

博士論文

スピン・軌道自由度をもつ  
モット絶縁体の超高速光応答の研究

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

天野 辰哉

令和3年



# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	研究の背景と目的	7
1.2.1	光誘起絶縁体－金属転移	7
1.2.2	光誘起磁気相転移	13
1.2.3	本研究の目的	17
第 2 章	対象物質	18
2.1	金属-絶縁体転移を示す遷移金属酸化物 $V_2O_3$	18
2.1.1	$V_2O_3$ の基礎物性	18
2.1.2	時間分解分光による先行研究	24
2.2	ハニカム格子構造のスピナー軌道モット絶縁体 $\alpha\text{-RuCl}_3$	27
2.2.1	$\alpha\text{-RuCl}_3$ の基礎物性	27
2.2.2	時間分解測定による先行研究	33
第 3 章	実験方法	34
3.1	100 fs パルスを用いた近-中赤外時間分解分光	35
3.1.1	100 fs パルスを用いたポンプ-プローブ分光の光学系	35
3.1.2	集光スポット径の評価	41
3.2	6 fs パルスを用いた近赤外時間分解分光	43
3.2.1	近赤外 6 fs パルスの発生手法	43
3.2.2	6 fs パルスを用いたポンプ-プローブ分光の光学系	47
3.3	過渡磁気光学測定の手法	49
3.3.1	磁気光学効果の基本原則	49
3.3.2	過渡磁気光学測定のための光学系	50
3.4	実験条件	54
3.4.1	励起強度の見積もりと温度上昇の効果	54
3.4.2	測定に用いた試料	55
3.4.3	$\alpha\text{-RuCl}_3$ の剥離による薄い試料の作成手法	60
3.4.4	励起光のエネルギーとプローブ領域	62
第 4 章	$V_2O_3$ における光誘起絶縁体－金属転移	64
4.1	多結晶薄膜(膜厚 1 $\mu\text{m}$ )における 100 fs 過渡反射分光	64
4.1.1	転移温度近傍(120 K)における測定結果	64
4.1.2	低温(10 K)における測定結果	69

4.1.3	測定温度 120 K と 10 K における結果の比較.....	73
4.2	多結晶薄膜(膜厚 100 nm)における 100 fs 過渡反射分光.....	74
4.2.1	転移温度近傍(80 K)における測定結果.....	74
4.2.2	低温(10 K)における測定結果.....	81
4.2.3	測定温度 80 K と 10 K における結果の比較.....	85
4.3	バルク単結晶における 100 fs 過渡反射分光.....	86
4.3.1	面内 <i>c</i> 軸試料における測定結果.....	86
4.3.1.1	低温(10 K)における測定結果.....	86
4.3.1.2	転移温度近傍(100 K)における測定結果.....	96
4.3.1.3	測定温度 100 K と 10 K における結果の比較.....	101
4.3.2	面直 <i>c</i> 軸試料における測定結果.....	102
4.3.2.1	低温(10 K)における測定結果.....	102
4.3.2.2	転移温度近傍(100 K)における測定結果.....	105
4.4	6 fs パルスを用いたポンプ-プローブ過渡反射分光.....	108
4.4.1	バルク単結晶試料における測定結果.....	108
4.4.2	多結晶薄膜試料(膜厚 1 $\mu\text{m}$ )における測定結果.....	111
4.4.3	多結晶薄膜試料(膜厚 100 nm)における測定結果.....	114
4.5	考察.....	117
4.5.1	定常反射スペクトルの形状解析.....	117
4.5.2	多層膜モデルによる過渡反射スペクトル形状の評価.....	124
4.5.3	絶縁体-金属転移に必要な熱量と温度上昇量の評価.....	128
4.5.4	光誘起相の増殖機構：圧力印加と温度上昇.....	133
4.5.5	時間発展に見られる振動成分の解析.....	143
4.6	まとめ.....	150
<b>第 5 章</b>	<b><math>\alpha\text{-RuCl}_3</math> における超高速光応答.....</b>	<b>152</b>
5.1	円偏光励起下における過渡磁気光学測定.....	152
5.1.1	偏光回転角の時間発展.....	152
5.1.2	温度依存性.....	154
5.1.3	円偏光励起下で見られる瞬時応答(光磁化).....	156
5.1.3.1	励起強度依存性.....	156
5.1.3.2	励起光の楕円率依存性.....	157
5.1.3.3	過渡磁気光学スペクトル：励起-プローブエネルギー依存性.....	158
5.1.3.4	モットギャップ励起下における偏光回転測定.....	161
5.1.3.5	6 fs パルスを用いた時間分解偏光回転測定.....	162
5.1.4	励起偏光に依存しない遅い応答成分.....	164
5.1.4.1	励起強度依存性.....	164

