

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620064

研究課題名(和文)液相からの機能性錯体分子の薄膜単結晶の作製法に関する研究

研究課題名(英文)Epitaxial growth of single crystal thin films of functional metal complexes from their solutions

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ハロゲン架橋白金混合原子価錯体について、エチレンジアミン配位子を含む臭素架橋錯体の水溶液に、過塩素酸を加えて緑色微結晶を析出させ始めてから、1R,2R-ジアミノシクロヘキサン配位子を含む臭素架橋錯体を基板結晶として溶液中に浸し、ゆっくりエピタキシャル成長させて厚さ約0.05ミクロンの薄膜単結晶を作製した。

また、置換基の異なるピリジンチオール配位子を含む同形の発光性多核銅(I)錯体と銀(I)錯体を基板結晶と膜結晶として、溶解度の小さい基板結晶を膜結晶を含む溶液中に浸して減圧濃縮し、赤色発光する基板表面上に黄緑色発光する銀(I)錯体の微小単結晶がエピタキシャル成長したのを確認した。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in constructing thin-film single crystals by epitaxial growth from solution for a pair of substrate and film crystals of halogen-bridged one-dimensional Platinum(II,IV) complexes, which contain different ligands and have another crystal structures. By soaking substrates of the bromo-bridged complex with 1R,2R-diaminohexane ligand into aqueous film solution containing the analogous complex with ethylenediamine, gold thin-film single crystals of about 0.05 μm of thickness were made on surfaces of green substrates by slow epitaxial growth.

Photo-emissive isomorphous hexa-nuclear Ag(I) and Cu(I) complexes containing different pyridinethiolate derivatives were chosen for surface film and substrate crystals of epitaxial growth. By soaking substrates into chloroform film solution and concentrating it under reduced pressure, fine single crystals with yellowish green emission were crystallized by epitaxial growth on surface of red emissive substrates.

研究分野：化学結晶学、錯体化学

キーワード：薄膜結晶 結晶作製 金属錯体 エピタキシャル成長 液相成長

1. 研究開始当初の背景

省資源、環境負荷の低減、および製品の軽量化などを考えると、電子素子などに用いられる機能性材料の開発指針としては、個々の素子機能の飛躍的な向上とともに、できるだけ少量の物質を用いて高機能性を実現することが望まれる。ナノテクノロジーを活用したデバイス開発はその先端的な科学技術と考えられるが、誘電体や磁性材料などのバルク材料を考えたとき、薄膜単結晶の作製技術の開発も重要なテーマと考えられる。無機半導体材料などでは気相成長を利用したエピタキシャル結晶成長法などが盛んに研究され、ナノサイズの多層膜の作製にも成功している。一方、一つの分子に機能性を付与できる分子性化合物では、気相成長法の利用は中性分子にはほぼ限定され、電荷や極性をもつ分子などでは溶液からの結晶成長が一般的である。溶液からの結晶成長では、スピコート法などによる多結晶体やアモルファスの薄膜材料の作成は比較的容易であるが、単結晶性薄膜の作成は一般的に困難である。一方、我々はハロゲン架橋一次元白金(II, IV)混合原子価錯体について、溶液中でのエピタキシャル結晶成長法により、膜厚が数百ナノメートル、面積が1ミリ角程度の薄膜単結晶の作製に成功している。このような現状を踏まえ、金属錯体などの分子性結晶について、気相からではなく液相からの薄膜単結晶の作製法の確立と応用を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、気相からの結晶成長が困難と思われる金属錯体結晶(蒸気圧が低く熱的に不安定)を主な対象として、溶液からのエピタキシャル結晶成長法を利用して薄膜単結晶を作製し、その作製条件や界面構造を明らかにし、どこまで形や大きさが異なる錯体分子を基板結晶と膜結晶の組み合わせとして利用できるかなど、この方法が適用できる条件等を明らかにする。これにより種々の分子性化合物の薄膜単結晶の作製を目指す。

