

II-VI 族稀磁半导体微纳结构中的激子磁极化子及其发光

邹双阳 Muhammad Arshad Kamran 杨高岭 刘瑞斌 石丽洁 张用友 贾宝华 钟海政 邹炳锁

Excitonic magnetic polarons and their luminescence in II-VI diluted magnetic semiconductor micro-nanostructures

Zou Shuang-Yang Muhammad Arshad Kamran Yang Gao-Ling Liu Rui-Bin Shi Li-Jie Zhang Yong-You Jia Bao-Hua Zhong Hai-Zheng Zou Bing-Suo

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 68, 017101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181211

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181211>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[强脉冲磁场冲击处理对铝基复合材料塑性的影响机制](#)

Mechanism of high pulsed magnetic field treatment of the plasticity of aluminum matrix composites

物理学报.2015, 64(8): 087104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087104>

[采用瞬态 EL 和延迟 EL 测试方法研究磷光掺杂体系的内部发光过程](#)

Research on the emission process of doped PhOLED by transient EL and delay luminescence measurement

物理学报.2014, 63(21): 217801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217801>

[磁场和量子点尺寸对激子性质的影响](#)

Effects of magnetic field and quantum dot size on properties of exciton

沈物理学报.2012, 61(21): 217103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.217103>

特邀综述

# II-VI族稀磁半导体微纳结构中的激子磁极化子及其发光\*

邹双阳<sup>1)4)</sup> Muhammad Arshad Kamran<sup>2)</sup> 杨高岭<sup>3)</sup> 刘瑞斌<sup>1)</sup>  
石丽洁<sup>1)</sup> 张用友<sup>1)</sup> 贾宝华<sup>4)</sup> 钟海政<sup>1)</sup> 邹炳锁<sup>1)†</sup>

1) (北京理工大学, 纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室, 北京 100081)

2) (Department of Physics College of Science Majmaah University, Al-Zulfi 11932, Saudi Arabia)

3) (Department of Physics of Complex Systems, Faculty of Physics, Weizmann Institute of Science, Rehovot 7610001, Israel)

4) (Centre for Micro-Photonics, Faculty of Science, Engineering and Technology, Swinburne University of Technology, Victoria 3122, Australia)

(2018年6月22日收到; 2018年9月25日收到修改稿)

自旋是基本粒子(电子、光子)角动量的内在形式. 固体中体现自旋特征的集体电子行为如拓扑绝缘体等是当前凝聚态物理领域关注的焦点, 是基态行为. 激子作为电子空穴对的激发态且寿命很短, 可复合发光, 它是否能体现自旋极化主导的行为? 对此人们的认识远不如针对基态的电子. 激子磁极化子(exciton magnetic polaron, EMP)是由磁性半导体微结构中磁自旋耦合态与自由激子相互作用形成的复合元激发, 但其研究很有限. 本文概述了我们在稀磁半导体微纳结构中的EMP及其发光动力学光谱、自旋极化激子凝聚态的形成方面取得的一些进展, 展望了未来可能在自旋光电子器件、磁控激光、光致磁性等量子技术方面的潜在应用.

**关键词:** 激子, 激子磁极化子, 发光光谱, 玻色子激光

**PACS:** 71.35.-y, 71.35.Ji, 78.47.jd, 05.30.Jp

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181211

## 1 引言

自旋电子学<sup>[1]</sup>也称磁电子学, 是指除了基本的电荷特性之外, 对电子内在的自旋及其相关联的磁矩的研究, 是一门结合磁学与微电子学的交叉学科, 有望实现自旋调控的载流子基态行为, 处理和存储信息, 进一步突破摩尔定律的限制. 与自旋载流子对应, 自旋极化激子在稀磁半导体或者磁性半导体中是一种新型载流子激发态, 可以产生自旋极化发光. 但由于其寿命短暂, 技术手段跟踪不易, 其应用目标也不清晰, 故其理论和实验研究均较缺乏.

稀磁半导体材料同时具有半导体的特性和铁磁体的特性. 不同尺寸或维度的稀磁半导体<sup>[2]</sup>(diluted



邹炳锁, 男, 生于1965年1月. 北京理工大学教授, 博导. 研究领域: 纳米光子材料与器件, 纳米光子学理论与模拟、纳米物理与纳米化学, 半导体微纳结构激子动力学与相关量子态; 非线性光学; 量子点LED、光电探测器、太阳能电池, 微纳加工与器件. 现任北京理工大学纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室主任, 北京理工大学物理学院和材料学院教授. 2000年中科院百人计划, 2006年度教育部长江学者. 已发表SCI论文350余篇, 截止到2017年6月, 被SCI论文他引超过10000次(web of science)和12000次(google scholar, 包含非SCI他引), H-index超过50. 2010年获得湖南省自然科学一等奖. 2015, 2016, 2017三度被Elsevier国际出版集团公布为中国“高被引学者”榜单.

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2014CB920903)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zoub@bit.edu.cn

magnetic semiconductors, DMS) 的制备、磁性和电学性质已得到广泛的研究, 但对发光性质的研究甚少. 在大多数稀磁半导体中, 过渡金属离子被用来作为掺杂离子, 然而, 它们的铁磁性和光学性质的来源因材料生长过程、组分以及本征结构的不同而不同, 缺少一致性的描述. 由于量子限域效应<sup>[3]</sup>, 它们的性质还强烈地依赖于材料的尺寸. 由于半导体与微电子技术的结合紧密, 人们更多关注其磁性和自旋极化输运性质的可控与应用, 稀磁半导体发光不佳, 故对其影响光学性质的激子行为关注较少.

最早发现的激子磁极化子 (exciton magnetic polaron, EMP) 特征是在过渡金属离子掺杂的量子点中, 掺杂过渡金属离子能够与量子点中受限的激子耦合形成 EMP<sup>[4]</sup>, 与单纯量子限域激子的温度依赖行为不同. EMP 的量子限域效应能够导致大的塞曼劈裂 (Zeeman splitting)<sup>[5]</sup>、量子点间光致磁性<sup>[6]</sup>和激子发光的反常温度依赖性. 如果量子点中掺杂过渡金属离子的浓度增加, 由于增强的自旋-轨道耦合和自旋-自旋耦合相互作用<sup>[7]</sup>, 会导致量子点带边发光的移动. 时间分辨的瞬态光谱研究表明, 存在自旋和激子耦合相互作用<sup>[8]</sup>.

在这些量子点体系中, 自旋-自旋耦合相互作用通常发生在不同的量子点或者外场导致的长程效应中<sup>[6-8]</sup>, 它们的集体磁响应主要受到量子点尺寸的限制. 然而, 考虑到这种量子点结构中的激子和光学行为, 尤其是无法产生具有长程耦合和相干性的高密度激子, 激子关联度较低, 故量子点不是最优的研究激子间相互作用和激子与自旋相互作用的系统, 而是研究类原子中激子行为的对象. 对维度大于等于 1 的体系, 情况明显不同, 英国南桑普顿大学的 Kavokin 教授<sup>[9]</sup> 理论研究表明, 由半磁层和半导体层组成的磁性量子阱结构中耦合的 EMP 可以导致由长程磁性诱发或者自旋束缚的激子凝聚态, 很可能导致这种凝聚态表面的电导显著减小. Einstein 等<sup>[10]</sup> 也报道过这种超晶格结构在强磁场下存在二维磁激子凝聚的特征. 这表明在低维结构中可能产生 EMP 的长程相干性, 并形成宏观激子凝聚量子态 (excitonic condensate). 分析表明这种二维磁性与非磁性结构界面产生电子与空穴的分离和有序, 从而产生电学和光学响应的变化可以反映出集体 EMP 或激子凝聚态的形成和超流态特征<sup>[11]</sup>, 有助于未来自旋极化与宏观量子技术的应用. 那么, 我们需要研究具有有限域效应的量子结构, 如纳米线、量子阱, 使低维体系中激子具有

一些空间自由度, 附近存在铁磁耦合区, 从而研究集体自旋束缚对激子传播与其发光行为的影响. 所以, 在不同量子限域体系中开展对自旋极化激子的研究是十分必要的.

II-VI 族半导体 (如 ZnO, CdS, CdSe 等) 具有大小不同的直接带隙, 较大的激子结合能, 其掺杂的纳米结构容易制备, 其稀磁半导体结构特征明显, 且因此更能凸显出自旋极化激子的独特性质<sup>[4,5,12,13]</sup>. 针对以上提到的问题, 我们实验室制备了一系列过渡金属离子掺杂的 II-VI 族纳米结构, 如纳米线和纳米带, 并对这些掺杂纳米结构的长程激子-自旋相互作用、自旋-自旋耦合、激子密度以及对发光行为的影响进行了探讨.

为了制备过渡金属离子掺杂的半导体纳米结构, 我们采用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 技术制备 II-VI 族半导体纳米线或纳米带, 用过过渡金属离子化合物做共同前驱体, 与母体一起沉积. 由于在气相沉积过程中高的材料生长温度, 一些分散的过渡金属离子在半导体母体生长过程中能够在母体晶格内发生迁移形成过渡金属离子团簇<sup>[14-16]</sup>, 长成微量掺杂的铁磁性微纳米结构, 成为研究稀磁半导体中自旋极化激子的对象. 然而, 气相掺杂是一个复杂的过程, 有时导致半导体晶格中空间分布不同的离子掺杂浓度, 还可能引入局部缺陷. 由于组分、结晶度、化学计量比和形貌都会有所不同, 微观相互作用不同、时间尺度不同、边界条件不同, 故在宏量上对于微纳米结构生长品质或者物性的探测较难体现其微观或者纳米结构的量子行为, 更不便于调控. 只有纳米尺度的物性探测技术才能够更好地用来探测其中不同激发态的微观相互作用和宏观物性, 实现其独特与有意义的性能. 本文总结了通过微区发光对一些过渡金属离子掺杂 II-VI 族稀磁半导体微纳结构中的激子行为的研究结果, 所有图片和结果均来自本团队的实验和理论工作.

## 2 Mn<sup>2+</sup> 掺杂氧化锌纳米线

氧化锌是最重要的 II-VI 族半导体之一, 氧化锌纳米线的具体制备过程参考文献<sup>[17]</sup>. 图 1 是 Mn<sup>2+</sup> 掺杂 ZnO 纳米线在波长为 355 nm 的飞秒激光激发下的不同激发功率的微区发光光谱. 当激发光功率很低时, 可以看到纳米线发光光谱在 3.305 eV 和 3.168 eV 处有两个发光峰, 一个是来自于自由激子的发光峰 A(3.305 eV), 另一个是伴随

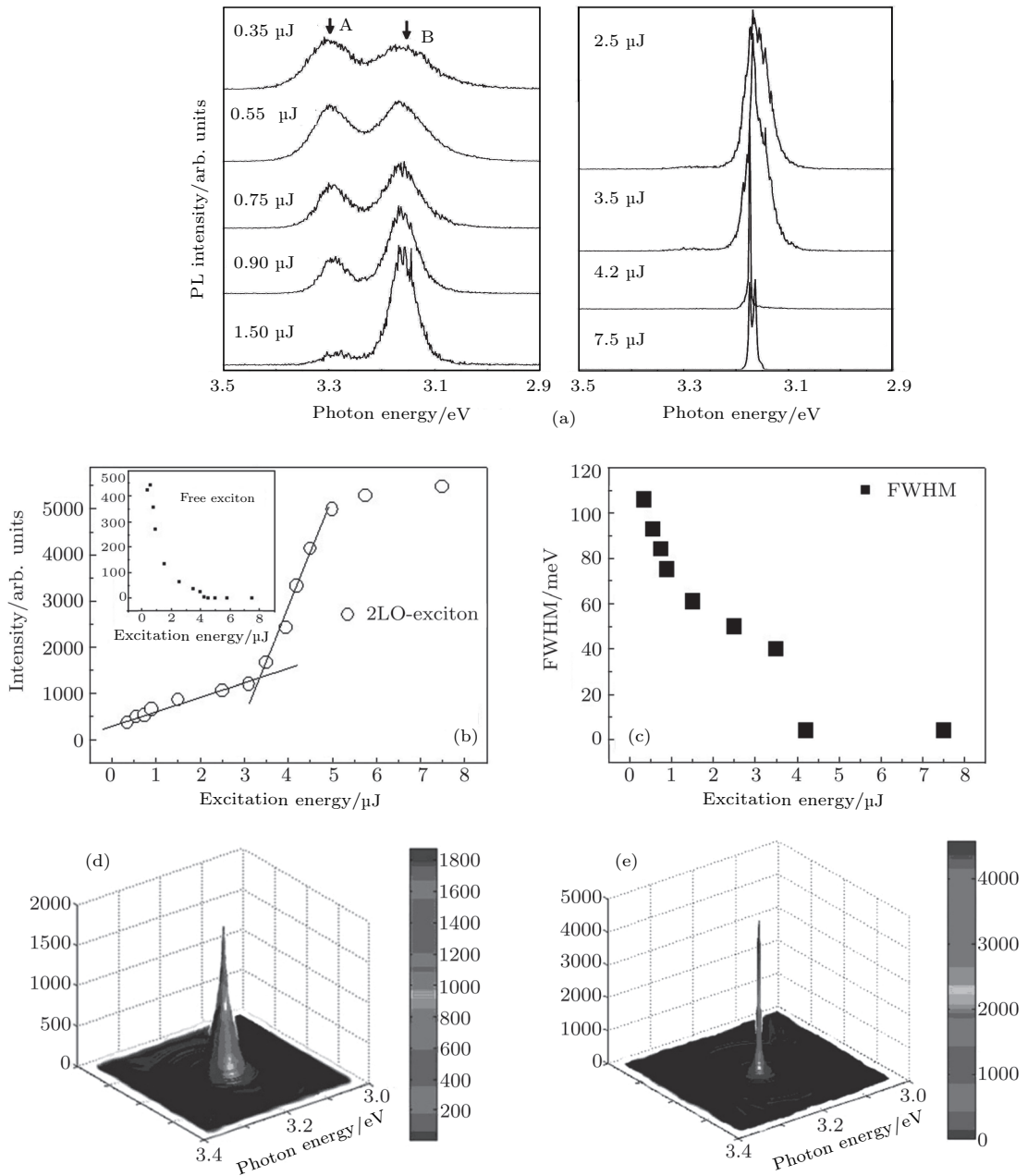


图1 (a)  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂 ZnO 纳米线随不同激发光功率的发光光谱; (b) 发光峰强度随激发光功率的变化; (c) 发光峰 B 的半峰宽随激发光功率的变化; (d), (e) 激发光功率为 3.5  $\mu\text{J}$  和 4  $\mu\text{J}$  时的发光三维光谱能量图

Fig. 1. (a), (b) Excitation energy dependent PL emission of Mn doped ZnO; (c) FWHM vs. excitation energy; (d), (e) PL profile with different excitation energy, 3.5  $\mu\text{J}$  and 4  $\mu\text{J}$ , respectively.

