薄膜における超高速分光：準安定量子物質における非平衡電子相の開拓

相　馬　拓　人[*1]　　鈴　木　　剛[*2]

Ultrafast Spectroscopy of Thin Films — Exploring Non-equilibrium Electronic Phases of Metastable Quantum Materials —

Takuto SOMA[*1] and Takeshi SUZUKI[*2]

We report on the photoinduced nonequilibrium dynamics in thin films of the pyrochlore oxide CsW_2O_6. Single-crystalline CsW_2O_6 films, realized by pulsed-laser deposition technique, undergo a sharp temperature-triggered metal-insulator transition at approximately 200 K. Terahertz time-domain spectroscopy in transmission geometry reveals a significant photoinduced modulation of the terahertz transmittance below the transition temperature. This observation provides direct evidence of an ultrafast transition from an insulating to a metallic state driven by optical excitation.

1．本研究の目的

20 世紀の物理学は主に平衡状態の理解を基盤として発展してきたが，近年では光励起によって生じる非平衡状態の解明が重要な研究課題となっている。フェムト秒レーザーの発展により，物質中の電子や格子の応答を超高速で観測できるようになり，光誘起相転移やキャリアダイナミクスの研究が進展している(1)。一方で，これまでの非平衡研究の多くは熱力学的に安定な物質を対象としており，物質探索空間は限定的であった。

本研究では，準安定な量子物質を薄膜として合成し，その光励起後の非平衡電子状態を包括的に解明することを目的とする。エピタキシャル成長技術により準安定物質の単結晶薄膜を実現し，電子状態観測（テラヘルツ分光）と格子状態観測（時間分解 X 線回折）を統合的に行う。特に光誘起相転移に着目し，電子と格子の協働機構を明らかにすることで，新規非平衡電子相の創成原理を確立する。さらにモルフォロジー制御の効果も検討し，基礎理解の深化と超高速機能材料への展開を目指す。

2．CsW_2O_6 単結晶薄膜の合成

ターゲット物質として，200 K 付近で特異な電荷秩序パターンを伴う金属-絶縁体転移を生じることが知られているパイロクロア酸化物 CsW_2O_6[図 1(a)]に着目した(2)。本物質は安定性が低く，これまで単結晶合成例が 1 例のみであり薄膜合成例は存在しない。パルスレーザ堆積法を用い各成長条件を最適化することで，～cm スケールの青い単結晶薄膜が得られた[図 1(b)]。X 線回折や電子線回折の結果[図 1(c) inset]から，得られた薄膜は原子レベルで平坦な表面かつ高い結晶性を持つ理想的な単結晶薄膜であることが確認された。その単結晶薄膜の電気輸送特性の温度依存性を測定すると，200 K 付近で電気抵抗率の急峻な上昇が観測された[図 1(c)]。これらの結果は，明瞭な温度誘起金属-絶縁体転移を示す理想的な単結晶試料が得られたことを意味している(3)。

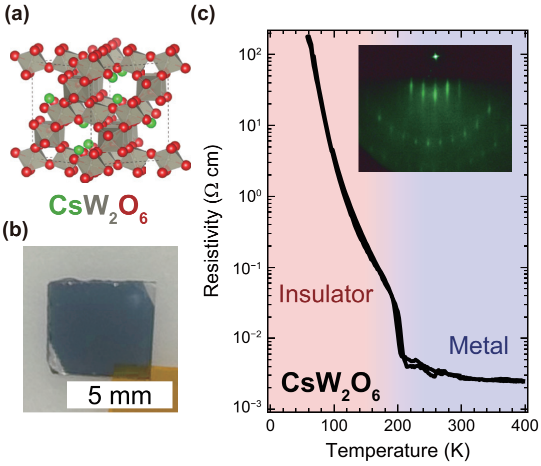

図 1　(a) CsW_2O_6 の結晶構造，(b) CsW_2O_6 単結晶薄膜の写真，(c) CsW_2O_6 単結晶薄膜の輸送特性（inset）電子線回折像.

