

# SACLA を用いた硬 X 線光電子分光実験 ～フェムト秒時間分解測定を目指して～

大浦正樹<sup>1</sup>, Lars Philip OLOFF<sup>1,2</sup>, Kai ROSSNAGEL<sup>1,2</sup>, Ashish CHAINANI<sup>1</sup>, 松波雅治<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>国立研究開発法人 理化学研究所 放射光科学総合研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

<sup>2</sup>Institute of Experimental and Applied Physics, University of Kiel D-24098 Kiel, Germany

<sup>3</sup>豊田工業大学 〒468-8511 名古屋市天白区久方 2-12-1

■ 報告

硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) は、固体のバルク電子状態を直接観察するのに最も有力な手段として知られている。過渡的な電子状態をフェムト秒～サブピコ秒の時間スケールで観察できるようにするため、我々は2010年より時間分解 HAXPES システムの開発を進めてきた。X 線自由電子レーザー施設 SACLA において、時間分解 HAXPES システムの性能評価実験を行った。また最初の応用実験として、内殻光電子スペクトルにおける空間電荷効果の時分割測定を行ったのでその結果について報告する。

## 1. はじめに

光電子分光法 (PhotoElectron Spectroscopy, PES) は物性を司る電子状態を直接観察することができ、気体・液体・固体など様々な物質を観察対象として、真空紫外レーザーから放射光 X 線に至る広範な波長の光をプローブとした分光実験が広く行われている<sup>1)</sup>。第3世代 X 線光源の出現と分析技術の進歩が相俟って、10年程前から、検出深度の大きな硬 X 線による PES (HArD X-ray PES, HAXPES) が行われるようになった。HAXPES は、手軽にバルク電子状態を観察できる分光法として、今では世界中の放射光施設で活用されている。大型放射光施設 SPring-8 だけでも現在 9 本ものビームラインで HAXPES による様々な研究が進められており、物質科学の分野ではその有用性を誰もが認めるところとなっている。最近では、通常の HAXPES 測定の他、角度分解 HAXPES<sup>2-4)</sup>、偏光依存 HAXPES<sup>5-7)</sup>、雰囲気制御 HAXPES<sup>8)</sup> 等による研究成果も挙がってきている。

我々のグループでは、2010年頃より、ポンプ・プローブ計測法による時間分解 HAXPES (time-resolved HAXPES, trHAXPES) のための開発研究に着手し、SCSS 試験加速器<sup>9)</sup>での極端紫外自由電子レーザー (Extreme Ultra-Violet Free-Electron Laser, EUV-FEL) を使った時間分解 PES (trPES) 予備実験の後、2013年から X 線自由電子レーザー (X-ray Free-Electron Laser, XFEL) 施設 SACLA<sup>10)</sup>において、trHAXPES による非平衡状態にあるバルク物質の電子状態の変化を時々刻々観察するために各種開発研究を展開してきた。これまで SACLA では 4 回の実験を実施しているが、SACLA を用いた trHAXPES では、XFEL の主要特性である超短パルス・

超高輝度特性を活かし、“SACLA ならでは”という実験が出来るようになってきており、研究手法としてほぼ確立できたと考えている。ただ、利用できる XFEL のエネルギーや実験条件の都合で、現段階では深い内殻からの光電子スペクトルの観察が精一杯で、価電子帯近傍の電子状態の観察は未だ取り組めていない。光キャリア注入によるバンド歪みや光誘起相転移現象の動的観察など、いくつかの研究テーマは内殻光電子スペクトルの観察を通じても可能であるが、我々は最初の研究テーマとして、SACLA の特性を活かし、強烈な XFEL による光電子スペクトルの観察を行い、スペクトルに見られる空間電荷効果の基礎的な研究からスタートすることにした。本稿では、今後の物性研究の展開を見据え、これまでに実施した空間電荷効果のダイナミクス観察の結果<sup>11-13)</sup>を中心に、trHAXPES について紹介したい。

## 2. 空間電荷効果について

周知のように、PES は、光電効果によって測定対象物質から飛び出した電子の運動エネルギーや運動量を計測し、その物質の電子状態を観察するものである。励起光がパルス光である場合、物質表面からは多量の光電子がほぼ同時に放出され、それぞれの光電子は近接する光電子からクーロン反発を受けることとなる。その結果、光電子スペクトルにおいて、ピーク位置のシフトやピーク幅の増大といった影響が見られるようになる。これがいわゆる空間電荷効果と呼ばれるもので、短パルス・高輝度光源を用いた PES 実験において、エネルギー分解能を律則する要因の一つとなっている<sup>14-17)</sup>。特に、フェムト秒レーザーや FEL のような超短パルス・超高輝度光源における PES 実

験では空間電荷効果が重大な問題と為りうる。

我々がtrHAXPESの開発研究に着手しだした頃、XFELは超短パルス・超高輝度であるが故、強烈な空間電荷効果のため固体のPESには不向きである、というのが一般的な考えのようであった。ドイツのFEL施設FLASH<sup>18)</sup>では、我々に先んじてEUV-FELによるtrPES実験が実施され、我々がSCSSで予備実験を進める最中、数本の研究論文<sup>19-21)</sup>が発表されている。また最近では、スピン分解計測を組み合わせた研究が進められている<sup>22)</sup>。一方、米国のFEL施設LCLS<sup>23)</sup>では、我々とほぼ時を同じくして、trPES実験が開始されている<sup>24,25)</sup>。