发光峰 B (3.168 eV). 这两个发光峰的能量差是 137 meV, 接近于两个纵向声子  $A_1$  模式的能量, 因此发光峰 B 来自于极化激子<sup>[18]</sup>(束缚激子). 随着激发光功率的增加, 发光峰 B 的强度非线性增加, 但是自由激子发光峰的强度一开始增加很小, 然后在 0.3—3  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  逐渐降低. 当激发光功率到 3.5  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  时, 发光峰 A 消失, 而发光峰 B 强度增加且半峰宽显著变窄. 发生激射时发光峰 B 比最初大概蓝移 50  $\text{cm}^{-1}$ , 这可能与高激发光功率下激子的相空间填充效应有关<sup>[19]</sup>, 证明这是一种

激子排斥效应而不是束缚载流子效应. 当激发光强度达到 4.0  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  时, 激射发光峰半峰宽更窄 (3 meV), 这是相干发射的特征. 当功率继续增加超过 7.5  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  时, 在发光峰红移方向出现半峰宽为 10.5 meV 的发光峰, 这个 B 峰来源不是很清楚, 值得进一步研究. 随着功率进一步增加, 单一发光峰又出现劈裂, 可能是纳米线的微腔中形成束缚激子的极化激元. 前面这种单模激射发光峰不同于 ZnO 纳米结构中不稳定的束缚激子解离形成的电子空穴等离子体 (electron hole plasma, EHP)

的多模激射发光现象<sup>[20-22]</sup>,更像是集体激子的玻色-爱因斯坦凝聚态<sup>[23]</sup>的发光过程.此前我们报道过单个纯氧化锌纳米线的激射位于自由激子能量附近,有明显的自发辐射背景<sup>[17]</sup>.而对于掺杂微量Mn离子的氧化锌纳米线发光峰B出现的以上变化表明:1)一种新的激子元激发产生;2)元激发保持激子-激子相互作用的排斥本质;3)有可能通过自旋极化促进形成相干性的双声子激子,导致磁束缚激子态;4)这种束缚激子态可凝聚,体现单模激射发光行为.

在极性半导体中,激子-声子耦合能够影响一系列激子发光.然而纯氧化锌纳米线只有自由激子带边发光,也就是只有A辐射带.  $Mn^{2+}$ 掺杂ZnO纳米线从自由激子A峰到发光B峰,只有激子和  $A_1$  的2LO声子耦合才可. A和B的能量差197 meV,是自由激子结合能(60 meV)和  $A_1$  双声子能量(137 meV)的加和,因此2LO声子-激子耦合态是  $Mn^{2+}$  掺杂ZnO纳米线中能量最低的激子能级.没有发现3LO或者更多的LO声子耦合激子

发光峰表明少量  $Mn^{2+}$  掺杂并没有产生过多的载流子,关联的自旋辅助耦合可能导致2LO声子也参与自由激子耦合,由于掺杂量少,导致空间上自由激子与束缚激子同时存在, A和B峰在高于室温热能(26 meV)仍然能够稳定存在.

上面A, B峰发生于掺杂Mn浓度极低时.当纳米线中  $Mn^{2+}$  掺杂浓度升高至0.01%—0.1%时,仅仅能够看到发光峰A在发光峰B高处有个很小的肩,如图2.当掺杂浓度较低时,这些样品在飞秒高激发光功率下的发光行为相似.对于  $Mn^{2+}$  掺杂浓度超过200 ppm时的ZnO纳米线,在激发光功率为28—56  $\mu J/cm^2$  时有明显的多模激射行为,与之前报道的电子空穴等离子体的法布里-珀罗腔模式<sup>[15]</sup> (Fabry-Pérot mode, FP)相似,这时无疑束缚激子解离产生的载流子参与了此时的激射过程.因此我们有理由相信,图1中低浓度掺杂时B峰是EMP<sup>[24]</sup>, FX为自由激子(free exciton).但如此低的掺杂浓度就能产生EMP,有Mn-Mn离子聚集存在于纳米线中,还是很神奇的现象.然而掺杂

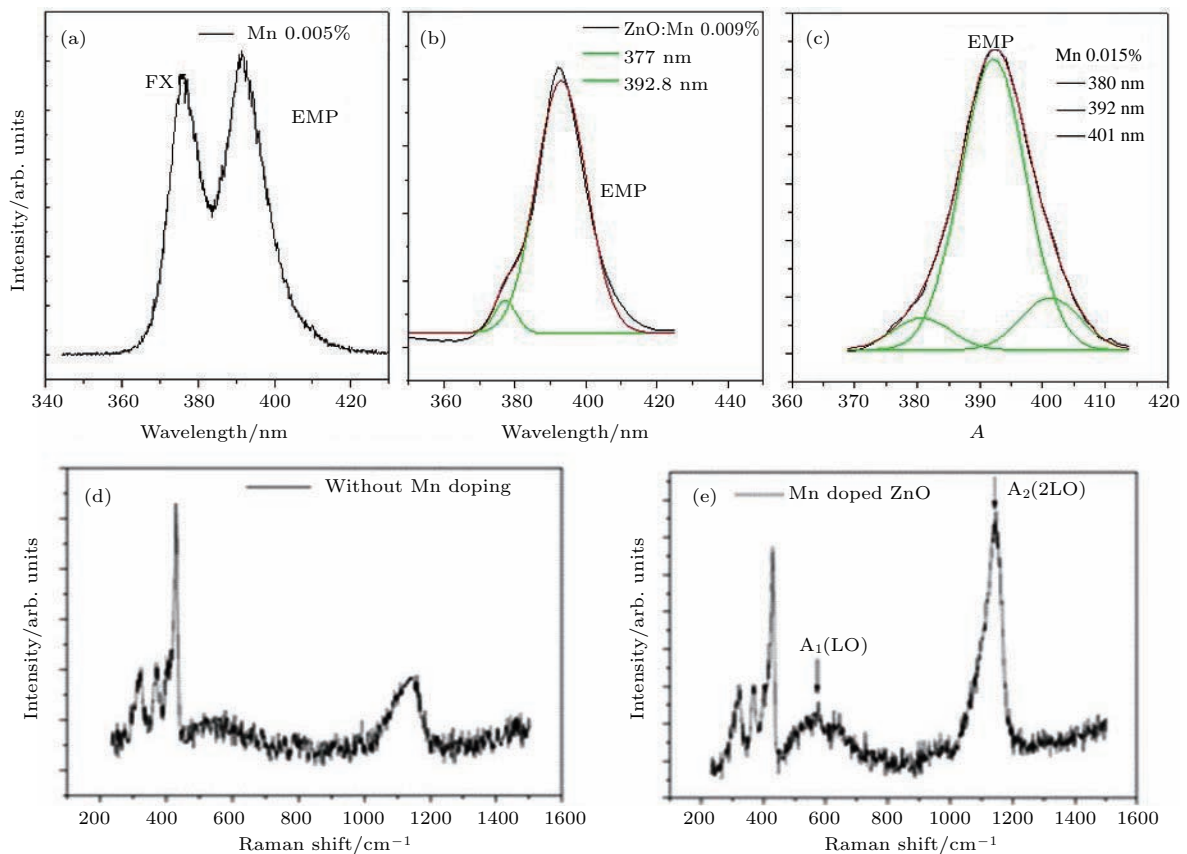


图2 (a), (b), (c) 分别是不同  $Mn^{2+}$  掺杂浓度 ZnO 纳米线的发光光谱; (d) 纯的 ZnO 单根纳米线的拉曼光谱; (e)  $Mn^{2+}$  掺杂 ZnO 单根纳米线拉曼光谱

Fig. 2. (a), (b), (c) PL spectra of Mn doped ZnO with different doping concentration; (d) Raman spectrum of pure ZnO single nanowire; (e) Raman spectrum of Mn doped ZnO single nanowire.

量少, 利于保持激子的特征, 而不是产生更多不同种类束缚激子或者载流子束缚激子, 后者会促进激子的解离, 导致发光峰显著宽化.

当纳米线中  $Mn^{2+}$  掺杂浓度很低时, 发光峰 A 随着飞秒脉冲激发光功率的增加而渐渐消失, 这时体系中激子与 LO 声子以及 Mn 离子自旋形成复合元激发有关. 室温下 ZnO 的自由激子吸收和发光与其大的自由激子结合能、激子散射及电子-声子耦合有关. 当激发光功率较低时, 自由激子主导纯氧化锌的发光行为. 因为掺杂体系具有增强的激子-声子耦合相互作用, 可能产生声子束缚激子, 导致发光出现声子伴线现象. 发光峰 B 来自于更大的激子声子耦合<sup>[18,25]</sup>, 如两个  $A_1$  声子与激子耦合 (双声子极化激子), 这是一种束缚激子态, 可以通过引入缺陷或杂质来调控, 如  $Mn^{2+}$  掺杂 ZnO 纳米线. 从它们的拉曼光谱图 2(d) 和图 2(e) 中可以看出, 由于  $Mn^{2+}$  掺杂, 导致  $A_1$  LO 声子振动模式增强, 掺杂能够有效增强掺杂纳米线沿  $c$  轴的电子-声子耦合, 看到增强的  $A_1$  模式 (见图 2(e)). 掺杂离子增加会形成的相邻 Mn 的铁磁关联, 进一步增强的是  $2A_1$  模式 (见图 2(e) 右峰), 它成为了最强峰, 也就是 LO 声子尤其是沿  $c$  轴极化的声子主导了声子的散射行为. 由此可见, 铁磁耦合与晶格极化叠加到了一起, 也就是这里的 EMP 包含有纵向光学声子的极化成分, 而反铁磁离子对的掺杂不会导致这样的结果. 然而过量掺杂的体系能够产生带隙间载流子态<sup>[26]</sup>. 图 1 发光光谱表明一个 LO 声子耦合的激子跃迁是禁阻的, 而双 LO 声子耦合的激子跃迁是允许的<sup>[27]</sup>. 而后者在一维微纳结构中的强势出现是来自强非线性或者非谐性的声子-声子耦合<sup>[28]</sup>, 这中间通常需要有个额外的作用力, 或者束缚电子或离子或缺陷或扭曲格点, 这个体系的外加作用力显然来自铁磁耦合的 Mn 离子对或者簇. 这种自旋极化外力同时强化了局域的声子非线性耦合, 强化了一维结构中沿  $c$  轴向的  $A_1$  声子极化, 导致了强大的 2LO 声子极化过程. 由于声子、自旋、激子均为玻色子, 极化耦合促使两个声子与一个激子耦合或两个声子与两个激子耦合. 当最后一个自由激子与两个 LO 声子波包耦合在一起, 双极化激子将突然停止, 后者将在一个临界激发浓度下 ( $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) 完全转变成一个自旋束缚激子的宏观聚集相干态<sup>[29,30]</sup> (Bose-Einstein condensation, BEC), 其后再有激发就是聚集体的集体辐射复合了. 无疑, 这里自由激子布居数随着激发强度增加

的减少现象, 是由于被自旋和声子定向极化束缚产生的彼此吸引力导致它转向生成 EMP, 这可以从图 1(a) 和图 3(a) 以及图 3(b) 的特征来证明.

自由激子高密度时不可能有吸引力, 吸引力肯定来自它与晶格或者自旋的相互作用. 所以 A 带不断转向 B 带而且 B 带增加迅速且相干窄化, 意味着 B 带有吸引力, 但它随着浓度增大峰位蓝移, 则意味着 B 带: 1) 其本质是激子, 浓度增大其间有排斥力; 2) 其自身是激子极化子, 是激子与自旋和声子耦合形成的极化激子; 3) 高密度的相干行为意味着激子的凝聚, 并产生无背景的单模激射.