これまでに、我々は同形の二種類のハロゲン架橋一次元白金(II, IV)混合原子価錯体 $[\text{Pt}(R, R\text{-chxn})_2][\text{PtX}_2(R, R\text{-chxn})_2]X_4$ ($X=\text{Br}$ (**1-Br**), $X=\text{Cl}$ (**1-Cl**); $R, R\text{-chxn}=1R, 2R$ -ジアミノシクロヘキサン)について水溶液からのエピタキシャル成長法により薄膜単結晶(基板結晶:**1-Br**, 膜結晶:**1-Cl**)の作製に成功し、すれすれ入射X線回折法による結晶表面層の構造解析により、基板結晶表面に厚さ1 μm 程度の膜単結晶が結晶成長したことを確認した。このような現状を踏まえ、有機配位子が異なり結晶構造も異なるハロゲン架橋一次元白金混合原子価錯体の組み合わせについて、溶液からのエピタキシャル成長による薄膜単結晶の作製を目指した。

他方、膜厚がナノレベルの薄膜結晶の生成を確認する方法が問題である。ハロゲン架橋一次元白金混合原子価錯体では、可視光領域

の特徴的な強い光吸収を用いて確認できた。一方、発光色の違いの利用も考えられ、同形で格子定数が類似した2種類の発光性多核金属錯体を用いて溶液からのエピタキシャル結晶成長により薄膜単結晶を作製することを目的に研究を行った。

3. 研究の方法

気相からの結晶成長が困難な金属錯体のハロゲン架橋一次元白金(II, IV)混合原子価錯体および発光性多核銅(I)、銀(I)錯体を対象として、溶液からのエピタキシャル成長法を利用して、基板結晶表面に薄膜単結晶を作製し、偏光顕微鏡による直交ニコル観察、共焦点顕微鏡による立体計測、単結晶X線構造解析等を用いて、その形状および界面構造の評価を行った。

(1) 基板結晶と膜結晶の選択

ハロゲン架橋一次元白金(II, IV)混合原子価錯体で、合成が容易で結晶構造や物性が知られている $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtX}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ ($X=\text{Br}$ (**2-Br**), Cl (**2-Cl**)) は、 $[\text{Pt}(R, R\text{-chxn})_2][\text{PtX}_2(R, R\text{-chxn})_2]X_4$ とは有機配位子と対イオンが異なり、膜結晶材料として選択した。基板結晶と膜結晶材料の結晶学的データは、**1-Br**: orthorhombic, $I222$, $Z=1$, $a=5.3746(5)$ Å, $b=7.0221(7)$ Å, $c=23.876(2)$ Å, **2-Br**: orthorhombic, $Icma$, $Z=2$, $a=13.563(2)$ Å, $b=10.939(3)$ Å, $c=9.664(2)$ Å. 両者の空間群と格子定数は大きく異なるが、一次元鎖方向の周期(**1-Br**)の $2a$ と(**2-Br**)の b は類似している。結晶性が良く四角板状晶が得られる(**1-Br**)を基板結晶に、溶解度の高い(**2-Br**)を膜結晶材料に選んだ。

著者らの研究室で容易に合成できて結晶構造が明らかな銅(I)及び銀(I)の発光性多核金属錯体の中で、結晶構造が同形で格子定数も類似しており、室温で紫外光照射に伴う発光色が異なる、銅(I)六核錯体 $[\text{Cu}_6(\text{Me-pyt})_6]$ (**3**) (Me-pyt=6-メチルピリジン-2-チオール) と銀(I)六核錯体 $[\text{Ag}_6(\text{Et-pyt})_6]$ (**4**) (Et-pyt=6-エチルピリジン-2-チオール) の組みを選んだ。結晶学的データ、結晶の色と形および発光色は、(**3**): Trigonal, $R\text{-}3$, $a=12.6877(14)$ Å, $c=22.025(3)$ Å, $Z=3$, 暗黄色透明のひし形板状晶、赤色発光、(**4**): Trigonal, $R\text{-}3$, $a=13.4584(12)$ Å, $c=23.492(2)$ Å, $Z=3$, 無色透明のひし形板状晶、黄緑色発光。また、(**3**) は溶解度が極めて低くエピタキシャル成長中にも溶媒に溶けないため、基板結晶とした。