5.2	過渡反射測定による電荷ダイナミクスの観測.....	166
5.2.1	ギャップ内励起下(<1.2 eV)における過渡反射測定(100 fs パルス).....	166
5.2.1.1	過渡反射スペクトル.....	166
5.2.1.2	反射率変化の時間発展.....	168
5.2.2	6 fs パルスを用いた過渡反射測定.....	169
5.3	考察.....	170
5.3.1	過渡磁気光学スペクトル形状の起源.....	170
5.3.2	光誘起偏光回転 $\Delta\theta$ の温度依存性の起源.....	175
5.3.2.1	瞬時応答(光磁化)の励起楕円率依存性の温度変化.....	175
5.3.2.2	励起偏光に依存しない遅い応答成分.....	179
5.3.3	時間発展の解析による電荷ダイナミクスの考察.....	180
5.3.3.1	モットギャップ励起下における電荷ダイナミクス.....	180
5.3.3.2	ギャップ内励起下(<1.2 eV)における電荷ダイナミクス.....	183
5.3.3.3	光磁化の起源と電荷ダイナミクスの関係性.....	188
5.4	まとめ.....	190
第6章	結論.....	192
付録A	$V_2O_3$ における励起強度依存性.....	194
A.1	多結晶薄膜(膜厚 1 $\mu\text{m}$ )における励起強度依存性.....	194
A.2	多結晶薄膜(膜厚 100 nm)における励起強度依存性.....	197
A.3	バルク単結晶(面直 $c$ 軸試料)における励起強度依存性.....	200
付録B	$\alpha\text{-RuCl}_3$ の試料依存性.....	206
付録C	光パルスと非線形光学効果.....	208
C.1	光パルスの時間波形とスペクトル.....	208
C.2	位相シフトとパルス幅.....	209
C.3	非線形分極と感受率.....	211
C.4	2 次の非線形光学効果.....	212
C.5	位相整合条件.....	213
C.6	自己位相変調.....	216
付録D	光の偏光とジョーンズ計算法.....	218
D.1	光の偏光.....	218
D.2	ジョーンズベクトル.....	220
D.3	ジョーンズ行列.....	221
付録E	多層膜モデル.....	222
付録F	ウェーブレット変換.....	226

参考文献 .....	228
謝辭 .....	237
研究業績 .....	238

# 要約

1960年にルビーレーザーが発明されて以来、50年以上に亘って、超短パルスレーザー技術と物質の光応答の研究は密接に関係しながら発展してきた。例えば、半導体ナノ構造では、光キャリアやフォノンの実時間ダイナミクスが、数十ピコ秒から数百フェムト秒領域で捕捉されている。更に、最近10年の光技術の進歩は目覚ましく、通信波長帯(1-2 ミクロン帯)では、数フェムト秒の極短パルスや、位相制御パルス、近-中赤外領域の安定光源が実用に耐えるものになってきた。こうした最先端の光技術を物性物理に応用することによって、半導体におけるピコ秒スケールの応答のみならず、より複雑で高速な強相関電子系の光応答の解明が期待できる。

モット絶縁体は強相関電子系の最も基本的な電子状態の一つとして知られており [1,2]、その光励起状態に関しても数多くの研究が行われている。モット絶縁体の電荷ギャップ(モット-ハバードギャップ)を励起すると、doublon-holon [2,3]という強相関系特有の光キャリアが生成する(図 1(a)) [4,5]。doublon の生成は一つの電子軌道に二つの電子が二重占有するために電子間のオンサイトクーロン反発エネルギー $U$ の損失を伴う(電子の多体効果に関係している)という点でバンド絶縁体における光キャリアや励起子の生成とは大きく異なっている。さらに、doublon-holon を高密度に生成すると光誘起絶縁体-金属転移が起きる [6]。この光モット転移と呼ばれる現象は、モット絶縁体を含む強相関物質において広範に行われている価数制御(フィリング制御)によるモット転移とのアナロジーとして理解することができる\*。フィリング制御のモット

