

CaSi₂ へのフッ素拡散による二原子層シリセン合成反応の機構解析 Mechanism of monolayer to bilayer silicene transformation in CaSi₂ due to fluorine diffusion

豊田中研¹, °名児耶彰洋, 八百川律子, 大庭伸子

Toyota Central R&D Labs., Inc., °Akihiro Nagoya, Ritsuko Yaokawa and Nobuko Ohba

E-mail: e1405@mosk.tytlabs.co.jp

1. 目的

シリセンなどの 14 族元素の単原子層材料(Xene, X=Si, Ge, Sn)は、新規デバイス材料として研究が行われている。これらの材料は大気中で不安定なため、合成手法の開発が課題である。層状材料 CaSi₂ へのフッ素(F)拡散により、単原子層の積層構造が層変態し、二原子層シリセン(BLSi)構造を合成できる[1]。STEM 観察、および、第一原理計算を用いて反応機構を解明する。

2. 方法

F を拡散させた CaSi₂F_x について STEM 観察を行い、F 密度に対する相変態の様子を調べた。密度汎関数理論(DFT)とクラスタ展開を用いて、CaSi₂、および、BLSi 構造の格子間位置に F を配置した CaSi₂F_x (x=0.0–1.0) についてエネルギーを評価した。

3. 結果

Fig.1 に示したとおり、CaSi₂F_x は x=0.6–1.0 において相変態を起こし、BLSi 構造が安定となった[2]。これは、電気陰性度の高い F の拡散により母相の Si の電荷バランスが崩れて、より共有結合的な BLSi 構造が安定になるためである。また、低フッ素密度における F の凝集が示唆された。

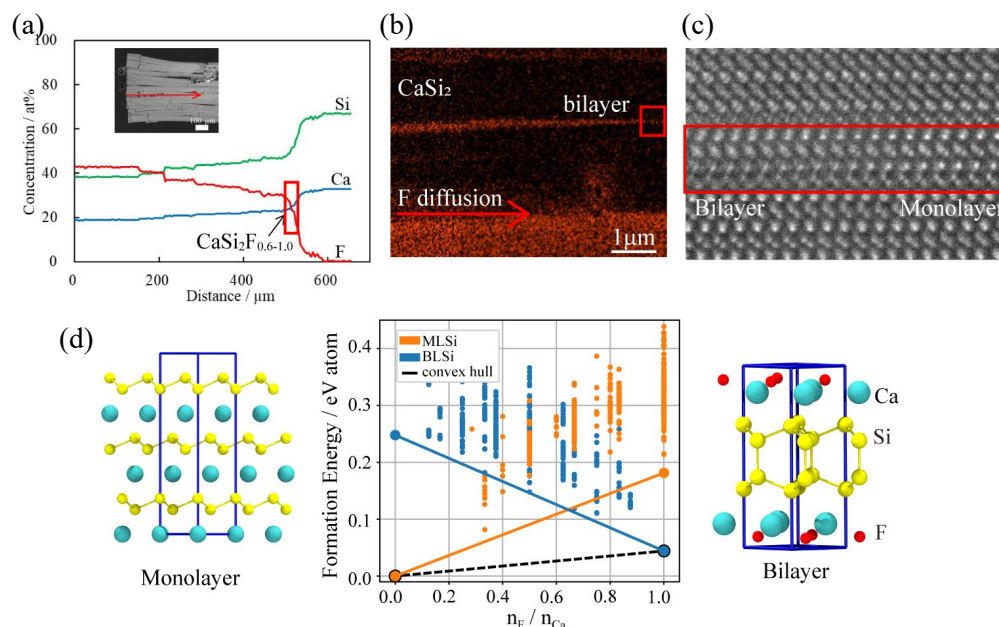


Fig. 1. Mechanism of monolayer (MLSi) to bilayer silicene transformation in CaSi₂ due to fluorine diffusion.

- [1] R. Yaokawa et. al., *Nat. Commun.*, **7**, 10657 (2016), R. Yaokawa, et al., *ChemistrySelect*, **1**, 5579 (2016), R. Yaokawa, A. Nagoya, K. Mukai and H. Nakano, *Acta Mater.*, **151**, 347 (2018).
[2] A. Nagoya, R. Yaokawa and N. Ohba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 9315 (2021).