしていなかったことが原因であるが、構造転移点を上回っていないため、今回の実験の範囲では、問題はないと考えられる。

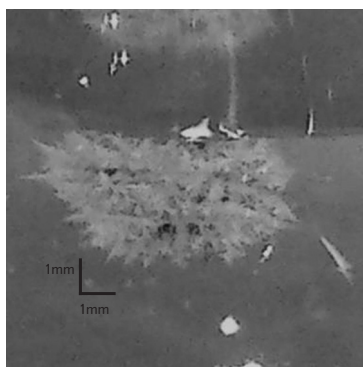


図2 電源電圧1.0Vでの析出物

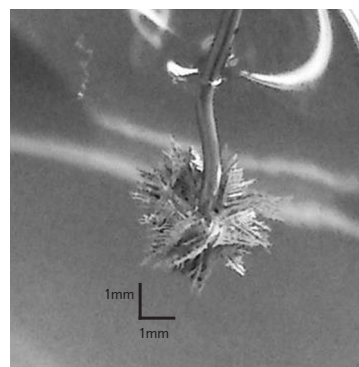


図3 電源電圧0.1Vでの析出物

### 3.2 実験 2

1.0 mol/Lに調製し、HCl加えて白濁を解消した $\text{SnCl}_2$ の溶液を電解液とし、陽極にC、陰極にInSbを用いた。InSbが液面にわずかに触れるように高さを調整した後、氷浴中にビーカーを入れ、液温が十分に下がったことを確認してから電流が2~10  $\mu\text{A}$  になるように電源電圧を調整し、電気分解を行った。図4が析出物の様子である。

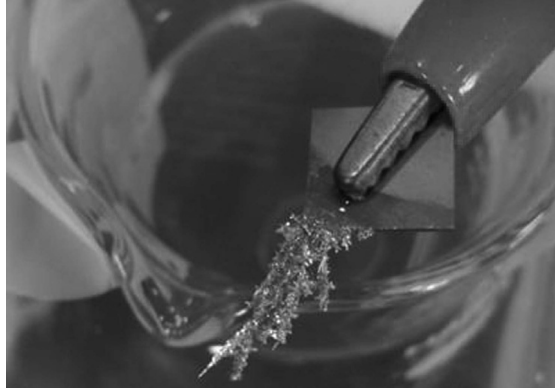


図4 実験2で得られた析出物

電解液に浸っていた部分から銀白色の析出物が鋭い枝状に発達している。銀白色であることから析出したのは $\beta$ 相のSnであると考えられる。

### 3.3 実験 3

無水エタノール41 mLと純水9 mLを混合したものに $\text{SnCl}_2$ を4.80 g溶解し、溶液の白濁が消えるまでHClを滴下したものを電解液とした。陽極にSn、陰極にはInSb片に導線をつけたものを使用した。陰極のInSbは電流分布の偏りを防ぐため、鏡面加工された面の一部を残して縁の部分を絶縁テープで覆った。 $-40^\circ\text{C}$ に冷却できる冷凍庫内に入れ、40  $\mu\text{A}$  の電流が流れるように電源電圧を調整し、電気分解を行った。図5が析出物の様子である。

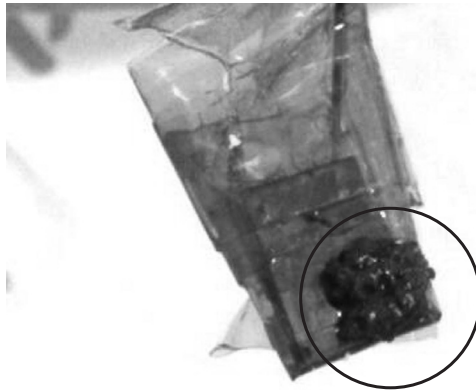


図5 実験3で得られた析出物

実験1、実験2と違い、析出物は黒色に近い色で、固まっておらず泥のようである。 $\beta$ 相のSnが銀白色、 $\alpha$ 相のSnが灰色であることから、析出したのは $\alpha$ -Snであると考えられる。この析出物を泥状にならないように析出させることができれば、 $\alpha$ -Snの単結晶として取り出すことができると考えられる。



#### 4. まとめと展望

Snを含む溶液から電気分解によってSnを析出させる実験を行い、電気分解に用いる極の条件によって以下のことが明らかになった。

- 構造転移点以下の温度であっても陰極の条件を考慮しなかった場合は $\beta$ 相のSnが析出する
- 陰極をInSbにし、電流分布の偏りを防ぐように、InSbの縁を絶縁テープで覆った場合、 $\alpha$ 相のSnを得ることができる
- 溶液に電極を浸して、電気分解するだけでは $\alpha$ -Snは結晶化せず、泥状になる

本研究から電気分解によって $\alpha$ 相のSnを析出させることが可能であることが分かった。今後、現状では泥状に析出している $\alpha$ 相のSnを泥状にならないよう析出させる手立てを確立させる必要がある。そのひとつとしてゲル中で電気分解を行う方法がある。ゲル法は沈殿などの不定形の成分を結晶化させるのに有効な方法である。SnCl<sub>2</sub>を含むゲル中にInSbの陰極をおき、電気分解を行うことで現状では泥状に析出している $\alpha$ 相のSnを結晶化させることができる期待がある。また並行して、現在鉛や銅で成功例のあるゲル中でイオン化傾向の差を利用して $\alpha$ -Snの結晶を成長させる方法を行う<sup>[14]</sup>。

#### 参考文献

- [1] Alan Owens and A. Peacock, Compound semiconductor radiation Detectors, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 531 (2004) pp.18-37
- [2] Ormont, B.F., Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu i kristalloghimiyyu poluprovodnikov (Introduction to the Physical Chemistry and Crystallography of Semiconductors), Moscow: Vysshaya Shkola, (1982)
- [3] Sung-Ho and Chul-Hong, First-Principles Study of the Structural Phase Transition in Sn, Journal of the Korean Physical Society, Vol.56, No.1, (2010) pp.494-497
- [4] 半導体結晶 河東田隆 丸善株式会社 (1987)
- [5] 人口結晶 犬塚英夫 岩波新書 (1962)
- [6] D. T. Wang, N. Esser, M. Cardona and J. Zegenhagen, Epitaxy of Sn on Si (111) Surface Science 343, (1995) pp.31-36
- [7] A. D. Styrkas, Growth of Gray Tin Crystals, Inorganic Metals, Vol.39, No.7, (2003) pp.683-686
- [8] SnおよびSn合金の $\beta$ - $\alpha$ 相転移の研究 小西 航, 筑波大学 (2012).
- [9] スズ半導体放射線検出器の基礎研究：制作 スズ半導体の制作 青木大地, 岩崎 聡 岐阜大学 学士論文 (2013)
- [10] スズ半導体検出器製作に向けた $\alpha$ -スズの研究 江間文香, 三田幸子 岐阜大学 学士論文 (2014)
- [11] スズの同素変態条件 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 岐阜大学 紀要論文 (2015)
- [12] スズ半導体検出器のための $\alpha$ スズ単結晶の作製 久保田雅 岐阜大学 学士論文 (2015)
- [13] 岩波理化学辞典 第5版
- [14] 結晶成長とゲル法 Heinz K. Henisch著 中田一郎, 中田公子共訳 コロナ社 (1972)