本研究では、XFELを用いたHAXPES及びtrHAXPESに観察される空間電荷効果を解釈するため、2種類の計算を行っている。1つはXFELプローブ光に起因する空間電荷効果を評価するためのN-body数値シミュレーション<sup>15,17)</sup>で、もう1つはポンプ光に起因するプローブ光電子のエネルギーシフト及びその遅延時間依存性を評価するための平均場モデルである。前者は銀河の衝突などのシミュレーション用に開発されたコード<sup>26)</sup>の改造版で、後者は超高速電子線回折実験における空間電荷効果を論じるために使われたモデル<sup>27-29)</sup>に基づいている。詳しくは参考文献13, 15, 17等を参照されたい。

### 3. XFELによるHAXPES実験

これまでにSACLAで行った4回の実験についてまとめて紹介したい。最初の2回は2013年の春と秋にBL3で、最近の2回は2015年の春にBL3とBL2でそれぞれ実施している。XFELのエネルギーは3回目の実験の5 keV以外は8 keVで、BL3では非集光ビーム (~700 μmφ) を、BL2では集光ビーム (2~3 μmφ) をプローブ光として用いている。Fig. 1は実験のレイアウトで、二結晶分光器でXFELビームを単色化し、スリットで成形後、固体減衰板を通して実験装置にプローブ光として導入している。

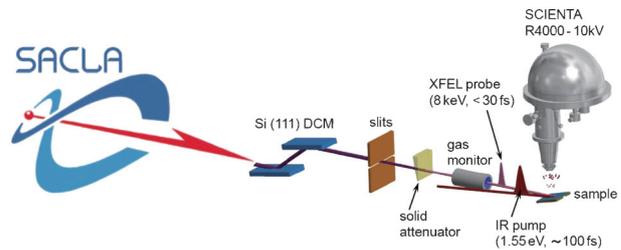


Fig. 1 (Color online) Schematic illustration of the experimental setup for the trHAXPES measurements at SACLA XFEL facility. DCM: double crystal monochromator, IR: infrared.

Table 1 Typical experimental conditions and XFEL parameters for trHAXPES at SACLA.

Beamline	BL3			BL2
Experimental period	2013.4	2013.10	2015.2	2015.4
XFEL	Energy (keV)	8		
	Pulse width (fs) <sup>*a</sup>	~10		
	Repetition rate (Hz)	10	20	30
	Pulse energy (μJ/pulse) <sup>*b</sup>	~185	~480	~290
	Transmission of attenuator (%)	7.6~100	5.65~100	2.3~28.4
	Pulse energy (μJ/pulse) <sup>*c</sup>	0.29~3.85	0.36~6.88	0.027~0.327
	Photon intensity (ph/pulse) <sup>*d</sup>	2.3 × 10 <sup>8</sup> ~3.0 × 10 <sup>9</sup>	2.8 × 10 <sup>8</sup> ~5.4 × 10 <sup>9</sup>	3.4 × 10 <sup>7</sup> ~4.1 × 10 <sup>8</sup>
	Beam diameter (μmφ)	~700		
Pump	Energy (eV)	3.10	1.55, 3.10	1.55
	Pulse width (fs)	~100	~40 (1.55), ~100 (3.10)	~40
	Repetition rate (Hz)	Same as XFEL pulse		
	Pulse energy (μJ/pulse)	0~340	0~546.2	0~800
	Beam diameter (μmφ)	550 (H) × 600 (V)	700 (H) × 710 (V)	1200 (H) × 1000 (V)
Measured samples	Au 4s, 4p, 4d, 4f	Ti 1s of SrTiO <sub>3</sub>	Si 1s of SiO <sub>2</sub> /Si	Ti 1s of SrTiO <sub>3</sub>
	Ti 1s of SrTiO <sub>3</sub>	V 1s of VO <sub>2</sub>	Yb 3d <sub>5/2</sub> of YbInCu <sub>4</sub>	Yb 3d <sub>5/2</sub> of YbInCu <sub>4</sub>
	Ti KLL of SrTiO <sub>3</sub>	O 1s of VO <sub>2</sub>	Sr 2p <sub>3/2</sub> of SrTiO <sub>3</sub>	Si 1s of SiO <sub>2</sub> /Si

<sup>\*a</sup> Pulse width which does not include the timing jitter. The temporal jitter in the pump-probe scheme is estimated to be about 250 fs in RMS.

<sup>\*b</sup> Measured at the upstream of DCM.

<sup>\*c</sup> Measured at the downstream of DCM.

<sup>\*d</sup> Estimated value of photons per pulse on the sample.

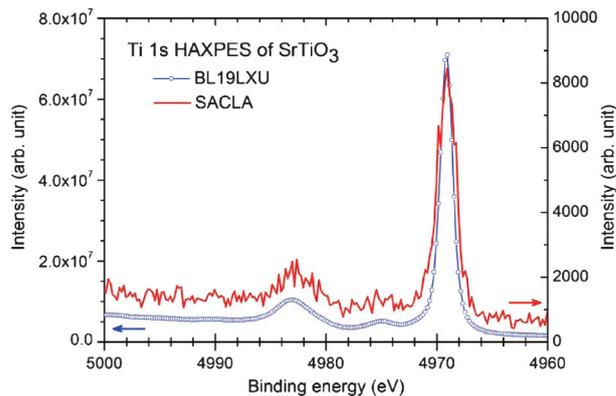
る。ビーム診断系については参考文献30に詳しく記載されているのでそちらを参照されたい。標的試料への照射は斜入射配置を取っており、入射角は $15\sim 0.5^\circ$ の範囲で実験を行っている。いずれの実験もほぼ同じセットアップで行っているが、4回目の実験では HAXPES 装置の直上流に集光ビームを得るための後置鏡システムが設置されている。実験条件と測定した試料について **Table 1** にまとめておく。