由于增强的库仑势和带隙重整导致的载流子屏蔽效应不适用于激子占主导的光物理过程, 纯纳米线在光激发后, 自由激子间散射主导发光与激射. 轴向  $A_1$  声子 LO 模式和自由激子虽共同存在, 但耦合不强. 加入 Mn 离子, 可能产生了铁磁耦合, 增强了电-声子耦合系数, 产生了 EMP, 这种自旋极化强耦合克服激子排斥力, 导致形成磁极化束缚激子的 BEC<sup>[31]</sup>, 其转变如图 3 所示. 自由激子的突然消失并且转化成双极化激子态, 更像是一种从激子气体转化成激子流体的相变, 后者像流体, 是因为 EMP 间有强的相互作用. 导致这种转变可能存在机理: 1) 飞秒激发光能够产生瞬态、相干和高密度的激子簇, 它们能够在纳米线中排列组合相干移动很长距离, 直到它们遇到铁磁耦合的团簇; 2) 纳米线的一维传输和边界晶面反射能限制高密度的激子, 能降低激子的扩散和膨胀效应; 3) 纵向相干  $A_1$  模式的 2LO 声子也能够辅助自由激子的聚集<sup>[32]</sup>, 减少激子运动, 增加激子稳定性, 如果一维方向占主导, 那么激子头尾连接能够增加激子结合能; 4) 最后铁磁自旋耦合<sup>[33]</sup> 能够导致激子直接的聚集结合, 形成定向的激子大分子, 后二者效应在纤锌矿结构的  $c$  轴的叠加应该才是发光峰 B(EMP) 出现并主导激射的主要原因.

在纤锌矿纳米线的一维偶极结构有助于极化激子沿  $c$  轴方向分布排列. 掺杂进  $Mn^{2+}$ , 才导致双声子效应增强. 凝聚态不是由自由激子而是极化激子构成, 有点像超导体中的电子库珀对. 当激发光功率较低时, 自由激子和极化激子可同时存在 (见图 3); 激发光功率增大, 两种激子态通过声子和自旋的综合作用最终转变成一个宏观相干态, 后者内部有强的相互作用, 与多  $Mn^{2+}$  离子的自旋极化有关<sup>[26]</sup>, 也即集体自旋束缚的宏观激子态.

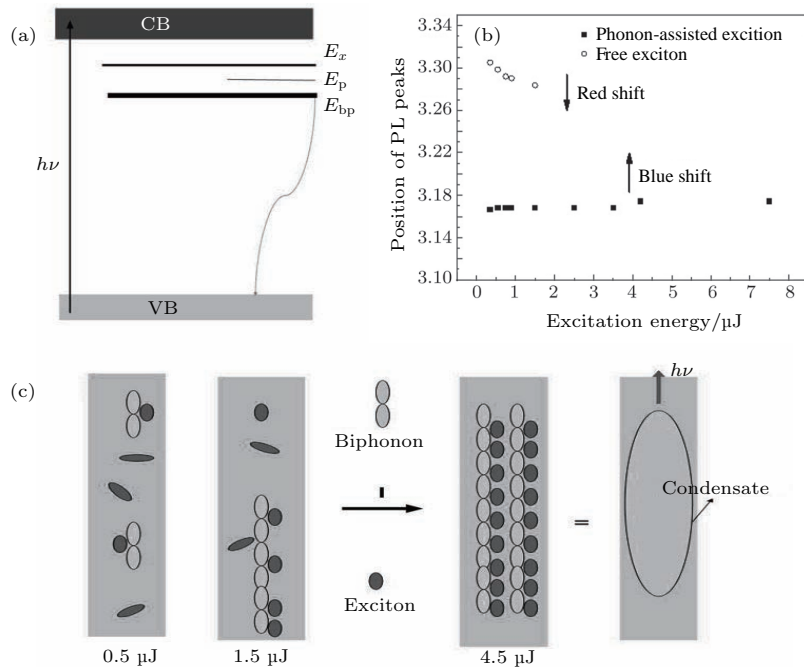


图3 (a)  $Mn^{2+}$  掺杂浓度 ZnO 纳米线的电子态结构图; (b) 纳米线中自由激子和 2LO 声子复合激子发光峰随激发光功率的变化; (c) 随着激发光功率增加, 激子和自旋极化激子聚集态的形成过程示意图

Fig. 3. (a) The electronic states and optical processes of Mn doped ZnO nanowires; (b) the dependence of peak positions of the photo-luminescence from free exciton and 2LO phonon-assisted complex on the excitation energy corresponding to the carrier density; (c) diagram of exciton and bipolaronic exciton formation and condensation process with rising laser fluence.

图4是自由激子A和极化激子B的发光寿命图. 表1是发光峰A和B在不同激发光功率下的发光寿命变化. 不同的弛豫过程导致发光寿命的不同. 从表中可以看出, 左图自由激子的发光寿命短于极化子激子态(右图)的寿命. A态的复合发光寿命在皮秒量级, 由两部分组成, 并且随着激发光功率的增加而减小. 当激发光功率增加时, 较快的弛豫过程占主导. 发光寿命的减少反映了更多的激子参与极化子和自旋的耦合相互作用, 即转化成B

态. 随激发光功率增加, B态的发光寿命减少更快, 强度增加很快, 这是由于其束缚激子态相干辐射增强.

像空穴掺杂或者Mn离子被氧化一样,  $Mn^{2+}$  掺杂的 ZnO 纳米线具有铁磁性 [34,35].  $Mn^{2+}$  掺杂 ZnO 的束缚激子发光峰 [26,36,37] 位置在 370—420 nm 附近, 文献 [38—40] 报道表明掺杂的离子很可能导致 ZnO 电子结构的改变, 导致电子-声子耦合增强, p-d 杂化和磁性. 当 ZnO 体系掺杂浓度很高

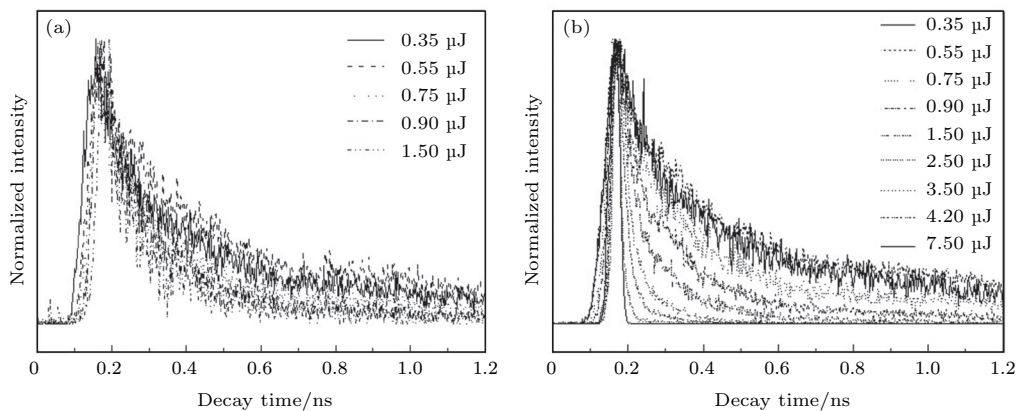


图4  $Mn^{2+}$  掺杂 ZnO 纳米线在不同激发能量下的发光寿命 (a) A 态; (b) B 态

Fig. 4. Decay time of photoluminescence with various excitation energies: (a) Free exciton; (b) complex with 2LO phonon.

表1 发光峰 A 和 B 随激发光功率变化的发光寿命  
Table 1. Decay time for the two bands under different excitation energies.

Type/laser power		0.35 $\mu\text{J}$	0.55 $\mu\text{J}$	0.75 $\mu\text{J}$	0.9 $\mu\text{J}$	1.5 $\mu\text{J}$	2.5 $\mu\text{J}$
Free exciton (ps)	$t_1$	133, 67%	124, 69%	110, 68%	80, 74%	32, 67%	—
	$t_2$	898, 33%	756, 31%	706, 32%	318, 26%	192, 33%	—
2LO-assisted exciton	$t_1$	155, 63%	128, 67%	103, 66%	35, 69%	31, 74%	26, 89%
	$t_2$	1.36, 37%	797, 34%	731, 33%	179, 31%	142, 26%	108, 11%

时, 结构变得复杂, 成分会有变化, 而且 Mn 的价态会有变化, 导致束缚载流子态形成, 这种掺杂载流子会对性能产生很大影响. 但是微量掺杂带来的变化很小, 故微量掺杂的 ZnO 纳米结构很少被认真研究, 尤其是它们的维度效应以及激子本质. 在氧化锌一维极化结构中双声子跃迁是允许的, 其参与耦合, 会主导激子的行为. 一般固体中多声子模式在拉曼光谱中通常出现弱的宽带, 这是由缺陷或者杂质引入造成的散射. 但氧化锌纳米线的  $A_1$  模式 2LO 声子一直强于 1LO 声子, 而且掺杂 Mn 离子后 2LO 声子峰增强更甚, 这是 Mn 离子团簇的短程铁磁耦合增强了极性光学声子的跃迁. 但尚不清楚如果紧邻 Mn 离子间发生的是反铁磁耦合 (就像纯宏观固体), 其光学声子会如何变化. 这是个有趣的

问题, 因为稀磁半导体中也有很多掺杂的紧邻离子间存在反铁磁耦合状态.

在这种极低掺杂的一维半导体结构体系中, Mn 离子间的铁磁耦合对或簇是大概率事件, 有助于束缚激子, 形成磁激子. 而且还能极化周围的其他离子, 导致光致磁性. 众所周知, 外磁场会增强超晶格中激子的聚集<sup>[10]</sup>, 因此我们这里观察到的是自旋铁磁耦合有助于稀磁半导体中激子的关联和凝聚, 与极性声子一样. 与磁振子 (magnon) 有关的 BEC 在稀土金属氧化物<sup>[41]</sup> 中报道过, 这表明一维相关和自旋耦合的重要性. 而我们在掺杂 Mn 的氧化锌纳米线中铁磁耦合离子对能束缚激子产生 EMP, 有可能成为一种新的束缚多激子——研究激子凝聚的途径.

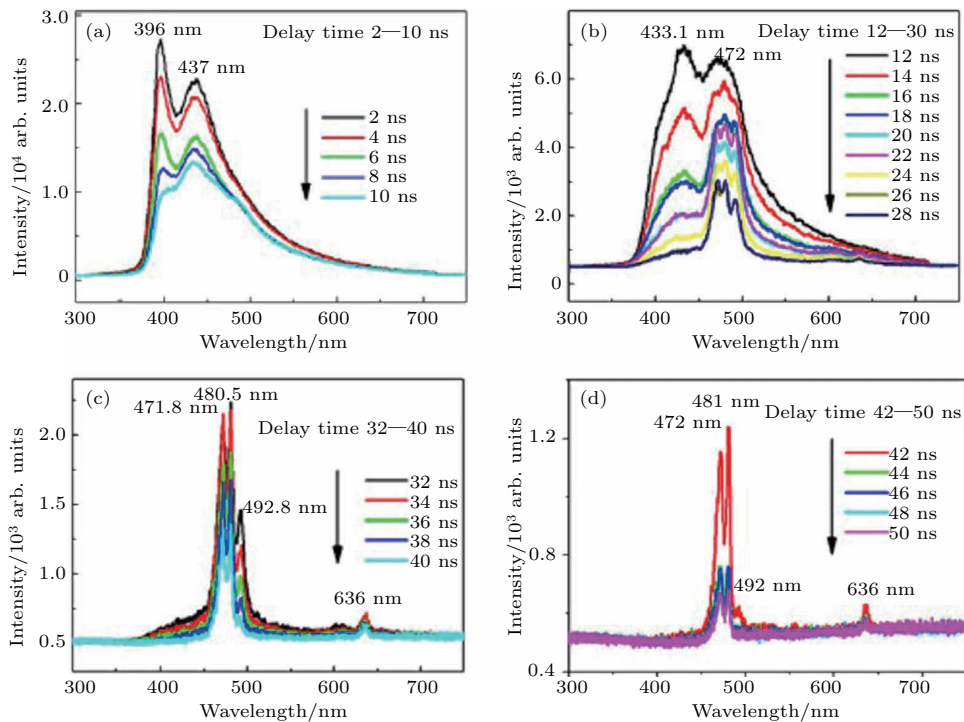


图5  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂 ZnO 纳米线的时间延迟发光光谱结果 实验中采用的激发光源为 355 nm Nd:YAG 三倍频激光, 脉宽 2 ns, 抽运强度 3.5 mJ, 每个谱间间隔 2 ns

Fig. 5. Time-delayed photoluminescence of Mn doped ZnO nanowire under a laser pulse at 355 nm (duration 2 ns) from third harmonic of a Nd:YAG laser with the pumping energy 3.5 mJ.

