

S24008

## 高エネルギー光電子分光による高圧合成 Pt 酸化物のバルク電子構造の解明 Probing bulk electronic structures on high-pressure-synthesized Pt oxides

藤原 秀紀<sup>a</sup>, 小林康仁<sup>a</sup>, 石渡晋太郎<sup>a</sup>, 関山 明<sup>a</sup>, 入澤 明典<sup>b</sup>, 今田 真<sup>b</sup>  
Hidenori Fujiwara<sup>a</sup>, Yasuhito Kobayashi<sup>a</sup>, Shintaro Ishiwata<sup>a</sup>,  
Akira Sekiyama<sup>a</sup>, Akinori Irizawa<sup>b</sup>, Shin Imada<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering Science, The University of Osaka, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: fujiwara@mp.es.osaka-u.ac.jp

強相関 Pt 化合物は Pt 5d 軌道におけるスピン軌道相互作用が電子物性に強い影響を与えることが知られている。我々は高圧合成により初めて発見された新奇 Pt 酸化物  $\text{Na}(\text{PtO}_2)_{2n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) のバルク電子構造を明らかにするべく、励起光源に軟 X 線および硬 X 線を用いた光電子分光測定を実施し、Pt 4f 内殻光電子スペクトルにおいて価数の異なる Pt イオンの寄与を見出した。

We have studied the electronic structures of strongly correlated Pt compounds with strong spin-orbit coupling utilizing laboratory-based soft X-ray and hard X-ray photoemission spectroscopy. The Pt core-level line shape indicates that Pt sites has different valence states.

**Keywords:** HAXPES, SXPES, strongly correlated electron systems, spin-orbit interaction

### 背景と研究目的

5d 遷移金属酸化物は、強いスピン軌道相互作用を有することに起因して電子相関が増大し、Mott 絶縁体や多極子秩序といった非自明な電子相を発現する等の興味深い物性を示すため、近年注目を集めている [1, 2]。これまで 5d 遷移金属酸化物の多くが磁気秩序を生じさせることで知られる Re、Os、および Ir 系において物質探索が行われてきたが、5d 電子系が内包するスピン軌道相互作用に起因した特異な物性の開拓するためには、遷移金属の種類を拡げ、結晶構造を系統的に制御できる新しい物質群の開発が求められている。

そこで我々は複数の安定な酸化状態 (2 価/4 価) に起因した豊富な配位構造を特徴とする Pt 系酸化物 [3] を対象とした強相関電子系の開拓を目指している。これまで報告されている Pt 酸化物は、各 Pt イオンにおいて  $d^8$ ,  $d^6$  の結晶場基底状態をとり、全て非磁性である。まれに報告される  $\text{Pt}^{3+}$  ( $d^7$ ) の系 [4] においても、5d 電子の遍歴性が勝ることで、局在スピン系は報告されていない。

本研究では、共同実験者小林氏が高圧合成法により発見した新しい層状系酸化物  $\text{Na}(\text{PtO}_2)_{2n+1}$  ( $n = 1, 2, \infty$ ) に着目し、その電子構造を明らかにするべく高エネルギー光電子分光測定を行った。 $\text{Na}(\text{PtO}_2)_{2n+1}$  ( $n = 1, 2, \infty$ ) は  $\text{PtO}_6$  八面体によるルチル型二次元層と  $\text{PtO}_4$  平面による一次元鎖で構成される複雑な結晶構造を示し、特に、絶縁体である  $\text{NaPt}_3\text{O}_6$  ( $n = 1$ ) においては、磁化率の測定から一次元的に振る舞う  $S = 1/2$  の局在モーメントの存在が示唆されている。考えられる起源としては、一次元的に並ぶ平面四配位の Pt が、通常の 2 価ではなく 3 価 ( $d^7$ ,  $S = 1/2$ ) となることで生じる Mott 絶縁体相が挙げられ、Pt 酸化物で初めての Mott 絶縁体の可能性を示唆している。今回の実験では、複数の酸化状態の Pt が含まれる  $\text{Na}(\text{PtO}_2)_{2n+1}$  ( $n = 1, 2, \infty$ ) に対し、直接電子状態の観測から Pt の価数を決定することを目的として、軟 X 線および硬 X 線を用いた光電子分光測定を行った。

### 実験

立命館大学 SR センター デュアル X 線光電子分光装置 SA-1 にて、室温における軟 X 線光電子分光 SXPES (Al  $K\alpha$  線:  $h\nu \sim 1487$  eV) および硬 X 線光電子分光 HAXPES (Cr  $K\alpha$  線:  $h\nu \sim 5.4$  keV) 測定を実施した。

(1) 高圧合成された  $\text{NaPt}_3\text{O}_6$  ( $n = 1$ ) のペレット状多結晶試料、および  $\text{NaPt}_5\text{O}_{10}$  ( $n = 2$ ) 単結晶試料、および既知の価数の  $\text{PtO}_2$  多結晶 (Pt 4 価)、および  $\text{CaPt}_3\text{O}_4$  多結晶 (Pt 2 価) に対し測定を行った。

