

薄層 InSe における励起子スピン緩和過程とその温度依存性

竹下登陽^A、石原淳^B、宮島顕祐^A

東京理科大学大学院先進工学研究科物理工学専攻^A

東北大学大学院工学研究科^B

Exciton spin relaxation dynamics and its temperature dependence in thin InSe

T. Takeshita^A, J. Ishihara^B and K. Miyajima^A

Department of Applied Physics, Graduate School of Advanced Engineering, Tokyo University of Science^A

Graduate School of Engineering, Tohoku University^B

We investigated exciton spin relaxation dynamics in thin InSe by time-resolved Kerr rotation (TRKR) measurements. InSe with 9–12 layers were prepared by mechanical exfoliation. Photoluminescence measurement at room temperature was performed to evaluate the presence of localized states. TRKR profiles showed one or two decay components which are attributed to spin relaxation times of free excitons and localized excitons, respectively. The spin relaxation time varies with the excitation position, which indicates that scattering with impurities may influence the spin relaxation dynamics. As the temperature increases, the spin relaxation time decreases, suggesting that phonon-assisted spin-flip process becomes dominant at higher temperature.

1. はじめに

InSe は 13 族カルコゲナイドに属する層状半導体である。そのバンド構造は層数に強く依存し、Bulk では直接遷移型だが、7 層以下ではバレー型の価電子帯が現れて間接遷移型となる。さらに、光電場が試料面内を向く面内光に対して遷移禁制となる[1]ことから、遷移金属カルコゲナイドといった他の層状物質群と比べて光学応答は小さい。一方、この物質群は中心反転対称性が破れており、電子スピンには Dresselhaus 効果や Rashba 効果といった対称性に起因したスピン軌道相互作用が働くほか、高い電子移動度を有していることからスピントランジスタへの応用が期待されている[2]。これまで InSe のスピン緩和は、薄層 InSe では発光円偏光度測定によって議論されて

おり、層数の低下に伴って円偏光度が高くなることから電子スピンの緩和時間が増大するとされている。また、時間分解 Kerr 回転測定(Time-resolved Kerr rotation: TRKR)によって、Bulk 中での励起子のスピン緩和過程が観測されている一方で、薄層における励起子スピン緩和過程は未だ観測されていない[3]。

本研究では、薄層 InSe を対象として時間分解 Kerr 回転測定を行い、励起子スピン時間を観測した。その照射場所依存性と温度依存性から、スピン緩和過程を議論する。

2. 実験方法

本研究で用いた試料はテープ剥離法によって作製した γ -InSe (12 層, 10 層, 9 層)で

あり、SiO₂/Si 基板に転写して光学測定を行った。層数は原子間力顕微鏡によって測定した厚みから決定した。試料はまず室温で、励起波長 532 nm で発光スペクトル測定を行った後、クライオスタットに取り付け 10 K まで冷却した。TRKR 測定では mode-locked Ti:sapphire レーザー（パルス幅 ~200fs, 繰り返し周波数は 82MHz）を用い、パルス光をビームスプリッターによってポンプ光とプローブ光に分けた。ポンプ光は光弾性変調器(50.463 kHz)によって左右円偏光に変調し、プローブ光は音響光学変調器(51 kHz)によって変調した後に直線偏光にした。そして、非球面レンズを用いて、非同軸でポンプ光とプローブ光を試料に集光し、プローブ光の Kerr 回転信号をバランス検出器とロックインアンプによって取得した。ここで、ロックインアンプの参照周波数はポンプ光とプローブ光の差周波とした。ポンプ光強度は 40 mW、プローブ光強度は 5 mW とし、それぞれのスポット径は約 10 μ m である。Kerr 信号強度はパルス波長によって変わるが、ここでは Kerr 信号が最も強かった波長での結果を示す。さらに、ポンプ光照射での発光測定を行い、同じ薄層 InSe での同一照射位置からの発光スペクトルと TRKR 信号を測定した。また、10K から 170K まで試料温度を変化させながら発光スペクトルと TRKR を測定した。

3. 実験結果と考察

図 1 は室温における各層数での発光スペクトルである。層数の低下に伴って発光ピークがブルーシフトしており、これは量子閉じ込め効果によってエネルギーギャップ

が広がったことに起因している。また、12 層と 9 層の発光スペクトルは対称な形状をしているが、10 層の発光スペクトルは低エネルギー側に裾を引いている。InSe の励起子結合エネルギーは ~50 meV[4] であり、熱エネルギーと比べて十分に高い。よって、発光は自由励起子が主な起源であり、10 層の試料には局在状態の励起子からの寄与も含まれていると考えられる。一方、10 K における各試料の発光は先行研究[5]と同様に、ドナーアクセプター対(Donor-Acceptor pair: DAP)発光が支配的であった。DAP 発光エネルギーはドナーアクセプター間の距離によって決まるため、ブロードなスペクトルを示す。本研究でのどの試料も励起光照射位置によって発光ピークが変化したことから、不純物密度が空間的に不均一であることが示された。