如何识别中  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的自旋耦合是一个关键问题. 批量的磁性测量虽能反映出掺杂纳米线的铁磁性, 但是通常不能识别其自旋耦合铁磁性来源, 光谱方法也能成为一种敏锐的识别手段. 如图 5 所示, 我们采用 355 nm 纳秒激光器作为激发光源, 研究随时间延迟的单根纳米线的带边发光和 d-d 跃迁发光. 在实验延迟的最初阶段, 带边束缚激子 (接近 EMP 位置) 的复合发光占主导, 然后超过 10 ns 后, 470—485 nm 位置的发光峰渐渐显现, 它来自于 ZnO 晶格中单个 Mn 离子的 d-d 辐射跃迁, 这种双峰发光形态来自于 ZnO:Mn 纤锌矿晶格中  $C_{3v}$  晶场效应; 对比当 Mn 离子在闪锌矿立方  $T_d$  晶格中时只有一个峰, 而这两个清晰峰的来源很清楚. 还有一个很有趣的特征, 当更高光功率激发时, 延迟发光的 d-d 跃迁双峰旁还出现了第三个发光峰, 从能量上看, 应该是来自于  $A_1$  LO 声子伴线. 这些结果表明,  $\text{Mn}^{2+}$  被成功掺杂进入 ZnO 纳米线, 而且掺杂 Mn 离子确实增强了 Fröhlich 电子-声子耦合相互作用, 有助于磁极化子的生成, 这也可从图 2(d) 和图 2(e) 的 Raman 光谱结果中  $A_1$  模式和 2  $A_1$  模式的显著增强得到对比验证. 更重要的是, 另一个新出现的更低能量的发光峰出现在 640 nm 附近, 它来自于掺杂的 ZnO 晶格中铁磁性线性耦合  $(\text{MnO})_3$  团簇的 d-d 跃迁, 这个峰的位置与 VASP 能带理论计算的结果一致. 该峰的存在也证明 Mn-Mn 离子间的铁磁耦合是氧化锌稀磁半导体铁磁性的主要来源之一. 那么之前提出的极化激子 B 就应该是自由激子与这种铁磁性 Mn 离子簇的耦合正相关, 导致产生 EMP. 所以当 EMP 浓度较高时, 能够磁极化周围的单一自旋和铁磁自旋, 一起与激子耦合, 导致形成 EMP 聚集体<sup>[9]</sup>. 过渡金属离子掺杂的量子点中也能存在 EMP, 但是没有 LO 声子的长程参与, 所以它表现出与纳米线完全不同的光致发光<sup>[6,42,43]</sup>, 即无法体现长程的激子关联行为和聚集效应.

对纳米线微腔中的激子弛豫研究表明, 当激子-腔耦合足够强时能够产生激子极化激元的激射发光和激子极化激元凝聚态<sup>[44,45]</sup>, 这是其中的光子束缚激子的凝聚态, 通常在低温时发生. 尽管氧化锌纳米线能够形成很好的光学微腔, 然而我们在少量掺杂的纳米线中很少观察到光学微腔效应的发光, 当  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂浓度较高时, 可能有束缚载流子出现, 导致在其发光光谱中能够观察到带边的多模激射现象<sup>[46]</sup>.

当飞秒脉冲激光作为激发光源激发 Mn 掺杂 ZnO 纳米线时, 能够观察到到单模激射发光, 但纳秒和皮秒激光器激发时, 并没有观察到单模激射现象, 可能与声子散射有关, 也与产生的激子数有关. Leung 等<sup>[47]</sup> 研究了 ZnO 的时间分辨发光光谱, 观察到在 5 ps 时激子的形成, 然后会出现激子散射. 当飞秒脉冲激光激发纳米线时, 在 120 fs 内, 每个脉冲能够产生  $10^{19}$  个激子. 对于直径为 500 nm 长度为 10  $\mu\text{m}$  的纳米线, 沿纳米线轴向能够容纳  $10^4$  个激子, 而考虑到立体三维结构则能够容纳约  $10^6$  个激子, 所以飞秒激发很容易产生足够数目的激子. EMP 稳定性远高于自由激子, 能够克服高浓度激子的库仑排斥力. 故飞秒脉冲激光能够产生大量关联激子和 EMP, 从而通过自旋极化诱发 EMP 凝聚体. 而纳秒激光激发时, 除激子外, 强的无规声子散射已经产生了激子之外的载流子, 这样的混合状态无法产生激子或 EMP 的凝聚状态或者相干状态. 由此可见, 室温下脉冲宽度与激发的元激发的微观相互作用有很大关系, 在几个皮秒的时间范围内, 可激发能高度相干的激子, 实现聚集体. 纳米线的尺寸也是形成 BEC 或聚集 EMP 的关键, 可能的原因有: 1) 在高斯平衡条件下激子具有一定浓度, 纳米线能够避免激子的扩散和膨胀; 2) 增加的结合能和限域能可克服热效应和有序散射; 3) 一维结构中极化声子与激子耦合产生的极化激子, 能够降低它们的运动区间. 在限域结构中束缚激子的凝聚不仅发生于 1d 结构中发生于 2d 周期结构中<sup>[28,33]</sup>. 对于光学晶格中的原子凝聚<sup>[48,49]</sup>, 空间中的原子凝聚数受限类似于二维结构的限制<sup>[50]</sup>. 磁场也有助于限域激子的凝聚过程<sup>[50]</sup>. 因此, 掺杂纳米线既在空间上、又能在自旋和声子协同微观作用上束缚激子, 有助于实现 EMP 的凝聚.

### 3 $\text{Mn}^{2+}$ 掺杂硫化镉纳米结构

硫化镉也是较经典的 II-VI 族半导体,  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂 CdS 纳米带是通过 CVD 方法<sup>[51]</sup> 制备. 高温 CVD 生长技术能够使掺杂离子在纳米带中扩散和聚集, 延长反应时间和升高反应温度能够导致纳米带中更多掺杂离子的聚集. 微量离子掺杂不改变母体晶格结构和晶相, 离子聚集过程在文献中有详细描述<sup>[52]</sup>. 如果用溶液法制备离子掺杂纳米晶, 掺杂的离子在高温时很容易被排出纳米晶的表面, 导致相分离<sup>[53-56]</sup>. 如果溶液法制备的是纳米线或带,

可以获得最多2个Mn离子聚集的纳米结构<sup>[57]</sup>. 而CVD制备方法能够在800—900 °C形成纳米带同时实现更多掺杂离子的聚集, 如果它们有铁磁耦合, 那么磁矩将显著增大, 这是稀磁半导体中铁磁性的主要来源之一. 另外, 掺杂半导体中离子的关联种类与掺杂过程的研究也有利于稀磁半导体中离子分布、离子与缺陷和结构弛豫关系、多离子聚集与磁耦合机理等过程的理解. 尽管离子聚集的铁磁耦合决非铁磁耦合的惟一来源, 但其与稀磁半导体发光和磁性的关系并非十分清楚.

CVD方法制备的单根未掺杂CdS纳米带的带边发光峰通常位于508—515 nm区间, 其峰值依赖于激发的位置, 这与激发导致的光波导现象有关. 采用405 nm激光器激发Mn离子掺杂纳米带, 其带边发光峰在512—520 nm区间, 而带隙内的其他发光峰在570—900 nm之间变化, 如图6(a)所示. 当采用YAG激光的532 nm激发时, 其570—900 nm间的发光峰仍然可以保持不变, 证明了这些带隙

内发光峰来自于铁磁性(MnS)<sub>n</sub>团簇的直接d-d跃迁<sup>[58–61]</sup>吸收现象. 最近的研究发现, 由于过渡金属离子参与的p-d杂化和集体铁磁耦合, 半导体带边附近除EMP外还可能存在束缚磁极化子(bound magnetic polaron, BMP)<sup>[62,63]</sup>的辐射跃迁, 这是造成复杂光学响应的原因. 这里我们期望在掺杂体系中仅仅出现因离子聚集导致的铁磁耦合, 幸运的是硫化镉体系这一现象确实能够通过CVD生长方法实现. 例如, 在Mn离子掺杂CdS纳米结构中, 572 nm附近的发光峰就是来自于单个Mn离子的d-d跃迁(<sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>)辐射发光, 其准确位置可能在576—598 nm间稍有变化, 这是由于微观结构和声子耦合的影响. 随着Mn离子掺杂浓度增加, 其d-d辐射跃迁发光峰逐渐随着离子的聚集红移, 一直可以红移到900—1000 nm附近. 这是一种通过调控离子聚集和铁磁耦合来实现半导体发光调谐的一种新路径.

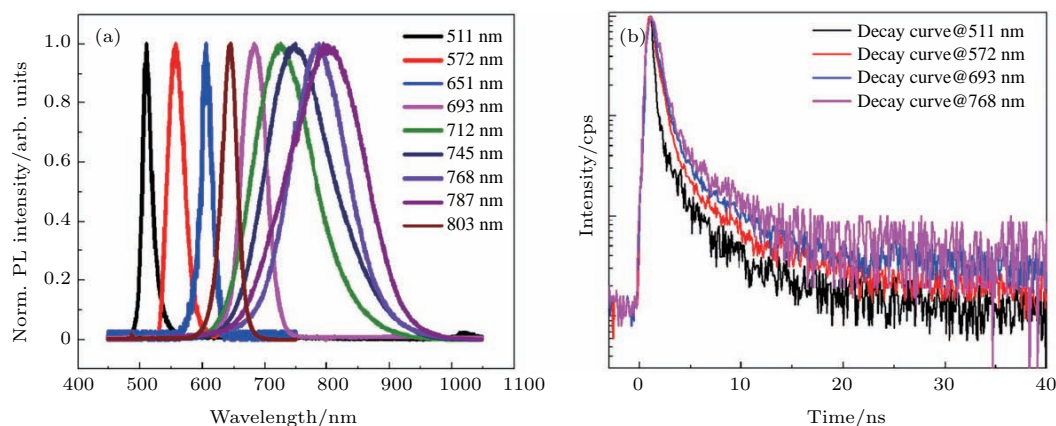


图6 (a) CVD方法制备的Mn<sup>2+</sup>掺杂浓度不同的CdS纳米带的室温发光光谱; (b)不同发光峰的发光寿命, 激发波长是405 nm

Fig. 6. (a) PL spectra of the obtained pure CdS and Mn<sup>2+</sup>-doped CdS belt at 300 K; (b) PL lifetime decay plots for the band-edge emission along with Mn<sup>2+</sup> related emissions at room temperature in a Mn-doped CdS single belt.

图6(b)是Mn<sup>2+</sup>掺杂CdS纳米带的不同发光峰的发光寿命, 通过指数拟合, 带边511 nm位置附近发光峰的寿命约为0.58 ns, 而d-d跃迁572 nm发光峰的寿命为0.59 ns, 但它也含有少量的长寿命态, 这是由于d-d跃迁的禁戒本质决定的, 而其寿命明显变短的主要来源, 是聚集后离子间的铁磁耦合, 它造成了跃迁规则的显著改变. 同样也是来自d-d跃迁的693 nm和768 nm发光峰更适合双指数拟合, 分别为0.6 ns (91.6%), 3.37 ns (8.4%)和0.66 ns (96%), 7.2 ns (4%). 其中, 少量长寿命发

光可能是纳米带中存在的局域态, 如缺陷, 或者本征d-d跃迁. 693 nm以及768 nm发光峰的寿命表明发光过程含有两种不同的复合过程. 发光寿命小于1 ns能够很好地反映DMS结构中的自旋-自旋铁磁相互作用和pd杂化效应. 这个接近带边激子态寿命的d-d跃迁主要寿命成分的显著变小是非常令人惊讶的, 这意味着局域的d态转变成了集体d态, 有了非局域且自旋关联的特征. 在CdS:Mn纳米带中自由激子会与这种非局域和自旋关联的d态发生耦合, 产生独立的元激发, 可以视之为一个

新的导带势能谷. 自由激子和EMP共存时, 共同主导带边发光峰的寿命, 且存在磁激发态的交换相互作用, 导致其发光峰寿命比单纯自由激子的寿命略短 [13,64]; 但它们共同出现时, EMP的寿命要略长于共同出现的自由激子FX, 意味着EMP较FX有更高的稳定性.

制备方法影响离子掺杂间的耦合效应. 在CdS纳米线掺杂体系中, Mn离子的掺杂量远小于

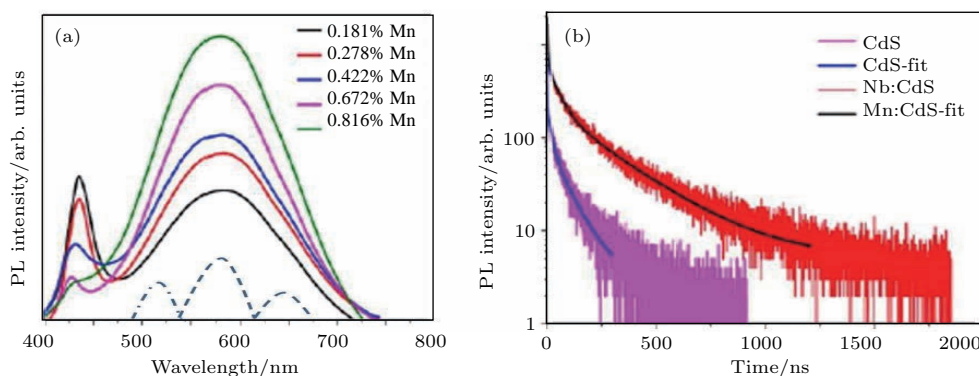


图7 (a) 溶液法制备的不同  $Mn^{2+}$  掺杂浓度纳米线的发光光谱; (b)  $Mn^{2+}$  掺杂 CdS 纳米线与未掺杂纳米线溶液中基于 ps 的 365 nm 激光脉冲激发的荧光寿命

Fig. 7. (a) PL emission spectra of Mn doped CdS NWs formed with different Mn precursor concentrations; (b) PL decay of CdS NWs and Mn doped CdS NWs excited at 365 nm.