現在、SACLA は自己増幅自発放射 (Self-Amplified Spontaneous Emission, SASE) 方式で運転されており、無秩序な自発放射を種光としているため、ショット毎のエネルギースペクトル、時間スペクトルの揺らぎは原理的に避けられない。特に、我々が目指すフェムト秒時間分解測定では、マスタートリガー信号に対する XFEL パルス到達時間のジッターも問題となる<sup>31)</sup>。この問題を回避するためにはショット毎の実験データと光特性を併せて取得し、データ解析時に両者を突き合わせる必要がある。そのため、我々はショット毎に光電子データと XFEL 強度等を取得する CCD ベースのデータ取得システムを構築した<sup>11)</sup>。10 Hz までの繰り返し周波数ならば数え落とし無しに shot-to-shot 計測が可能なシステムであるが (15 Hz 程度で 5~6% の数え落とし有り)、最近の繰り返し周波数では追いついていけず、今は長時間 (とは言っても 0.2~0.5 秒) の露光時間、且つ高繰り返しでデータを平滑化する方向で光電子データ取得を単独で行っている。しかしながら、ショット毎にポンプ光とプローブ光の両パルス光が標的に照射されるタイミングに時間的な揺らぎがあるため、この方法では得られる時間分解能は、揺らぎを含んだパルス幅となってしまい、サブピコ秒程度に制限されてしまう。XFEL 光のパルス幅の 10 フェムト秒程度を目指すためには、ポンプ・プローブ計測と並行して XFEL のショット毎に両パルスが標的に到達する時間差を計測し、ショット毎の揺らぎを解析時に補正するポストプロセス解析を実施する必要がある<sup>32)</sup>。これに向けて、SACLA で汎用的に用いられている 66 フレーム毎秒の CCD 検知器を電子アナライザーに取り付けられるようにカメラアダプターを改造し、ショット毎にデータ取得ができるよう現在各種 R&D を併せて行っている。

## 4. 実験結果

### 4.1 空間電荷効果のない光電子スペクトル

まず最初に、XFEL による妥当な HAXPES スペクトルが測れるのかを見極めるため、空間電荷効果が殆ど見られない光電子スペクトルを得るための条件探しから始めた。固体減衰板で XFEL の強度を調整しながら光電子スペクトルを計測し、空間電荷効果によるピークシフトとブロードニングが最小になる条件を探索した。その結果、SACLA で得られた光電子スペクトルと、SPring-8



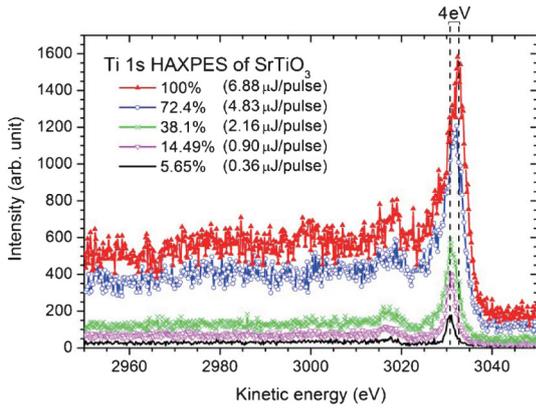
**Fig. 2** (Color online) Ti 1s HAXPES spectra of SrTiO<sub>3</sub> measured at SACLA (red solid curve) and BL19LXU (blue open circles).

BL19LXU<sup>33)</sup>で計測した同じ試料の光電子スペクトルとを比較し、スペクトルの形状としては概ね良好な結果が得られていることを確認した。**Fig. 2**に両施設で得られた SrTiO<sub>3</sub> 試料からの Ti 1s 光電子スペクトルの比較を示す。いずれも、電子アナライザーの Pass エネルギーが 200 eV で計測したスペクトルであるが、青丸印が BL19LXU、赤実線が SACLA で、それぞれアナライザースリット 0.5 mm と 1.5 mm、そして励起光のバンド幅 ~60 meV と ~1 eV で計測されている。計測時間は BL19LXU が約 16 分、SACLA が約 80 分であったが、この測定を実施した時は SACLA の繰り返し周波数が 10 Hz だったので、現在の 30 Hz なら 26~27 分で同等のスペクトルが取得可能である。また、BL19LXU のスペクトルの幅が遥かに狭いのは、アナライザースリットが狭いのと、二結晶分光器に加えて Si(444) 反射の高分解能分光器を通していているからである。

結合エネルギー 4969 eV の大きなピークは Ti 1s からの光電子ピークで、4983 eV と 4975 eV 付近の小さな構造は電荷移動型のサテライトに由来する<sup>12)</sup>。BL19LXU で取得したスペクトルの方がクオリティとしては圧倒的に上だが、SACLA で得られたスペクトルも顕著な構造は再現していることが分かる。エネルギースキャン範囲を狭めたり、スキャン回数を増やすことで統計を稼ぐことはできる。得られる時間分解能が BL19LXU の ~50 ps に比べて 2~3 桁向上することを考えれば、SACLA を用いた HAXPES は十分に実用範囲にあると言える。