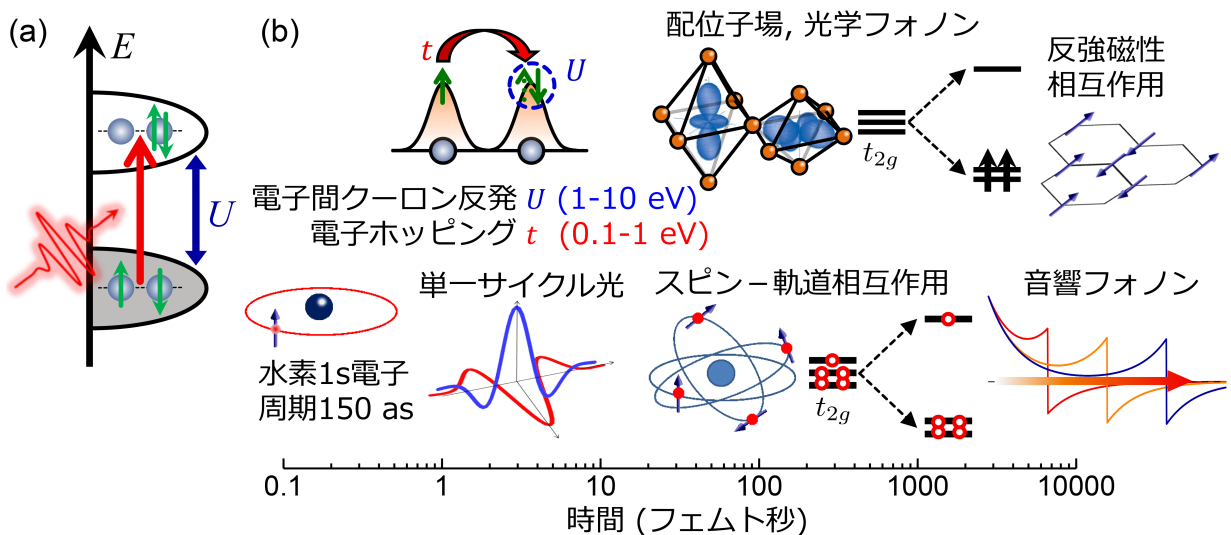


図 1: (a)モット絶縁体の光励起の模式図、(b)強相関電子系における相互作用の時間スケール

\* 価数制御が電子もしくは正孔を単独で物質に注入するのに対し、光励起では常に電子、正孔は対として付加される点で両者は異なる。しかし、電子、正孔それぞれの軌道で見ればこの描像は成り立つ。

転移は、銅酸化物高温超伝導体の例を挙げるまでもなく、強相関系を象徴する現象であり、それを光で超高速に制御できた意義は明快である。しかし、強相関電子系の特徴は、単に電子間相互作用が強いというだけでなく、電荷が配位子場相互作用やスピン-軌道相互作用を介して、スピン自由度や軌道の異方性、およびそれと密接に関係する結晶格子の対称性と強く絡み合っていることにある。このことを巧妙に利用した光誘起相転移は、価数制御したマンガン酸化物における光誘起絶縁体-強磁性金属転移である [7,8]<sup>†</sup>。この研究では、軌道自由度やスピン自由度に由来する不安定性を光で刺激することによって絶縁体-金属転移だけでなく、磁性をも同時に変化させたという意味で大きな注目を集めた。これらの光誘起相転移の研究をきっかけとして、現在までに、遷移金属酸化物/カルコゲナイド [7-16]や電荷移動錯体 [17-19]、有機伝導体 [20-23] など多様な物質を対象として研究が進められてきた [24-28]。近年では、高強度テラヘルツ光や単一サイクルの赤外光の強電磁場を用いた極端非平衡状態の研究も進められている [29-31]。

このような超高速光機能の研究は、定常的な電気/磁気物性が主要な舞台であった強相関電子系の可能性を大きく広げるものとして期待されている。しかし、電荷・軌道・格子・スピンの絡み合うその機構は、時間領域でフェムト秒からナノ秒以上まで実に 6 桁以上にも及ぶとてつもなく複雑なものであり、理解からは程遠い(図 1(b))。それらを時間領域で素過程として切り分けるためには、従来の研究に用いられてきた 100 フェムト秒程のパルスでは十分ではない。例えば強相関電子系の主要な舞台である遷移金属化合物では、配位子場相互作用やスピン-軌道相互作用が重要な役割を果たすが、これらの相互作用を介した電荷・軌道・スピンのダイナミクスは数フェムト秒から数十フェムト秒と極めて高速なものとなる。こうした素過程を相互作用エネルギーの逆数の時間領域でのダイナミクスとして捉えることは、「光を当てたら物質任せ」というフェーズから脱却し、より戦略的な光機能の創成を行うために不可欠である。本研究では、i) モット絶縁体の“textbook material”とも言える  $V_2O_3$  [1]と、ii) 近年、キタエフスピン液体の候補物質として注目されているスピン-軌道モット絶縁体  $\alpha\text{-RuCl}_3$  を対象に、フェムト秒領域で生成する電荷の励起状態が、ほかの自由度(スピン・軌道・格子)と絡み合うことによって、どのような物性変化へ、どのようにつながっていくのか、を明らかにすることを目的とする。

いずれの物質の光学応答にも、モットギャップの内側(低エネルギー側)に、配位子による軌道分裂と構造変化(i)や、スピン-軌道相互作用(ii)に由来する電荷ギャップや光学遷移が存在し、電荷自由度とスピン・軌道・格子自由度が強く相互作用していることを反映している。本研究では、近・中赤外領域の 100 fs パルスと、我々のグループで開発した近赤外 6 fs 極短パルスを用いて、i) 軌道-格子自由度が重要な役割を果たすモット絶縁体  $V_2O_3$ 、ii) スピン-軌道相互作用とオンサイトクーロン相互作用の相乗効果で絶縁化するハニカム格子構造のモット絶縁体  $\alpha\text{-RuCl}_3$  の 2 つの強相関電子系物質を対象に、新規な光誘起現象の発見とその機構解明を試みた。それぞれの物質における、具体的な背景と研究の狙い及び得られた結果の概要を以下に示す。

