

2014B8019

SACLA BL3

時間分解硬 X 線光電子分光による重い電子系における価数転移・価数揺動現象の動的観測

Dynamical Observation of Valence Transitions and Fluctuations in Heavy Fermion Systems by Means of Time-Resolved Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy

松波 雅治^a, 大浦 正樹^b, A. Chainani^b, L.-P. Oloff^c, 藤森 伸一^d, 田中 義人^e, 松下 龍樹^e,
白石 龍太郎^e, 富樫 格^b

Masaharu Matsunami^a, Masaki Oura^b, Ashish Chainani^b, Lars-Philip Oloff^c, Shin-ichi Fujimori^d, Yoshihito Tanaka^e, Ryuki Matsushita^e, Ryutaro Shiraiishi^e, Tadashi Togashi^b

^a(共)自然科学研究機構, ^b(国研)理化学研究所, ^cキール大学, ^d(国研)日本原子力研究開発機構,
^e兵庫県立大学

^aNational Institute of Natural Sciences, ^bRIKEN, ^cUniversity of Kiel, ^dJAEA, ^eUniversity of Hyogo

本研究では、一次の価数転移を示す YbInCu₄ に対して SACLA におけるポンプ・プローブ型時間分解硬 X 線光電子分光 (HAXPES) を行った。XFEL による光電子の空間電荷効果を抑えた条件下においても価数転移による Yb 3*d* 内殻スペクトルの変化を観測することができたが、一方でそのような条件下ではポンプ光とプローブ光の遅延時間依存性、およびポンプレーザー光の強度依存性ともに有意な変化を見出すことはできなかった。

キーワード： XFEL、ポンプ・プローブ、価数揺動

背景と研究目的：

価数揺動とは、主に希土類イオンの価数が時間的・空間的に揺らぐことでその平均値が非整数となる現象のことである。この価数揺動現象に関する研究は、*f* 電子が示す局在／遍歴の二重性に基づいた重い電子系の研究と密接に関連しており、非常に長い歴史をもつ。本研究で取り上げる YbInCu₄ においては、42 K を境にして高温の Yb が +3 価の状態から低温の約 +2.75 価の価数揺動状態へと一次転移を起こす [1]。これは高温相ではフェルミ面に一切関与していなかった 4*f* 電子が、低温相では伝導電子との混成を通じてフェルミ面に顔を出すことによって重い電子状態を形成するためと考えられる。その際、準粒子キャリアの緩和時間はフェムト秒からナノ秒の広いスケールに渡って変化すると予想される [2]。したがって、この系の価数転移のダイナミクスを調べるといことは、元々原子位置に局在していた 4*f* 電子が僅かに遍歴し始めることにより重い電子状態が出現する過程を観測することを意味しており、重い電子系の微視的な形成メカニズムに関する重要な知見が得られると期待される。また、重い電子系や価数揺動系のポンプ・プローブ分光に関しては、これまで主に赤外線レーザーをプローブとした方法によっていくつかの報告がされてきたが [2]、本研究のように Yb の内殻を利用することによって Yb イオンの価数を直接決定できる硬 X 線光電子分光 (HAXPES) [3] は価数揺動・価数転移現象を研究する上で極めて有用である。

以上の背景に基づいて、本研究では一次の価数転移を示す YbInCu₄ に対して SACLA におけるポンプ・プローブ型時間分解 HAXPES 実験を行い、この系が示す価数転移の起きる“瞬間”のバルク電子構造の変化をダイナミックかつ直接観測し、そのメカニズムを解明することが目的である。また実験技術の観点からは、これまで我々のグループが取り組んできた SACLA における固体 HAXPES [4-7] の測定対象を、フラットで大きな測定表面が得られる薄膜試料だけではなく、大きな劈開面が得られないバルク試料等の一般的な系に拡張するための第一歩としての意義も含んでいる。

実験：

時間分解 HAXPES 実験は SACLA の BL3-EH2 で行い、XFEL のエネルギーは 5 keV、繰り返し 30 Hz の非集光ビーム (試料上で概ね ϕ 0.7 mm) とし、ポンプ光としては Ti サファイヤレーザー

