

一軸性圧力による半導体の超高速ダイナミクスの制御と その機構開発

兵庫県立大学 大学院理学研究科 中田 勝

Developments of Experimental Apparatus to Observe Ultrafast Dynamics in Semiconductors Modulated by Uniaxial Stress

Suguru Nakata

Graduate School of Science, University of Hyogo

本研究の目的は、一軸性圧力を印加した半導体の超高速光学応答を精査するための実験系の開発である。ここでは、一軸性歪みの実空間依存性を明らかにするために、結晶格子の対称性に敏感なラマン散乱手法に着目した。特に、異方性に敏感な偏光の解析と、顕微測定の開発に取り組んだ。測定としては、フェロアキシアルオーダーと呼ばれる新規な電子秩序の発現が期待される物質 $\text{Na}_2\text{BaNi}(\text{PO}_4)_2$ の偏光依存顕微ラマン散乱実験を遂行した。明瞭な偏光依存性を観測し、第一原理計算と群論を用いた計算結果により実験データの解釈に成功した。本研究で開発した顕微測定を用いて一軸性圧力を印加した際の歪みの空間依存性を測定することも可能となった。今後、半導体のバンドギャップを一軸性圧力により連続的に変化させ、電子系の超高速ダイナミクスを直接測定し、半導体の電子系の励起・緩和のプロセスにより基礎的な知見を与えることが期待される。

We have developed experimental equipment to investigate ultrafast optical responses of a semiconductor under uniaxial stress. Here, we focused on Raman scattering techniques that are sensitive to crystal lattice symmetry in order to directly observe the real-space distribution of uniaxial strain. In particular, we have analyzed the polarization dependence of the Raman spectra, sensitive to the lattice symmetry, and developed the apparatus for microscope Raman measurements. We performed polarization-dependent microscope Raman scattering measurements of $\text{Na}_2\text{BaNi}(\text{PO}_4)_2$, a material expected to exhibit a new electronic order called ferroaxial order. We observed clear polarization dependence, which can clearly be interpreted with first-principles calculations and group theory. It has also become possible to measure the spatial dependence of strain when applying uniaxial pressure. In the future, the correspondence between the ultrafast dynamics of electronic systems and the bandgap of semiconductors modulated by uniaxial stress will be revealed by measurements of excitation and relaxation processes of electronic systems in semiconductors.

1. はじめに

ほとんどすべての半導体デバイスは電子工学や光電子工学の基礎に基づいて設計されており、1 ピコ秒(10^{-12} 秒)スケールの電子系の励起・緩和のプロセスを理解することは応用上極めて重要な研究課題である。バンドギャップは超高速電子系のダイナミクスを特徴づける基本的な物理量だが、その対応の定量性を評価するには異なる半導体間で比べるのが一般的である。一方、現実的には(たとえ組成が同じであったとしても不純物の影響で)物質が変わればバンドギャップ以外の物性値も異なるため、バンドギャップの定量性を評価することは容易ではない。

他方、物質の機能を制御するのに、外場印加という手法がある。例えば、常圧下で現在最も高い超伝導転移温度はせいぜい 100 K 程度だが、超高压を特定の物質群に印加すると超伝導を室温近くで発現させることができる。このような物質科学研究で馴染み深い等方的な静水圧に加えて、一軸性圧力と呼ばれる異方的な圧力が、静水圧とは質的に異なる応

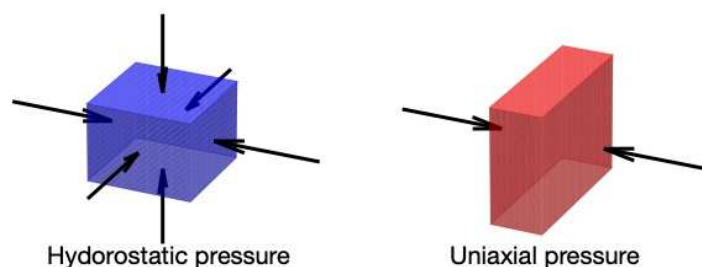


Fig. 1 Hydrostatic and uniaxial pressure.

