



高圧相 PdF₂ 型白金族酸化物の *p-d* 軟 X 線吸収スペクトル

曾田一雄, 小林大地, 水井達也, 加藤政彦, 白子雄一¹, 丹羽健¹, 長谷川正¹
赤荻正樹², 梶谷浩²

名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻¹ 名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻²
² 学習院大学理学部化学科

1. 背景と研究目的

遷移金属酸化物は変化に富んだ磁性や電気伝導特性を示すことが知られているが、我々は、新規機能性材料開発のため、常圧とは異なる結晶構造をもつ高圧下合成遷移金属化合物の電子構造と物性について研究を進めている。最近 Fig.1 に示す高圧相 PdF₂ 型結晶構造をもつ白金族酸化物 MO₂ (M = Ru, Rh, Os, Ir, Pt) が高圧合成され、RuO₂, OsO₂, RhO₂, IrO₂ がパウリ常磁性を示す金属であり、PtO₂ は低スピン配置のバンド絶縁体であると報告された[1]。これらの酸化物中の白金族元素は、O₂²⁻二量体陰イオン単位をもつパイライト型酸化物とは異なり、価数が+4 価と考えられる。そこで、我々は高圧合成された白金族酸化物の化学状態を評価するため、これらの酸化物中の白金族元素 L_{2,3} あるいは M_{2,3} 吸収端軟 X 線吸収スペクトル (L_{2,3}-あるいは M_{2,3}-XAS) を測定した。

2. 実験内容

測定に用いた試料は、おおよそ直径 1 mm, 長さ 2 mm の円筒形状に高圧合成した PdF₂ 型 RuO₂, RhO₂, IrO₂ および PtO₂ 多結晶試料である[1]。比較のため、金属試料および他の酸化物試料も測定した。XAS 測定は、あいちシンクロトロン光センター-BL6N1 の大気圧条件 XAFS システムを用いて転換電子収量法あるいは部分蛍光収量法で行った。特に、RuO₂ では Ru L₃ 吸収端近傍に汚れによる吸収が見られたため、Ru L₂ 吸収端スペクトルを比較した。また、Pt M₃-XAS 測定では、他の蛍光 X 線が混入しないよう測定エネルギーとエネルギー幅に留意した。

3. 結果および考察

Fig.2 に RuO₂ と RhO₂ に対して得られた結果をまとめた。Rh L₃-XAS は、吸収端およびピーク位置ともに酸化物の形式価数に伴って高エネルギー側にシフトし、Rh₂O₃ で Rh³⁺ とすると、金属 Rh からの化学シフトから高圧相 PdF₂ 型 RhO₂ の価数は +4.2 ± 0.2 と評価できる。また、高圧相 PdF₂ 型 RuO₂ の Ru L₂-XAS は +4 価とされる常圧相ルチル型 RuO₂ と形状がよく似ている。これらの結果は、高圧相 PdF₂ 型白金族酸化物で白金族元素が +4 価という予測を支持する。

Fig.3 (a) に高圧相 PdF₂ 型 PtO₂ の Pt M₃-XAS スペクトルを Pt 金属の結果とともにバンド構造計算結果と比較する。計算は、結晶構造パラメータに実験値[1]と交換相関に GGA (Generalized Gradient Approximation) 近似を用いた FLAPW

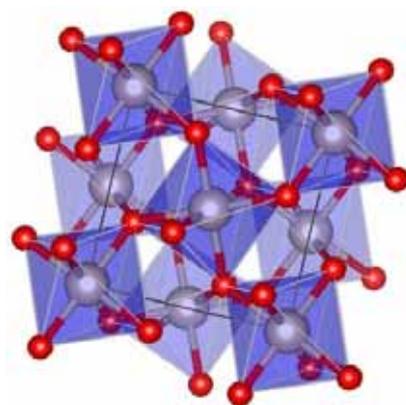


Fig.1 高圧相 PdF₂ 型結晶構造 Pa-3 (No.205) Z = 4 . 白金族元素と酸素をそれぞれ青と赤の丸で示す。(VESTA[2]を用いて作画した.)

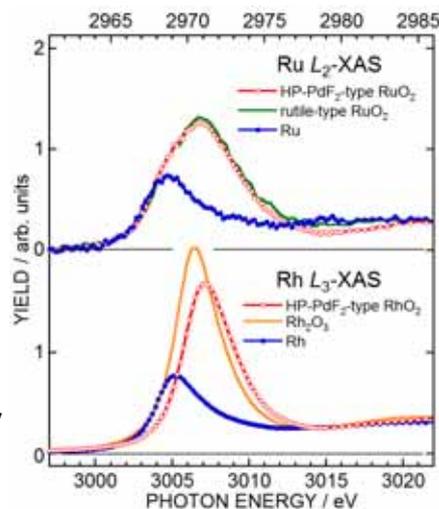


Fig.2 高圧相 PdF₂ 型 RuO₂ および RhO₂ の Ru L₂ および Rh L₃ 吸収端軟 X 線吸収スペクトル . 比較のため、Ru および Rh 金属とルチル型 RuO₂ および Rh₂O₃ のスペクトルも示した .