对于掺杂体系发光峰的中红移 646 nm 分峰, 研究者们曾给出了不同的解释. 一种说法是 Mn 离子的掺杂导致 MnS-CdS 体系晶格畸变 [53]; 还有的学者认为这个发光峰来自于纳米晶表面的多个 Mn 离子 [60]. 如果是晶格收缩导致 CdS 晶格中形成 MnS 团簇从而导致 d-d 跃迁带的移动, 发光峰范围在 572—585 nm, 而 650 nm 左右的发光峰能够单独出现. 1967 年, Gumlich 等 [59] 观察到 Mn 掺杂 ZnS 晶体在 645 nm 和 750 nm 发光峰, 但是他们并没有观察到单个 Mn 离子掺杂的 575 nm 位置的发光峰. 2008 年, Delikanli 等 [65] 观察到 Mn 掺杂 CdS 纳米棒的室温铁磁性, 其发光峰位于 750 nm, 并把这个发光峰归因于 Mn 离子导致的有关缺陷. 在  $Cr^{3+}$  掺杂的体系中, Kisliuk 等 [66] 观察到掺杂  $Cr^{3+}$  之间的铁磁耦合以及能级的红移, 这意味着过渡金属离子铁磁耦合对可以改变其禁戒性质, 从而产生辐射跃迁.

为验证此过程, 我们进行了第一性原理计算, 结果发现 CdS:Mn 纳米带红移发光峰 646 nm 确实来自两个  $Mn^{2+}$  之间的聚集 [51], 也就是两个 Mn 离子占据相邻的 Cd 点位发生铁磁耦合. 此外, 从计算中还发现, 如果两个 Mn 离子间发生反铁磁耦合, 那么发光峰会出现在 d-d 跃迁发光峰 (575 nm) 的

1% 时, 溶液法制备的 Mn 掺杂 CdS 纳米线在溶液中通常表现出较长的荧光寿命 (长达 190 ns) [57], 如图 7 所示. 它们与 CVD 法制备的纳米结构的光学性质有明显的差别. 首先其带边发光由于量子限域效应而发生明显蓝移. 在带边之下, 有非常宽的带内发光带, 核心区域位于 580 nm, 但其同时可以通过分峰拟合出 524, 580 和 646 nm 的三个带.

蓝端 530 nm 左右, 就像图 7 的 524 nm 分峰, 这表明该纳米结构内还存在着反铁磁耦合的 Mn 离子对, 这确实是个有趣的现象. 从铁磁团簇的 d-d 跃迁能量可以发现, 晶体中本征 d 态或过渡金属离子之间的铁磁交换耦合可以类似于共轭分子形成 J 聚体 [67], 或者像原子在惰性气体中形成纳米簇一样, 而后者的聚集红移主要来自偶极相互作用; 而其反铁磁耦合对像共轭分子的 H-聚体一样, 但它们都会导致长程关联的电子态或者激子态. 这两种状态的同时存在是否可能给稀磁半导体材料或者结构带来新的性质和应用, 未来值得关注.

如图 8 所示, 当采用 532 nm 激光作为激发光源时, 可以得到 CVD 法制备的掺杂 Mn 硫化镉纳米带的仅与 Mn 离子 d-d 跃迁有关的发光光谱, 并据此做了一些理论计算. 该计算基于激子的基本物理图像, 而不是局域的 d-d 跃迁, 从结果上看, 这个激子图像更接近其本质特征——相互作用的能量变化规律. 为了简化考虑, 采用方程 (1) 描述本征激子-磁极化子 (localized exciton magnetic polaron, LEMP) 的激发态.

$$H = \frac{P_e^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r_e} + \alpha_e \mathbf{s}^e \times \mathbf{S}(\mathbf{r}_e) + E_0, \quad (1)$$

其中,  $E_0$  是 d-d 跃迁的基本劈裂能.

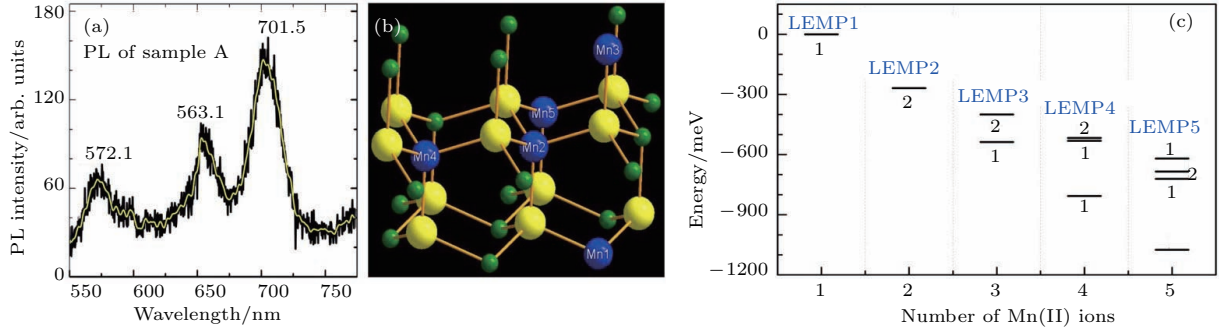


图8 (a) 采用 532 nm 激发光时 CdS:Mn 的发光光谱; (b) 不同发光峰对应于 Mn 在晶格中的位置; (c) 不同 Mn 离子团簇的能级位置

Fig. 8. (a) PL emission of Mn doped CdS excited by a cw laser with wavelength of 532 nm; (b) location geometries of Mn(II) ions correspond to the LEMP peaks; (c) energy levels of LEMPs in Mn(II) ion clusters in Mn-doped CdS microwires.

Mn<sup>2+</sup> 的自旋总和表达式为  $\mathbf{S}(\mathbf{r}_e) = \sum_j \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{R}_j) \mathbf{S}_j$ , 其中,  $\delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{R}_j)$  和  $\mathbf{S}_j$  是第  $j$  个 Mn<sup>2+</sup> 的 Dirac 函数和自旋角动量;  $\mathbf{r}_e$  和  $\mathbf{R}_j$  是激发电子和第  $j$  个 Mn<sup>2+</sup> 的位置. 方程 (1) 中的第二项是 Mn<sup>2+</sup> d 轨道中光激发后产生一个电子和空穴, 且只激发一个 Mn 离子. 方程 (1) 的基态具有以下波函数形式:

$$\phi_\sigma(\mathbf{r}_e) = \sqrt{\frac{1}{\pi r_0^3}} e^{-r_e/r_0} |\sigma\rangle, \quad (2)$$

其中,  $r_0$  和  $|\sigma\rangle$  是指电子波函数的半径和自旋.

当激发产生 Mn<sup>2+</sup> d 轨道中一个空穴, 会形成铁磁耦合关联. 当光激发后, 团簇中所有 Mn 离子会形成铁磁耦合关联在一起. 团簇中  $n$  个 Mn<sup>2+</sup> 的 LEMP 的基态能量方程就可以写成:

$$E_n = E_0 - \frac{e^2}{8\pi\epsilon r_0} - \frac{\alpha_e}{r_0^3} \frac{5}{4\pi} \sum_{i=1}^n e^{-2R_n/r_0}. \quad (3)$$

接下来, 我们定义  $\alpha_e$  和  $r_0$ , 当  $n = 1, 2, 3$  时取 LEMPs 的能量. 当  $R_1 = 0$  时, Mn1 被激发. 从光谱图中, 可以计算出  $E_1 - E_2 = 268.8$  meV,  $E_2 - E_3 = 131.1$  meV. 回到方程 (3), 根据  $R_2 = 0.4134$ ,  $R_3 = 0.6749$  nm, 能够计算出  $\alpha_e$  和  $r_0$  分别为 810.7 meV 和 0.7277 nm.

为了说明这种类氢模型假设的可行性, 我们把  $\alpha_e$  和  $r_0$  代入其他类型, 如 C4 型, 得到的其他峰的实验数据与计算结果符合. 701.5 nm 和 752.9 nm 位置的发光峰差 120.7 meV, 能与方程 (4) 计算结果符合, 在这里,  $R_4 = 0.7161$  nm. 实验表明, 实际半径  $r_0 = 0.7277$  nm,  $r_0$  稍微大于 Mn 离子的半径, 这个数值表明这时 Mn 离子的 d-d 跃迁体现的是 CdS 晶格中本征局域极化子激子跃迁特征. 图 8(c) 中

的计算结果通过多离子聚集态的发光谱验证, 实验结果与理论结果一致, 证明这种 Mn 离子形成的元激发是一种激子极化子, 不是完全局域的 d-d 跃迁, 这也能说明为什么其寿命与自由激子的寿命接近.

$$\frac{\alpha_e}{r_0^3} \frac{5}{4\pi} e^{-2R_4/r_0} = 116.9 \text{ meV}. \quad (4)$$

从 CVD 法产生的 CdS:Mn 纳米带的低温发光光谱 (图 9) 能够明显看出自由激子发光峰与 EMP 发光峰同时存在, 尤其是在低温下. 而且具有铁磁耦合 Mn 离子自旋极化还能促进电-声子耦合的叠加增强, 如果光激发的传播距离足够长, 则与我们在氧化锌纳米线中看到的情况一致. 铁磁耦合的自旋与 LO 声子结合在带边位置出现独立的激子复合发光峰, 这很可能是掺杂半导体的布里渊区出现新的势能谷. 从图 9(a) 中可以清楚地看到新 EMP 发光峰的出现, 同时出现其 d-d 跃迁红移至 760—780 nm 的 LEMP 发光峰. 针对相邻 Mn 离子铁磁耦合的情况 (图 9(b)), 理论模拟可以给出其基态和激发态 Mn 离子电子云的空间分布变化, 可以看出激发态的空间分布 (图 9(d)) 远大于基态的情况 (图 9(c)), 这也反映了磁极化子的尺寸特征.

CdS 中发生的 Mn 离子 d-d 跃迁是  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  跃迁, 这是因为 Mn 离子处于高自旋态, 这个跃迁通常经过自旋反转发生. 上述的光激发后邻近 Mn 离子的相互作用有点类似于弗伦克尔 (Frenkel) 激子的相互作用, 能够导致聚集的离子簇发生 d-d 辐射跃迁. 共轭分子中 J 聚体激子相互作用来自于弗伦克尔激子的 1d 偶极取向和交换相互作用. 然而, 过渡金属离子聚集体的 d-d 跃迁发生于 3d 轨道的电子, 它们处于平行自旋排列和铁磁耦合的状态,

这种相互作用主要来自铁磁交换相互作用, 其结果是使耦合后的激子态或极化子态的能量降低, 原跃迁机理获得调整, 故稀磁半导体中的d-d跃迁得到增强. 它的形成会调整原结构能量极值点形成一个新的更低的势能极值点. 有趣的是, 这种情况也可能存在于掺杂的反铁磁耦合半导体体系, 因为自旋对或簇的反铁磁关联也能调整II-VI族半导体的能隙, 这需要未来的实验验证. 但这个过渡离子铁磁耦合红移类似于分子聚集体偶极跃迁的特征,

表明聚集体d态和d-d跃迁不仅仅局限于Mn离子, 还存在p-d杂化. 这样导致在邻近的阳离子和阴离子中也存在d态电子的空间分布, 这时d-d跃迁已经不是局域跃迁了, 可称之为LEMP跃迁, 此状态里的电子和空穴都位于Mn离子上或附近, 而EMP中只有电子或空穴位于Mn离子上或附近, 其对电荷却是巡游的. 因此, LEMP的概念能解释晶格中掺杂离子聚集体的集体d-d跃迁, 但它的跃迁规则和寿命均已与单纯的d-d跃迁不同.

