

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550205

研究課題名(和文) 金属錯体混晶系薄膜を用いた新規高圧力センサ材料の開発

研究課題名(英文) Development of new high-pressure sensor materials using thin films of mixture metal complexes

研究代表者

武田 圭生 (TAKEDA, Keiki)

室蘭工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70352060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)： 金属 - ジオンジオキシマート錯体混晶薄膜の加圧による色彩変化と高圧下における吸収スペクトル及び結晶構造を詳細に研究した。混晶薄膜の加圧による色彩変化を系統的に研究し、これらの錯体を圧力インジケータとして利用することが出来るようにした。また、加圧によるd-p遷移吸収帯のピークシフトを調べ、圧力を定量的に求められるようにすることができた。高圧実験時に使用する圧力インジケータの選択の幅を広げることができた。

研究成果の概要(英文)： Color change, absorption spectra, and crystal structure of mixture thin films of bis(1,2-dionedioximato)metals(II) complexes have been studied under high pressure. The pressure-induced color change of these mixture films were studied systematically at various pressures, and these complexes were able to be used as high-pressure indicators. We have been able to widen the selection of the pressure indicators in the high-pressure experiments.

研究分野：高圧物性科学

キーワード：圧力インジケータ 一次元金属錯体 混晶薄膜 吸収スペクトル

1. 研究開始当初の背景

最近、高圧力は新物質開発や物性研究に活用されている。高圧合成法のめざましい発展により常圧では合成できない新物質の開発に利用されている。また、加圧する事で原子間または分子間距離を直接変化させられることから圧力は新物質の評価手段として利用される。新物質開発では大型の油圧プレスを用いた高圧発生装置が使用されるが、物性評価には手の平サイズのダイヤモンドアンビルセル(DAC)が使われる。DACを用いると10万気圧程度の圧力ならば初心者でも容易に得られる。しかし、実際に高圧力実験を行うと発生圧力の評価という問題に直面する。一般にDAC内部の発生圧力はルビー蛍光波長の圧力シフトから決定される。大気圧下からの波長シフト量は1万気圧でわずか0.37nmであり、高精度の分光器が必要になる。励起光源と光学系機器を含めると圧力測定システムだけでDAC本体の価格を超える。それ故、安価で簡便な圧力スケールが求められている。

2. 研究の目的

DACは透明なダイヤモンドを利用することから、加圧中の試料を顕微鏡で直接観察することができる。このとき圧力値と一緒に観察できると便利である。図1に示した金属-ジオンジオキシマート錯体(金属: Ni, Pd, Pt)は分子が回転しながら積層する構造を持ち、中心金属が直鎖状に連なり結晶化する特徴をもつ。これまでにこれらの錯体が高圧下において抵抗極小や圧力誘起吸収帯など電気的・光学的に特異な物性を示す興味深い物質であることを報告してきた。この錯体は高真空下において化学変化することなく昇華するため容易に薄膜を作成できる。例としてパラジウム-ジフェニルグリオキシマート錯体[Pd(dpg)₂]薄膜は大気圧下では黄色であるが加圧すると黄→橙→赤→紫→青→緑→黄と多彩に色が変化する。これは可視領域に現れるPdの4d²-5p_z遷移と金属-配位子間の遷移(M-L遷移)による吸収バンドが加圧により長波長側へシフトするために起こる(図2)。加圧によりd-p遷移吸収帯が可視領域を通過した後に、M-L遷移吸収帯が可視領域に入るため再び黄色になる。この他にも図1の錯体の中には様々な色に変化するものがある。これらの性質を利用すれば色で圧力を知ることができる。色の識別ならば薄膜化の必要はなく、ダイヤモンドの表面に擦り付けるだけで簡便に圧力が分かる。これまで図1の錯体分子から成る薄膜について研究を重ね、加圧による色彩変化及び変化する圧力範囲を詳細に検討し圧力インジケータとして使用できるようにした。また、錯体分子の配位子を変えるよりも中心金属を変える方が加圧による色彩変化に効果的であることを見出した。最近Pd錯体とPt錯体を組合せた混晶薄膜の作製に成功した。Pd(dpg)₂とPt(dpg)₂を1:1で交

