

# 面内 XRD 測定による希土類水酸化物ナノシートの結晶構造解析 Crystal Structure of Rare-Earth Hydroxide Nanosheets Revealed by In-plane XRD

坂井 伸行<sup>1,\*</sup>, 柏 明軍<sup>1</sup>, 福田 勝利<sup>2</sup>, 海老名 保男<sup>1</sup>, 佐々木 高義<sup>1</sup>, 馬 仁志<sup>1</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構 WPI-MANA, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

<sup>2</sup>京都大学産官学連携本部, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

Nobuyuki Sakai<sup>1,\*</sup>, Mingjun Bai<sup>1</sup>, Katsutoshi Fukuda<sup>2</sup>, Yasuo Ebina<sup>1</sup>, Takayoshi Sasaki<sup>1</sup>, Renzhi Ma<sup>1</sup>

<sup>1</sup>WPI-MANA, National Institute for Materials Science (NIMS),

1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

<sup>2</sup>Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University,

Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

## 1 はじめに

近年、層状化合物を単層剥離することによりさまざまな組成や構造のナノシートが得られている。層状希土類水酸化物は光学材料や磁性材料として有望であるが、これまで直接剥離してナノシートを得ることは困難であった。本研究では、層間にドデシル硫酸イオンを持つ層状希土類水酸化物を用いて直接剥離することに成功した[1]。得られた希土類水酸化物ナノシートの結晶構造を面内 XRD 測定により調べた。

## 2 実験

希土類元素(Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y)の硝酸塩、ヘキサメチレンテトラミン、ドデシル硫酸ナトリウムを所定の割合で純水に加え、攪拌しながら 120 °C の油浴上で還流した。得られた生成物を遠心分離し、純水とエタノールで洗浄した後、空气中 60 °C で乾燥させて層状希土類水酸化物を得た。得られた粉末試料をホルムアミドに分散させ、超音波照射により剥離させた。遠心分離により未剥離物を除去し、希土類水酸化物ナノシート分散液を得た。酸を用いて表面を洗浄したシリコン基板をナノシート分散液に浸漬させることによりナノシートをシリコン基板上に堆積させた。ビームライン 6C に設置してある薄膜回折計を用いて、波長 $\lambda = 0.11992$  nm の放射光を試料表面に入射してナノシートの面内 XRD 測定を行った。

## 3 結果および考察

ナノシートをシリコン基板の上に堆積させた試料は、横方向の大きさが 500 nm 程度、厚みが 1 nm 程度のシート状物質が吸着している様子が AFM 観察により確認された。層状希土類水酸化物のホスト層 1 層の結晶学的厚み 0.85 nm とよく一致することから層状物質が単層に剥離され、ナノシートが得られたことが確かめられた。

ナノシートは垂線方向に結晶格子の連続性を持たないが、面内 XRD 測定により結晶構造を調べることができ、2次元の長方形格子からの 40、62、44 な

どの回折ピークが得られた(図 1)。第 5 周期元素の Y を除き、第 6 周期希土類元素の Sm から Er へとイオン半径が小さくなるにつれて、格子定数 a, b もおおむね線形的に減少した。希土類水酸化物ナノシートの格子定数はそれぞれの層状希土類水酸化物のホスト層と比べて 0.0%-1.4%大きい、剥離前後において結晶構造が保持されていることが確かめられた。

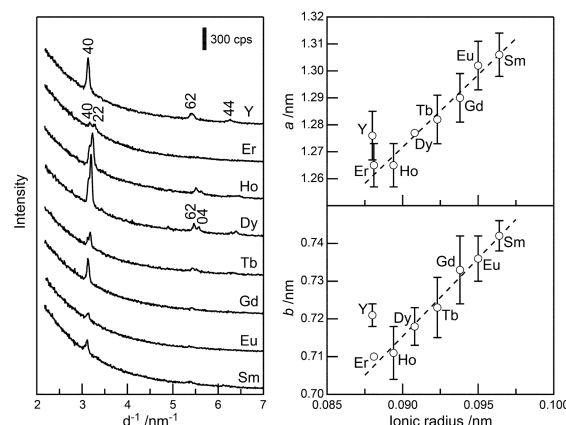


図 1. 希土類水酸化物ナノシートの面内 XRD パターン(左)と希土類のイオン半径と格子定数の関係(右)

## 4 まとめ

希土類水酸化物ナノシートの結晶構造を面内 XRD 測定により明らかにした。

## 文献

- [1] M. Bai, X. Liu, N. Sakai, Y. Ebina, L. Jia, D.-M. Tang, T. Sasaki, R. Ma, "General Synthesis of Layered Rare-Earth Hydroxides (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y) and Direct Exfoliation into Monolayer Nanosheets with High Color Purity," *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 10135 (2021).

\* sakai.nobuyuki@nims.go.jp