

(様式第5号)

グラファイト層間化合物 $K_{0.6}Ca_{0.4}C_8$ の広域 X 線吸収微細構造 Extended X-ray Absorption Fine Structure of Graphite-Intercalation-Compound $K_{0.6}Ca_{0.4}C_8$

八方直久¹, 細川伸也²
Naohisa Happo¹, Shinya Hosokawa²

1 広島市立大学, 2 熊本大学
1 Hiroshima City University, 2 Kumamoto University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

超伝導材料として期待されるグラファイト層間化合物 $K_{0.6}Ca_{0.4}C_8$ の Ca の K 吸収端広域 X 線吸収微細構造（EXAFS）実験を行い、Ca 周辺の局所構造を調べた。X 線回折からは、Ca は K とランダム置換していると考えられていたが、我々の蛍光 X 線ホログラフィー（XFH）による先行研究からは、基本となる KC_8 構造の中で、K 層から 0.1 nm ずれた位置に Ca が存在することが予想されていた。試料の密閉が不十分だったため、大気による測定試料の若干の劣化が見られたが、今回の EXAFS 実験から、概ね FKH による予想を裏付ける結果が得られた。

（English）

The local structure around each Ca atom has been investigated by Ca K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) experiments in a graphite-intercalation-compound $K_{0.6}Ca_{0.4}C_8$, which is expected to be a superconducting material. X-ray diffraction experiments suggested that Ca atoms were randomly substituted for K atoms. On the other hand, our previous X-ray fluorescence holography (XFH) study predicted that the presence of the Ca atom at a position 0.1 nm off from the K layer in the basic KC_8 structure. Although there was some deterioration of the measured sample due to the atmosphere because the sample was not sealed properly, the present EXAFS experiment generally confirmed the prediction by the XFH study.

2. 背景と目的

グラファイト層間に Ca をインターカレートした層間化合物 CaC_6 が、他の元素の場合よりも一桁も高い臨界温度 T_c を持つ超伝導体になることが発見され[1]、関連材料についての多くの研究がなされている。 $K_{1-x}Ca_xC_8$ の臨界温度は、 $x=0$ の KC_8 のとき $T_c=0.14$ K と最も低く、 x の増加とともに上昇し、 $x=1$ の CaC_6 のとき $T_c=11.5$ K となる[2]。X 線回折実験からは、 $x=0.6$ 程度の Ca 濃度まで、 $Ca_xK_{1-x}C_8$ は KC_8 構造を保つことが分かっている。その対称性は $Fddd$ で、 CaC_6 の $R-3m$ とは異なり、層間距離も CaC_6 よりも 0.9 Å 長いままである。しかし、 T_c は CaC_6 に近い 10 K 程度に上昇する。X 線回折の結果からは、Ca が K とランダムに置換されていることが予想されるが、単純な置換で T_c の上昇を説明することは難しい。そこで本研究では、Ca 周辺の詳細な構造を調べるために、広域 X 線吸収微細構造（EXAFS）実験を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

グラファイト層間化合物 $K_{0.6}Ca_{0.4}C_8$ の Ca の K 吸収端 (4.0 keV) EXAFS の測定は、BL11 局所構造ビームラインにて行った。大気中での劣化を防止するため、試料は予め実験室のグローブボックス内で、ポリエステルテープでシールし、それをガラス管に真空封止して持ち込んだ。当初、He ガス置換チェンバーを使用した蛍光法で測定する予定であったが、それを使用した場合、試料位置の微調整が困難になるため、通常の透過法に切り替えた。試料の劣化を防ぐため、直前にガラス管より取り出し、ヘリウムパージしたポリエチレン袋に密封して、室温で測定した。EXAFS の解析は Athena を使用した。