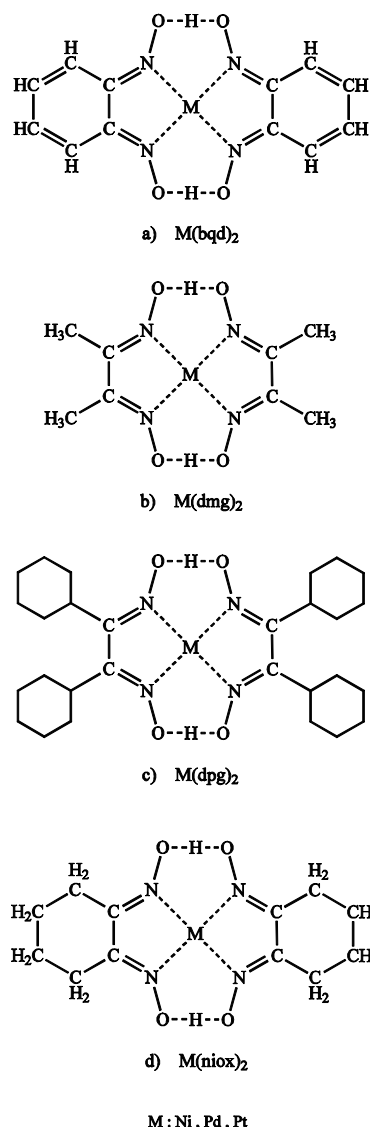


図1 金属-ジオンジオキシマート錯体の分子構造

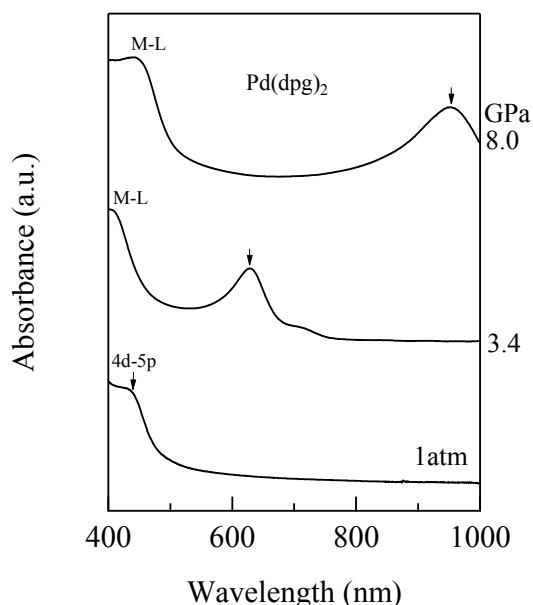


図2 Pd(dpg)₂の吸収スペクトルの圧力効果

互に配列した Pd/Pt 混晶薄膜は Pd(dpg)₂[黄]と Pt(dpg)₂[赤茶]の中間の色[桃]を持つ。図 3 に示したように Pd/Pt 混晶薄膜の d-p 遷移吸収帯は Pd 錯体と Pt 錯体のその間に現れる。Pd と Pt の混合比を変えると d-p 遷移の吸収帯の位置が変化する。また、M-L 遷移については Pd-L と Pt-L の両方が現れる。d-p 遷移吸収帯のシフトほど劇的ではないが M-L 遷移吸収帯も加圧によりシフトする。これを利用すると加圧により変化するパラメータが増えるので、さらに色の多彩な変化や圧力スケールとして使用できる圧力範囲を広げることが期待できる。この混晶薄膜の結晶構造と電子スペクトルの圧力効果を詳しく調査する。また、Ni 錯体との組合せや配位子を変えた場合についての圧力効果を系統的に研究し、色から圧力を求める圧力スケールとして使用できる圧力領域について検討する。図 1 の錯体の薄膜は配向するが基板により配向の方向を変える。混晶薄膜についても同様な振舞いを示すことは容易に予想できるので石英、サファイア及びダイヤモンドなどの絶縁性透明基板上に薄膜を作成し、配向方向の基板依存性及び薄膜の電気的・光学的性質の圧力依存性を研究し、最適な基板を決定して高圧力センサ材料を開発する。