### 4.2 空間電荷効果のある光電子スペクトル

次に空間電荷効果が見られる条件で取得した光電子スペクトルを紹介する。前述した通り、短パルス・高輝度のパルス光源を用いたポンプ・プローブ型の trPES の場合、プローブ光による空間電荷効果のみならず、ポンプ光による空間電荷効果も見られるようになる。勿論、そのいずれもパルスエネルギーを調整することで効果を弱めることは

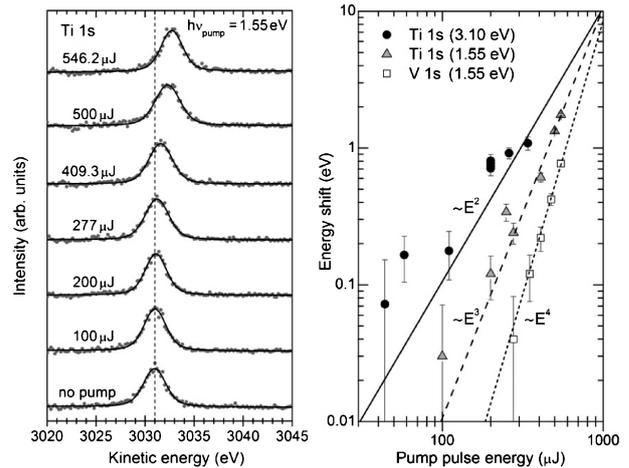


**Fig. 3** (Color online) Evolution of Ti 1s HAXPES spectra of SrTiO<sub>3</sub> as a function of the average XFEL pulse energy. Vertical dashed-lines indicate the centroid energies of Ti 1s main peak measured at 0.36 and 6.88 (μJ/pulse), respectively. By increasing the XFEL pulse energy, Ti 1s peak position of each spectrum is observed to shift, up to 4 eV, towards higher kinetic energy.

できる。本節では、プローブ光強度依存性、ポンプ光強度依存性、両パルス光を用いたポンプ・プローブ計測時の両パルス間の遅延時間依存性について順に見ていく。

#### 4.2.1 プローブ光強度依存性

**Fig. 3**にXFELプローブ光の標的上でのパルスエネルギーを0.36 μJ/pulse (〜2.8 × 10<sup>8</sup> ph/pulse) から6.88 μJ/pulse (〜5.4 × 10<sup>9</sup> ph/pulse) まで変えた場合のSrTiO<sub>3</sub>試料のTi 1s光電子スペクトル変化を示す。ポンプ光はシャッターで遮断している。横軸は光電子の運動エネルギー、縦軸は各スペクトルの相対強度を示している。運動エネルギー3031 eV付近のピークがTi 1s光電子ピークである。固体減衰板を調整し、**Fig. 2**に示したような空間電荷効果がほとんど見られない条件の0.36 μJ/pulse (減衰板の透過率5.65%)で取得した光電子スペクトル(黒実線, 取得時間は約60分)から減衰板無し(100%)の6.88 μJ/pulseで取得したスペクトル(赤三角, 取得時間は12分弱)まで、空間電荷効果により、ピーク幅が増大しながら高運動エネルギー側に約4 eVもシフトすることが確認された。この他、アナライザースリットサイズを変えたり、異なる標的と同様な測定を行い、XFELパルスエネルギーと空間電荷効果の関係について系統的に調べた。その結果、誤差の範囲内でエネルギーシフトはXFELパルスエネルギーとほぼ線形関係にあり、ブロードニングについてはXFELパルスエネルギーとの間に若干の非線形性があることが示された。参考文献13の**Fig. 4**に示しているように、Ti 1s光電子スペクトルのエネルギーシフトに関しては、実験条件と同様のパラメータで計算されたN-body数値シミュレーションの結果と良く合っている。一方のブロードニングについては、シミュレーションは実測値の約1/2.5という結果となり、シミュレーション結果はやや過小評価



**Fig. 4** (Left) Evolution of Ti 1s HAXPES spectra of SrTiO<sub>3</sub> as a function of the pump pulse energy. The vertical dashed-line indicates the peak position for a blocked pump beam. (Right) Spectral shift of Ti 1s and V 1s emissions as a function of the pump pulse energy in a log-log plot. The closed circles, gray triangles and open squares are experimental data from different experimental runs. The lines are fits to the experimental results. Power law dependences on the pump pulse energy are indicated.

していることが分かった。このズレはシミュレーションのパラメータとして導入した、光電子の放出角度分布やエネルギー分布など、諸条件の可否に依るものではないかと考えられる。こうしたシミュレーションの精度を上げるには、様々な条件で各種試料の光電子スペクトルを計測し、XFELを用いたHAXPES実験データの蓄積が必要不可欠である。物性実験の場合には、観察の対象となる光電子スペクトルを事前に良く知っておき、どの程度のスペクトル変化まで許容できるかでXFELの強度を決めれば良い。

