

A サイトに Mn を含むペロブスカイトナノシートの結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Mn-bearing Perovskite Nanosheets at the A site

坂井 伸行^{1,*}, 海老名 保男¹, 福田 勝利², 佐々木 高義¹

¹物質・材料研究機構 MANA, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

²京都大学 成長戦略本部, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

Nobuyuki Sakai^{1,*}, Yasuo Ebina¹, Katsutoshi Fukuda², Takayoshi Sasaki¹

¹MANA, National Institute for Materials Science (NIMS),
1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

²Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University,
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

1 はじめに

近年、層状化合物の単層剥離によりさまざまな組成や構造の無機ナノシートが合成されている。例えば、ホモロガス系列層状ペロブスカイト $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n > 3$) は、 NbO_6 八面体が n 層積み重なり A サイトに Ca/Na を含有するペロブスカイト層を形成し、その層と層の間にアルカリ金属 K が存在する。その単層剥離により厚みを NbO_6 八面体単位で制御したペロブスカイトナノシート群を作製できる[1]。本研究では、A サイトに Mn を含む同系列の層状ペロブスカイトを合成し、その単層剥離により得られる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

ペロブスカイト型酸化物 $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ をイルメナイト型酸化物 MnTiO_3 と化学量論比で十分に混合し、1373 K で高温焼成することにより、A サイトに Mn を含む層状ペロブスカイト $\text{RbCa}_2\text{MnNb}_3\text{TiO}_{13}$ を得た。酸溶液を用いたイオン交換処理により、層間の Rb^+ をプロトンへと置換した。続いて、水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液中で振盪して剥離処理を行うことで、淡褐色の懸濁液を得た。分散したコロイド状物質をシリコンウェハ上に堆積させ、薄膜回折計を用いて面内 XRD 測定を行った。用いた放射光の波長は 0.12008(4) nm であった。

3 結果および考察

AFM 観察により、厚さが約 2.0 nm、横幅が 1–3 μm のナノシートが得られていることが確認された。また、面内 XRD 測定では図 1 に示すように、高い結晶性を示す鋭い回折ピークが観測され、これらのピークは格子定数 $a = 0.38364(1)$ nm を持つ二次元正方格子として指数付けすることができた。これは剥離前のペロブスカイト構造と同等であり、ナノシートへの剥離後も、ペロブスカイトの基本格子が維持されていることを示している。

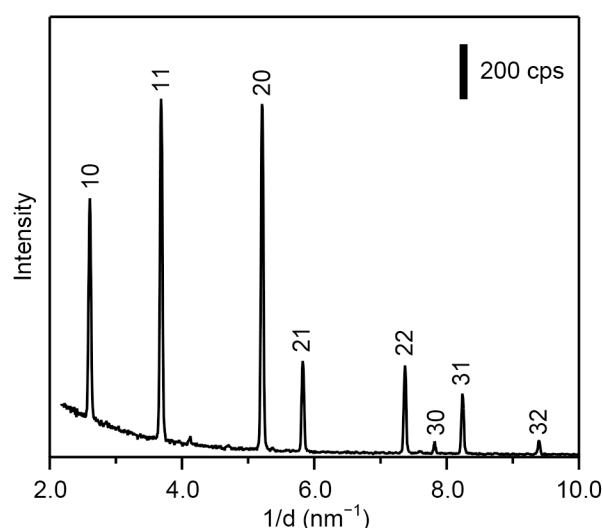


図 1：層状ペロブスカイト $\text{RbCa}_2\text{MnNb}_3\text{TiO}_{13}$ を剥離して得られた $\text{Ca}_2\text{MnNb}_3\text{TiO}_{13}$ ナノシートの面内 XRD パターン

4 まとめ

A サイトに Mn を含む新規ペロブスカイト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。

参考文献

[1] Y. Ebina, K. Akatsuka, K. Fukuda, T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **24**, 4201 (2012).

成果

1. Y. Ebina, Y. Michiue, N. Sakai, T. Sasaki, "Synthesis of Mn-bearing layered perovskite-type niobate and its delaminated nanosheet," *Dalton Trans.*, **55**, 5217-5223 (2026). DOI: 10.1039/d6dt00131a.

* sakai.nobuyuki@nims.go.jp