4. 実験結果と考察

図 1 に $K_{0.6}Ca_{0.4}C_8$ の Ca の K 吸収端 XANES スペクトルを示す。赤線が最初に測定したスペクトルで、黒線は 20 分後のものであり、経時変化が見られた。矢印で示す 4045 eV と 4050 eV 付近のピークが若干増大した。図 2 に測定したスペクトルより抽出した EXAFS 振動をフーリエ変換した強度を示す。図 1 と同じく赤線が最初に測定したもので、黒線は 20 分後のものであり、こちらにも経時変化が見られ、矢印 a で示す 1.8 Å 付近のピークが増大している。 $K_{0.6}Ca_{0.4}C_8$ 試料は超伝導の性質を有する場合、金属光沢を持つが、20 分程度でも部分的な黒化が見られ、今回の経時変化は大気による劣化が原因であると考えられる。劣化が進行した場合は、4050 eV 付近が鋭いピークとなるが、今回はそこまでの劣化は見られない。完全ではなかったが、テープと袋による密封の効果が、ある程度はあったと思われる。そのため、矢印 b、c、d のピークについては、大きな経時変化が見られない。

グラファイト層間化合物 $Ca_xK_{1-x}C_y$ の Ca 周辺の構造を明らかにするために、我々は蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) 実験を $Ca_{0.4}K_{0.6}C_8$ に対して行なっている。XFH は特定元素周辺の局所構造を 2 nm までの広範囲にわたって調べることが可能な実験手法である。その結果から、基本となる KC_8 構造の中で、K 層から 0.1 nm ずれた位置に局所的に CaC_6 構造配置の Ca が存在することが予想された (現在、投稿準備中)。この XFH の結果から予想される構造モデルでは、第 1 配位が Ca-C (距離 2.23 Å、配位数 6)、第 2 配位が Ca-K (距離 2.64 Å、配位数 2)、第 6 配位が Ca-Ca (距離 4.26 Å、配位数 6) となり、それぞれ矢印 a、b、d のピークに対応していると考えられる。第 3 配位から第 5 配位の C-C は、ピーク強度が弱くなることが予想されるため、c のピークとは対応しない。今回の EXAFS 実験の結果は、経時変化があるために明言はできないが、モデルと一致するところもあり、部分的に XFH の結果を裏付けていると考えられる。

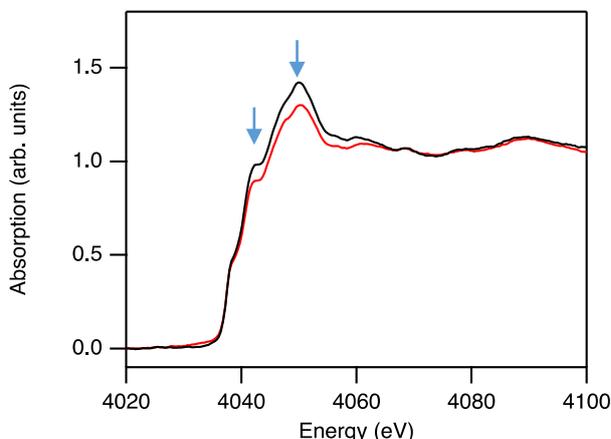


図 1 $K_{0.6}Ca_{0.4}C_8$ の Ca K-edge XANES スペクトル

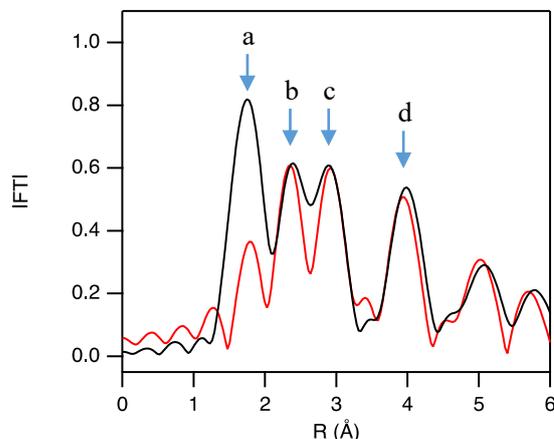


図 2 $K_{0.6}Ca_{0.4}C_8$ の Ca K-edge EXAFS の|FT|

5. 今後の課題

大気による試料劣化を防止する対策が必要である。He 置換チェンバーを使用する場合、 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 以上の試料 ($5 \times 5 \text{ mm}^2$ 以上が望ましい) を準備するか、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 以下の試料位置の微調整ができる仕組みの準備が必要である。または、He 置換チェンバーを使用しなくても、試料を完全密封できる仕組みの作製を検討したい。