2026年3月1日　受理
豊田理研スカラー共同研究Phase1
[*1] 東北大学多元物質科学研究所
[*2] 大阪大学大学院生命機能研究科

3．テラヘルツ分光法による光誘起絶縁体・金属転移の観測

2.で作成したCsW_2O_6薄膜に対して，光誘起相転移の観測に先立ち，まず，光励起を伴わないテラヘルツ電場の透過率測定を行い，温度変化による絶縁体-金属転移の検証を行った。図2(a)にテラヘルツ透過率の温度依存性を示す。温度の低下に伴い150-200 Kを境に透過率が急激に増大する様子が明瞭に見て取れる。これは，電気輸送特性の結果と類似しており，テラヘルツ透過率が絶縁体と金属を見分ける良い指標であることが示された。

そこで，実際に光励起後のテラヘルツ電場の透過率測定を行い，その透過率変化のダイナミクスについて観測した。図2(b)に光励起後の遅延時間に対する透過率変化を示す。測定温度は相転温度以下の150 Kであり，1.6-12.4 mJ/cm^{2}の励起強度に対して観測した。光励起直後に透過率が急激に減少し，その変化が非常に長い時間維持される振る舞いが見て取れる。この振る舞いは，他の代表的な光誘起相転移物質であるVO_2(4)や$Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$(5)などと酷似しており，光励起により準安定状態に至り，その結果，元の基底状態に戻るまでに非常に長い時間がかかることを表している。

特に，光励起後の150-200 psの時間領域における信号値に着目し，励起強度の関数として示した結果を図2(c)に示す。150 Kでは励起強度の増大に伴い，透過率変化は単調に減少し，最大で約0.2の変化量が観測された。一方，転移温度以上の250 Kでは励起強度を増加させても透過率変化は次第に飽和する挙動が現れた。温度依存性の結果と対比すると，150 Kにおいて観測された約0.2の減少量は，平衡状態で転移温度を横断する際に現れる変化量とほぼ対応している。このことから，光励起によりキャリア密度が増大し，系が金属状態に移行する，いわゆる光誘起金属化が生じている可能性が示唆される。

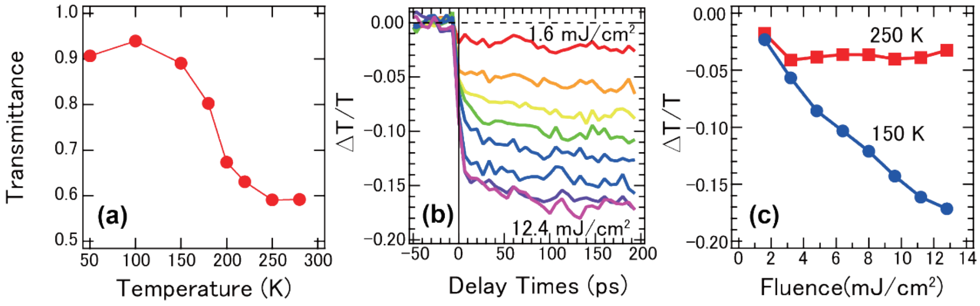

図2 テラヘルツ分光測定による透過率変化の(a)温度依存性，(b)ダイナミクスと(c)励起強度依存性.

4．まとめと今後の展望

本研究では，金属-絶縁体転移を示すパイロクロア型酸化物CsW_2O_6に着目し，パルスレーザ堆積法を用い各種条件を最適化することにより単結晶薄膜として合成した。合成した薄膜は理想的な単結晶薄膜であることが確認され，電気輸送測定からは明瞭な温度誘起金属-絶縁体転移が観測された。作製した試料に対してテラヘルツ時間領域分光法を用いた電子状態観測を行った。その結果，転移温度以下において光励起により透過率が顕著に変化し，絶縁体的状態から金属的応答へと変化する様子が明瞭に観測された。

今後は，X線自由電子レーザーを用いた時間分解X線回折実験を実施し，光誘起相転移過程に伴う格子ダイナミクスを直接観測する予定である。これにより，非平衡状態において電子系と格子系がどのように相互作用し，それぞれが相転移に果たす役割について包括的に解明することを目指す。さらに，薄膜合成技術と光制御技術の特徴を組み合わせた研究展開を図る。具体的には，基板との格子不整合を積極的に利用したエピタキシャル歪み制御により，薄膜中に実効的な超高圧環境を創出し，波長・パルス幅・電場強度・偏光を精密に制御した光を用いて特定のフォノンモードや電子励起を選択的に駆動し，非線形フォノニクスや強結合ダイナミクスの制御を通じて本質的に新しい相空間へアクセスしていく。

REFERENCES

1) D. N. Basov, *et al.*, *Nat. Mater.*, **16** (2017) 1077.
2) Y. Okamoto, *et al.*, *Nat. Commun.*, **11** (2020) 3144.
3) T. Soma, *et al.*, *Phys. Rev. Mater.*, **2** (2018) 115003.
4) A. Cavalleri, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 161102 (R).
5) K. Miyano, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4257.