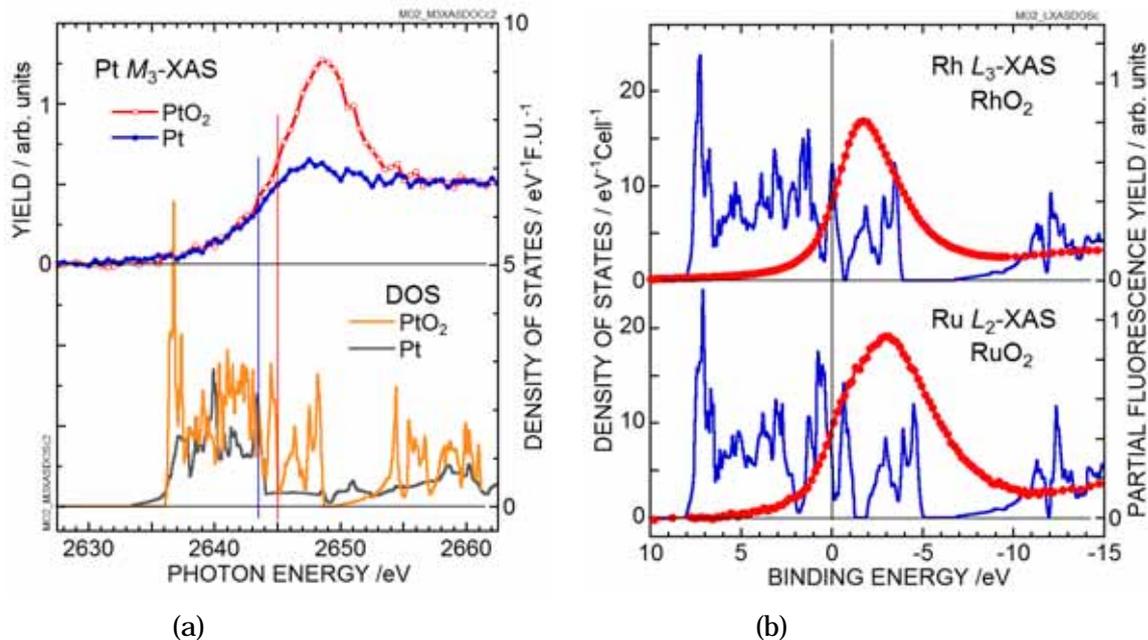


Fig.3 (a) 高圧相 PdF₂ 型 PtO₂ の Pt M₃ 吸収端 X 線吸収スペクトルと状態密度の計算結果, (b) 高圧相 PdF₂ 型 RuO₂ および RhO₂ の Ru L₂ および Rh L₃ 吸収端軟 X 線吸収スペクトルと(c)状態密度の計算結果

(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave)法で WIEN2k [3]によって行った。計算結果は、電気伝導度の測定結果[1]と異なり、フェルミエネルギーにおける状態密度が有限で、高圧相 PdF₂ 型 PtO₂ が金属であることを示す。この理由は、現時点で不明だが、GGA 近似が実測の半分程度の小さなギャップを与えることや今回の計算ではスピン軌道相互作用を無視したことにあるかもしれない。しかし、バンド計算の非占有 *d* 電子状態分布は Pt 金属から酸化物へのスペクトル変化を定性的に説明する。Pt 金属では、非占有 *d* 電子状態密度が小さく、M₃ 吸収端構造は非常に弱いだが、Pt 酸化物では、酸化に伴う吸収端の高エネルギー側への化学シフトとともにフェルミエネルギー直上の非占有 *d* バンドによって大きな構造を示す。Pt 酸化物の Pt マフィンティン半径内の価電子数は 6.3 であり、Pt が +4 価との予想と矛盾しない。

Fig.3 (b)は高圧相 PdF₂ 型 RuO₂ および RhO₂ の状態密度の計算結果と *L*-XAS スペクトルを比較する。*L*₂ および *L*₃ 内殻準位の寿命の相違はあるが、RhO₂ の吸収端スペクトルが単一ピークであるのに対し、RuO₂ の吸収端構造は幅広で低エネルギー側に肩構造を示す。この肩構造は 1 eV 付近にあるバンドへの遷移に対応するとみられ、計算された状態密度分布はスペクトル構造を定性的に説明する。

これまで述べてきたように、吸収端およびピーク構造の化学シフトは白金族元素が +4 価とみなせることを示す。また、吸収スペクトルはバンド構造計算とよく対応することが分かった。

今後、光電子分光によって占有価電子帯構造を明らかにするとともに、PtO₂ のバンド構造計算におけるギャップの消失の原因を解明したい。

4. 参考文献

- [1] Y. Shirako *et al.*, Inorg. Chem. **53** (2014) 11616-11625.
- [2] K. Momma & F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44** (2011) 1272.
- [3] P. Blach *et al.*, Compt. Phys. Commun. **59** (1990) 399-415.