---

<sup>†</sup> この現象は上記の光モット転移よりも以前に発見されていた。



## 遷移金属酸化物 $V_2O_3$

$V_2O_3$  はモット絶縁体の“教科書物質” [1,2]であり、半世紀にわたって温度変化もしくは圧力変化(バンド幅制御)によって構造変化を伴った絶縁体-金属転移の研究が行われてきた(図 2(a))。また、光誘起相転移の研究も行われ、先行研究では、転移温度近傍の光励起によって、格子温度が過渡的に転移温度を超えて絶縁体-金属転移が起こる過程が報告されている。この熱的な過程による相転移は主に数十~数百ピコ秒まで続くダイナミクスとして議論されている [32-36]。しかし、電荷ギャップ( $t_{2g}$ の軌道分裂によって生じる $e_g^{\pi} - a_{1g}$ バンド間のギャップ( $\sim 0.5$  eV))を励起することによる「電子過程をトリガーとした“本来の”光誘起相転移」が本当に起きているのかどうかは自明ではなく、それに焦点を当てた研究も行われていない。この物質では、バンド幅制御によるモット転移の研究が詳細に行われており [37-39]、熱力学的な収支の観点からは、温度による効果よりも圧力による相転移の方がはるかに起こりやすいことが予想できる。しかし、光によって物質中に、どのようにして圧力を印加できるのだろうか? \*我々の狙いは、上記の軌道間の光励起によって軌道/格子の不安定性を誘発し、光による圧力誘起相転移(バンド幅制御)を実現することである。本研究では、この可能性を検証するために、バルク単結晶および多結晶薄膜(膜厚 1  $\mu\text{m}$ 、100 nm:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板)試料についてポンプ-プローブ過渡反射測定(温度依存性、励起強度依存性)から、軌道励起( $e_g^{\pi} \rightarrow a_{1g}$ )による光誘起絶縁体-金属転移のダイナミクスを調べた。実験結果から以下のことが明らかになった。

- i) 多結晶薄膜(膜厚 1  $\mu\text{m}$ , 100 nm)では光励起された領域が、温度によらず、AFI相からPM相へ転移する。この結果は、熱的な相転移が起こり得ない低温、弱励起においても観測されており、主要な過程は、従来報告されてきた温度上昇によるものではない。一方、バルク単結晶においては、「圧力が印加されたAFI相(バンド幅制御の相図(図 2(a))において金属相に近い

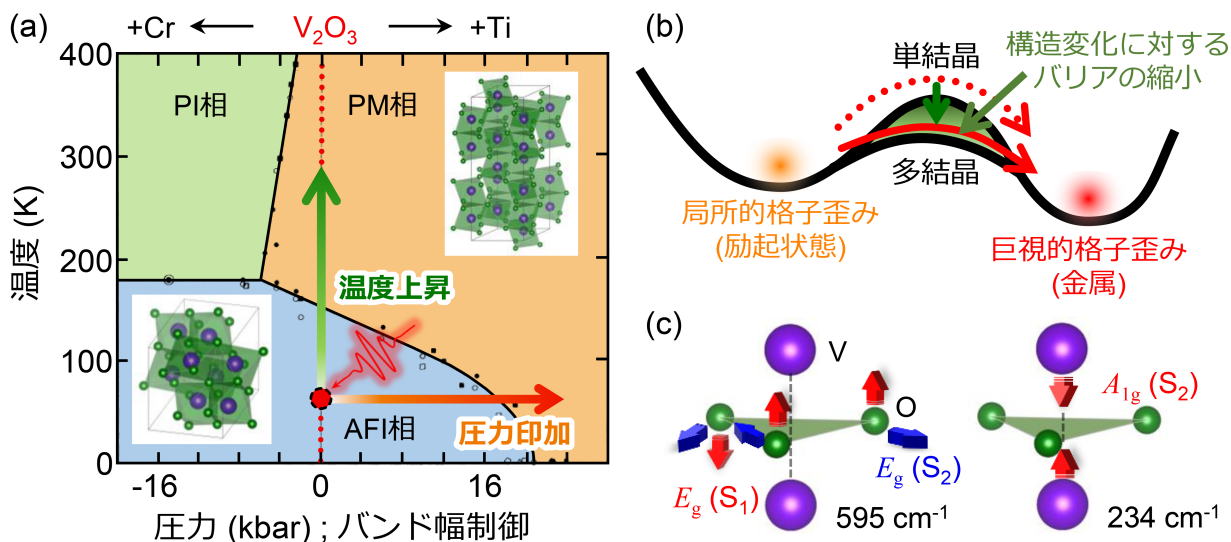


図 2: (a)  $V_2O_3$  の温度-化学圧力相図[39]と各相の結晶構造、(b) 格子歪みに対するバリア縮小の模式図、(c)  $V_2O_3$  の振動モードの模式図