答を電子系に与えることが近年の実験で明らかになり、注目を集めている¹⁾。最近 *in-situ* で動作する圧電素子を用いた一軸性圧力デバイスが開発され、低温やレーザー光と組み合わせた複雑な環境でも一軸性圧力を連続的に印加することが可能になっている²⁾。この一軸性圧力を用いれば、半導体のバンドギャップを不純物の影響による曖昧さなしに連続的に変化させることが可能である。

固体試料に一軸性圧力を印加する際に重要になるのが、歪みの実空間分布である。過去の研究では、数値計算などにより歪みの実空間分布は数値的にシミュレーションされるか³⁾、暗黙のうちにその分布が一定であると仮定されてきたが、その実空間分布を実験的に決定することは極めて重要である。レーザー光を利用した **photon-in photon-out** 測定の一つであるラマン散乱は、結晶格子の振動の量子であるフォノンを直接観測することができる。フォノンのエネルギーは固体結晶に印加された歪みに敏感であり、フォノンのエネルギーの実空間依存性が分かれば、一軸性歪みの実空間依存性を実験的に決定できる。このような背景の元、我々は顕微ラマン散乱装置を開発した。

2. 実験方法

ラマン散乱の励起波長には 405 nm のレーザーを用い、レーザーラインフィルター、グラントムソンプリズム、光学ミラー、回転ステージ、1/2 波長板、1/4 波長板、ノッチフィルター、集光レンズ、光学ファイバーなど種々の光学素子を活用し、偏光依存性の測定に測定に成功した。また、自動 XY ステージを用いて、顕微ラマン散乱測定が可能となった。分光器から得られるラマン散乱スペクトルのデータと試料ステージのコントローラから得られる試料位置のデータを同時に自動で取得するプログラムを Python で開発した。顕微ラマン散乱装置のデモンストレーションとして、LiNbO₃ 単結晶試料の顕微ラマン測定の結果を Fig. 2 に示す。試料端の強度変化の微分をガウシアンでフィットした結果、空間分解能は 50 μm 程度と見積もられた。これにより、一軸性圧力を固体試料に印加するための非常に小さな試料（典型的には 200 μm × 800 μm 程度の面積）についても顕微測定を行うことが可能で、試料にかけられた一軸性歪みの空間依存性を実験的に検証できるようになった。ここでは、フェロアキシシャルオーダーと呼ばれる新規な電子秩序の発現が期待される物質 Na₂BaNi(PO₄)₂ のラマン散乱スペクトルの偏光依存性および顕微ラマン散乱測定結果について報告する。

3. 結果と考察

室温で測定した Na₂BaNi(PO₄)₂ のラマン散乱スペクトルを Fig. 3 に示す。Parallel、Crossed はそれぞれ入射光と反射光の直線偏光が平行と直交、XY(X, Y = R, L) は入射光と反射光がそれぞれ X 周り円偏光と Y 周り円偏光であることを示す。ラマン散乱実験で得られるフォノンピークの偏光依存性は $|\langle e_s | R | e_i \rangle|^2$ (e_i : 入射光の偏光、 e_s : 散乱光の偏光、R: ラマンテンソル) で与えられる。ラマンテンソルはフォノンモードの既約表現によって規定され、第一原理計算の結果より、ラマン活性な Na₂BaNi(PO₄)₂ のフォノンピークの既約表現は A_{1g} モードあるいは E_g モードに属することがわかっている。偏光を表すジョーンズベ

クトルとラマンテンソルを用いてラマン強度を計算してみると、実験で得られたフォノンモードの強度の偏光依存性と合致していることがわかった。例として、 E_g モードである 424 cm^{-1} 付近のピークは Parallel、RR、LL の配置で抑制され、Crossed、LR、RL の配置で増大する様子が見て取れるが、この結果は理論的にも整合する。