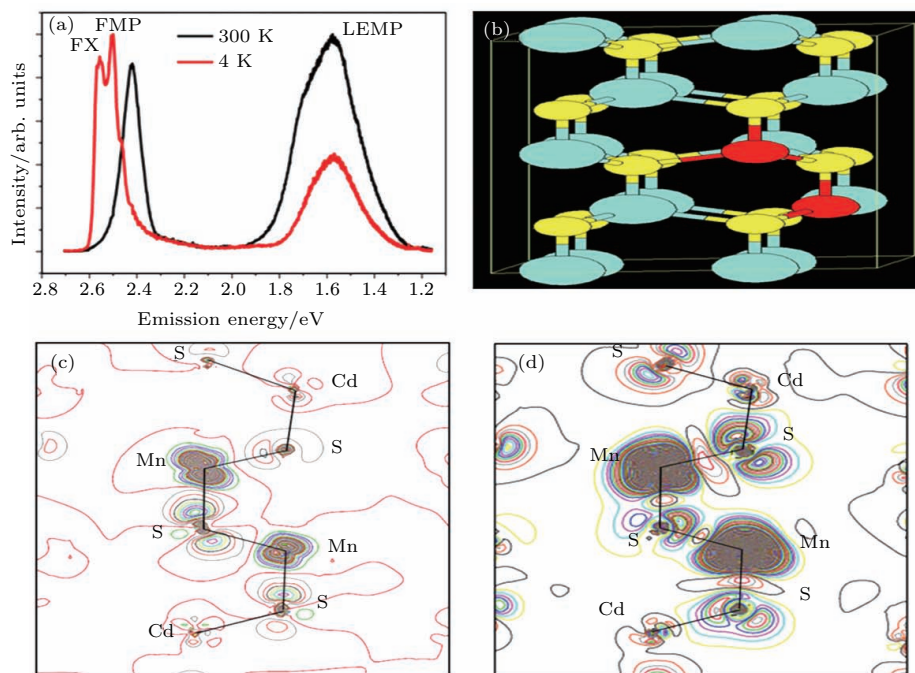


图9 (a)  $Mn^{2+}$  掺杂 CdS 纳米带的室温及低温发光光谱; (b) CdS:Mn 的晶胞结构; (c), (d) 分别代表 CdS:Mn 晶格中 Mn-S-Mn 团簇的基态和激发态的空间电子密度分布

Fig. 9. (a) Emission spectra of one CdS: Mn belt; (b) unit cell of CdS:Mn; (c), (d) spatial electronic density distribution of Mn-S-Mn clusters in a CdS lattice in the ground and excited states, respectively.

EMP 和 LEMP 的出现分别反映 DMS 中自旋-载流子相互作用和自旋自旋相互作用, 它们同时存在于过渡金属离子掺杂半导体中. 尽管 DMS 的铁磁性模型很多, 离子聚集并非其中惟一铁磁性来源. 然而, 对光激发产生的离子聚集态的辐射跃迁行为, 也与其铁磁性一样还没有清楚的认识, 主要是因为制备时产生的微观结构或成分等差异很大. 因此针对其掺杂体系开展多种微区的光谱研究能够准确反映一些自旋相关的各种量子态的本质.

LEMP 的能量与掺杂离子数、磁耦合类型、离子种类、缺陷等有关. 从文中讨论的简化类氢模型<sup>[68]</sup>, 通过第一性原理计算能够得到它们铁磁耦合聚集体的能量. 不同构型和磁耦合的  $(MnS)_n$  聚集体计算的能量相近, 当  $n = 2-8$  时, 可以用来解

释聚集 Mn 离子的 d-d 跃迁发光, 并且  $(MnS)_n$  团簇影响 d-d 跃迁发光峰的位置、宽度和强度. 由于计算只考虑到邻近 Mn 离子的铁磁耦合, 没有考虑到自旋-载流子、自旋-缺陷相互作用, 计算结果仍可能与实际情况稍微有些偏差. 有意思的是, 通常氯化钠结构 MnS 是反铁磁耦合, 而我们这里掺杂的 MnS 团簇却是铁磁耦合, 其母体是纤锌矿结构.

实验过程中, 外加磁场条件下, EMP 的发光峰强度增加而 LEMP 的发光峰强度减弱. 这说明外磁场能够调制激子和 EMP 的布居, 可以更好地研究 DMS 的本征铁磁性. 微区发光光谱研究 DMS 中 Mn 离子铁磁耦合自旋的 d-d 跃迁发光有助于更好地了解稀磁半导体的磁性来源和微观相互作用. 精确地调控其掺杂数目和发光波长可以作为一种

调控发光颜色或者发光取向的新技术, 实现新的应用.

#### 4 $\text{Co}^{2+}$ 掺杂硫化镉纳米结构

$\text{Co}^{2+}$  掺杂的 CdS 也是重要的稀磁半导体, 其纳米带形貌图如图 10 (a) 所示, 是采用 CVD 方法制备而成 [69], 其生长过程初始阶段是金颗粒催化的气-液-固生长机理, 生长最后阶段是气-固生长机理, 可形成带或者片. 图 10 (b)–(f) 是纳米带的元素组成分析以及成像分析 (mapping). 从该图

出的含有不同  $\text{Co}^{2+}$  (0.91%–2.92%) 离子掺杂浓度的 CdS 微纳米结构. 从元素 mapping 可以看出 Co 离子在纳米带中的分布并不十分均匀, 可能是因为纳米带生长过程中 Co 离子有一定程度的聚集 [51]. X-射线光电子能谱 (XPS) 分析表明 Co 离子在纳米带中的价态为 +2 价, 并且掺杂浓度与 EDX 分析结果一致. 532 nm 激光激发的拉曼光谱表明纳米带中 Co 离子增强了体系的电子-LO 声子耦合. 532 nm 激发光也能够激发纳米带中的 Co 离子产生可见光区发光, 而最低的 Co(II) d-d 跃迁能级能量位于红外区, 所以这个高 d-d 能级跃迁发光的出现显然也来自于 p-d 杂化和铁磁耦合态的贡献.

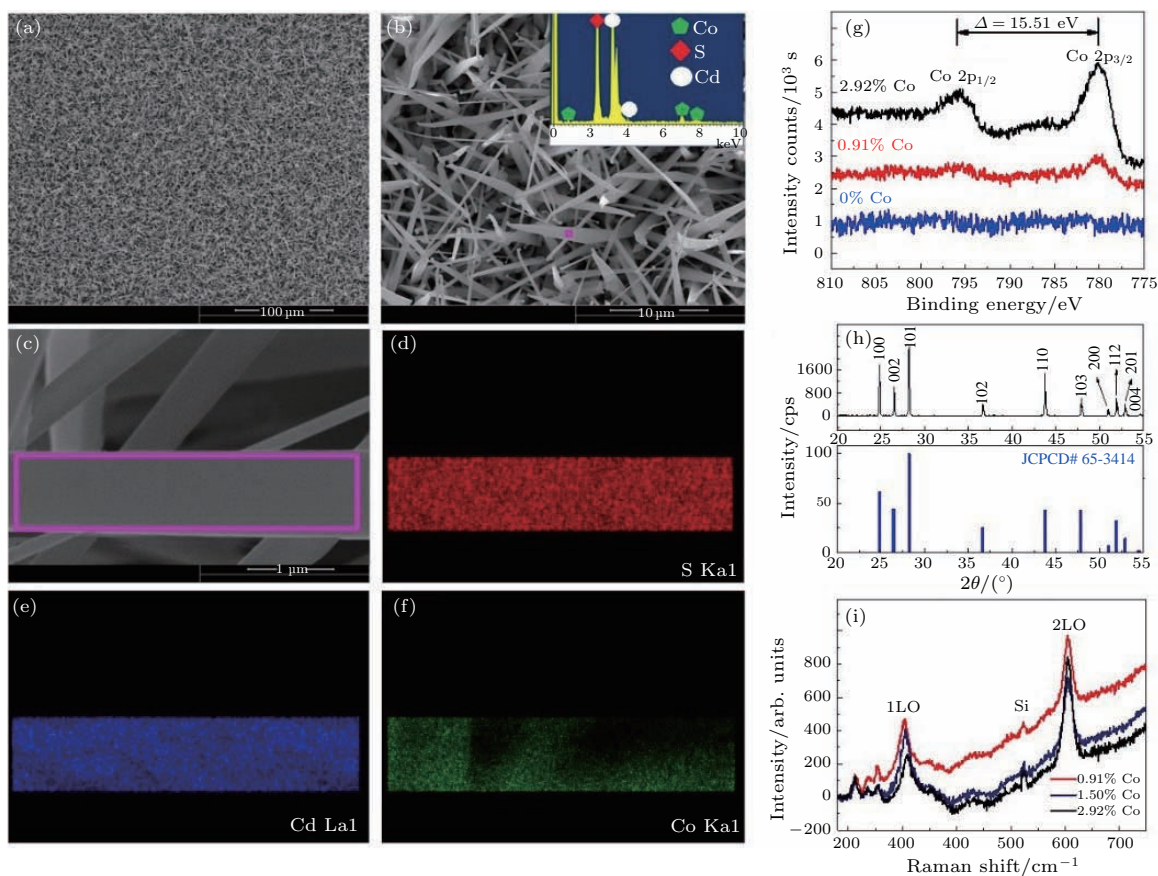


图 10 (a), (b)  $\text{Co}^{2+}$  掺杂 CdS 纳米线的低分辨和高分辨 SEM 图; (c)–(f)  $\text{Co}^{2+}$  掺杂 CdS 纳米带的扫描电镜元素 mapping 图; (g)–(i)  $\text{Co}^{2+}$  掺杂 CdS 纳米带的 XPS, XRD 以及 Raman  
 Fig. 10. (a), (b) Low- and high-magnification SEM images of as prepared Co doped CdS NBs; (c)–(f) EDS mapping of Co doped CdS; (g)–(i) XPS, XRD and Raman spectrum of Co doped CdS NBs.

当采用 405 nm 激发光激发时, 掺杂 CdS 纳米线的发光光谱如图 11 所示, 插图是纳米线的发光形貌. 它们的发光光谱特征与纳米线的掺杂组分、激发光位置和掺杂均匀度有关. 当掺杂浓度明显超过 0.3% 时, 能够观察到带隙内发光. 随着浓度增加, 带边发光峰和带隙间发光峰向长波长方向移动.

图 12 (a) 和图 12 (b) 所示为不同  $\text{Co}^{2+}$  掺杂浓度的 CdS 纳米带的发光光谱. 未掺杂的纳米带在带隙边位置有很强的发光峰 (512 nm), 并且没有明显的带隙内硫空位缺陷发光峰.  $\text{Co}^{2+}$  掺杂浓度为 0.91% 时 CdS 纳米带的带边发光峰 (513 nm) 强度有所减弱, 并且出现一个新的发光峰 (606 nm) 是 Co(II) 离子的高能级 d-d 跃迁 ( ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ ). 随着

掺杂浓度增加到2.92%，带边发光峰从513 nm红移到515 nm；而其带隙内新的发光峰红移到620 nm位置处。这也与Mn离子掺杂一样，由于Co离子掺杂导致EMP的形成，因而导致带边发光峰的红移和带隙内d-d跃迁态的红移。橘黄红色的新发光峰来自于掺杂Co<sup>2+</sup>高能级d-d跃迁，通常单个离子掺杂时无法发生辐射跃迁，但在稀磁半导体中，pd杂化以及Co离子之间的铁磁耦合会提升高能级d态间的跃迁概率<sup>[70,71]</sup>。随着Co<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加，离子的铁磁耦合数目和聚集度均增加，会导致本征EMP的存在<sup>[72]</sup>，并进一步导致稀磁半导体中铁磁耦合d-d跃迁发光峰红移。上述在Mn<sup>2+</sup>掺杂

的CdS纳米带中，由于Mn<sup>2+</sup>铁磁耦合导致最低能级d-d跃迁发光峰从575 nm红移超过800 nm。但对于Co<sup>2+</sup>掺杂的CdS纳米带，Co<sup>2+</sup>的最低跃迁能级在2000 nm左右或者更长波长，现在出现的d-d辐射跃迁在600—630 nm，这些高能级的电子态通过磁耦合增强复合发光，这就是所谓的内d壳层(intra shell)发光<sup>[73]</sup>。

DMS中的EMP发光峰通常在低温时才能观察到，低温发光光谱是研究EMP和FX发光峰的重要手段。图12(c)和图12(d)是Co<sup>2+</sup>掺杂浓度为2.92%的CdS纳米带的低温发光光谱，可以看到，

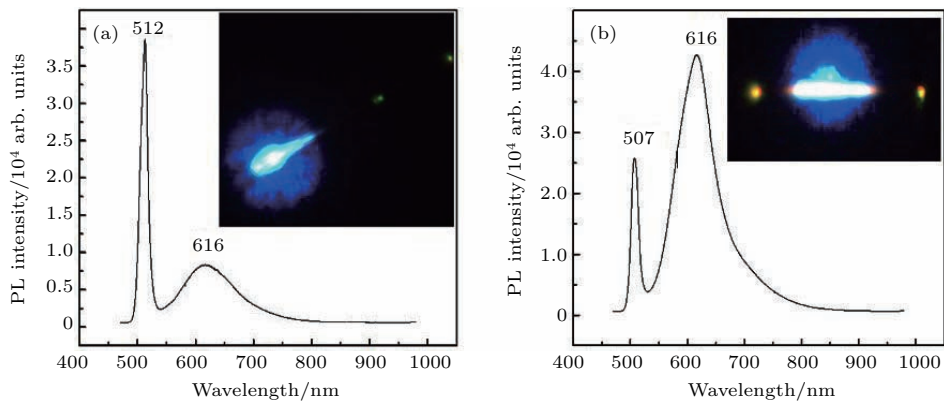


图11 (a), (b) Co离子掺杂浓度为0.89%和1.96%的CdS纳米线发光光谱  
Fig. 11. The PL spectra of CdS: Co nanowire of 0.89% (a) and 1.96% (b).