\* いわゆる光圧による圧力は、相転移には遠く及ばない。

い状態)」の状態は生成されるものの、PM 相への相転移には至らなかった。

- ii) 多結晶薄膜試料の光誘起絶縁体－金属転移は、光強度に対して以下のような非線形性を示す。光強度に応じて三つの領域に分類すると、A: 弱励起( $1.0 \text{ mJ/cm}^2$  以下 ( $1 \mu\text{m}$  試料,  $10 \text{ K}$ ))では、局所的格子歪みを伴った微視的金属状態が瞬時( $< 200 \text{ fs}$ )に生成する、B: 中間励起強度( $1.5 - 3.3 \text{ mJ/cm}^2$  ( $1 \mu\text{m}$  試料,  $10 \text{ K}$ ))においては、非線形(閾值的)な振る舞いにより巨視的金属状態への成長、増殖が観測される。この増殖過程は、光励起によって局所的な格子歪みを伴うキャリアを高密度に生成することで生じる弾性波による巨視的な圧力印加として説明できる。C: 強励起( $3.9 \text{ mJ/cm}^2$  以上 ( $1 \mu\text{m}$  試料,  $10 \text{ K}$ ))では、格子温度が転移温度近傍まで上昇することによって B とは異なる過程も混在する可能性がある。
- iii) i)において多結晶薄膜でのみ光誘起絶縁体－金属転移が高い効率で観測される理由は、以下のように理解できる(図 2(b))。すなわち、バルク単結晶では、絶縁体から金属への転移は、巨視的な格子歪み(構造変化)のポテンシャルバリアを超えなくてはならず、光励起によって生じる弾性波で巨視的な構造変化を起こすことは難しい。ところがナノ結晶化している多結晶薄膜では、そのバリアが減少しているため巨視的な金属化が起こり易い。
- iv)  $\text{V}_2\text{O}_3$  における光誘起絶縁体－金属転移の初期過程は、軌道励起( $e_g^\pi \rightarrow a_{1g}$ )によってまず初めに、配位子場を形成する面共有八面体の共有面である酸素原子を頂点とする三角形に関係した歪みが生じ、その後に V-V ダイマー間の距離が収縮することで局所的な構造変化が生じる(図 2(c))。この局所的な格子歪みが高密度に生成することによって、弾性波が生じると考えられる。

なお、本研究は、ナント大学/CNRS の Laurent Cario 博士、Etienne Janod 博士、Benoit Corraze 博士、Danylo Babich 博士(現 SwissFEL/PSI)、レンヌ第一大学/CNRS の Maciej Lorenc 博士、Hervé Cailleau 名誉教授、Alix Volte 博士との国際共同研究によって行われた。試料提供、X 線回折による結晶構造解析および抵抗測定はナント大学/CNRS のグループ、時間分解 X 線回折の測定はレンヌ第一大学/CNRS のグループにして頂いた [40,41]。また、定常反射率測定およびラマン分光測定は名古屋大学工学研究科の岸田英夫 教授、中村優斗 博士、静水圧を印加した状態での定常反射率測定はトゥール大学の Vinh Ta Phuoc 博士によって行われた。

## ハニカム格子物質 $\alpha\text{-RuCl}_3$

ハニカム格子構造のモット絶縁体  $\alpha\text{-RuCl}_3$  は、スピン-軌道相互作用とオンサイトクーロン相互作用の協調効果によって絶縁化する「スピン-軌道モット絶縁体」[42]である。この物質は近年、特異な磁性を示すスピン模型である Kitaev 模型 [43-45]の候補物質として注目されており、磁気構造に関する研究が勢力的に行われている [46-51]。一方、Kitaev 相互作用を発現させるのに必要な電子配置( $j_{\text{eff}} = 1/2$ )や結晶構造(ハニカム格子)自体が特徴的であり、それを反映した特異な光学応答を示すことから注目されている。例えば、モットギャップ( $\sim 1.2\text{ eV}$ )よりも低エネルギー側に 3 つのギャップ内吸収ピークが観測されており、その起源は「スピン-軌道励起子」[52-54]と呼ばれるスピン-軌道相互作用によって分裂した準位間( $j_{\text{eff}} = 3/2$ から $j_{\text{eff}} = 1/2$ )の遷移であるとされている [55,56]。ここでの我々の狙いは、このスピン-軌道励起子の光励起によるスピン・軌道自由度の制御である。このことは、 $\text{V}_2\text{O}_3$ において、モット-ハバード遷移よりも低エネルギーの配位子場による軌道分裂の光励起によって軌道・格子自由度の変調を期待したことと対比できる。本研究では、スピン-軌道励起子に対応する吸収領域を励起した場合と、モットギャップよりも高エネルギー側を励起した場合のそれぞれの条件下において、円偏光励起下の過渡磁気光学測定(図 3(a))から磁化ダイナミクスを、また、過渡反射/透過測定から電荷ダイナミクスを調べた。さらに、6 fs パルスを用いて、より短い時間領域における電荷/磁化の初期ダイナミクスを調べた。実験結果から以下のことが明らかになった。

