

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350012

研究課題名(和文)結晶表面薄膜の精密X線構造解析の開発と機能性結晶薄膜の作製に関する研究

研究課題名(英文)Development for X-ray crystal structure analysis of a surface-shallow layer and epitaxial growth of single-crystal thin film

研究代表者

鳥海 幸四郎(TORIUMI, Koshiro)

兵庫県立大学・物質理学研究科・教授

研究者番号：90124221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：ハロゲン架橋一次元白金(II,IV)混合原子価錯体を用いて、水溶液中でのエピタキシャル成長により膜厚1 $\mu\text{m}$ 程度の薄膜単結晶を作製した。エピタキシャル結晶と表面が広く平坦な基板結晶(凹凸0.15 $\mu\text{m}$ 以下)について、放射光X線マイクロビームを用いて、すれすれ入射X線回折実験により、薄膜単結晶および結晶表面からの回折X線強度を測定した。膜結晶と基板結晶からの実測の構造因子を計算値と比較した。基板結晶のみではR値は0.04～0.10、薄膜結晶では0.53以上であった。しかし、適切に測定された反射のみではR値は0.03～0.10と、広く平坦な結晶での表面層構造解析の可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：The surface film crystals of the chloro-bridged one-dimensional platinum(II,IV) complex have been prepared by epitaxial growth from the aqueous solution on substrate crystals of the bromo-bridged complex. The grazing incidence X-ray diffraction experiments were made using 8 keV micro-focus X-ray beam. X-ray intensities have been measured for both the epitaxial crystal and the substrate crystal having wide and flat surface with unevenness less than 0.15 micron, and corrected for  $L_p$  and absorption effects to give the observed intensities. Conventional R indexes calculated for the observed and calculated intensities are 0.04-0.10 for the flat substrate crystal. Although, for the surface film of epitaxial crystal, R indexes are greater than 0.50 for all the observed data, R reduce to 0.03-0.10 for the data appropriately observed. This suggests that X-ray crystal structure analysis of a surface-shallow layer should be a powerful tool to determine three-dimensional surface structure.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：結晶構造解析 薄膜結晶 表面界面 金属錯体化学 放射光 エピタキシャル結晶

### 1. 研究開始当初の背景

結晶表面で起こる現象、例えば光化学反応をその反応経路を含めて構造化学的に明らかにすることは基礎・応用の観点から興味深い。しかし、分子が希釈されている溶液と違って、結晶では吸収が大きい励起光は表面から数ミクロンまでしか透過せず、単結晶や粉末結晶を用いたX線構造解析では構造解析は困難である。これまでは、吸収帯のすその吸収の小さい波長の光を照射して、結晶内部まで光を透過させ、X線結晶構造解析により光反応生成物やその中間体の構造が決定されてきた。しかし、これでは結晶相での光化学反応に対する励起光の波長依存性や照射強度の影響を研究することは困難である。他方、薄膜結晶の機能性材料への応用や、MOF (Metal-Organic Framework) 等の多孔性材料への小分子の吸蔵や活性化などの研究が盛んに行われており、結晶表面層の精密構造解析や結晶表面・界面での小分子の移動や反応に着目した構造化学的研究を可能とする新たな構造解析手段が必要と考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、結晶表面・界面から数百ナノメートルから数ミクロンまでの領域の結晶構造を三次元的に精密に解析する結晶表面層の精密X線構造解析法を実用化することを目的とした。この実験手法を用いることにより、光誘起結晶相反応の研究では、励起波長の光をそのまま照射することにより、光化学反応の波長依存性、強度依存性の解析が可能となることが期待される。また、MOFによる小分子の取り込みに関係した構造化学では、界面近傍での結晶構造変化を直接観測できることが期待される。さらに、薄膜結晶及びその界面を利用した機能性材料開発においても、薄膜結晶の構造解析やその界面の構造解析が可能となり、これらの研究において重要な役割を果たすことが期待される。