6. 参考文献

- [1] N. Emery, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **95** (2005) 087003.
- [2] H. T. L. Nguyen, *et al.*, Carbon **100** (2016) 641.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

1. S. Uechi, K. Ohoyama, Y. Fukumoto, Y. Kanazawa, N. Happo, M. Harada, Y. Inamura, K. Oikawa, W. Matsuhira, F. Iga, A. K. R. Ang, K. Hayashi, “*Behavior of Sm in the boron cage of Sm-doped RB_6 ($R=Yb, La$) observed by multiple-wavelength neutron holography*”, Phys. Rev. B, **102** (2020) 054104.
2. S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, K. Kimura, T. Matsushita, J. R. Stellhorn, M. Mizumaki, M. Suzuki, H. Sato, and K. Hiraoka, “*Valence-Selective Local Atomic Structures on an $YbInCu_4$ Valence Transition Material by X-Ray Fluorescence Holography*”, J. Phys. Soc. Jpn, **89** (2020) 034603.
3. K. Hayashi, W. Saito, K. Sugimoto, K. Ohoyama, K. Hayashi, N. Happo, M. Harada, K. Oikawa, Y. Inamura, Y. Miyazaki, “*Preparation, thermoelectric properties, and crystal structure of boron-doped Mg_2Si single crystals*”, AIP Advances, **10** (2020) 035115.
4. T. Matsushita, T. Muro, F. Matsui, N. Happo, K. Hayashi, “*Data processing for atomic resolution holography*”, Jpn J. Appl. Phys., **59** (2020) 020502.
5. K. Kimura, K. Yamamoto, K. Hayashi, S. Tsutsui, N. Happo, S. Yamazoe, H. Miyazaki, S. Nakagami, J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, T. Matsushita, H. Tajiri, A. K. R. Ang, Y. Nishino, “*Local structure and atomic dynamics in Fe_2VAl Heusler-type thermoelectric material: The effect of heavy element doping*”, Phys. Rev. B, **101** (2020) 024302 .
6. K. Kudo, S. Ioka, N. Happo, H. Ota, Y. Ebisu, K. Kimura, Takuma Hada, T. Kimura, H. Tajiri, S. Hosokawa, K. Hayashi, M. Nohara, “*Impact of Local Atomic Fluctuations on Superconductivity of Pr-Substituted $CaFe_2As_2$ Studied by X-ray Fluorescence Holography*”, J. Phys. Soc. Jpn, **88** (2019) 063704.
7. N. Happo, T. Hada, A. Kubota, Y. Ebisu, S. Hosokawa, K. Kimura, H. Tajiri, T. Matsushita, K. Hayashi, “*Improvement of graphite crystal analyzer for light elements on X-ray fluorescence holography measurement*”, Jpn. J. Appl. Phys., **57** (2018), 058006.
8. T. He, X. Yang, T. Terao, T. Uchiyama, T. Ueno, K. Kobayashi, J. Akimitsu, T. Miyazaki, T. Nishioka, K. Kimura, K. Hayashi, N. Happo, H. Yamaoka, H. Ishii, Y.-F. Liao, H. Ota, H. Goto, Y. Kubozono, “*Pressure-induced superconductivity in $Ag_xBi_{2-x}Se_3$* ”, Phys. Rev. B, **97** (2018) 104503.

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

グラファイト層間化合物、超伝導材料、EXAFS

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2025年 3月）