

全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) 法による  
2層グラフェン層間化合物の表面構造解析  
Structural analysis of bilayer-graphene intercalation compounds on SiC  
by Total-reflection high-energy positron diffraction

遠藤由大<sup>1</sup>, 深谷有喜<sup>2</sup>, 望月出海<sup>3</sup>, 高山あかり<sup>1,\*</sup>, 兵頭俊夫<sup>3</sup>, 長谷川修司<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

<sup>2</sup> 日本原子力研究開発機構, 〒319-1195 東海村大字白方 2-4

<sup>3</sup> 物質構造科学研究所, 放射光科学研究施設 〒305-0801 つくば市大穂 1-1  
Yukihiro ENDO<sup>1</sup>, Yuki FUKAYA<sup>2</sup>, Izumi MOCHIZUKI<sup>3</sup>, Akair TAKAYAMA<sup>1</sup>,

Toshio HYODO<sup>3</sup> and Shuji HASEGAWA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

<sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata, Tokai-mura, 319-1195, Japan

<sup>3</sup>Institute of Materials Structure Science, Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

グラファイトにアルカリまたはアルカリ土類金属を挿入したグラファイト層間化合物は、これまで様々な実験・理論研究が報告されているが、特に Ca を挿入した  $C_6Ca$  において  $T_c = 11.6$  K での超伝導転移が報告されて以降[1]、その超伝導機構を解明するため、精力的な研究が行われてきた。最近、このグラファイト層間化合物を極限まで薄くした「2層グラフェン層間化合物」に着目した研究が盛んに行われており、我々の研究グループでは、SiC 基板上の2層グラフェンに Li および Ca を挿入した  $C_6LiC_6$ 、 $C_6CaC_6$ (図 1)について、その場電気伝導測定から  $C_6CaC_6$  でのみ  $T_c^{onset} = 4$  K 超伝導転移を観測した[2]。一方で、SiC 上に脱離法により作成された2層グラフェンは、Buffer 層と呼ばれるグラフェンよりも長周期の炭素層が形成されるが、金属原子がどの層間に挿入されるのか、また、化合物の詳細な構造については不明であった。さらに、Li 原子が SiC 基板と Buffer 層間に挿入されるという報告もあり[3]、2層グラフェン層間化合物の超伝導機構を解明するには、試料の構造を正確に決定した上で物性を議論することが重要となる。原子数層分の構造決定を目指す本研究において、最表面原子層に敏感な全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法は非常に強力な実験手法であることから、TRHEPD を用いた構造解析を行った。

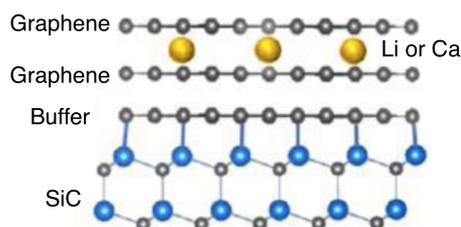


図 1 SiC 上 2 層グラフェン層間化合物の構造概念図

## 2 実験

本研究では、SiC(0001)を超真空中において  $1400^\circ\text{C}$  で加熱することで作成した2層グラフェンを用いた。グラフェンの層数は角度分解光電子分光により判定した。この2層グラフェンに、Li を超高真空中で室温蒸着することで  $C_6LiC_6$  を得た。さらに、 $170^\circ\text{C}$  で加熱しながら Ca 原子を蒸着したのち、 $280^\circ\text{C}$  まで加熱し、Li 原子と Ca 原子を置換することで  $C_6CaC_6$  を作成した。これらの試料について、SPF-A3 ビームラインにおいて TRHEPD 測定を行い、その回折パターンの鏡面反射強度の視射角依存性(ロッキング曲線)を得た。

## 3 結果および考察

図 2(a)-(c)に、2層グラフェン(Pristine)、 $C_6LiC_6$ 、 $C_6CaC_6$  のロッキング曲線を示す。様々な構造モデルを仮定し、それらの理論的なロッキング曲線と実験で得られたロッキング曲線との比較を行い、構造決定を行った。本実験結果を良く再現した構造モデルを図 2(d)-(f)に示す。金属挿入前の2層グラフェンの層間距離は、バルクのグラファイト[4]とほぼ一致し、2層の重なりは AB スタッキング構造で良く再現された。また、 $C_6LiC_6$  は、Pristine と比較して層間距離が広がっており、この層間距離はバルク試料である  $C_6Li$ [4]とおおよそ一致することがわかった。スタッキング構造については、Li が挿入された AA スタッキング部と未挿入の AB スタッキング部がそれぞれ 51%, 49%のときに最も良い一致を示したが、スタッキング構造については、まだ議論の余地がある。さらに、 $C_6CaC_6$  の構造は、これまで予測されていた構造とも、 $C_6LiC_6$  の構造解析で得られたモデルとも異なり、下層のグラフェンと Buffer 層間のみ Ca が挿入され、グラフェン間の層間距離は pristine とおおよそ同じ距離であることを実験により見出した。