### 3. 研究の方法

(1) 結晶表面にすれすれにX線マイクロビームを入射すると、入射X線は吸収効果により結晶内部まで侵入せず、表面部分のみからの回折X線強度を選択的に測定できる。この方法により、結晶表面層の三次元構造解析が可能である。結晶表面層の三次元結晶構造解析では、平滑な試料表面に対してマイクロビームを $0.5^\circ$ 程度の一定の入射角を保持しながら結晶表面を回転させ、表面部分のみによって回折された多くの反射強度を精度良く測定する必要がある。このため、試料表面の十分な大きさと平坦さ・平滑さが重要である。このような理由から、結晶性が良く、大きく平坦な結晶面が得られ、また薄膜単結晶をエピタキシャル成長させることに成功しているハロゲン架橋一次元白金(II, IV)混合原子価錯体を測定試料に用いた。基板結晶表面上に薄膜単結晶がエピタキシャル成長した

試料を用いることにより、薄膜単結晶からの回折X線強度を選択的に測定できること、さらに結晶表面層部分の結晶構造を選択的に解析できることを示すことができる。

(2) 結晶表面層のX線回折強度の測定は、SPring-8 BL13XUの多軸回折計を使って、ピラタス2次元X線検出器を用いてX線回折像の測定を行った。入射X線は、8.0 keVの単色X線を用い、二次元X線レンズを用いて半値幅約 $1.5 \times 2.0 \mu\text{m}$ に集光して試料に照射した。X線回折像の測定は、X線マイクロビームを試料表面に対してすれすれの入射角 $0.3^\circ \sim 0.7^\circ$ で照射し、入射角を一定に保ちながら結晶試料を表面に垂直な軸の周りで $5^\circ$ ずつ回転するごとに非対称反射の条件で回折像を測定した。結晶を $180^\circ$ 回転させて36枚の回折像を得た。各反射点の積分強度はImageJを用いてバックグラウンドを差し引いて求めた。吸収補正および $L_p$ 補正は、独自に求めた計算式を使って補正を行い、構造因子を求めた。

(3) 測定に用いた金属錯体試料は、広く平滑な結晶表面をもつ、*R,R*-シクロヘキサンジアミンを配位子とした臭素架橋一次元白金(II, IV)混合原子価錯体の単結晶試料と、その単結晶を基板結晶として類似の格子定数を持つ同形の塩素架橋一次元白金(II, IV)混合原子価錯体をエピタキシャル成長させた試料を用いた。エピタキシャル結晶の作製は、膜結晶の飽和水溶液に基板結晶を沈め、濃塩酸を加えて膜結晶をすばやく結晶化させることにより作製した。エピタキシャル結晶の作製では、結晶表面の平坦さ・平滑性を共焦点顕微鏡を用いて予め測定し、広く平坦な結晶表面を持つ基板結晶を選択して行った。また、エピタキシャル成長後の結晶について、薄膜結晶の厚さも共焦点顕微鏡を用いて測定した。X線回折像の測定に用いた試料は、基板結晶のみの試料1(図1)：試料表面の大きさ $1.10 \times 0.99 \text{ mm}^2$ 、表面の凹凸 $0.15 \mu\text{m}$ 以下；エピタキシャル結晶の試料2(図2)：表面の大きさ $0.64 \times 0.45 \text{ mm}^2$ 、表面の凹凸約 $0.5 \mu\text{m}$ 、膜結晶の厚さ約 $1.4 \mu\text{m}$ 。試料は、ガラス製平面基板上に試料表面がガラス面に平行になるように接着剤で固定して測定に用いた。