(2) 試料の合成および基板結晶の作製

(**1-Cl**) と (**1-Br**) の合成は、等モルの $[\text{Pt}(R, R\text{-chxn})_2]\text{Cl}_2$ と $[\text{PtX}_2(R, R\text{-chxn})_2]X_2$ の飽和水溶液を混ぜ、臭化水素酸または濃塩酸を過剰に加えて結晶を作製した。基板結晶の作製は、水溶液をタンパク質結晶作製用のプラスチック容器に分注し、室温で4~10日

間かけて自然蒸発させ、大きさ約 0.4 mm の金色光沢の薄い板状結晶 (1-Br) および深い黄緑色の針状結晶 (1-C1) として得た。

(2-C1) と (2-Br) の合成は、等モルの [Pt(en)₂]Cl₂ と [PtX₂(en)₂]X₂ の飽和水溶液を混ぜ、過塩素酸を過剰に加えて緑色結晶 (2-Br) または赤色結晶 (2-C1) を作製し、膜結晶材料とした。

基板結晶 (3) は、アルゴン雰囲気下で CuSO₄・5H₂O を酸性条件下でメタノールに溶かし、Me-pyH をアセトンと純水の混合溶媒に溶かしたものを過剰に加え、液液拡散法により大きさ約 100 μm の暗黄色透明なひし形板状結晶として得た。膜結晶 (4) はアルゴン雰囲気下で Ag₂O と Et-pyH を KOH 存在下のメタノール中で還流して合成し、クロロホルム溶液から再結晶した。

(3) 溶液からのエピタキシャル成長による薄膜単結晶の作製

基板結晶に (1-Br)、膜結晶材料に基板結晶と架橋ハロゲンが同じ (2-Br) の場合、(2-Br) を最少量の純水に暖めて溶かし、過剰の過塩素酸 (モル比で白金錯体の約 5 倍) を静かに加え、緑色の微結晶が析出し始めてから、ガラス板に貼付けた基板結晶を溶液中に浸した。約 20 分間静置してから基板結晶を取り出した。金色光沢の基板結晶表面に濃い緑色の薄膜結晶が生成した (図 1)。過塩素酸の量、静置時間などを変えて良質な膜結晶の生成条件を求めた。

基板結晶に (1-Br)、膜結晶材料に架橋ハロゲンが基板結晶と異なる (2-C1) の場合、基板結晶を (2-C1) の水溶液に浸す時間を室温で 1 分と短くしたが、緑色の膜結晶 (2-Br) が生成した。このため、水溶液に過剰の塩化リチウムを加えてから氷浴に浸け、過剰の過塩素酸を加えた後、赤色の微結晶が析出し始めてから、スライドガラスに貼付けた基板結晶を約 1 分間浸してすばやく取り出した。緑色の膜結晶が生成したが、わずかに赤色の膜結晶 (2-C1) も確認された。

膜結晶 (4) の作製は、(4) をアルゴン雰囲気下でクロロホルムに溶かし、自然ろ過した飽和溶液中に大きさ約 100 μm の基板結晶 (3) を数個入れ、真空デシケーター中でダイヤフラム真空ポンプにより減圧濃縮 (12~32°C, 250~350 mmHg) し、1~5 日間かけて乾固させて作製した。膜結晶は溶液が乾固する直前で析出し、基板結晶表面に複数個の無色透明の四角板状結晶が方向をそろえて成長しているのが確認された (図 2)。

(4) エピタキシャル成長の確認

基板結晶 (1-Br)、膜結晶 (2-Br) の試料について、実体顕微鏡観察したところ、金属光沢のある四角板状の基板結晶表面 (面指数 (001)、大きさ 1.3×0.5 mm²) に緑色の薄膜結晶が生成しているのが確認された (図 1)。また、偏光顕微鏡の直交ニコル観察を透過光

により行った。基板結晶と膜結晶全体が同時に消光することが確認された。これより薄膜結晶は基板結晶表面にエピタキシャル成長しており、薄膜結晶全体の方位は揃っており、単結晶と見なせることが分かった。

また、偏光

板を用いて、基板結晶と膜結晶の二色性を観察したところ、ハロゲン架橋一次元鎖方向に特徴的な電荷移動吸収の方向が両者で一致することが分かった。さらに、共焦点顕微鏡を用いて薄膜結晶の立体計測を行った。基板結晶の露出部分を利用して三次元計測したところ、膜結晶の厚みは約 0.05 μm であり、表面の凹凸も膜厚と同程度であった。