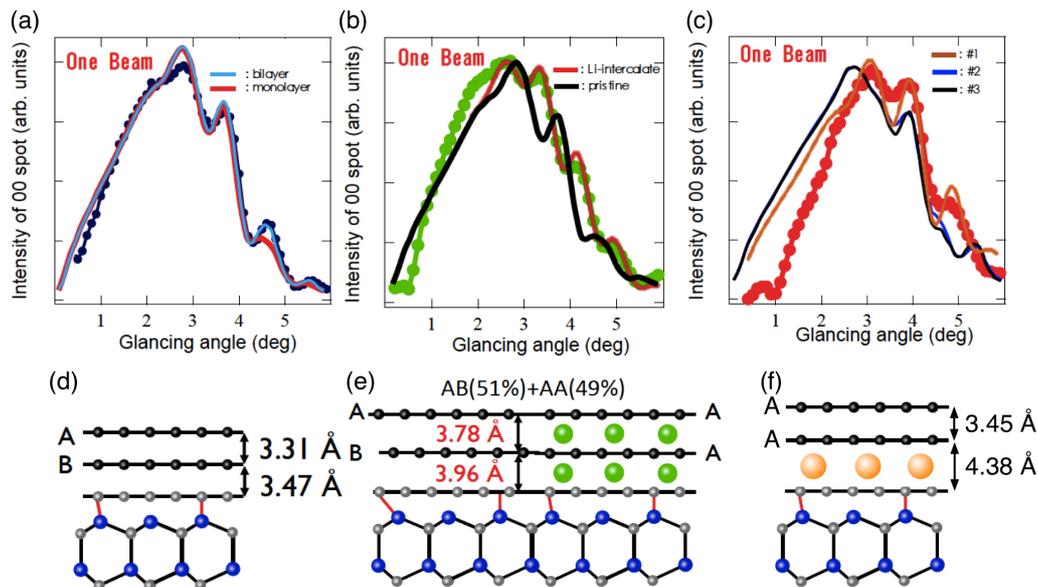


図2 (a) 2層グラフェン(pristine)、(b)  $C_6LiC_6$ 、(c)  $C_6CaC_6$ のロッキング曲線および理論曲線。(c)の理論曲線のうち、青線は図1のモデル、黒線は $C_6LiC_6$ のモデル(Li:100%挿入)を示す。(d)-(f)本研究により決定した2層グラフェン、 $C_6LiC_6$ 、 $C_6CaC_6$ の構造モデル。

試料作成時のLiとCaの置換プロセスを考えると、加熱により、Ca置換が進む前に表面近傍のLiが脱離した結果、層間距離が狭くなり、Caが挿入されなかった可能性が考えられる。また、グラファイト層間化合物 $C_6Li$ と $C_6Ca$ では、層ごとに金属が挿入される位置が異なっている。薄い極限では、結晶の対称性がバルクと異なるため、このことが構造の違いに影響した可能性も考えられる。

#### 4 まとめ

本研究では、TRHEPD測定により、2層グラフェン層間化合物の構造解析を行った。各試料の構造決定のみならず、試料作成時の構造変化のプロセスを議論することができた。さらに、本研究で得られた $C_6LiC_6$ 、 $C_6CaC_6$ の構造モデルは、これまで予想された構造とは異なることから、今後物性研究との比較を行い、超伝導の起源についても議論していきたい。

#### 参考文献

- [1] T. E. Weller *et al.*, Nature Physics **1**, 39 (2005).
- [2] S. Ichinokura *et al.*, ACS Nano **10**, 2761 (2016).
- [3] B. M. Ludbrook *et al.*, PNAS **112**, 11795 (2015).
- [4] Y. Imai *et al.*, J. Alloys Compd. **439**, 258 (2007).

#### 成果

1. 遠藤由大, 全反射高速陽電子回折法による2層グラフェン層間化合物の構造解析, 日本物理学会 2018年次大会 領域9 学生賞, 2018年3月22日