3. 研究の方法

図 1 の金属 - ジオンジオキシマート錯体を合成し高圧下において粉末 X 線回折及び電子スペクトルの研究を行った。Pd(dpg)₂ は K₂PdCl₄ の飽和水溶液をジフェニルグリオキシムの熱飽和エタノール溶液に加えて合成を行った。その他の錯体についても出発物質は異なるがほぼ同様の方法で合成することができる。金属 - ジオンジオキシマート錯体の薄膜は高真空下において抵抗加熱蒸着法を用いてダイヤモンド表面に蒸着して作成した。膜厚は 2000 程度とした。また、混晶薄膜については Ni(dpg)₂、Pd(dpg)₂ 及び Pt(dpg)₂ のように配位子の同じ錯体の中から 2 つ選択し、数種類の比で混合して作成した。2 元蒸着法、混合法及び積層法で蒸着した。

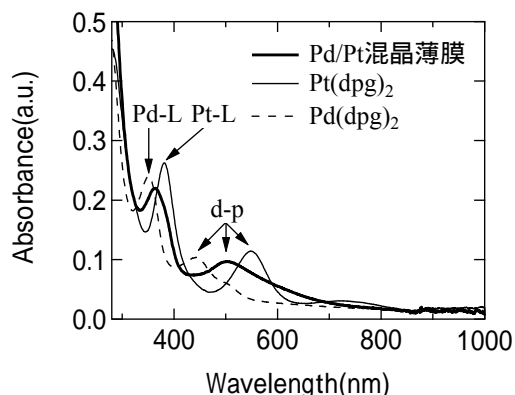


図 3 大気圧下における M(dpg)₂ の吸収スペクトル

高圧下の実験には DAC 及びサファイアアンビルセルを使用した。試料室の圧力値はルビー蛍光法を利用して決定した。高圧下における粉末 X 線回折は高エネルギー加速器研究機構の PF BL18C において軌道放射光を用いて測定した。高圧下における電子スペクトル測定は顕微測光装置を開発し、可視から近赤外領域までの波長範囲で行った。

4. 研究成果

金属 - ジオンジオキシマート錯体の合成法は既に確立されている。しかし、配位子の熱飽和溶液に二種の金属イオンを同時に混合すると混晶系の錯体と考えられる化合物が得られた。dpg の熱飽和溶液に、Ni と Pd 若しくは Pt イオンを混合して得られた化合物の粉末 X 線回折を測定すると、それぞれの単体の錯体を混合したものの比較して明らかに異なることを見出した。

金属 - ジオンジオキシマート錯体混晶薄膜の作成方法について詳細に研究した。混合比 1 : 1 の混晶薄膜については既に作製に成功しているが、これは一つの蒸着源から二種類の錯体を蒸着するという方法で作成したものであった。この方法では二種類の錯体の昇華温度が異なると均一な混晶比で蒸着膜を作製できない。そこで高真空蒸着装置を改良し蒸着源を二元化し、蒸着速度の比を混晶比として金属 - ジメチルグリオキシマート錯体 [M(dmgl)₂, M: 金属] の混晶薄膜を作製した。混合比 1 : 1 で作製した薄膜の吸収スペクトルは従来法で作製した薄膜とほぼ一致していた。これは出発物質の二種の錯体の昇華温度が近いためであると考えられる。二元蒸着では蒸着速度の調整時間によって薄膜作製に必要な試料量が変化する。蒸着方法を最適化することによりある程度改善できるが、従来法と比較すると必要量は増加する。M(dpg)₂ などの他の錯体についても二元蒸着法を試したが結果は同様であった。配位子が同一の場合は、一元蒸着の方が試料の必要量が少なく手軽である。しかし異配位子の場合は昇華温度の違いからか、二元蒸着法でなければ作製できなかった。

高圧下における混晶体の X 線回折を行った。加圧による電子スペクトルや色彩変化を理解するために結晶構造の研究は重要であり、X 線回折の研究は不可欠である。軌道放射光を使用して高圧下における金属 - ジオンジオキシマート錯体混晶体の粉末 X 線回折を行い、結晶構造の圧力変化を詳細に研究した。大気圧下から 10GPa まで加圧し、この圧力範囲内では構造相転移などの大きな異常が起こっていないことを確認した。また、一次元錯体では重要なパラメータである金属 - 金属間距離の圧力変化を詳細に得られた。