膜結晶 (4) の作製条件 (12°C, 250 mmHg, 5 日間かけて濃縮) で得られた結晶試料に UV ランプを照射して顕微鏡観察した (図 2)。基板結晶は赤色、膜結晶は黄緑色に発光し、両者は明瞭に識別できた。また、共焦点顕微鏡を用いて立体形状観察を行った。膜結晶は、銀 (I) 六核錯体 (4) と色・形・発光色が一致し、きれいな結晶面をもつ厚さ 12 μm、大きさ約 40 μm のひし形板状結晶が 7 個整列して結晶成長しているのが観測された。また、偏光顕微鏡の直交ニコル観察を透過光で行ったと

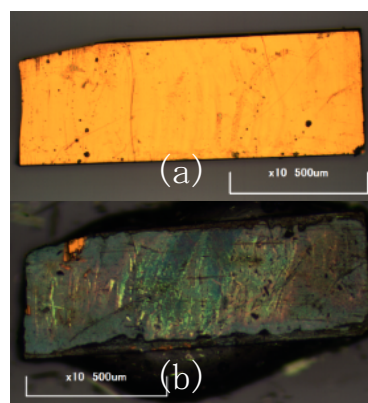


図 1 ハロゲン架橋一次元白金 (II, IV) 混合原子価錯体 (1-Br) の基板結晶表面 (a) とその上にエピタキシャル成長した (2-Br) の薄膜単結晶 (b)。

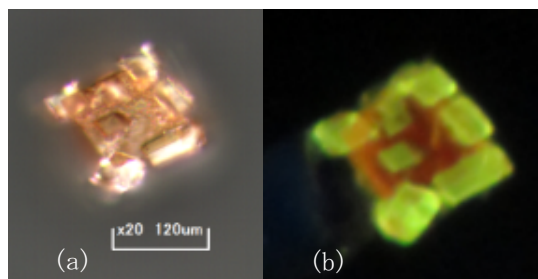


図 2 発光性多核金属錯体の基板結晶 (3) の表面上にエピタキシャル成長した薄膜単結晶 (4)。顕微鏡写真 (a) と UV 照射時の発光の様子 (b)。

ころ、基板結晶と、1 個を除くすべての膜結晶が同じ方位で消光した。消光しなかった 1 個の膜結晶は、その外形の向きが他の結晶と 30°ずれていた。これより、基板結晶とその結晶表面に成長したひし形板状の膜単結晶の方位は一致しており、膜単結晶は基板結晶表面にエピタキシャル成長していると考えら

れることが分かった。

(5) エピタキシャル界面の結晶構造の予測

基板結晶(1-Br)に薄膜単結晶(2-Br)がエピタキシャル成長した試料について、既知の結晶構造を用いて界面構造を予測した。偏光顕微鏡観察などから、基板結晶と膜単結晶のハロゲン架橋一次元鎖方向は一致し、基板結晶のエピタキシャル面(001)に平行である。一次元鎖方向の格子定数を比較すると、基板結晶($2a=10.749\text{ \AA}$)と膜結晶($b=10.939\text{ \AA}$)の差は 0.190 \AA (1.8%)と良く一致する。また、エピタキシャル面に平行な他の格子定数についても基板結晶($2b=14.044\text{ \AA}$)と膜結晶($a=13.563\text{ \AA}$)の整合性もよい。これらの結果を踏まえて、基板結晶と膜結晶の結晶界面の結晶構造を予測した。

基板結晶(3)と膜結晶試料(4)およびエピタキシャル成長させた試料について、単結晶X線回折計を用いて結晶構造解析および結晶外形の面指数の決定を行った。基板結晶とエピタキシャル成長した膜単結晶の面指数から、既知の結晶構造を用いて、エピタキシャル界面の構造を予測した。

4. 研究成果

(1) 異なる有機配位子を含むハロゲン架橋一次元白金混合原子価錯体の溶液からのエピタキシャル成長による薄膜単結晶の作製

同じ有機配位子を含むハロゲン架橋白金(II, IV)混合原子価錯体の組み合わせ{基板結晶(1-Br)、膜結晶(1-C1)}については、水溶液からのエピタキシャル成長により薄膜単結晶の作製にはすでに成功している。本研究では、基板結晶とは異なる有機配位子、エチレンジアミン配位子を含むハロゲン架橋一次元白金(II, IV)錯体を薄膜結晶材料に用いて、水溶液からのエピタキシャル成長により薄膜単結晶の作製に成功した。膜結晶材料を含む水溶液に加える過塩素酸の量、基板結晶を水溶液中に浸す時間、水溶液の温度などを変えて良質な膜単結晶の作製条件を求めた。この結果、基板結晶[Pt(R, R'-chxn)₂][PtBr₂(R, R'-chxn)₂Br₄ (1-Br)と膜結晶[Pt(en)₂][PtBr₂(en)₂](ClO₄)₄ (2-Br)の組み合わせについて、過塩素酸の量を白金錯体の5倍モル程度に減らして膜結晶材料の析出速度を抑え、基板結晶を溶液中に浸す時間を20分程度に長くすることにより、基板結晶表面に厚さ約0.05 μmの緑色の平坦な薄膜単結晶の作製に成功した。偏光顕微鏡による直交ニコル観察および偏光板を用いた結晶の二色性の観察から、膜結晶全体の結晶の方位は揃って単結晶性であり、基板結晶と膜結晶の結晶方位も一致していることが明らかになった。これらの結果より、膜単結晶は基板結晶上にエピタキシャル成長していると考えられる。また、基板結晶と膜単結晶の界面の格子定数を比較したところ、一次元鎖方向の周期の違いは1.8%、一次元鎖に垂直な方向

の差は3.4%であった。基板結晶と膜結晶の既知の結晶構造を用いて予測した界面の結晶構造を図3に示す。基板結晶(1-Br)と膜結晶(1-C1)の場合と同様に、白金錯体の有機配位子部分が接触する形でエピタキシャル成長していると考えられる。

有機配位子と架橋ハロゲンが異なる、基板結晶(1-Br)と膜結晶(2-C1)の組み合わせでは、基板結晶表面に緑色の膜結晶(2-Br)がエピタキシャル成長した。これは、基板結晶表面で、膜結晶材料の架橋ハロゲンがイオン交換し、基板結晶と格子の整合性がよい緑色の(2-Br)がエピタキシャル成長したと考えられる。このため、水溶液中での架橋ハロゲンのイオン

交換を抑制するため、水溶液を氷冷し、塩化リチウムを過剰に加えて膜結晶を作製した。極少量の赤色の膜結晶(2-C1)が緑色の膜結晶(2-Br)中に生成しているのが確認できた。

(2) 発光性多核金属錯体の溶液からのエピタキシャル成長

[Ag₆(Et-pyt)₆] (4)のクロロホルム溶液中に[Cu₆(Me-pyt)₆] (3)の基板結晶を入れ、真空容器中で減圧濃縮して乾固させたところ、基板結晶表面に複数個の無色透明のひし形板状結晶が方向をそろえてエピタキシャル成長したのが確認された。得られた結晶試料にUVランプを照射したところ、基板結晶は赤色に、膜結晶は黄緑色に発光し、両者は明瞭に区別できた。また、膜結晶の色、形、発光色は、[Ag₆(Et-pyt)₆] (4)と一致した。得られた試料について偏光顕微鏡の直交ニコル観察を行ったところ、基板結晶と膜結晶は、同じ回転角で消光した。これらの結果から、基板結晶とその表面に成長した膜結晶の方位は一致しており、基板結晶表面にエピタキシャル成長していると考えられる。また、ダイヤフラム真空ポンプによる減圧濃縮の速度と温度を変えて結晶作製条件を検討した。この結果、濃縮時の温度が高い時(32℃)は基板結晶表面の全体に薄く膜結晶が成長し、温度が低い時(12℃)は基板結晶の特定の面にひし形ブロック状の膜単結晶が成長するこ