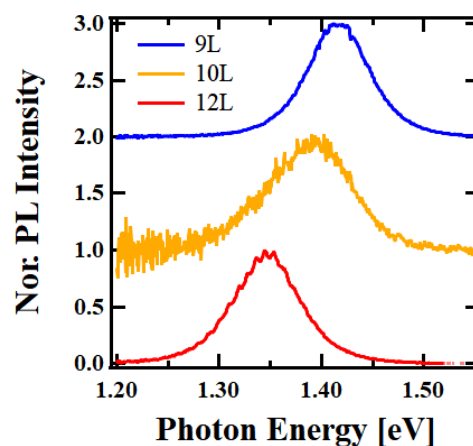


図 1 室温における各試料の発光スペクトル。ピーク強度で規格化している。

次に各試料における TRKR 信号を図 2 に示す。数 ps~数 10ps での緩和成分が観測された。ここで、12 層と 10 層は 2 つの緩和成分、9 層は 1 つの緩和成分を持つとしてフィッティングを行った。9 層の 1 成分は、他の試料での早い緩和成分に相当する

と考えられる。我々は、Bulk 試料(厚さ ~40 nm)での励起子寿命が 1 ns を超えることを過渡反射測定によって確認している。図 2 の TRKR 信号の減衰時間はそれより十分に短いため、これらは励起子のスピン緩和時間であると結論づけた。さらに、局在状態の励起子発光が観測された 10 層の試料において、遅い緩和成分の寄与が最も大きい。以上より、遅い緩和成分は局在した励起子スピンの緩和過程を反映し、一方、早い緩和過程は自由励起子のスピン緩和過程を反映していると考えられる。自由励起子のスピン緩和時間は層数に依存することが期待されるが、本研究では後述のようにスピン緩和時間がレーザー光照射位置によっても変化するため、系統的な層数依存性の議論はできなかった。

続いて、励起子スピンの緩和メカニズムについて考察する。励起子のスピン緩和時間は運動量緩和時間に影響されるため、励

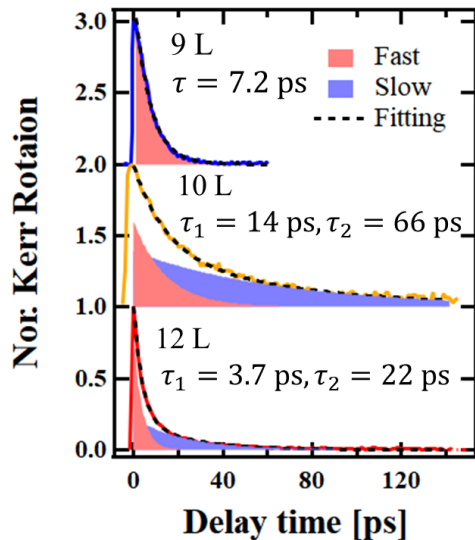


図 2 各試料における TRKR 信号。点線は指数緩和関数によるフィッティングであり、9 層は 1 成分、10 層と 12 層は 2 成分の緩和を含んでいる。2 つの緩和時間のうち、早い緩和成分は赤色、遅い緩和成分は青色で示す。

起子の散乱機構を解明することがスピンダイナミクス理解に繋がる。まず、図 3(a) にスピン緩和時間 τ_s のポンプ光強度依存性を示す。スピン緩和時間はポンプ光強度によって変化せず、一定であった。この結果から、励起子-励起子散乱のスピン緩和時間への影響は無視できるといえる。次に、図 3(b) に 9 層試料での異なる照射位置での時間分解 Kerr 回転信号を示す。スピン緩和時間は照射位置によって変化した。さらに、同じ照射位置で測定した発光スペクトルも照射位置依存性があった。発光スペクトルの照射位置依存は不純物密度の空間的な不均一性によると考えられるため、スピン緩和時間は不純物との散乱の影響を受けている可能性が高い。但し、発光スペクトルとスピン緩和時間の相関は未だ