白金 - ベンゾキノジオキシマート錯体について低温高圧下電気抵抗測定を行った。種々の圧力下での温度依存性を計測し、活性

化エネルギーの圧力依存性を明らかにすることができた。

加圧による色彩変化についての研究は $M(\text{dmg})_2$ または $M(\text{dpg})_2$ の混晶薄膜、それぞれの積層膜及び金属 - シクロヘキサジオンジオキシマート錯体単体の薄膜について行った。図4に示したように $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ と $\text{Pd}(\text{dmg})_2$ を 2:1 で作製した混晶薄膜[Ni/Pd 錯体混晶薄膜]の加圧による吸収スペクトルは d-p 遷移と M-L 遷移の両吸収帯ともに長波長側にシフトする。d-p 遷移による吸収帯のシフト量は M-L 遷移によるものと比較して倍以上大きい。遷移エネルギーの圧力変化より直線的に変化している範囲で減少率を求めると、混晶比の変化により減少率に違いがみられ、混晶の割合により減少率を制御できることを見出した。

加圧による色彩変化は図5に示したように混晶比 2:1 では 0~7GPa の圧力範囲で桃→紫→青紫→青→緑→黄緑→黄と変化した。また、混晶比 1:2 で 0~5GPa の圧力範囲で赤→赤紫→紫→青→緑→黄緑→黄と変化した。この結果は $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ 及び $\text{Pd}(\text{dmg})_2$ の単体の薄膜と比較すると色彩は異なるものとなり、加圧による変化色数は増え、圧力範囲も変化した。

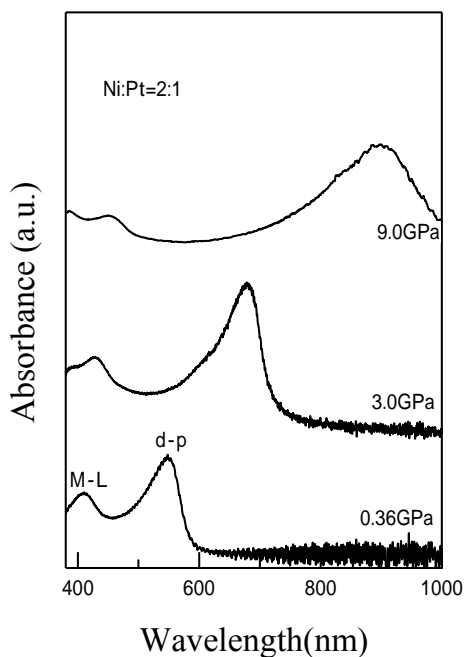


図4 高圧下における Ni/Pd 錯体混晶薄膜の吸収スペクトル

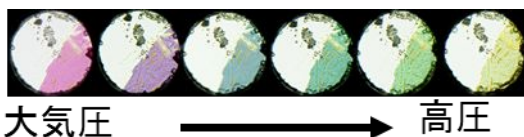


図5 高圧下における Ni/Pd 錯体混晶薄膜の色彩変化

た。 $M(\text{dpg})_2$ についても同様な結果となることを見出した。混晶化することにより色彩変化の色数が増えて、圧力範囲を広げること成功した。積層薄膜についても加圧により変化が認識できる色数が増えた。さらに、配位子の異なる2種の錯体について混晶薄膜の作製を試みた。吸収スペクトルを評価するとそれぞれの単体での結晶中における金属イオン間距離に近い錯体同士で作製した薄膜では、混晶化を示唆する結果が見出された。金属ジオキシマート錯体と同様の一次元構造をもつシアン化白金錯体について加圧による色彩変化の研究を行い、発光色が変化することを見出した。この錯体は蛍光を発することから、自発光型の新しい圧力インジケータとなる可能性がある。

色彩の識別は個人差がある。また、評価試料の色に引きずられてインジケータの色の判別が困難になることがある。錯体単体の色彩には限りがあるが、混晶化によりインジケータの選択肢を大幅に増やすことができたので、同じ圧力範囲でも判別しやすいインジケータを利用することができるようになった。