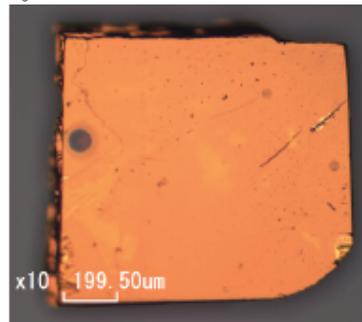


図1 基板結晶のみの試料1の結晶表面の顕微鏡写真

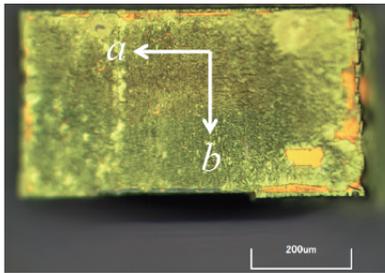


図2 試料2のエピタキシャル結晶表面の顕微鏡写真。緑色の部分がエピタキシャル成長した膜結晶、金色の部分は基板結晶。

#### 4. 研究成果

(1) 金色光沢を持つ基板結晶上に緑色光沢を持つ薄膜結晶がエピタキシャル成長した(図2)。エピタキシャル結晶表面をエタノールで洗浄しても薄膜結晶は剥離しなかった。薄膜結晶の色は、塩素架橋一次元白金混合原子価錯体の結晶の色と同じであり、臭素架橋一次元白金混合原子価錯体の基板結晶上に、同形であるが結晶構造が異なる塩素架橋錯体がエピタキシャル成長したことが推測された。また、以下の(3)で述べるように、薄膜結晶からの回折X線が基板結晶からのものと分離して測定された。薄膜結晶からの回折点は、すそを若干引いているがスポット状であり、薄膜結晶は単結晶性であることが分かった。薄膜結晶と基板結晶について測定された回折点に指数付けを行い、結晶方位を決定したところ、両者の結晶方位はほぼ一致することが分かった。また、薄膜結晶の回折X線強度の測定から、薄膜単結晶は塩素架橋一次元白金(II, IV)混合原子価錯体と同じ結晶構造をとることが明らかになった。

エピタキシャル成長面は、基板結晶の(001)面であった。(100)面や(010)面へのエピタキシャル成長は見られなかった。 $R_1$ 、 $R_2$ -シクロヘキサジンを配位子とするハロゲン架橋一次元白金(II, IV)混合原子価錯体の結晶構造を見ると、 $a$ 軸方向はハロゲン架橋一次元鎖方向  $\cdots\text{Br}-\text{Pt}(\text{IV})-\text{Br}\cdots\text{Pt}(\text{II})\cdots$  であり、 $b$ 軸方向は一次元鎖間の  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}\cdots\text{H}-\text{N}$  の水素結合ネットワークの方向、 $c$ 軸方向は白金錯体ユニットの有機配位子同士がファンデルワールス接触する方向である。エピタキシャル成長において基板結晶と膜結晶の(001)面が共有されていることより、エピタキシャル成長は白金錯体がファンデルワールス接触して積層する方向で起こっていることが分かった。

基板結晶と膜結晶は同形の結晶構造をとり、格子定数の違いは  $a$ 軸方向では3.9%、 $b$ 軸方向2.6%、 $c$ 軸方向1.6%であった。格子定数の違いは比較的小さいが、エピタキシャル成長面に対応する  $a$ 軸長の違いは無機結晶のエピタキシャル成長の可否について一般的に言われている3%を超えていた。

(2) 基板結晶のみの試料1について、入射角

0.3°, 0.5°, 0.7°のすれすれ入射の条件で、結晶を180°回転させて結晶表面からの回折X線を測定した(図3)。測定された回折点は、単結晶からの回折点と同様な点状であった。測定した回折点に対して、既知の結晶構造を用いて各反射点の回折角と方向を計算し、これと実測された回折点の回折角と方向を対比させて各反射に対して指数付けを行った。各反射の積分強度は、反射点とそのまわりのバックグラウンド領域を反射点ごとに設定し、それらを積分するとともに、バックグラウンド強度を差し引いて求めた。得られた反射強度に対して、 $L_p$ 補正および吸収補正を行い構造因子の2乗を求めた。

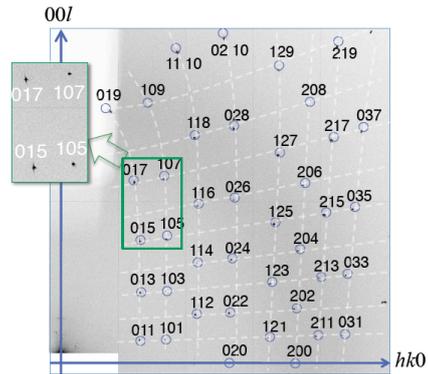


図3 試料1の基板結晶のみのX線回折像。結晶を5°ずつ回転させて撮影した36枚の回折像を重ね合わせたもの。左上の挿入図は緑線で囲んだ部分の拡大図。青円は計算から求めた回折点の位置。