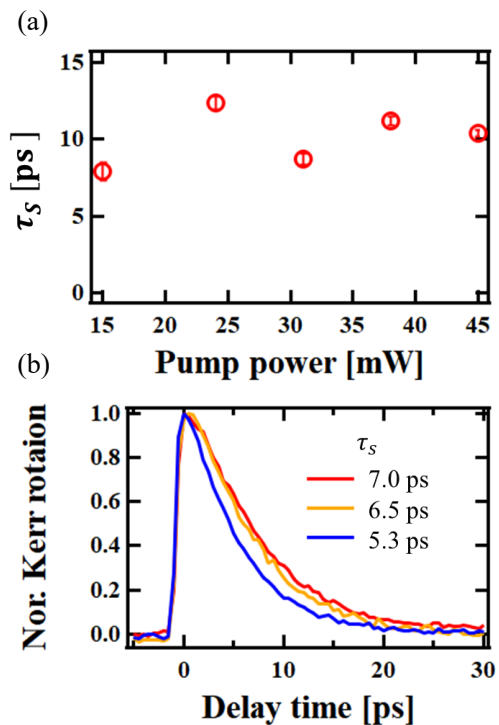


図 3 (a) スピン緩和時間のポンプ光強度依存性。(b) 9 層試料において異なる照射位置から得られた TRKR 信号。凡例は各照射位置におけるスピン緩和時間を表している。

見出せておらず、今度の課題である。J. Nelson らの報告では、Bulk 試料における自由励起子のスピン緩和時間が 20ps 程度とされており、励起子密度に依存して緩和時間は変化する[3]。そのため、Bulk と薄層では支配的な散乱機構が異なっていると考えられる。

最後に InSe のスピン緩和時間の温度依存性を議論する。図 4 は 9 層試料におけるスピン緩和時間の温度依存性であり、異なる 2 つの照射位置での結果を記載している。試料温度は 10 K から 170 K まで変化させた。いずれの位置でも、低温域ではスピン緩和時間の温度依存性が小さく、温度増加に伴って指数的にスピン緩和時間が減少していることがわかる。この振る舞いはフォノンを介したスピントリップが起こりやすくなったためであると解釈し、以下の式で表されるフォノン占有モデルを用いてフィッティングを行った。

$$\tau_S^{-1} = A + \frac{B}{\exp(E_p/k_B T) - 1} \quad (1)$$

ここで、A と B は定数であり、 E_p はフォノンエネルギーである。フィッティングの結果、位置 1 からは $E_p = 21 \pm 3$ meV、位置 2 からは $E_p = 19 \pm 1$ meV と得られた。

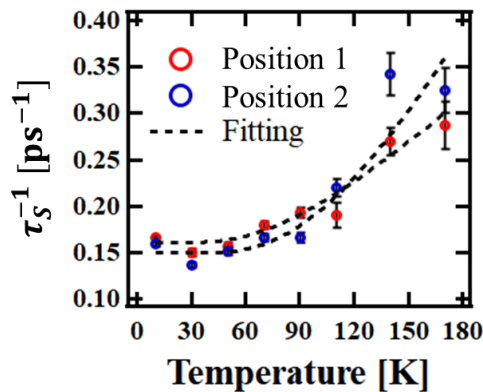


図 4 9 層試料におけるスピン緩和時間の温度依存性。

$E(\Gamma_3^1)$ と $E(\Gamma_3^3)$ モードの光学フォノンエネルギーが 22 meV であり[7]、フィッティングより得られた値と近い。以上から、温度によって散乱機構は変化し、低温域では不純物との散乱が支配的であり、温度増加に伴って光学フォノンとの散乱の寄与が増加したと解釈できる。

4. まとめ

本研究では薄層 InSe を対象として、時間分解 Kerr 回転測定を行った。その結果、2 つの成分をもったスピン緩和が観測され、早い緩和成分と遅い緩和成分はそれぞれ自由励起子スピンと局在励起子スピンの緩和を反映していると結論付けた。また、スピン緩和時間の温度依存性より、低温域では不純物との散乱による緩和が起こりやすく、温度増加に伴って光学フォノンによる散乱の寄与が増加していくことを明らかにした。

参考文献

- [1] S. J. Magorrian, et al., Phys. Rev. B **96**, 195428 (2017).
- [2] A. Ceferino, et al., Phys. Rev. B **104**, 125432 (2021).
- [3] J. Nelson, et al., Phys. Rev. B **107**, 115304 (2023).
- [4] A. Ceferino, et al., Phys. Rev. B **101**, 245432 (2020).
- [5] G. W. Mudd, et al., Appl. Phys. Lett. **105**, 221909 (2014).
- [6] Y. Tang, et al., Appl. Phys. Lett. **118**, 113103 (2015).
- [7] Y. J. Sun, et al., J. Phys. Chem. Lett. **13**, 3691 (2022).