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1件)

K. Takeda, Y. Kawamura, K. Ito, J. Hayashi, K. Matsui, H. Nakane, C. Sekine, X-ray Study with Synchrotron Radiation for New Filled Skutterudite $\text{GdFe}_4\text{As}_{12}$ at Ambient Pressure and High Pressures, JPS Conf. Proc. 査読有, Vol.3, 2014, 17019(6pages), 10.7566/JPSCP.3.017019

〔学会発表〕(計13件)

武田圭生, 大野郁, 山田将大, 林純一, 川村幸裕, 関根ちひろ, シアン化白金酸セシウムの構造と発光特性の圧力効果, 日本物理学会 第70回年次大会, 2015年03月23日, 早稲田大学早稲田キャンパス(東京都新宿区)

大野郁, 山田将大, 松尾昌, 川村幸裕, 林純一, 関根ちひろ, 武田圭生, 高圧下におけるシアン化白金酸セシウムの粉末 X 線回折, 第55回高圧討論会, 2014年11月22日, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市)

山田浩史, 林純一, 関根ちひろ, 中根英章, 武田圭生, 金属 - ジフェニルグリオキシマート錯体を用いた圧力インジケータ, 第55回高圧討論会, 2014年11月22日, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市)

山田将大, 大野郁, 林純一, 川村幸裕, 関根ちひろ, 武田圭生, 高圧下におけるシアン化白金酸ルビジウムの蛍光スペ

クトル, 第 55 回高圧討論会, 2014 年 11 月 22 日, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市)

武田圭生, 山田将大, 大野郁, 林純一, 関根ちひろ, シアン化白金酸カリウムの蛍光スペクトルの圧力効果, 第 8 回分子科学討論会, 2014 年 09 月 23 日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)

武田圭生, 山口悟司, 山田将大, 大野郁, 林純一, 自発光型擬一次元金属錯体の圧力効果, 日本物理学会 第 69 回年次大会, 2014 年 03 月 29 日, 東海大学 湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

武田圭生, 山口悟司, 林純一, 中根英章, 関根ちひろ, 高圧下におけるシアン化白金錯体の蛍光スペクトル, 第 54 回高圧討論会, 2013 年 11 月 15 日, 朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市)

山田浩史, 林純一, 関根ちひろ, 中根英章, 武田圭生, 金属 - ジフェニルグリオキシマート錯体混晶薄膜における吸収スペクトルの圧力効果, 第 54 回高圧討論会, 2013 年 11 月 14 日, 朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市)

Keiki Takeda, Junichi Hayashi, Kojiro Ito, Kazuki Matsui, Chihiro Sekine, Takehiko Yagi, X-ray study with synchrotron radiation for new filled skutterudite $GdFe_4As_{12}$ at ambient pressure and at high pressures, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, August 7th, 2013, The University of Tokyo, (Bunkyo-ku, Tokyo, Japan).

武田圭生, 山口悟司, 林純一, 高圧下におけるシアン化白金錯体の構造と発光スペクトル, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 03 月 29 日, 神奈川工科大学, (神奈川県厚木市)

山口悟司, 武田圭生, 林純一, 川村幸裕, 高圧下における $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ の構造と発光スペクトル, 第 53 回高圧討論会, 2012 年 11 月 07 日, 大阪大学(大阪府豊中市)

西嶋勇介, 武田圭生, 林純一, 城谷一民, 金属 - ジメチルグリオキシマート錯体混晶薄膜の色彩と吸収スペクトル, 第 53 回高圧討論会, 2012 年 11 月 07 日, 大阪大学(大阪府豊中市)

武田圭生, 西嶋勇介, 林純一, 一次元金属 - ジメチルグリオキシマート錯体混晶系薄膜の電子スペクトル, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 09 月 18 日, 横浜国立大(神奈川県横浜市)

室蘭工業大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 70352060

(2) 研究協力者

林純一 (HAYASHI, Junichi)
室蘭工業大学・技術部・技術職員

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 圭生 (TAKEDA, Keiki)