

R1405

Si K 端 XAFS によるアモルファス SiO の構造解析 Si K-edge XAFS analysis of amorphous silicon monoxide

与儀 千尋, 浅田 敏広, 真田 貴志, 今井 英人
Chihiro Yogi, Toshihiro Asada, Takashi Sanada, Hideto Imai

株式会社日産アーク
NISSAN ARC Ltd.

アモルファス SiO の構造を Si K 端 XAFS により解析した。異なる温度で熱処理したアモルファス SiO スペクトル変化から、アモルファス SiO には 4 配位の SiSi_4 、 SiO_4 および中間相の SiSi_xO_y ($x+y \leq 4$) が含まれることがわかった。熱処理温度を高くすると SiSi_xO_y は減少する傾向が認められ、 1150°C で熱処理した SiO 中には SiSi_xO_y はほぼ見られず、 SiSi_4 および SiO_4 のみから成っていることが確認された。EXAFS 解析からは、アモルファス SiO 中には 2 つの結合長をもつ Si-O が存在し、短い結合のものは熱処理によって減少する結果が得られた。この結果は、XANES 領域の解析結果と符合する。

Structures of amorphous silicon monoxide annealed at various temperatures were investigated by using Si K-edge XAFS. The results of XANES and EXAFS analysis revealed that the amorphous SiO contains intermediate phase, SiSi_xO_y ($x+y \leq 4$), in addition to tetragonal SiSi_4 , SiO_4 matrix. We also found that the portion of intermediate SiSi_xO_y phase decreased as annealing temperature increased.

Keywords: SiO, intermediate phase

【背景と研究目的】

アモルファス構造をもつ一酸化珪素(SiO)は、量子ドットシリコン太陽電池やリチウムイオン二次電池の高容量負極材料として期待がもたれる機能性材料である。

比較的安定なアモルファス構造が維持され、ナノレベルの Si 粒子が析出することが機能発現のキーであるが、SiO の構造そのもの、あるいは、結晶・非晶 Si あるいは SiO_2 の析出過程について、理解が十分とは言えない。

現在までにアモルファス構造の SiO について 2 つの構造モデルが提案されているものの結論が出ていない。1 つは、Y. Hwa ら[1]による一酸化珪素中の Si^{2+} と酸素のランダム結合モデル、もう一つは W.-S. Chang ら[2]による Si(0) と SiO_2 (4+) の 2 相混合モデルである。

本実験では、アモルファス SiO の室温構造の詳細と、その熱安定性に関する情報を得ることを目的として、熱処理条件を変えて合成した SiO の Si K 端 XAFS を測定し、ランダム結合モデル並びに 2 相混合モデル(結晶 Si + 非晶質 SiO_2)による検討を行った。

【実験】

試料はアモルファス SiO 粉末を真空下、 $200 \sim 1150^\circ\text{C}$ で熱処理したものを用いた。Si K 端

XAFS測定はSRセンターBL-10にて、電子収量法で行った。エネルギー較正は SiO_2 のホワイトラインを 1846.8 eV とした。

【結果と考察】

図 1 にアモルファス SiO の Si K 端 XANES スペクトルを示す。また、Si および SiO_2 のスペクトルによる線形フィッティング結果も合わせて示す。

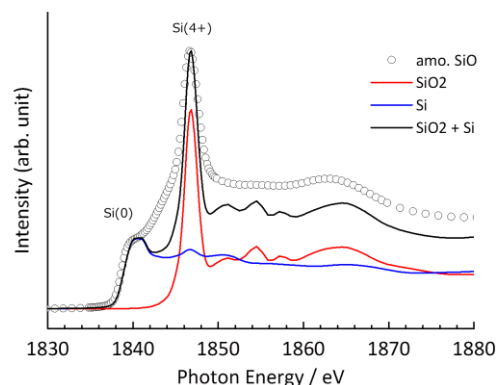


図 1 アモルファス SiO の Si K 端 XANES スペクトルおよび Si, SiO_2 のスペクトルによる線形フィッティング

これらスペクトルはそれぞれ Si 4 配位の SiSi_4 (Si^0) および酸素 4 配位の SiO_4 (Si^{4+}) を示す。図より、アモルファス SiO のスペクトルは