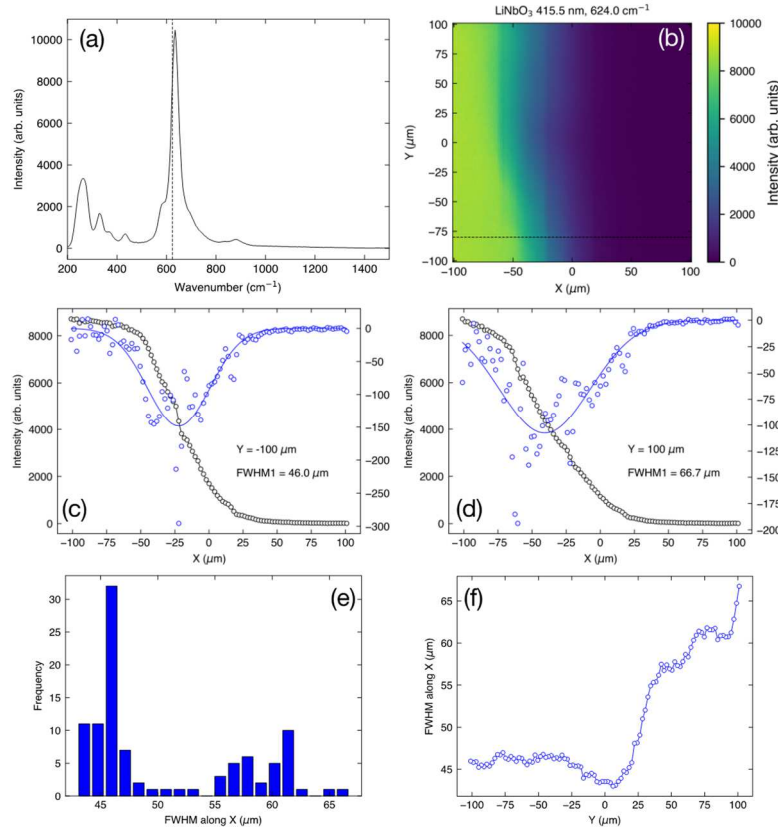


Fig. 2 Spatial resolution of our microscope Raman scattering setup. (a) Typical Raman scattering spectrum of a single crystal LiNbO_3 . The vertical line indicates the wavenumber exhibiting the strong Raman intensity. (b) Real space mapping of the Raman intensity at 624 cm^{-1} partly shown in panel a. (c) The intensity along the X direction at $Y = -100\text{ mm}$ (black dots). The derivative of the intensity (blue dots) and fitted curve by a single gaussian (blue curve). (d) The same as (c) but $Y = 100\text{ mm}$. (e) Histogram of FWHM from the gaussian fits made at a number of Y positions. (f) FWHM as a function of Y position.

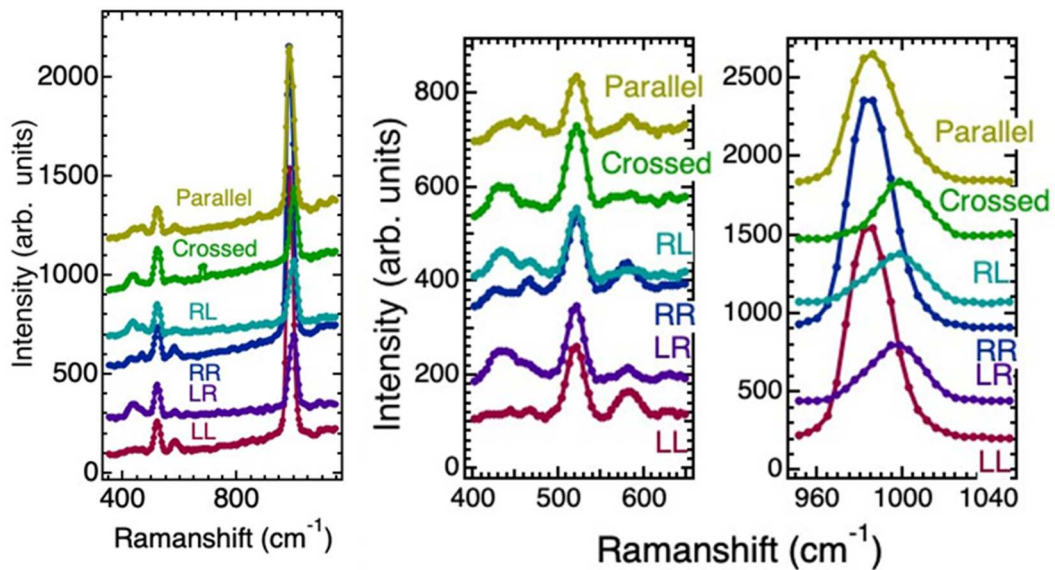


Fig. 3 Raman scattering spectra of $\text{Na}_2\text{BaNi}(\text{PO}_4)_2$ collected at room temperature in six polarization geometries.