- i) 時間分解偏光回転測定( $\Delta\theta$ )から、円偏光励起下で瞬時応答を示す光磁化(ハニカム面に垂直方向)を観測した。 $\Delta\theta$ の大きさは他の磁性体などで観測されるよりもはるかに大きな回転角(励起強度、試料厚さで規格化した値で NiO の $\sim 10$  倍、TGG (Terbium Gallium Garnet)の $> 100$  倍)となった。この光磁化(瞬時応答成分)は、ネール温度 7 K 以上でも観測され、むしろ  $T_N$  近傍を境に高温のスピン液体相側で 10%程度増加する(AFM 相で抑制される)。
- ii) 励起波長依存性から、円偏光励起による光磁化は、スピン-軌道励起子の共鳴効果によって生じていると考えられる。このことは、従来反強磁性体や常磁性体で報告されてきた IFE が非共鳴の仮想遷移として理解されているのとは大きく異なる。

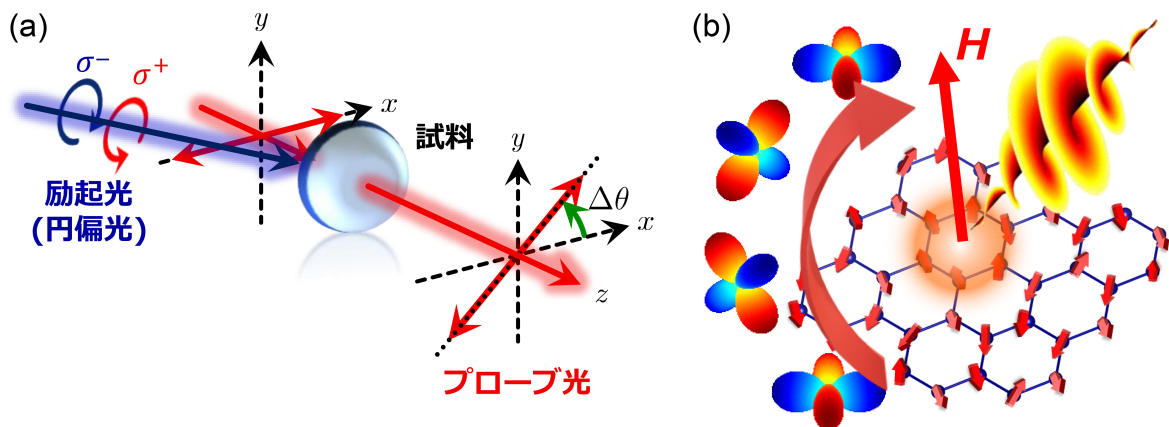


図 3: (a)過渡磁気光学測定の様式図、(b)ハニカム格子面上における異なる $t_{2g}$ 軌道間の電荷ホッピングによる軌道モーメント生成の様式図

- iii) 過渡反射/透過測定の結果から、モットギャップ以下( $< 1.2 \text{ eV}$ )のスピン-軌道励起子を共鳴励起した際にも、モット-ハバード遷移に関する電荷が変調されることが分かった。電荷のダイナミクスには $\sim 100 \text{ fs}$ 程度で消失するコヒーレントな振動成分(周期  $35 \text{ fs}$ )と時定数  $200\text{-}300 \text{ fs}$ の減衰成分が存在する。電荷のコヒーレント振動の周期は、電荷のサイト間ホッピング(異なる $t_{2g}$ 軌道( $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{xy}$ )間の電荷移動のホッピング)のエネルギーの逆数におおよそ対応する。
- iv) 光磁化の寿命が電荷由来のコヒーレント振動の消失時間と対応することから、光磁化は、電荷のサイト間のコヒーレントな運動によって生じていると考えられる。異なる $t_{2g}$ 軌道間の電荷ホッピングによって生じる軌道モーメント(図 3(b))が、光磁化に関係していることが示唆される。この異なる $t_{2g}$ 軌道間の電荷移動は、固体中でキタエフ模型を実現させるのに必要な機構である、という意味において、光磁化の機構はキタエフ模型に特有と言える。

なお、本研究は、東北大学理学研究科の大串研也 教授、今井良宗 准教授、青山拓也 博士、若林裕助 教授、名古屋大学工学研究科の岸田英夫 教授、中村優斗 博士との共同研究によって行われた。試料提供は東北大学理学研究科の大串研究室にして頂いた。また、X線回折による結晶構造解析は東北大学理学研究科の若林研究室、ラマン分光測定は名古屋大学工学研究科の岸田研究室によって行われた。