(2)  $\text{NaPt}_3\text{O}_6$  ( $n = 1, 2$ )、試料表面にArスパッタリングを加速電圧 500 Vで短時間実施したところ酸素サイトの選択的スパッタリングの影響が強く現れたため、今回は表面スパッタリング処理を行わずに実験を行った。

### 結果、および、考察

図1に  $\text{NaPt}_3\text{O}_6$  の SX PES による Pt 4f 内殻光電子スペクトルを示す。スペクトル形状は複数の価数成分からなる複雑なピーク形状を示している。これらの価数成分を分離するべく、参照物質として Pt の価数がすでに知られている  $\text{PtO}_2$  多結晶 (Pt 4 価)、および  $\text{CaPt}_3\text{O}_4$  多結晶 (Pt 2 価) との比較を行った。

$\text{NaPt}_3\text{O}_6$  の複雑なピーク構造は、点線で示される Pt 4 価及び 2 価に由来する Pt 4f<sub>7/2</sub>、及び 4f<sub>5/2</sub> 成分によりその形状の大部分が説明できることが示された。これは、 $\text{NaPt}_3\text{O}_6$  において、4 価及び、2 価の Pt イオンが支配的であることを示唆している。これらは磁化測定から得られた予想と一見矛盾すると考えられるが、今回の測定では多結晶粉末試料をペレット状に固めた試料を表面処理無しで測定したため、SX PES では表面状態の情報を多く計測している可能性がある。特に結合エネルギー 71 eV 付近に見られる僅かな肩構造は、単純な Pt 4 価及び 2 価成分だけでは説明がつかないことを示唆している。

このため、Pt の電子構造を完全に解明するためには、さらなる詳細な電子状態計測が必要であると考えられる。現在、HAX PES で得られた結果についてもピーク成分の分析を進めており、表面及びバルク電子状態の違いについて議論を進める予定である。また、今後は単結晶試料についての測定も視野に入れ、電子構造解明を進める所存である。現時点では単結晶試料のサイズが数ミクロン程度であり、測定装置のビームスポット (20 ミクロン) より遥かに小さいことから、測定が困難な状況であるが、将来的により大きな試料サイズの結晶が得られるようになれば、真空中での劈開等の表面処理を行うことにより、より詳細なバルク電子構造研究が可能になる。

一方で、 $\text{NaPt}_5\text{O}_{10}$  ( $n=2$ ) 単結晶試料に対しては、Pt 4 価成分に加え、Pt 3 価成分を示唆するような肩構造の観測に成功した。今後は SX PES 及び HAX PES の結果について内殻スペクトルピーク形状解析を進め、価数成分の分離を行う予定である。これらの結果は新奇 Pt 化合物の特異な磁性の起源を解明する上で重要な知見をもたらすと考えられる。

### 参考文献

- [1] W. Witczak-Krempa *et al.*, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5**, 57 (2014).
- [2] B. J. Kim, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076402 (2008).
- [3] K. B. Schwartz, *et. al.*, *Acta Cryst.* **B39**, 217 (1983).
- [4] D. Cahen *et al.*, *Inorg. Chem.* **13**, 1377 (1974).

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

本研究成果は SR センター報告会、日本物理学会、及び投稿論文として成果公開予定である。

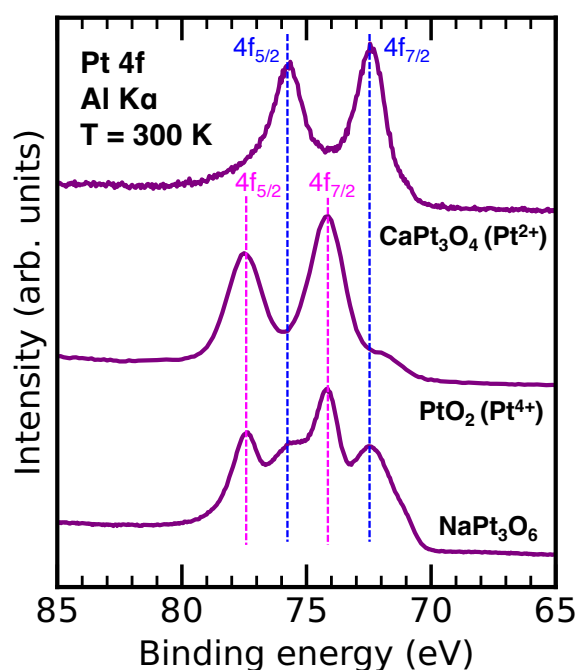


Fig. 1. Pt 4f XPS results for polycrystalline  $\text{NaPt}_3\text{O}_6$ , together with  $\text{PtO}_2$  and  $\text{CaPt}_3\text{O}_4$  references.