1839.5 および 1846.8 eV に Si および SiO₂ に特徴的なピークを示し、SiSi₄ と SiO₄ のユニットが存在することが確認された。しかし、フィッティングの結果において、SiO は Si および SiO₂ の足し合わせでは再現されず、1841~1846 eV 付近に別の構造を持つことが示された。これは SiSi₄ と SiO₄ の中間成分である SiSi_xO_y ($x+y \leq 4$) が存在するためと考えられる。

図 2 に熱処理した各 SiO の XANES スペクトルを示す。熱処理により、SiSi_xO_y に帰属される 1841~1846 eV 付近の吸収強度が減少していることがわかる。また、1150°C で熱処理された SiO のスペクトルは Si および SiO₂ の足し合わせで再現された (図 3)。これより、熱処理温度の増加に伴い中間相が減少し、高温で熱処理された SiO は Si および SiO₂ のみから構成されることが示された。

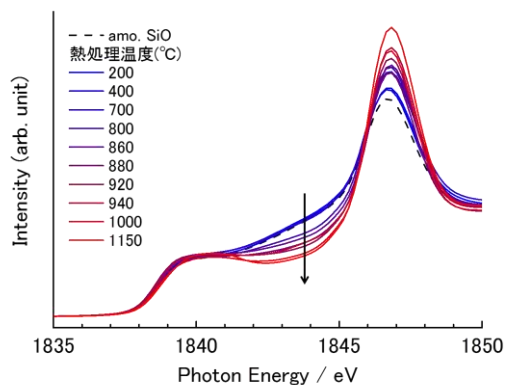


図 2 各温度で熱処理されたSiOのSi K端XANESスペクトル

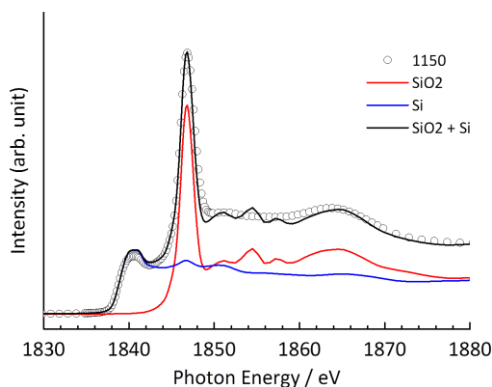


図 3 1150°Cで熱処理されたSiOのSi K端XANESスペクトルおよびSi, SiO₂のスペクトルによる線形フィッティング

図 4 に Si K 端 EXAFS スペクトル解析から得られた動径分布構造を示す。ここで、本解析において位相補正は行われておらず、実際の結合距離も小さく見積もられていることに注意されたい。図より、Si-Si の結合距離、ピーク強度には熱処理に伴う変化が見られなか

った。Si-O に関して、アモルファス SiO の場合、2 つのピークが確認され、熱処理温度が上がるにつれシングルピークへと変化する様子が確認された。これは、XANES スペクトルにおいて Si と SiO₂ の中間相である SiSi_xO_y の吸収強度の変化と一致しており、SiSi_xO_y は SiO₄ よりも短い Si-O 結合を有していると考えられる。このことから、アモルファス SiO は Si, SiO₂ のみでなく、中間相である SiSi_xO_y も含んでいることが示唆された。

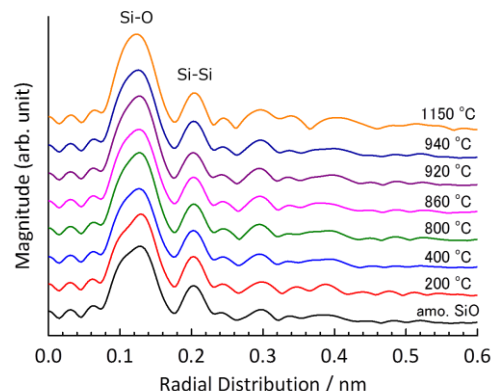


図 4 各温度で熱処理されたSiO中Siの動径構造分布

【文献】

- [1] Y. Hwa et al., *Electrochem. Soc.*, **154** (2007) 1765.
- [2] W.-S. Chang et al., *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 6896.

【論文・学会など発表(予定)】

論文執筆中