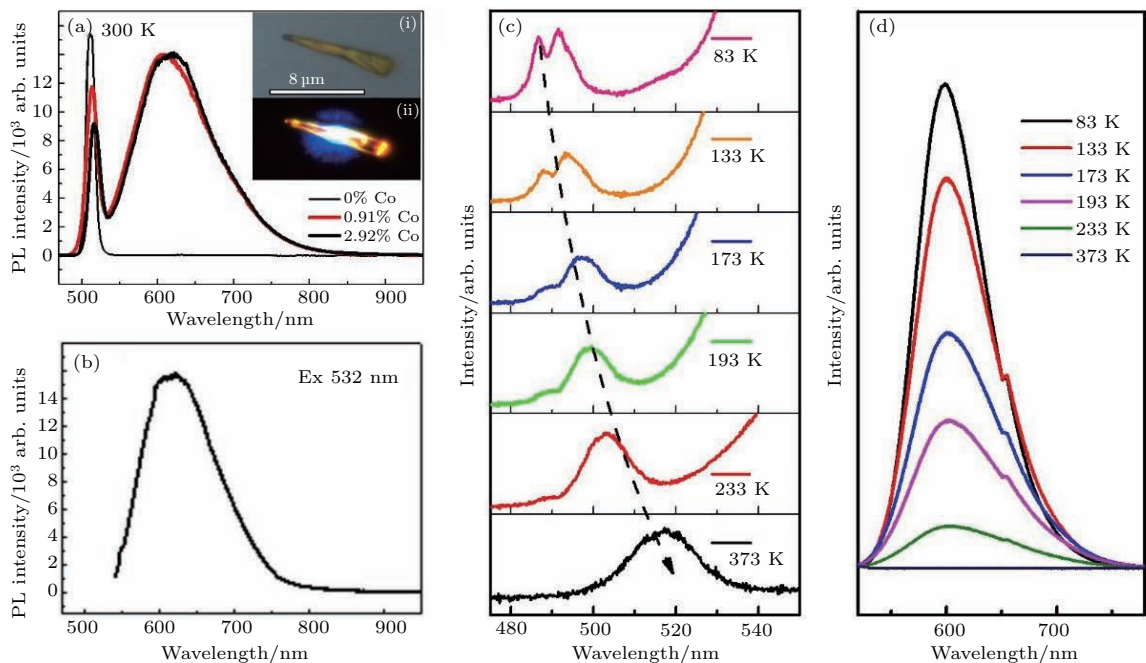


图12 (a), (b) 405 nm和532 nm激发光激发纳米带的发光光谱; (c), (d) Co<sup>2+</sup>掺杂纳米带纳米带发光光谱随温度的变化关系

Fig. 12. PL spectra of Co doped CdS nanostructures: (a) Respective PL spectra of CdS:Co nanobelt and nanowire with different doping concentration under 405 nm excitation; (b) PL spectrum of Co doped CdS under 532 nm excitation; (c), (d) temperature-dependent PL spectra (peak locations) of FX and EMP.

带隙内发光峰占主导, 而室温时带边发光峰很弱. 从低温光谱中可以发现, 带边位置的双发光峰随着温度的升高红移. 带边的双发光峰来自于 Co 离子铁磁耦合形成的 FX 和 EMP 的复合发光. 由于 EMP 中包含 LO 声子耦合, 随着温度的升高, 结构中激子-声子耦合作用增强, 所以它们的峰红移. 低温 77 K 时, 样品中 EMP 和 FX 能够共存, 它们的共存温度甚至高达 233 K. 当温度超过 233 K 到室温时, EMP 能够和 FX 叠加在一起形成发光带, 所以室温时掺杂红移的带边发光即使未看到独立双峰, 其中也有 EMP 的成分. 由于 EMP 具有更高的稳定性, 我们在室温下观察到宽带隙稀磁半导体 ZnO:Mn 体系中带边发光峰的分裂和 EMP 激励 [17,28]. 在硫化镉体系中当 Co<sup>2+</sup> 掺杂浓度小于 1% 时, 室温下仍然可以观察到铁磁性导致的带边发光峰的分裂现象. 显然, EMP 和 FX 带边峰的分裂与 Co 离子的聚集有关.

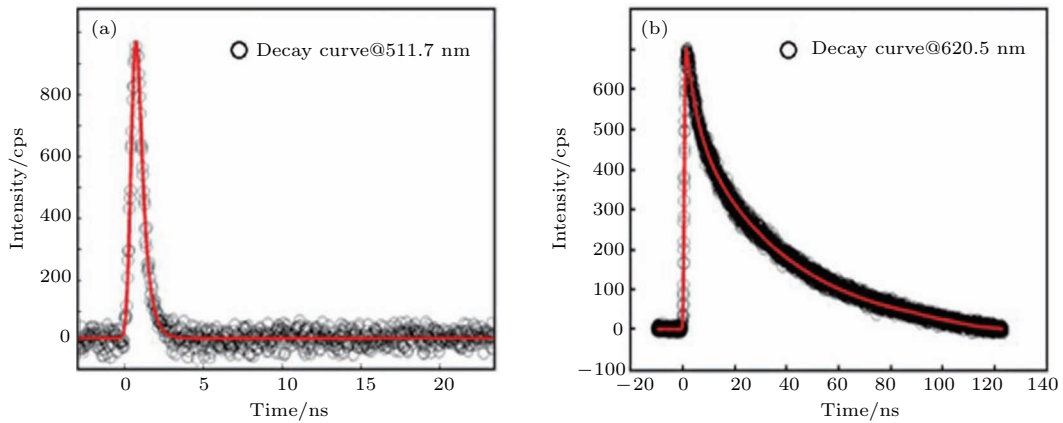


图 13 (a), (b) Co<sup>2+</sup> 掺杂 CdS 纳米带 511.7 nm 和 620.5 nm 处发光峰的发光寿命

Fig. 13. PL lifetime decay plots for Co doped CdS nanobelts upon excitation by a pulse laser 405 nm at  $\lambda_{em} = 511.7$  nm (a) and 620.5 nm (b), respectively.

具有不规则形貌的 Co<sup>2+</sup> 掺杂 CdS 纳米带偏振发光光谱如图 14 所示. 从图中可以看出, 随着偏振角度的变化, EMP 发光峰有很强的偏振特性, 而 FX 发光峰偏振特性不显著. 这种偏振特性与纳米带的形貌没有直接的联系, 这表明, 与 FX 相比, EMP 具有固定的偶极取向 [74,75], 这可能是多个 Co 离子簇的光致铁磁耦合取向所致. 这个特性表明, EMP 具有像弗伦克尔激子一样的一维特征, 一维分子结构能够增强激子相干性. LEMP 的发光光谱表明, 邻近 Co 离子的铁磁耦合自旋导致头尾偶极-偶极排列和 DMS 微结构中能谱的红移. LEMP 和离域 EMP 的区别在于, LEMP 中的电子和空穴都处于部分离域状态, 而 EMP 中的电子和空穴一

为了进一步理解 Co<sup>2+</sup> 掺杂 CdS 纳米带的发光机理, 我们对其不同发光寿命进行了研究. 图 13 是 Co<sup>2+</sup> 掺杂 CdS 纳米带不同发光峰测得的发光寿命. 通过指数拟合, 我们发现 511.7 nm 发光峰的寿命约为 0.51 ns, 这可能是 FX 和 EMP 的寿命. 如果纳米带中 EMP 和 FX 分离, 它的 EMP 的发光寿命是 1.3—1.63 ns, 比 FX 的 0.23—0.5 ns 发光寿命要长. 这两个寿命都很短, 是因为 LEMP 的快速弛豫复合 [70]. 620.5 nm 发光峰的寿命为两个组分, 分别为 0.53 ns (17%) 和 45.03 ns (83%). 短的寿命可能与其 LEMP 形成有关, 而另一个占主导的长的发光寿命 (45.03 ns) 可能是来自纯粹的 d-d 跃迁, 或者附近有深缺陷影响跃迁过程. 所以推断 620.5 nm 的发光带应该来自 Co<sup>2+</sup> 掺杂聚集导致的 LEMP 和 CdS 晶格中与 Co 离子相关的 d-d 跃迁自身, 当然载流子或者缺陷也少量参与.

个处于离域另一个受到磁性离子铁磁耦合簇的束缚, 像是一个比自由激子寿命更长的间接激子, 也就是来自另一个势能谷. 磁性离子和电子或空穴之间强的结合表明了其多粒子特征. 如果 DMS 纳米带的铁磁性相变温度  $T_c$  大于室温, 此时其邻近磁离子的铁磁自旋排列在 EMP 偶极中扮演重要角色, 具有固定偶极取向. 掺杂浓度不同的离子间交换作用不同, 其 EMP 能量也略有差异, 有时还有其他元激发参与影响. 在较低掺杂浓度的半导体体系中, 没有过多的束缚载流子或者缺陷, 这时的磁性来源单纯, EMP 具有激子-自旋-声子耦合的玻色子特征, 高密度激发时能够导致 EMP 的聚集体或者集体 EMP.

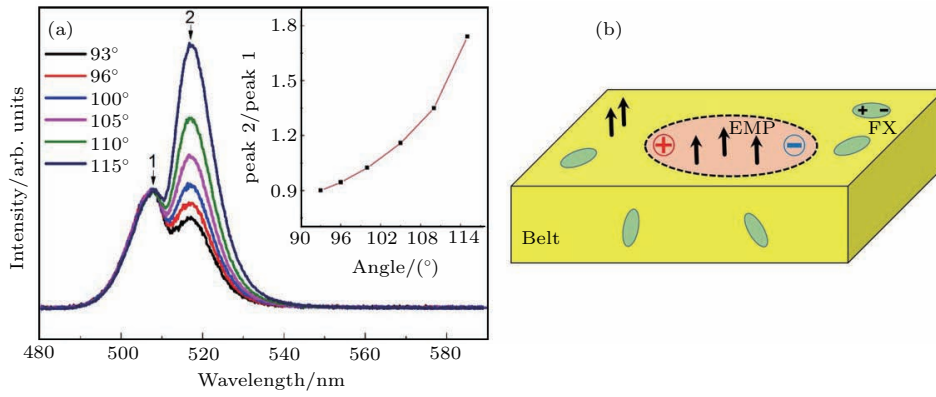


图 14 (a) 微量  $\text{Co}^{2+}$  掺杂 CdS 纳米带的偏振光谱; (b)  $\text{Co}^{2+}$  掺杂 CdS 纳米带中 FX 和 EMP 空间分布示意图  
 Fig. 14. (a) Polarized spectra of Co doped nanobelts; (b) schematic of spatial distributions of the FX and EMP with fixed-spin and dipole in the lattice of a Co doped CdS belt.

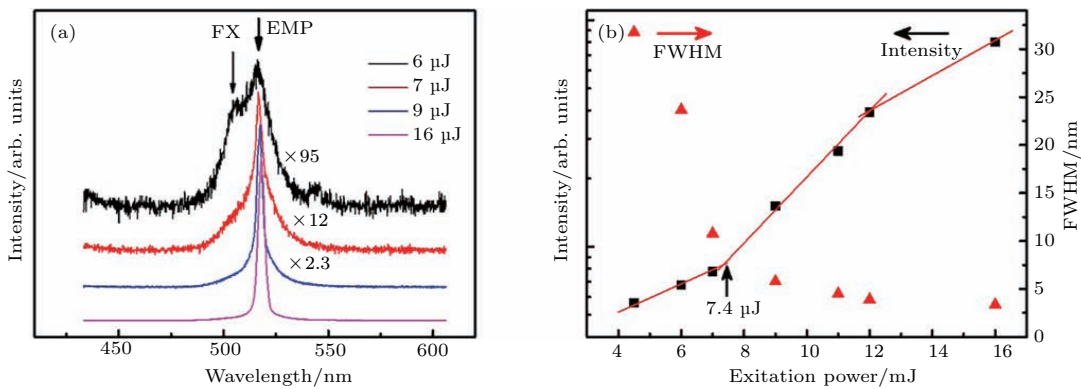


图 15 (a)  $\text{Co}^{2+}$  掺杂 CdS 纳米带在不同激发光功率激发时的发光光谱; (b) 发光峰强度和半峰宽与激发光功率的关系  
 Fig. 15. (a) PL spectra from spontaneous emission to stimulated emission when excited by 355 nm nanosecond pulse laser; (b) the PL emission intensity and fwhm is extracted and plotted as a function of pumping power.