得られた実測の構造因子の2乗を、基板結晶の結晶構造から計算された構造因子の2乗の値と比較して、通常の  $R$  因子を求めた(表1)。この結果、38個の実測の構造因子について、入射角0.3°、0.5°、0.7°の実験データに対して、それぞれ0.036、0.069、0.103という

表1 試料1の実測の構造因子と計算値の比較。実測の構造因子( $|F_0|$ )は  $L_p$ 補正と吸収補正した値であり、構造因子の計算値( $|F_c|$ )は既知の結晶構造を用いて求めた。実測した38反射の構造因子を使って  $R$  値( $R = \sum(|F_0|^2 - |F_c|^2) / \sum|F_0|^2$ )を計算した。

入射角 $h k l$	$ F_0 ^2$			$ F_c ^2$
	0.3°	0.5°	0.7°	
0 1 1	15700	13984	12567	25066
0 1 3	24896	23590	24098	30868
0 1 5	66758	56399	49460	91563
0 1 7	53230	49811	44161	59182
1 0 1	7255	7654	7212	7083
1 0 3	942	1078	1074	1036
1 0 5	31049	28137	30251	34450
1 0 7	13933	14758	14804	13049
1 1 2	13878	12710	12877	14281
1 1 6	3940	4173	4217	2529
1 1 8	4140	4265	4538	3372
等価反射の 一致度	0.089	0.064	0.061	
$R$ 値	0.036	0.069	0.103	

値が得られた。また、測定された等価反射の強度の一致度を求めた結果、それぞれ 0.089、0.064、0.061 であった。これらの値は、通常の単結晶構造解析に見られる結果と比べて良い値ではないが、結晶表面の単結晶構造解析の可能性を示唆するものとして十分であると考えられる。

(3) エピタキシャル結晶の試料 2 について、入射角  $0.3^\circ$ 、 $0.5^\circ$ 、 $0.7^\circ$  でエピタキシャル表面からの回折 X 線を測定した (図 4)。測定された回折点について、基板結晶と膜結晶のそれぞれの既知構造を用いて各反射点の回折角と方向を計算し、これらと実測された回折点の回折角と方向を対比させることにより、基板結晶と膜結晶からの回折点について指数付けを行った。この結果、基板結晶と膜結晶の回折点を分離して指数付けすることに成功し、また、ほとんどの反射について積分強度を分離して求めることができた。

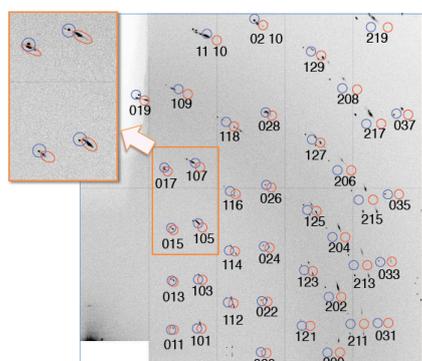


図 4 試料 2 のエピタキシャル結晶の X 線回折像。結晶を  $5^\circ$  ずつ回転させて撮影した 36 枚の回折像を重ね合わせたもの。左上の挿入図は橙色の線で囲んだ部分の拡大図。青円と赤円は基板結晶と膜結晶のそれぞれの回折点の計算位置。

基板結晶からの回折点の形状は単結晶からのものとほぼ同じであったが、膜結晶からの回折点には広がりが見られた。膜結晶からの回折点は、粉末化に対応した円弧状の広がりとともに、回折角方向の広がりも観測された。薄膜結晶の反射点の粉末化に対応した広がり、膜結晶の結晶粒の方向性が基板結晶に比べてよくないことに対応している。また、薄膜結晶の回折点に回折角の広がりが見られることから、膜結晶の結晶性が基板結晶に比べてよくないことが考えられる。

同じ基板結晶と膜結晶の組み合わせのエピタキシャル結晶について、これまでに複数の試料が作製され、これらの試料について X 線回折実験が行われてきた。これらの結果、膜結晶の回折点について、円弧状の広がりが顕著なものからほとんど見られないものまであり、膜結晶表面についての形状観察結果と対応していた。すなわち、膜結晶表面が平滑であるときは反射点の円弧状の広がりが小さく、表面が荒れているときは円弧状の広

がりも顕著に見られた。膜結晶の結晶性については、エピタキシャル成長の方法や基板結晶表面の清浄さとの関係が示唆されている。

エピタキシャル結晶の試料 2 の回折像 (図 4) では、基板結晶と膜結晶の両方の回折点について、同じ指数の回折点が 2 カ所に別れて見える。図 4 は、結晶を  $5^\circ$  回転するごとに撮影された 36 枚の回折画像を重ね合わせたものである。重ね合わせる前の 36 枚の回折画像を確認すると、膜結晶の回折点は円弧状に広がっているが大きく 2 つの分かれている様子は確認されない。一方、ラウエ対称から等価な  $hkl$  反射と  $-hkl$  反射は、異なる回折角で回折画像上の別の位置で見られることが分かった。これは、X 線回折像を測定するとき、結晶表面に対して垂直な軸のまわりで結晶試料を回転させているが、この回転軸が基板結晶および膜結晶の  $c$  軸と若干ずれていたために起こったと考えられる。

実測した構造因子と既知の結晶構造から計算された構造因子の 2 乗の一致度について、基板結晶と膜結晶のそれぞれについて  $R$  因子を計算して比較した (表 2)。基板結晶については、基板結晶のみの試料 1 の場合の  $R$  値に比べて一致度は悪いが、ほぼ全ての反射強度を使って計算した  $R$  値は 0.11~0.14 である。一方、膜結晶について測定できた全ての反射強度を用いて  $R$  値を計算すると  $R$  値は 0.53~0.62 ときわめて悪い。

表 2 試料 2 のエピタキシャル結晶についての構造因子の実測値と計算値の比較。それぞれの入射角で測定された実測の構造因子について、計算値との比較から得られた  $R$  値と計算に用いた反射数を示す。膜結晶については測定値が明らかに不自然な反射を除いて  $R$  値を再計算し、下段に示している。

入射角	基板結晶		膜結晶	
	反射数	R 値	反射数	R 値
$0.3^\circ$	30	0.140	28	0.528
			15	0.034
$0.5^\circ$	34	0.128	29	0.603
			17	0.101
$0.7^\circ$	37	0.135	34	0.623
	30	0.113	21	0.050

膜結晶について測定された反射強度について、計算値との一致度を詳細に検討すると、測定された結晶の回転角によって測定値がきわめて弱くなる方向があることが分かった。この結晶の方向を、回折 X 線の測定時に得られた入射 X 線に対する試料表面の高さ情報と対応させると、入射 X 線に対して試料面が約  $6\mu\text{m}$  低すぎる方向に対応していることが分かった。X 線マイクロビームの幅が約  $2\mu\text{m}$  であることを考えると、入射 X 線が試料表面に適切に照射していないことが考えられる。このため、実測の回折強度が系統的に小さくなっている領域の反射を除いて  $R$  値を再計算

すると 0.03~0.10 と妥当な結果が得られた。試料 2 の結晶表面の大きさが約 0.5 mm と試料 1 の約 1.0 mm に比べて小さく、入射 X 線ビームに対して試料表面の高さを適切に設定できなかったことが回折 X 線強度の測定精度に影響を与えたと考えられた。

(4) 表面が平坦な基板結晶のみの試料 1 の入射角  $0.3^\circ$  のデータについて、構造因子の測定値  $|F_o|^2$  と既知の結晶構造から計算された構造因子  $|F_c|^2$  から計算した  $R$  因子は 0.035 であった。一方、表面の平坦性が悪いエピタキシャル結晶の表面薄膜結晶については、測定できたすべての反射強度を用いて  $R$  因子を計算すると 0.50 以上ときわめて悪い。しかし、基板結晶については入射角  $0.5^\circ$  のデータでは  $R=0.13$  と比較的良い。また、表面薄膜結晶のデータについても、適切に測定できていると思われる反射だけを用いると、入射角  $0.7^\circ$  のデータについて  $R=0.05$  と良い結果を与える。これらの結果から、広く平坦な結晶表面を持つ試料については、十分な精度で結晶表面層の構造解析ができることが明らかになったと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Y. Ozawa, M. Kim, K. Toriumi, A one-dimensional platinum mixed-valence complex with bridging thiocyanate S atoms:  $[[Pt^{II}(en)_2](\mu-SCN)[Pt^{IV}(en)_2](\mu-SCN)](ClO_4)_4$  (en is ethane-1,2-diamine), *Acta Cryst.*, 査読あり, C69, 2013, 146-149.  
DOI:10.1107/S0108270113000541
- ② K. Toriumi, H. Yamanaka, A. Takazaki, D. Yamashita, M. Mitsumi, Y. Ozawa, O. Sakata, Development for X-ray Crystal Structure Analysis of a Surface-Shallow Layer, *Acta Cryst.*, 査読なし, A67, 2011, C522.  
<http://journals.iucr.org/a/issues/2011/a1/00/issconts.html>

[学会発表] (計 6 件)

- ① 鳥海幸四郎、堀本泰洋、山崎隆博、井上敬章、高崎亜希、山下大輔、山中宏晃、満身稔、小澤芳樹、宋哲昊、坂田修身、表面薄膜単結晶の X 線構造解析とハロゲン架橋一次元白金 (II, IV) 錯体のエピタキシャル薄膜結晶作製、錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 2 日、琉球大学千原キャンパス (沖縄県中頭郡)。
- ② 鳥海幸四郎、堀本泰洋、山崎隆博、井上敬章、高崎亜希、山下大輔、山中宏晃、満身稔、小澤芳樹、宋哲昊、坂田修身、表面薄膜単結晶の X 線構造解析と一次

元白金混合原子価錯体のエピタキシャル薄膜結晶作製、日本結晶学会平成 25 年度年会、2013 年 10 月 13 日、熊本大学黒髪南キャンパス (熊本市中央区)。

- ③ 鳥海幸四郎、井上敬章、山崎隆博、山中宏晃、満身稔、小澤芳樹、坂田修、すれすれ入射 X 線回折法を用いた表面薄膜単結晶の構造解析法の開発: 白金混合原子価錯体のエピタキシャル薄膜単結晶の作製と利用、2012 年度日本結晶学会年会、2012 年 10 月 25 日、東北大学片平キャンパス (仙台市)。
- ④ 鳥海幸四郎、井上敬章、山崎隆博、山中宏晃、満身稔、小澤芳樹、坂田修身、エピタキシャル成長法を用いた白金混合原子価錯体の薄膜単結晶の作製と表面薄膜結晶の構造解析、錯体化学会第 62 回討論会、2012 年 9 月 21 日、富山大学五福キャンパス (富山市)。
- ⑤ 鳥海幸四郎、山中宏晃、高崎亜希、山下大輔、満身稔、小澤芳樹、坂田修身、表面薄膜結晶の構造解析法の開発と白金混合原子価錯体の薄膜単結晶の作製、錯体化学会第 61 回討論会、2011 年 9 月 18 日、岡山理科大学 (岡山市)。
- ⑥ K. Toriumi, H. Yamanaka, A. Takazaki, D. Yamashita, M. Mitsumi, Y. Ozawa, O. Sakata, Development for X-ray Crystal Structure Analysis of a Surface-Shallow Layer, XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2011), 2011 年 8 月 25 日, Madrid (Spain).

[図書] (計 1 件)

- ① 鳥海幸四郎、安田伸広、化学同人、放射光が拓く化学の現在と未来、2014、161 (86~93)。

[その他]

ホームページ等

[http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/cryst\\_struct/index-j.html](http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/cryst_struct/index-j.html)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

鳥海 幸四郎 (TORIUMI, Koshiro)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授

研究者番号: 90124221

##### (2) 研究分担者

小澤 芳樹 (OZAWA, Yoshiki)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授

研究者番号: 40204200