## 参考文献

- [1] N. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, 2nd ed. (CRC Press, London, 1990).
- [2] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [3] E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
- [4] K. Matsuda, I. Hirabayashi, K. Kawamoto, T. Nabatame, T. Tokizaki, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **50**, 4097 (1994).
- [5] T. Ogasawara, M. Ashida, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Y. Tokura, H. Ghosh, A. Shukla, S. Mazumdar, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2204 (2000).
- [6] S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 057401 (2003).
- [7] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997).
- [8] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Science* **280**, 1925 (1998).
- [9] G. Yu, C. H. Lee, A. J. Heeger, N. Herron, and E. M. McCarron, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2581 (1991).
- [10] A. Cavalleri, C. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, and J. C. Kieffer, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 237401 (2001).
- [11] M. Matsubara, Y. Okimoto, T. Ogasawara, Y. Tomioka, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 207401 (2007).
- [12] D. Polli, M. Rini, S. Wall, R. W. Schoenlein, Y. Tomioka, Y. Tokura, G. Cerullo, and A. Cavalleri, *Nat. Mater.* **6**, 643 (2007).
- [13] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Berger, S. Biermann, P. S. Cornaglia, A. Georges, and M. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 067402 (2006).
- [14] N. Dean, J. C. Petersen, D. Fausti, R. I. Tobey, S. Kaiser, L. V. Gasparov, H. Berger, and A. Cavalleri, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 016401 (2011).
- [15] S. Hellmann, T. Rohwer, M. Kalläne, K. Hanff, C. Sohrt, A. Stange, A. Carr, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, L. Kipp, M. Bauer, and K. Rossnagel, *Nat. Commun.* **3**, 1069 (2012).
- [16] P. Beaud, A. Caviezel, S. O. Mariager, L. Rettig, G. Ingold, C. Dornes, S.-W. Huang, J. A. Johnson, M. Radovic, T. Huber, T. Kubacka, A. Ferrer, H. T. Lemke, M. Chollet, D. Zhu, J. M. Glowia, M. Sikorski, A. Robert, H. Wadati, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura, S. L. Johnson, and U. Staub, *Nat. Mater.* **13**, 923 (2014).
- [17] S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito, and T. Koda, *Phys. Rev. B* **42**, 6853 (1990).
- [18] H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **70**, 165202 (2004).
- [19] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, and S. Koshihara, *Science* **307**, 86 (2005).

- [20] H. Okamoto, K. Ikegami, T. Wakabayashi, Y. Ishige, J. Togo, H. Kishida, and H. Matsuzaki, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 037405 (2006).
- [21] S. Iwai, K. Yamamoto, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, K. Yakushi, H. Okamoto, H. Mori, and Y. Nishio, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 1 (2007).
- [22] Y. Kawakami, S. Iwai, T. Fukatsu, M. Miura, N. Yoneyama, T. Sasaki, and N. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 2 (2009).
- [23] Y. Kawakami, T. Fukatsu, Y. Sakurai, H. Unno, H. Itoh, S. Iwai, T. Sasaki, K. Yamamoto, K. Yakushi, and K. Yonemitsu, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 246402 (2010).
- [24] K. Nasu, *Photoinduced Phase Transitions* (World Scientific, 2004).
- [25] K. Yonemitsu and K. Nasu, *Phys. Rep.* **465**, 1 (2008).
- [26] D. N. Basov, R. D. Averitt, D. van der Marel, M. Dressel, and K. Haule, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 471 (2011).
- [27] D. Nicoletti and A. Cavalleri, *Adv. Opt. Photonics* **8**, 401 (2016).
- [28] C. Giannetti, M. Capone, D. Fausti, M. Fabrizio, F. Parmigiani, and D. Mihailovic, *Adv. Phys.* **65**, 58 (2016).
- [29] H. Hirori, K. Shinokita, M. Shirai, S. Tani, Y. Kadoya, and K. Tanaka, *Nat. Commun.* **2**, 594 (2011).
- [30] T. Ishikawa, Y. Sagae, Y. Naitoh, Y. Kawakami, H. Itoh, K. Yamamoto, K. Yakushi, H. Kishida, T. Sasaki, S. Ishihara, Y. Tanaka, K. Yonemitsu, and S. Iwai, *Nat. Commun.* **5**, 5528 (2014).
- [31] Y. Kawakami, T. Amano, Y. Yoneyama, Y. Akamine, H. Itoh, G. Kawaguchi, H. M. Yamamoto, H. Kishida, K. Itoh, T. Sasaki, S. Ishihara, Y. Tanaka, K. Yonemitsu, and S. Iwai, *Nat. Photonics* **12**, 474 (2018).
- [32] M. K. Liu, B. Pardo, J. Zhang, M. M. Qazilbash, S. J. Yun, Z. Fei, J.-H. Shin, H.-T. Kim, D. N. Basov, and R. D. Averitt, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 066403 (2011).
- [33] E. Abreu, S. Wang, J. G. Ramirez, M. Liu, J. Zhang, K. Geng, I. K. Schuller, and R. D. Averitt, *Phys. Rev. B* **92**, 085130 (2015).
- [34] E. Abreu, S. N. Gilbert Corder, S. J. Yun, S. Wang, J. G. Ramírez, K. West, J. Zhang, S. Kittiwatanakul, I. K. Schuller, J. Lu, S. A. Wolf, H.-T. Kim, M. Liu, and R. D. Averitt, *Phys. Rev. B* **96**, 094309 (2017).
- [35] G. Lantz, B. Mansart, D. Grieger, D. Boschetto, N. Nilforoushan, E. Papalazarou, N. Moisan, L. Perfetti, V. L. R. Jacques, D. Le Bolloc'h, C. Laulhé, S. Ravy, J.-P. Rueff, T. E. Glover, M. P. Hertlein, Z. Hussain, S. Song, M. Chollet, M. Fabrizio, and M. Marsi, *Nat. Commun.* **8**, 13917 (2017).
- [36] A. Singer, J. G. Ramirez, I. Valmianski, D. Cela, N. Hua, R. Kukreja, J. Wingert, O. Kovalchuk, J. M. Glowia, M. Sikorski, M. Chollet, M. Holt, I. K. Schuller, and O. G. Shpyrko, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 207601 (2018).
- [37] D. B. McWhan, T. M. Rice, and J. P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1384 (1969).