(波長 800 nm) を用いた。光電子の空間電荷効果を低減するための XFEL の減光は、ビームラインに複数用意されている Al と Si によるアッテネーターを組み合わせで行った。光電子分光測定には Scientia 社の静電半球型アナライザー R4000-10kV を用いた。高い効率で光電子計測を行うため、パスエネルギーは 500 eV、スリットのサイズは 1.5 mm とした (全エネルギー分解能は評価していないが、少なくとも 1 eV 以上であったと考えられる)。試料の清浄表面は YbInCu₄ 単結晶を測定前に超高真空下で破断することによって得た。実際に得られた表面のサイズは 3×3 mm² 程度であった。試料の温度は液体ヘリウムフローによって制御した。ポンプレーザーと SACLA の遅延時間の較正 (遅延時間ゼロの決定) に関しては SrTiO₃ 薄膜試料に対する Sr 2*p* 内殻スペクトルの測定を行い、空間電荷効果によるスペクトルの時間変化 (ピークシフト) を観測することによって行った。

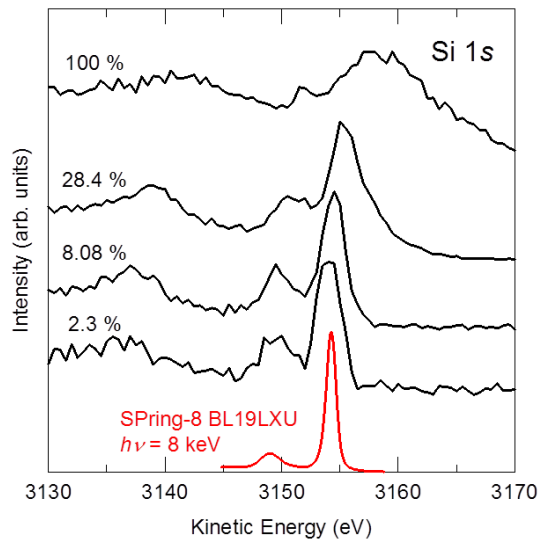


図 1. Si 単結晶の Si 1*s* 内殻スペクトルの XFEL 光強度依存性。参照データとして SPring-8 で測定したデータを適当にシフトしたものもプロットしてある。

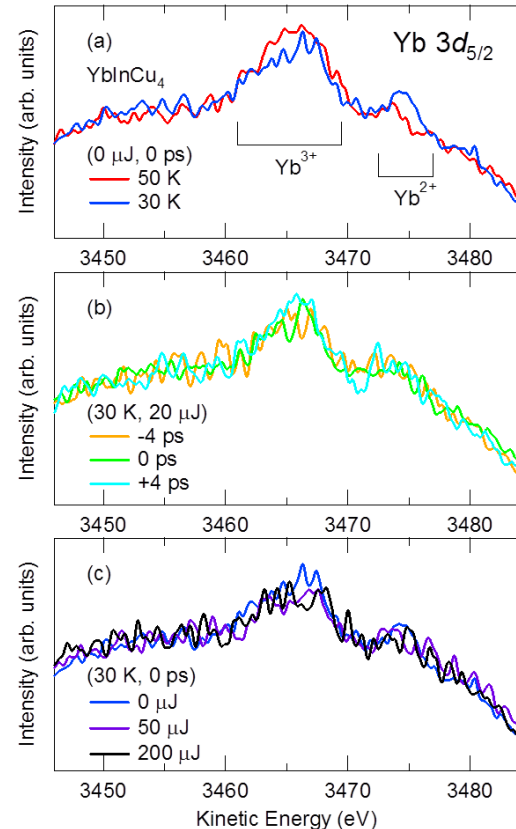


図 2. YbInCu₄ の Yb 3*d* 内殻 HAXPES スペクトルの温度 (K) 依存性 (a)、遅延時間 (ps) 依存性 (b)、およびポンプレーザーの強度 (μJ) 依存性 (c)。(a) における 30 K と (c) における 0 μJ のデータは同じものである。

結果および考察：

YbInCu₄ の時間分解 HAXPES 測定を行う前に、今回のセットアップにおける XFEL による光電子の空間電荷効果を評価するための予備実験を行った。図 1 に Si 単結晶試料 (非清浄表面) に対して SACLA を用いて測定した Si 1*s* 内殻スペクトルの XFEL 光強度依存性を示す。XFEL の減光は 3 つの条件 (28.4、8.08、2.3 %) で行った。参照データとしてプロットした SPring-8 の BL19LXU ($h\nu = 8$ keV) で測定した結果 (横軸は適当にシフトした) と比較すると、減光していない 100 % のスペクトルにおいては、空間電荷効果によって非常に大きなピークシフトとブロードニングが起きており、これらは減光とともに抑制されていくことがわかる。この結果から、今回の測定においては 28.4% 以下まで XFEL を減光すれば、空間電荷効果によるスペクトルへの影響 (ピークシフトとブロードニング) を抑えてある程度意味のある結果が得られると判断した。なお、

