

## CaGe<sub>2</sub> へのフッ素拡散による多層ゲルマネンの形成 Multilayer Germanenes Formed in CaGe<sub>2</sub> by Fluoride Diffusion

豊田中研<sup>1</sup> ○八百川律子<sup>1</sup>, 大砂哲<sup>1</sup>, 中野秀之<sup>1</sup>

TOYOTA CENTRAL R&D LABS.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Ritsuko Yaokawa<sup>1</sup>, Tetsu Ohsuna<sup>1</sup>, Hideyuki Nakano<sup>1</sup>

E-mail: e4777@mosk.tytlabs.co.jp

【諸言】 グラフェンの発見以降、同じ 14 族の元素の二次元材料であるシリセン、ゲルマネン、スタネンの研究が盛んに行われている。これらの中ではシリセンの研究が最も先行しているが、Ge は C、Si よりもスピン軌道相互作用が大きいいため、ゲルマネンにはより多様な物性の発現が期待されている。我々はこれまで、単層のシリコンとカルシウムの層状化合物である CaSi<sub>2</sub> にフッ素を拡散させることで二または三層のシリセンと CaF<sub>2</sub> が交互に積層した CaSi<sub>2</sub>F<sub>X</sub> 化合物を合成し、更にこの化合物中に新規構造の二層シリセン(wavy bilayer silicene: w-BLSi)が含まれていることを見出した<sup>1</sup>。そこで今回、CaSi<sub>2</sub> と同じ層状構造を有する CaGe<sub>2</sub> にフッ素を拡散することで、二、三層ゲルマネンの形成を試みた。

【結果】 CaGe<sub>2</sub> 単結晶をイオン液体[BMIM][BF<sub>4</sub>]中で熱処理すると、イオン液体が分解し、フッ素イオンが結晶中に拡散して CaGe<sub>2</sub>F<sub>X</sub>(0 ≤ X ≤ 1.8)化合物が形成された (図 1)。この化合物中には新規構造の二層ゲルマネン(wavy bilayer germanene: w-BLGe)を含む二、三層ゲルマネンが形成された (図 2)。この中には、バルクにおいて常圧相である cubic diamond 構造よりも高圧相である hexagonal diamond 構造と同じスタッキングの三層ゲルマネンが多く形成されていた。すなわち、CaSi<sub>2</sub>F<sub>X</sub> 化合物と同様な方法で、二層シリセンと同じ構造の二層ゲルマネン及び高圧相のスタッキングの三層ゲルマネンが形成されることを見出した。三層ゲルマネンに高圧相のスタッキングが現れる原因は、上下に存在する CaF<sub>2</sub> 層とのミスフィットに起因すると考えられる<sup>2</sup>。

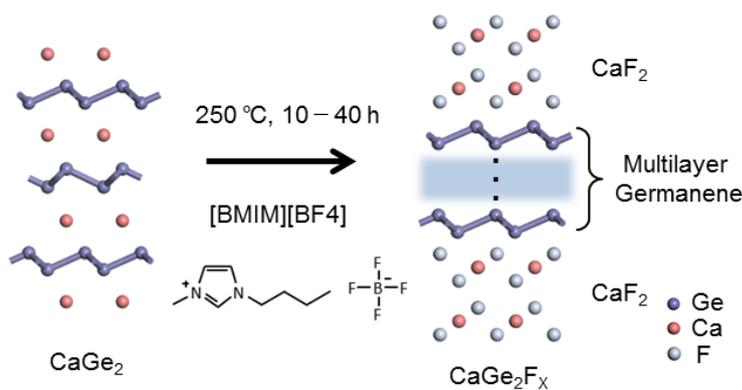


図 1 単層から多層 Ge への相変態

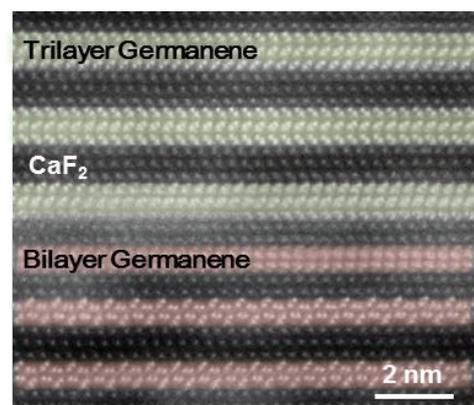


図 2 CaGe<sub>2</sub>F<sub>0.8</sub> 組成の HAADF-STEM 像

<sup>1</sup>R. Yaokawa, *et al.*, *Nat. Commun.* **7**, 10657 (2016).

<sup>2</sup>R. Yaokawa, *et al.*, *ChemistrySelect*, **1**, 5579-5583 (2016).