#### 4.2.2 ポンプ光強度依存性

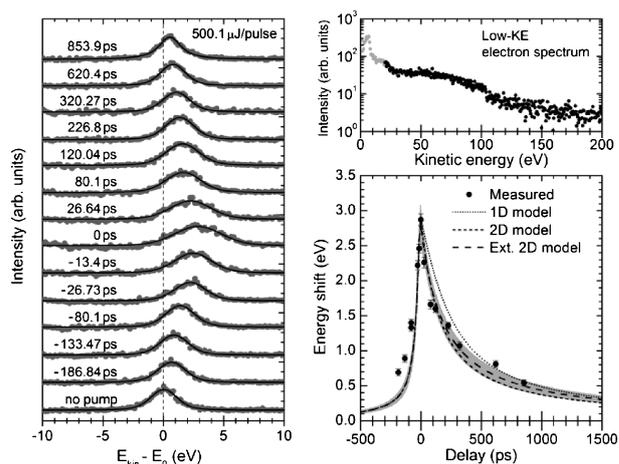
次に、ポンプ光に由来する空間電荷効果について調べた。ポンプ光の波長は400 nm (3.1 eV) と800 nm (1.55 eV), XFELの標的上でのパルスエネルギーは0.9 μJ/pulse (〜7.0 × 10<sup>8</sup> ph/pulse) で実験を行った<sup>13)</sup>。両パルスの試料照射のタイミングは、高速フォトダイオードで合わせたが、実験終了後の解析で-80 psであったことが確認された(“-”の場合、プローブ光の方がポンプ光より先に照射される)。つまり、ここで紹介する空間電荷効果は、先にプローブ光により放出されたTi 1s光電子が、後追い放出されたポンプ光による低運動エネルギー光電子群から受ける影響ということになる。**Fig. 4**左にポンプ光強度を変えた時のTi 1s光電子スペクトルの変化を示す。強度を上げるとピーク位置が高運動エネルギー側にシフトしていることが分かる。**Fig. 4**右にポンプ光のパルスエネルギーとピークシフトの関係を示す。図中の直線群(実線, 破線, 点線)が示すように、両者の間には冪乗則関係があ

るように見える。ポンプ光のエネルギー1.55 eV で測った VO<sub>2</sub> と SrTiO<sub>3</sub> については +4 と +3 の傾きで、3.1 eV で測った SrTiO<sub>3</sub> については +2 の傾きで実験値の傾向を説明できるように見える。先のプローブ光強度とエネルギーシフトの間には線形な関係が見られたが、ここではそうはなっていない。これはポンプ光照射による光電子放出が多光子吸収を伴う非線形過程に由来することに依るものと考えられる。今の場合、ポンプ光のエネルギーは標的物質の仕事関数  $\phi$  (VO<sub>2</sub>:  $5.23 \pm 0.08$  eV<sup>34</sup>), SrTiO<sub>3</sub>:  $4 \pm 0.2$  eV<sup>35</sup>) より小さいため、光電子放出を起こすには多光子吸収を起こさなければならない。強い超短パルスレーザー照射による電子放出の場合、そのような多光子吸収過程が顕著になり、物質表面から放出される電子による光電流密度は一般化された Fowler-Dubridge モデル<sup>36,37</sup> で良く説明できることが報告されている。このモデルでは、全電流密度は部分的な寄与  $J_n (\propto I^n)$  の総和で示される。ここで  $I$  は光の強度、 $n$  は非線形性の次数を表しており、全電流密度の主成分は  $n \cdot hv > \phi$  を満たす最低次の  $n$  の項で与えられる。つまり、ポンプ光による光電子放出を実現するには、 $n \cdot hv_{\text{pump}} > \phi$  を満たし、上記の仕事関数と今回の実験のポンプ光のエネルギーから、3.1 eV 励起の SrTiO<sub>3</sub> の場合は 2 光子、1.55 eV 励起の SrTiO<sub>3</sub> の場合は 3 光子、1.55 eV 励起の VO<sub>2</sub> の場合は 4 光子吸収が必要であるということと対応づけると Fig. 4 右の傾向が上手く説明できる。こうした実験データと標的物質の違い（仕事関数の違い）とを関連づけて議論できることは興味深い。いずれにせよ、先の XFEL の場合と同様、ポンプ光のパルスエネルギーを制御することで光電子スペクトルに現れる空間電荷効果を制御できることが分かった。観察対象によっては空間電荷効果があっては駄目な場合もあれば、多少なら許容される場合もあろう。場合によっては、ポンプ光の強度が強すぎて試料が破壊されることもあろう。どの程度のポンプ光強度で観察するかを判断するための基準として、こうした基礎的な実験データの蓄積は重要である。

#### 4.2.3 ポンプ光—プローブ光間遅延時間依存性

さて、いよいよ時間分解測定である。これまでに見てきた通り、プローブ光、ポンプ光、それぞれのパルス光について空間電荷効果に光強度依存性があった。光強度を調整することで空間電荷効果を弱めることはできても、決してゼロにすることは出来ない。従って、時間分解測定を行う場合、それぞれのパルス強度を物性観察に最適な条件とすることは必須であるが、両パルス間の照射タイミングを変えながら光電子スペクトルを取得する際、得られる遅延時間依存性の情報にも空間電荷効果の情報が含まれている可能性があることに注意しなければならない。

今回の場合、この空間電荷効果のダイナミクスを観察することが第一目的であったので、ポンプ光のパルスエネルギーは 500  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  という比較的大きな強度で、一方の



**Fig. 5** (Left) Evolution of Ti 1s HAXPES spectra of SrTiO<sub>3</sub> as a function of pump-probe delay. The vertical dashed-line shows the peak position for a blocked pump beam ( $E_0 = 3030.97 \pm 0.3$  eV). (Right-upper) Low kinetic energy photoemission spectra of SrTiO<sub>3</sub> excited by pump laser only. The gray closed circles indicate that the experimental data are not reliable below kinetic energy of 20 eV at the used analyzer pass energy of 100 eV. (Right-lower) Spectral shift of Ti 1s emission as a function of pump-probe delay. The filled circles are experimental data. The lines are from different analytic models. For the ‘extended 2D model’, 68.3% confidence bands are also indicated.