图 15 是  $\text{Co}^{2+}$  掺杂 CdS 纳米带在 355 nm 纳秒脉冲激发光激发时的发光光谱. 不同形貌的  $\text{Co}^{2+}$  掺杂 CdS 纳米带的激射发光峰的峰位在 518 nm 左右. 当激发光功率较低时, 可以看到两个发光峰, 一个是 FX 发光峰 (508—510 nm), 另一个是 EMP 发光峰 (518—525 nm). 这两个发光峰的能量差接近于其  $2\text{LO } A_1$  声子的能量, 表明 EMP 的形成得到 LO 声子极化的辅助. 发光峰的强度和半峰宽强烈地依赖于激发光功率, 当超过一定阈值时, 发光峰强度呈非线性增加, 同时半峰宽变窄, 这是由于更多的 EMP 聚集产生的相干发光. 这种 EMP 的凝聚是由 Co 离子的铁磁耦合导致, 类似于 ZnO:Mn 体系中 Mn 离子铁磁耦合 [26] 诱发的集体 EMP 协同辐射行为, 但是区别仅在于 ZnO:Mn 体系中 EMP 的聚集需要 fs 脉冲的激发光激发, 而 CdS:Co 体系中适用于 fs 和 ns 激发光. 由于 ns 脉冲激发能够激活更多的微观相互作用, 如激子-激子、激子-电子、激子-声子和激子-自旋等相互作用, 所以 CdS:Co

纳米带体系具有更大的相干长度. 这种激射现象不仅在具有确定长度的掺杂纳米线中观察到, 在具有不规则形貌的纳米带中也存在, 说明这种 EMP 激射现象在掺杂纤锌矿微纳米结构中都有发生的机会, 而且纤锌矿纳米线或者带, 都有沿着  $c$  轴的极性, LO 声子会参与其 EMP 的形成.

能带结构的理论计算是研究固体电子结构与微观相互作用的重要手段, 图 16 所示为 CdS:Co 的能带结构图. 在硫化镉中, Co 离子处于  $C_{3v}$  晶场中, 其能级劈裂生成的  $t_{2g}$  和  $e_g$  间的直接跃迁通常较难发生, 态密度也低. 掺杂的 Co 离子的自旋-自旋耦合和自旋-轨道耦合能够有效地改变其能带构成、位置和自旋结构, 能影响 d-d 跃迁. 从图中可见对于具有铁磁耦合的两个 Co 离子, 费米能级以下的 d 态态密度向低能量 (0—0.5 eV) 方向移动, 而反铁磁耦合的两个方向 Co 离子峰变化很小 (参见图 16 中能量 > 0 的区域). 在 0—1 eV, Co 离子铁磁耦合导致原来一个峰变成三个峰, 而且 -0.25 eV 位置变

得更强. 对于Co离子铁磁耦合体系, 硫原子和镉原子的s、p态显著增强, 表明具有增强的sp-d轨道杂化<sup>[52]</sup>. 零点附近d态的不同导致其发光跃迁的改变, 可以从发光光谱在600—620 nm处的发光峰的红移看出. 如果是反铁磁耦合, d-d跃迁区域的能带结构形状在掺杂前后几乎保持不变. 在多个Co离子反铁磁耦合体系, 其连续能带边会发生蓝移, 而铁磁聚集体系发生带边红移(参见图16中箭头所示). 这种情况预示着其光学跃迁包括带边和d-d跃迁都会体现出磁耦合依赖的能量的移动. 我们在实验中发现, 带边确实出现了独立的EMP峰, 而d-d跃迁发光峰随Co离子掺杂浓度的增加而红移, 说明CdS晶格中的Co离子之间更倾向于铁磁耦合形成EMP, 同时具有铁磁耦合增强的sp-d杂化, LO声子能够参与自旋极化和去相干<sup>[76]</sup>.

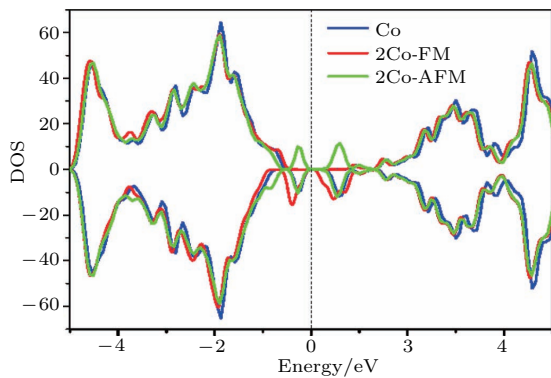


图16 掺杂CdS中一个钴离子, 两个钴离子铁磁耦合和反铁磁耦合的能态密度分布图

Fig. 16. Calculated DOS of band-edge and in-gap d state (between 5 and -5 eV) for the CdS with single Co, two Co ferromagnetic coupling, and two Co antiferromagnetic coupling.

CdS:Co体系中高密度的EMP能够通过集体的自旋极化和结合FX, 形成集体EMP (collective EMP, CEMP), 它于室温时可发生相干激射行为, 如图17所示, 也就是CEMP遇到新激子的相干散射过程. 这种CEMP是一种自旋极化的激子凝聚态, 其形成原因有: 1) Co离子通过铁磁耦合聚集, 这种离子铁磁聚集体团簇也能像外磁场一样束缚激子, 导致CEMP的形成和极化<sup>[51]</sup>; 2) 室温时, EMP比FX更稳定, 不同EMP能够通过铁磁交换相互作用耦合在一起, 延长相干长度<sup>[75]</sup>; 3) 掺杂Co离子的存在能够增强激子与A<sub>1</sub> LO声子的耦合, A<sub>1</sub>声子与纤锌矿晶体偶极极化成正比例相关, 长程传播, 有利于集体激子极化子的形成<sup>[17]</sup>和沿c轴传播, 增加极化激子相干长度; 4) 如果在

一维晶体结构中, 纤锌矿结构沿c轴方向的2LO A<sub>1</sub>声子能够进一步促进FX和EMP传输和耦合, 有利于相干CEMP态的形成<sup>[76]</sup>; 这易存在于掺杂纳米体系, 却不同于由半导体和磁性半导体组成的二维磁性量子阱中的激子凝聚<sup>[77]</sup>; 量子阱中磁激子也可发生二维玻色爱因斯坦凝聚态, 其横向极化具有强的库仑排斥, 故可能没有好的相干特性; 与共轭分子中的H-聚体类似, 只有在极低温时才能发生凝聚<sup>[78]</sup>; 对于二维激子凝聚态, 由于激子头-头、尾-尾排列模式使激子具有较大的排斥力, 所以通常更需要施加强磁场才能使激子凝聚态的极化和稳定<sup>[79]</sup>; 但是在本文研究的纤锌矿型磁性离子掺杂纳米带或者纳米线中, 一维效应显著, 这是因为EMP极化与LO声子极化具有自旋极化和偶极极性耦合叠加的可能, 其交换相互作用和它们的头-尾、头-尾排列使得EMP之间强化了相互吸引作用, 即在这种单轴晶格中它们通过铁磁交换相互作用和双极化子极化的叠加促使激子极化子间吸引力提升与稳定性提高<sup>[80,81]</sup>, 极大地强化了EMP效应; 5) 纤锌矿CdS具有很高的激子结合能<sup>[82]</sup> ( $E_{b, \text{CdS}} = 30 \text{ meV}$ ), 2LO声子的加盟会使EMP会使其稳定化能大于74 meV ( $E_{b, \text{CdS}} + E_{\text{exchange}} + E_{2\text{LO}}$ ), 对于连续导带, 这个数值远大于室温能量 $kT$ , 因此在Co掺杂的CdS微结构中, EMP很容易抵消杂质和载流子等造成的散射效应, 可以耦合成为自旋极化激子凝聚态.

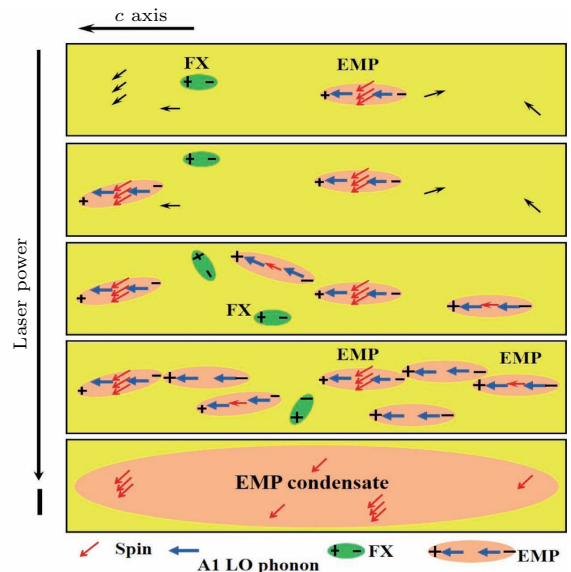


图17 随着激发光功率增加, Co掺杂CdS纳米带中EMP凝聚态的形成过程示意图

Fig. 17. Formation of collective magnetic polarons and the onset of bosonic lasing in Co doped CdS nanobelts.

总之, 我们观察到掺杂稀磁半导体纳米带中三个相关的新物理效应: EMP 的形成, 激子参与的铁磁耦合的 d-d 跃迁 (LEMP), EMP 聚集发出的玻色子激光. 其中需要强调的是, 光生载流子与铁磁耦合的磁性离子间的自旋交换相互作用导致体系中 EMP 的形成, 这是一个新的由自旋关联产生的势能谷里的元激发. 当激发光功率增加时, 高密度稳定的 EMP 能够通过进一步的长程自旋关联和与 2LO 声子相互作用聚集形成高密度凝聚体. 由于纳米结构 (纳米线、纳米带) 在维度上的限制, 这些凝聚体能够融合在一起可能形成更大的瞬态光致铁磁域, 有待未来探测. 由于样品中形貌不均一, 且外部和内部的光学微腔的无法形成, 所以激发后的发射过程不是来源于光学微腔模式, 而是来自于体系内自旋极化关联的多 EMP 凝聚体跃迁. 受激激子与自旋极化相干 CEMP 的散射相互作用, 以 EMP 凝聚态发出单色相干光. 这一发现为未来通过磁场调控激光、实现自旋极化激光提供可能性, 并为实现自发自旋极化辅助的激子凝聚现象研究开辟了路径.

## 5 总 结

本文通过对过渡金属离子掺杂的具有铁磁性的稀磁半导体微纳结构的微区发光光谱研究, 发现掺杂离子团簇中离子间能够产生铁磁耦合, 这种铁磁耦合是其铁磁性的来源之一. 它的存在还与一种新型 EMP 的产生直接相关, 这种微区自旋耦合存在于掺杂过渡金属离子的微纳结构中而不是过渡金属化合物体相材料, 因为其体相材料主要以反铁磁耦合态稳定存在. 如果在半导体晶格中的掺杂离子形成铁磁耦合团簇, 该团簇的 d-d 跃迁会有辐射性增强, 会发生红移, 与 J-聚体中弗伦克尔激子行为类似. 铁磁耦合团簇结合自由激子形成独立的 EMP, 类似于更高稳定性的束缚激子. 当激发光功率增大时, 无其他元激发或者杂质缺陷影响, 它们会聚集形成激子凝聚态或者集体激子束缚态, 然后发出相干激射. 这种 DMS 微结构通常需要较低的掺杂浓度, 过量掺杂会导致一些束缚载流子的形成, 与 EMP 共存, 从而在微结构中影响 EMP 间的自旋极化和相干性, 导致产生电子空穴等离子体, 而不是 CEMP. CEMP 的产生是稀磁半导体中的一种较特殊的情况, 研究它的性质与应用十分有价值, 能够把普通发光转换成自旋极化的偏振光,

用于量子调控. 当然还有另一种情况, 掺杂过程中还同时有反铁磁耦合的过渡金属-负离子复合团簇, 在稀磁半导体中也很常见, 可能用于产生另一种自旋光子, 它们的性质都很值得深入研究.

自旋极化的电子行为是近年来研究新型量子态最受关注的课题, 例如拓扑绝缘体, 而且其界面自旋极化态除电子外, 还能限域光子<sup>[83]</sup>, 调控光子传播行为; 此外, 在磁性半导体中自旋极化激子和光子行为的研究, 尤其在光量子调控上的探索仍很缺乏. 与之相对应, 光子自身的自旋轨道耦合与调控的研究近年来却在飞速发展, 其进一步拓宽了自旋调控的范围和应用<sup>[84]</sup>. 结合物质的本征自旋, 自旋极化的电子学和光子学均日益受到关注, 它们将带来更多新的量子性质和应用. 这些进展均证明, 微纳结构的量子研究与应用仅仅是开始, 未来还有更神奇的事情在等待着我们去发现.

## 参考文献

- [1] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnár S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [2] Dietl T 2010 *Nat. Mater.* **9** 965
- [3] Merkulov I A, Yakovlev D R, Keller A, Ossau W, Geurts J, Waag A, Landwehr G, Karczewski G, Wojtowicz T, Kossut J 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1431
- [4] Bhattacharjee A K, Benoit Guillaume C 1997 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **55** 10613
- [5] Norberg N S, Parks G L, Salley G M, Gamelin D R 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 13195
- [6] Beaulac R, Schneider L, Archer P I, Bacher G, Gamelin D R 2009 *Science* **325** 973
- [7] Schwartz D A, Norberg N S, Nguyen Q P, Parker J M, Gamelin D R 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 13205
- [8] Bhattacharjee A K 2007 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **76** 075305
- [9] Kavokin A, Gil B, Bigenwald P 1998 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **57** 4261
- [10] Eisenstein J P, MacDonald A H 2004 *Nature* **432** 691
- [11] Su, J J, MacDonald A H 2008 *Nature Phys.* **4** 799
- [12] Kłopotowski Ł, Cywiński Ł, Wojnar P, Voliotis V, Fronc K, Kazimierzczuk T, Gołnik A, