

バルクSiOにおける不均化反応

The disproportion reaction of solid silicon monoxide

間宮 幹人 [1], 岡田 拓也 [2], 武居 文彦 [1]

Mikito Mamiya [1], Takuya Okada [2], Humihiko Takei [1]

[1] 阪大・理・宇宙地球, [2] 阪大・理・宇宙地球科学

[1] Earth and Space Sci., Osaka Univ, [2] Earth and Space Sci., Osaka Univ

星間塵物質にも含まれるSiOについて、バルク状態での不均化反応 $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$ の動力学解析を行う。

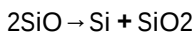
実験は粒状のSiOをいったん粉末にしたのちロッド状に加圧成形し、アルゴンガス雰囲気中で加熱した。生成物はXRDおよびFT-IRにより解析した。

動力学的数据については現在収集中であるが、1100 °Cでは不均化反応は非常に遅く進み、数十時間程度の保持ではサンプルはほとんどSiOのままである。

しかしながら1400 °Cでは、不均化反応はわずかな時間で完了していると考えられ、数時間保持しただけでSiOはほとんど残っていなかった。

バルクSiOにおける不均化反応

星間塵物質として注目されているSiOは、約1800 °C以上の高温領域で熱力学的な安定相として存在することが知られているにもかかわらず、いまだにその実体は不明確ことが多い。一方、工業的な面では半導体素子やオプト材料として、幅広い分野でその重要性を増している。いままでのSiOの研究においては、容易に得られる薄膜のSiOとバルクのSiOとの差異について、注意が不十分と思われる点がしばしば見られた。特にバルクのSiOにおいては、通常得られる物質がガラス質であるため、再現性のよい結果が得られにくいという事情があった。その結果、研究対象としては敬遠されてきた傾向が見られる。現在までに報告されているSiOの基礎的な物性値には、実験データ間で著しく異なるものも存在している。本研究ではバルクSiOの不均化現象：



に注目し、その温度依存性を求め、反応過程をより詳細に検討するとともに反応中間生成物の状態を調べることとした。また、動力学解析を行うことにより生成するクリストパライト及びシリコンの結晶成長速度についても明らかにすることとした。

出発原料としては市販の高純度SiO(粒)を用いた。このようなバルクのSiOについては、前述のとおり不確定な点が多いため、出発原料として実験に用いる前にいくつかの予備実験を行った。すなわち、ICPにより0.5ppm以上の不純物元素が含まれていないことと、TGによりSiとOの原子比がほぼ1:1の化学量論比に保持されていることを確認した。

これらのSiO(粒)を粉末にして1t/cm²程度の圧力でロッド状に加圧成形し、高純度Ar雰囲気中で加熱した。温度範囲は、あらかじめ予備実験を行い不均化反応が始まると予想される800 °CからSiOの蒸発が激しくなる1500 °Cまでの間で行った。また、生成物の定量は粉末X線回折強度測定およびFT-IRにより試みた。

上記の実験は現在進行中であるが、1100 °C程度の加熱では生成物がなかなか結晶化せず、数十時間程度保持しても不均化反応は完結しない。たとえば20時間保持した場合では、生成物はXRDより微量のシリコンと非晶質物質とからなっており、その非晶質物質はFT-IRより吸収波形がSiOに近い中間物質であることがわかった。温度を1400 °Cまで上昇させた場合、生成物はシリコンとクリストパライトに分かれ、得られた生成物は両者とも結晶化していた。この反応は1400 °Cではわずかな時間のうちに完了していると考えられ、数時間保持したサンプルにはほとんどSiOは残っていなかった。これらの結果より次のことが明らかになった。酸素がない環境下では、SiOはいったん生成すると1000 °C付近まで極めて安定に存在できる、一方予備実験の結果より空気中においても約500 °C付近までは安定に存在しうる。

不均化反応の速度係数の決定などの定量的議論については、時分割高温X線による動力学解析と併せ現在データの収集中であり、当日その結果を報告する。