- [38] D. B. McWhan and J. P. Remeika, *Phys. Rev. B* **2**, 3734 (1970).
- [39] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **7**, 1920 (1973).
- [40] D. Babich, ナント大学博士論文 (2020).
- [41] A. Volte, レンヌ第一大学博士論文 (2020).
- [42] K. W. Plumb, J. P. Clancy, L. J. Sandilands, V. V. Shankar, Y. F. Hu, K. S. Burch, H.-Y. Kee, and Y.-J. Kim, *Phys. Rev. B* **90**, 041112 (2014).
- [43] A. Kitaev, *Ann. Phys. (N. Y.)* **321**, 2 (2006).
- [44] S. M. Winter, A. A. Tsirlin, M. Daghofer, J. van den Brink, Y. Singh, P. Gegenwart, and R. Valentí, *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 493002 (2017).
- [45] Y. Motome and J. Nasu, *J. Phys. Soc. Japan* **89**, 012002 (2020).
- [46] A. Banerjee, C. A. Bridges, J.-Q. Yan, A. A. Aczel, L. Li, M. B. Stone, G. E. Granroth, M. D. Lumsden, Y. Yiu, J. Knolle, S. Bhattacharjee, D. L. Kovrizhin, R. Moessner, D. A. Tennant, D. G. Mandrus, and S. E. Nagler, *Nat. Mater.* **15**, 733 (2016).
- [47] A. Banerjee, J. Yan, J. Knolle, C. A. Bridges, M. B. Stone, M. D. Lumsden, D. G. Mandrus, D. A. Tennant, R. Moessner, and S. E. Nagler, *Science* **356**, 1055 (2017).
- [48] L. J. Sandilands, Y. Tian, K. W. Plumb, Y.-J. Kim, and K. S. Burch, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 147201 (2015).
- [49] J. Nasu, J. Knolle, D. L. Kovrizhin, Y. Motome, and R. Moessner, *Nat. Phys.* **12**, 912 (2016).
- [50] S.-H. Do, S.-Y. Park, J. Yoshitake, J. Nasu, Y. Motome, Y. S. Kwon, D. T. Adroja, D. J. Voneshen, K. Kim, T.-H. Jang, J.-H. Park, K.-Y. Choi, and S. Ji, *Nat. Phys.* **13**, 1079 (2017).
- [51] Y. Kasahara, T. Ohnishi, Y. Mizukami, O. Tanaka, S. Ma, K. Sugii, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Nature* **559**, 227 (2018).
- [52] B. H. Kim, G. Khaliullin, and B. I. Min, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 167205 (2012).
- [53] J. Kim, M. Daghofer, A. H. Said, T. Gog, J. van den Brink, G. Khaliullin, and B. J. Kim, *Nat. Commun.* **5**, 4453 (2014).
- [54] H. Gretarsson, J. P. Clancy, X. Liu, J. P. Hill, E. Bozin, Y. Singh, S. Manni, P. Gegenwart, J. Kim, A. H. Said, D. Casa, T. Gog, M. H. Upton, H.-S. Kim, J. Yu, V. M. Katukuri, L. Hozoi, J. van den Brink, and Y.-J. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 076402 (2013).
- [55] P. Warzanowski, N. Borgwardt, K. Hopfer, J. Attig, T. C. Koethe, P. Becker, V. Tsurkan, A. Loidl, M. Hermanns, P. H. M. van Loosdrecht, and M. Grüninger, *Phys. Rev. Res.* **2**, 042007 (2020).
- [56] J. Lee, Y. Choi, S. Do, B. H. Kim, M.-J. Seong, and K.-Y. Choi, *Npj Quantum Mater.* **6**, 43 (2021).