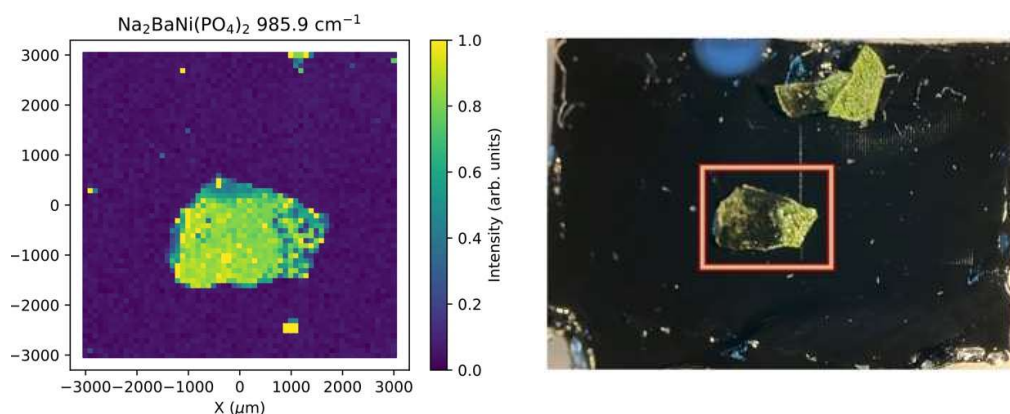


Fig. 4 (left) Real-space mapping of the Raman scattering intensity at 985.9 cm^{-1} from $\text{Na}_2\text{BaNi}(\text{PO}_4)_2$. (right) Real-space image of the sample corresponding to the left panel.

顕微ラマン散乱測定によって得られたデータを Fig. 4 に示す。顕微ラマン散乱測定の結果得られるデータは波数・ラマン散乱強度・試料位置(X,Y)の4次元的なデータになる。データを2次元的に表示するために、ラマン散乱強度の最も強い 985.9 cm^{-1} における強度の実空間分布を表示している。光学顕微鏡を通して得られた写真と比較して、試料の形状を明確に捉えていることがわかる。フェロアキシシャルオーダーが発現する物質では、偏光依存ラマン散乱のLR配置とRL配置のラマン散乱強度に差が現れると考えられるため⁴⁾、今後、顕微測定と偏光依存性を組み合わせてフェロアキシシャルオーダーのドメイン観測を行う予定である。

4. 結論

本研究では固体試料に一軸性圧力を印加した際の歪みの空間依存性を明らかにするというモチベーションから、ラマン散乱スペクトルの偏光と位置依存性を観測可能な装置を立ち上げた。装置のデモンストレーションとして、フェロアキシシャルオーダーが期待される物質 $\text{Na}_2\text{BaNi}(\text{PO}_4)_2$ の偏光依存性を調べた。測定の結果、ラマン散乱スペクトルは明瞭な偏光依存性を示し、第一原理計算と群論を用いた計算結果により実験データの解釈に成功した。空間分解能 $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の顕微ラマン散乱測定が可能となり、今後フェロアキシシャルオーダーの実空間ドメインの観測に挑戦する。また本研究で開発した装置により、一軸性圧力を印加した際の歪みの空間依存性を測定することも可能となった。今後、半導体のバンドギャップを一軸性圧力により連続的に変化させた場合の顕微ラマン散乱測定を行い、その上で一軸性圧力下での電子系の超高速ダイナミクスを直接測定することで、半導体の電子系の励起・緩和のプロセスに基礎的な知見を与えることが期待される。

5. 謝辞

本研究は、2023 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行いました。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) C. Hicks et al. Rev. Sci. Instrum. **85**(6):065003 (2014).
- 2) S. Nakata et al., npj Quantum Mater. **7**, 118 (2022).
- 3) M. Barber et al., Rev. Sci. Instrum. **90**(2):023904 (2019).
- 4) G. Liu, T. Qiu, K. He et al., Nat. Nanotechnol. **18**, 854–860 (2023).