XFEL プローブ光の方はポンプ光による空間電荷効果を見易くするため、それによる空間電荷効果が比較的小さい 1  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  ( $\sim 7.8 \times 10^8$  ph/pulse) 程度の強度で観察を行った。Fig. 5 に結果を示す。Fig. 5 左は両パルス間の遅延時間を変えた時の Ti 1s 光電子スペクトルの変化を示している。横軸のエネルギーシフトはポンプ光を遮断した時に得られた Ti 1s 光電子ピーク位置との差を表している。両パルスのタイミングが合致するところ、遅延時間が 0 ps、でピーク位置のシフトとピークのブロードニングが最大になっているのが分かる。興味深いのは、負の遅延時間にもピークシフトやブロードニングが見られることである。-133.47 ps や -80.1 ps のように、プローブ光が入射してから 100 ps オーダーの時間を経てからポンプ光が照射されているのに、ポンプ光により放出される多量の低エネルギー光電子群が大きな空間電荷効果をもたらしていることを意味する。Fig. 5 右上にはポンプ光により放出された低エネルギー光電子群の運動エネルギースペクトルを示す。プローブ光は X 線シャッターにより遮断している。アナライザーは Pass エネルギー 100 eV で測定している。アナライザーのレンズパラメータ等の調整具合にも依るが、20 eV 以下（灰色化している部分）は信用できないものと思った方がよい。注目すべきは、ポンプ光のエネルギーは 1.55 eV であるのに、光電子群の運動エネルギーが 200 eV にも達する辺りまでその分布が伸びている点である。これらの電子が見られるのは、多光子吸収によるものもあるで

あろうが、文献15に書かれているように、超短パルスレーザーにより放出された光電子群が試料表面付近に極めて高い密度で薄いディスク状に分布し、その中で互いのクーロン反発によって爆発的に広がる際に運動エネルギーを得るためと考えられる<sup>38)</sup>。Fig. 5 右下は各スペクトルのフィッティング結果より抽出したエネルギーシフトと遅延時間の関係を示している。黒丸印は実測値、曲線群は第2章に記述した平均場モデルで計算した時間依存性を表している。遅延時間ゼロのところで最大2.9 eVのエネルギーシフトを示している。

今回の我々の解析では、この低エネルギー電子群が形成する電荷雲の取扱いに幾つかのモデルを設けている。電荷雲の拡がりを取り入れない1Dモデル、動径方向の拡がりを考慮した2Dモデル、更に2Dモデルに光電子群のエネルギー分布をも取り込んだ拡張2Dモデルである。図から分かるように、負の遅延時間では3つのモデルに大きな違いはなく、大きな遅延時間では観察結果に比べて過小評価している。一方、正の遅延時間では3つのモデルに違いが現われ、より現実的なモデルに近づくほど実験結果を上手く説明できていることが分かる。非常に簡単なモデルではあるが、空間電荷効果のダイナミクスを見事に再現出来ていると言える。また、Fig. 5 右下のような測定を行うことで、両パルス光の同時照射時刻  $T_0$  を後から  $\pm 10$  ps 以下程度の精度で決められるのは大きな特徴の一つである。

### 4.3 集光 XFEL ビームによる光電子スペクトル

前節までの実験データは非集光ビーム（ビーム径 $\sim 700 \mu\text{m}\phi$ ）によるものであった。本節では $2\sim 3 \mu\text{m}\phi$ に集光したビームでの実験結果について紹介する。パワー密度にして4桁以上も高い条件でのXFELビームによるPES実験となる。このとき、空前のプロープ光強度による強烈な空間電荷効果により、もはやPESとして成り立たないであろうことは想像に難くない。Fig. 6 に  $N$ -body 数値シミュレーションの結果と  $\text{SrTiO}_3$  を標的とした Ti 1s 光電子スペクトルの実験結果を示す。Fig. 6 右の一番シャープなスペクトル（黒実線）は空間電荷効果が殆ど無視できるところまでプロープ光強度を落とした時のもので、二結晶分光器の出力を更に2500分の1の強度（ $\sim 1.6 \times 10^6 \text{ ph/pulse}$ ）まで落としている。その状態から、強度を50倍、更に5倍と上げたのが青丸印と赤三角のカーブである。最高強度の際のピーク位置が再現出来ていないものの、全体的な傾向としては、定性的には、 $N$ -body 数値シミュレーションの結果は実験結果を再現出来ていると言える。実験前に予想した通り、ミクロンオーダーまで集光したXFELプロープは小さな標的を扱う場合に無くてはならぬは間違いがないが、光強度を相当絞らないと分光法には使い難いかも知れない。ただ、極端環境下における電荷雲のダイナミクスの研究など、SACLA ならではの興味深い研究テーマを与える存在であることも間違いはない。

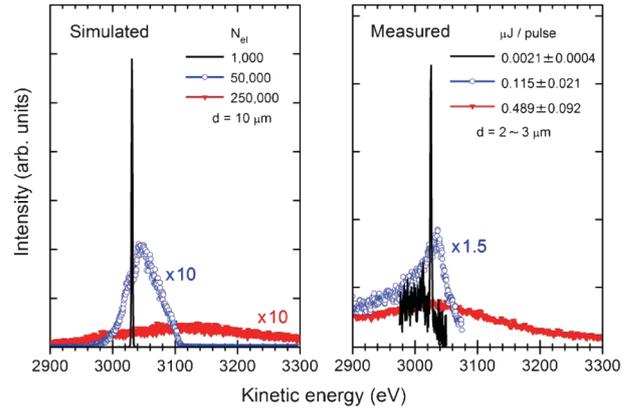


Fig. 6 (Color online) Simulated (Left) and measured (Right) Ti 1s HAXPES spectra of  $\text{SrTiO}_3$  as a function of the micro-focused XFEL pulse energy. In each panel, black solid curve indicates the spectrum obtained without the space-charge effects. Blue open circles represent the spectrum obtained at 50 times larger pulse energy. Further 5 times larger pulse energy gives rise to the spectrum shown as red closed triangles.