SPRING-8 の参照データとの比較においては、エネルギー分解能の違い（参照データは 250 meV の分解能）が大きい点に注意が必要である。

図 2 に YbInCu₄ の Yb 3d 内殻 HAXPES スペクトルの温度依存性 (a)、遅延時間依存性 (b)、およびポンプレーザーの強度依存性 (c) の結果を示す。全てのスペクトルは表示範囲内の積分強度で規格化してある。図 2 (a) より、価数転移温度 (~40 K) を挟んで低温の 30 K のスペクトルでは運動エネルギー 3475 eV 付近の Yb²⁺成分が増大し、また運動エネルギー 3465 eV 付近の Yb³⁺成分が減少していることから、価数転移によるスペクトルの変化を観測できていることがわかる。ただしこれらはスムージングをかけた上でこのレベルの S/N 比のスペクトルを得ており、そのための一つの測定に 3 時間程度を要している。図 2 (b) は、低温相 (30 K) のまま強度 20 μJ のポンプレーザーを照射し、遅延時間ゼロ付近 (±4 ps) でのスペクトルの時間変化の結果であるが、スペクトルの S/N 比を越えるような大きな変化は見られなかった。図 2 (c) は、低温相 (30 K) で遅延時間ゼロの条件で、ポンプレーザーの強度を 50 μJ、200 μJ へと上げていった際のスペクトル変化を示したものであるが、これに関しても遅延時間変化と同様に有意な変化は見られなかった。以前の我々の SPRING-8 の HAXPES の結果によれば、強いレーザーでポンプすることによって低温相の YbInCu₄ を高温相へと価数転移させることが可能である [4]。したがって、今回の結果は非本質的な要因によって価数転移が観測できなかったと考えられる。その原因としては、例えばポンプレーザーと XFEL の試料表面上での照射位置が正確には一致していなかった、あるいは測定が長時間にわたったことと大強度レーザーを照射し続けたために試料表面が劣化して価数転移を示さなくなっていた、といったものが考えられる。いずれにしても現状のセットアップにおいて、今回のように非集光ビームを小さな試料の観察に適用する場合、斜入射配置により検出効率を稼ぐことは困難である。そのため、小さな試料を観察する場合、マイクロビームに集光した XFEL を利用 [6] することが一つの解決策として考えられる。ただし、その場合には試料により強烈なパワー密度の XFEL ビームが照射されるため、試料の劣化を防ぐためにも、観察条件をより慎重に探る必要がある。SACLA を用いた時間分解 HAXPES 測定を効率良く行うには、試料の選定も含めて更なる工夫が必要であると考えられる。

まとめと今後の課題：

本研究では一次の価数転移を示す YbInCu₄ に対して SACLA におけるポンプ・プローブ型時間分解 HAXPES を行った。XFEL による光電子の空間電荷効果を抑えた条件下においても価数転移による Yb 3d 内殻スペクトルの変化を観測することに成功した。しかしながら、そのような条件下では、ポンプ光とプローブ光の遅延時間依存性、およびポンプレーザーの強度依存性ともに、現実的な測定時間の範囲内で有意な変化を見出すことは難しいことがわかった。その原因としては、試料の大きさや対象となる内殻準位（この場合は Yb 3d）の光イオン化断面積の大きさ、試料の大強度レーザーに対する劣化耐性等の複合的な要因が考えられる。

参考文献：

- [1] I. Felner and I. Nowik, *Phys. Rev. B* **33**, 617 (1986).
- [2] J. Demsar et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 027401 (2004).
- [3] H. Sato et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 246404 (2004).
- [4] M. Oura et al., *Tans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **39**, 469 (2014).
- [5] L.-P. Oloff et al., *New J. Phys.* **16**, 123045 (2014).
- [6] L.-P. Oloff et al., *Sci. Rep.* **6**, 35087 (2016).
- [7] 大浦正樹ら、放射光、**29**, 14 (2016).

©JASRI

(Received: February 28, 2018; Early edition: March 29, 2018;

Accepted: July 3, 2018; Published: August 16, 2018)