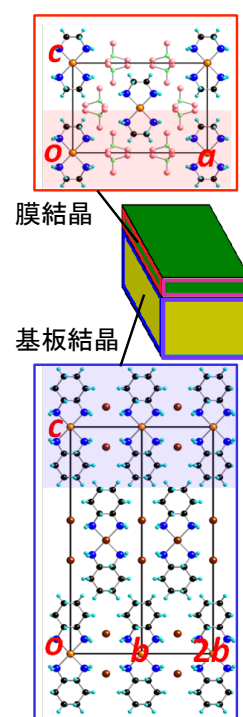


図3 ハロゲン架橋一次元白金混合原子価錯体の基板結晶(1-Br)と薄膜単結晶(2-Br)の界面について予想される結晶構造。

とが分かった。

また、単結晶X線回折計を用いて結晶外形の面指数を求めた。この結果、基板結晶と膜結晶の外形の面指数は同じ(101)であった。両者とも空間群は $R\bar{3}$ であり、 $(hki\ell) = (10-11) (-1101) (0-111) (-101-1) (1-10-1) (01-1-1)$ の6つの結晶面は等価であり、これらの結晶面で取り囲まれた結晶の外形は基板結晶および膜結晶のひし形板状晶の外形を再現した。したがって、エピタキシャル成長は、基板結晶と膜結晶の(101)面を共有する形で起こっていると考えられる。

基板結晶表面に膜結晶がエピタキシャル成長した界面の結晶構造を図4に示す。界面の面指数は(101)で、界面に垂直なベクトルは a^*+c^* のため、界面は $-a+c$ と b ベクトルを含む。

基板結晶と膜結晶の $-a+c$ と b 方向の周期長は、それぞれ 25.417 \AA 、 27.074 \AA および 12.688 \AA 、 13.458 \AA である。両者の差は6.5%、6.1%であり、無機結晶のエピタキシャル成長の限界の3%を超えている。また、エピタキシャル界面では、六核金属錯体のピリジンチオール環同士が接触していることが予想される。

エピタキシャル結晶について、発光スペクトルの温度依存性を測定した。測定されたスペクトルは、 $[\text{Cu}_6(\text{Me-pyt})_6]$ (3) と $[\text{Ag}_6(\text{Et-pyt})_6]$ (4) のスペクトルの重ね合わせとなり、エピタキシャル成長に伴う発光スペクトルの変化は観測されなかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① Koshiro Toriumi, Yasuhiro Horimoto, Takahiro Yamazaki, Takaaki Inoue, Aki Takazaki, Daisuke Yamashita, Hiroaki Yamanaka, Minoru Mitsumi, Yoshiki Ozawa, Chulho Song, Osami Sakata, Development of Grazing Incidence X-ray Single

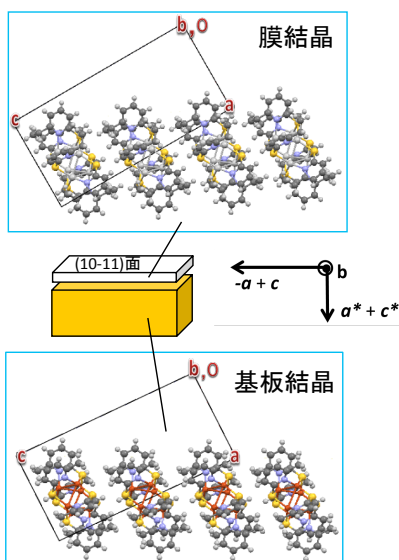


図4 発光性多核金属錯体の基板結晶(3)と薄膜結晶(4)の界面について予想される結晶構造。

Crystal Structure Analysis of a Surface-Shallow Layer, SPring-8/SACLA Research Reports, 査読あり, Vol. 3, Section A, 2015, in press. <https://user.spring8.or.jp/resrep/?p=4863>

[学会発表] (計4件)

- ① 鳥海 幸四郎、堀本 泰洋、満身 稔、小澤 芳樹、結晶構造が異なる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、平成26年度日本結晶学会年会、2014年11月1日~3日、東京大学農学部(東京都文京区)。
- ② 鳥海 幸四郎、堀本 泰洋、満身 稔、小澤 芳樹、結晶構造が異なるハロゲン架橋一次元白金(II, IV)錯体のエピタキシャル結晶作製、錯体化学会第64回討論会、2014年9月19日、中央大学後楽園キャンパス(東京都文京区)。
- ③ 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、平成25年11月2日、琉球大学千原キャンパス(沖縄県中頭郡)。
- ④ 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、平成25年10月13日、熊本大学黒髪南キャンパス(熊本市中央区)。

[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

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