## 4. 今後の展望

これまでに示してきた通り、SACLA からの XFEL を用いた trHAXPES 実験は、適切なパルスエネルギーで実験することで、実用段階にきていることがお分かり頂けたのではないかと思います。現状でもサブピコ秒の時間分解能での trHAXPES が可能である。今後、光誘起相転移、埋もれた界面における光誘起キャリアダイナミクス、光誘起価数転移現象、触媒反応などをテーマに研究を展開していきたいと考えている。また、光パルスの代わりに電気パルスを印加し、実環境下にあるデバイス等の電子状態の観察なども研究の対象となり得るであろう。

我々は、ここで紹介した SACLA での実験と並行して、SPring-8 BL19LXU から得られる高輝度硬 X 線を用いた trHAXPES も展開している<sup>39)</sup>。こちらは、時間分解能は 50 ps ではあるが、繰り返し周波数が SACLA の 30 倍以上であることが利点である。超高速現象や早い緩和過程の観察は SACLA で、比較的長い緩和過程は SPring-8 BL19LXU で観察するなど、実験の棲み分けや SACLA 実験のための予備測定として BL19LXU も有効利用できればと考えている。

### 謝辞

本研究は、(公財)高輝度光科学研究センターの富樫格博士、片山哲夫博士、理化学研究所放射光科学総合研究センターの小川奏博士（現 日本原子力研究開発機構）、矢橋牧名グループディレクター、石川哲也センター長、岡山大学理学部の江口律子博士、大阪大学基礎工学部の木須孝幸准教授、東京大学物性研究所の宮脇淳博士、奈良先端科学技術大学院大学の田口宗孝博士、兵庫県立大学理学部の田中

義人教授、佐賀大学シンクロトロン光応用研究センターの高橋和敏准教授の各氏との共同研究として行われた。また、日々の実験装置のメンテナンス、改造、実験のための移設作業では理化学研究所放射光科学総合研究センターエンジニアリングチームに多大なご支援を頂いた。またSACLAの実験では、SACLA エンジニアリングチームの諸氏に大変お世話になった。この場を借りて深く御礼申し上げたい。

本研究で実施した実験は、主に SACLA 利用研究課題（課題番号 2013A8050, 2013B8067, 2014B8019, 2015A8016）の下で推進された。一部の実験データは理研ビームライン利用課題（20130036）で得られたものである。また、本研究の一部は、文部科学省実施事業「X線自由電子レーザー重点戦略研究課題“固体と液体及び界面の電子状態、スピン状態のダイナミクスの研究”」の支援を受けて行われたものである。また、ACは2015年度よりJSPS 科研費（15K13526, 挑戦的萌芽研究）の助成を受けている。ここに謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) 例えば, S. Hüfner: Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications (Springer, Berlin, 2003).
- 2) A. X. Gray *et al.*: Nat. Mater. **10**, 759 (2011).
- 3) A. X. Gray *et al.*: Nat. Mater. **11**, 957 (2012).
- 4) E. Ikenaga *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **190**, 180 (2013).
- 5) A. Sekiyama *et al.*: New J. Phys. **12**, 043045 (2010).
- 6) X. Kozina *et al.*: Phys. Rev. **B84**, 054449 (2011).
- 7) A. Sekiyama, A. Higashiya and S. Imada: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **190**, 201 (2013).
- 8) Y. Takagi *et al.*: Appl. Phys. Lett. **105**, 131602 (2014).
- 9) T. Shintake *et al.*: Nat. Photon. **2**, 555 (2008).
- 10) T. Ishikawa *et al.*: Nat. Photon. **6**, 540 (2012).
- 11) M. Oura *et al.*: J. Synchrotron Rad. **21**, 183 (2014).
- 12) M. Oura *et al.*: Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. **39**, 469 (2014).
- 13) L. -P. Oloff *et al.*: New J. Phys. **16**, 123045 (2014).
- 14) X. J. Zhou *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **142**, 27 (2005).
- 15) S. Hellmann, K. Rossnagel, M. Marczyński-Bühlow and L. Kipp: Phys. Rev. **B79**, 035402 (2009).
- 16) J. Graf *et al.*: J. Appl. Phys. **107**, 014912 (2010).
- 17) S. Hellmann, T. Ott, L. Kipp and K. Rossnagel: Phys. Rev. **B85**, 075109 (2012).
- 18) W. Ackermann *et al.*: Nat. Photon. **1**, 336 (2007).
- 19) A. Pietzsch *et al.*: New. J. Phys. **10**, 033004 (2008).
- 20) S. Hellmann *et al.*: Phys. Rev. Lett. **105**, 187401 (2010).
- 21) S. Hellmann *et al.*: New J. Phys. **14**, 013062 (2012).
- 22) A. Fognini *et al.*: Appl. Phys. Lett. **104**, 032402 (2014).
- 23) P. Emma *et al.*: Nat. Photon. **4**, 641 (2010).
- 24) A. Shavorskiy *et al.*: AIP Conf. Proc. **1525**, 475 (2013).
- 25) M. Dell' Angela *et al.*: Struct. Dynamics **2**, 025101 (2015).
- 26) J. Barnes and P. Hut: Nature **324**, 446 (1986).
- 27) B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan and R. J. D. Miller: J. Appl. Phys. **92**, 1643 (2002).
- 28) S. Collin *et al.*: J. Appl. Phys. **98**, 094910 (2005).
- 29) B. W. Reed: J. Appl. Phys. **100**, 034916 (2006).
- 30) K. Tono *et al.*: New J. Phys. **15**, 083035 (2013).
- 31) 矢橋牧名, 他: 放射光 **22**, 56 (2009).
- 32) T. Sato *et al.*: Appl. Phys. Express **8**, 012702 (2015).
- 33) M. Yabashi *et al.*: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **A467-468**, 678 (2001).
- 34) C. Ko, Z. Yang and S. Ramanathan: ACS Appl. Mater. Interfaces **3**, 3396 (2011).
- 35) H. Wei *et al.*: J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1677 (2001).
- 36) J. H. Bechtel, W. Lee Smith and N. Bloembergen: Phys. Rev. **B15**, 4557 (1977).
- 37) A. Damascelli, G. Gabetta, A. Lumachi, L. Fini and F. Parmigiani: Phys. Rev. **B54**, 6031 (1996).
- 38) M. V. Ammosov: J. Opt. Soc. Am. **B8**, 2260 (1991).
- 39) M. Oura *et al.*: in preparation.

著者紹介



**大浦正樹**

国立研究開発法人理化学研究所放射光科学総合研究センター軟X線分光利用システム開発ユニット ユニットリーダー

E-mail: oura@spring8.or.jp

専門：軟X線分光，硬X線光電子分光，時間分解分光

**【略歴】**

1991年東北大学大学院理学研究科博士課程後期修了，博士（理学）。同年理化学研究所に入所。研究員，専任研究員を経て2010年より現職。2015年4月より関西学院大学大学院理工学研究科客員教授を兼任。



**Lars Philip OLOFF**

Ph.D student in condensed matter physics, University of Kiel, Germany

E-mail: oloff@physik.uni-kiel.de

専門：time- and angle-resolved photoelectron spectroscopy

**【略歴】**

2013-present, Ph.D student, University of Kiel, Germany.

2013-present, student trainee of Soft X-ray Spectroscopy Instrumentation Unit of RIKEN SPring-8 Center, Japan.



**Kai ROSSNAGEL**

Professor, Institute of Experimental and Applied Physics, University of Kiel, Germany

E-mail: rossnagel@physik.uni-kiel.de

専門：Electronic structure and ultrafast dynamics of condensed matter; photoelectron spectroscopy

**【略歴】**

2001/2009 Ph.D./Habilitation in Physics at University of Kiel, 2002–2003 Feodor Lynen Research Fellow of the Alexander von Humboldt Foundation at the Advanced Light Source in Berkeley, since 2013 Visiting Scientist at RIKEN SPring-8 Center.



**Ashish CHAINANI**

国立研究開発法人理化学研究所放射光科学総合研究センター軟X線分光利用システム開発ユニット 専任研究員

E-mail: ashish.chainani@spring8.or.jp

専門：Electronic structure of solids

**【略歴】**

1993, Ph.D in Science at Faculty of Science, Indian Institute of Science, Bangalore, India. 1994–1996, JSPS Post-doctoral Fellow, Dept. of Physics, Tohoku University. 1996–2003, Faculty Fellow & Assoc. Prof., Institute for Plasma Research, Gandhinagar, India. 2008–2013, Adjunct Assoc. Prof., Dept. of Physics, Tohoku University. 2003–Present, Senior Research Scientist at RIKEN SPring-8 Center.



**松波雅治**

豊田工業大学エネルギー材料研究室 准教授

E-mail: matunami@toyota-ti.ac.jp

専門：固体物性，赤外分光，光電子分光

**【略歴】**

2004年3月，神戸大学大学院自然科学研究科博士課程後期修了，博士（理学）。2004年4月–2007年3月，理化学研究所基礎科学特別研究員。2007年4月–2010年3月，東京大学物性研究所日本学術振興会特別研究員。2010年4月–2015年5月，分子科学研究所 助教。2015年6月より現職。

---

# Hard X-ray photoelectron spectroscopy experiment at SACLA ~ towards femtosecond time-resolved measurement ~

Masaki OURA<sup>1</sup>, Lars Philip OLOFF<sup>1,2</sup>, Kai ROSSNAGEL<sup>1,2</sup>, Ashish CHAINANI<sup>1</sup>, Masaharu MATSUNAMI<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>RIKEN SPring-8 Center, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

<sup>2</sup>Institute of Experimental and Applied Physics, University of Kiel, D-24098 Kiel, Germany

<sup>3</sup>Toyota Technological Institute, 2-12-1 Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya 468-8511, Japan

---

**Abstract** Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) is well known as one of the most powerful methods to directly study the bulk electronic structure of condensed matter. In order to extend its capability for investigating transient electronic states on time scale in the femtosecond to sub-picosecond regime, we have been developing a time-resolved HAXPES (trHAXPES) system since 2010. Recently, we have demonstrated its feasibility at the X-ray free-electron laser (XFEL) facility, SACLA. As a first major step towards applying HAXPES in the study of ultrafast materials dynamics, we report here the results of systematic studies which quantify the dynamics of vacuum space-charge effects on core-level photoelectron spectra of various materials.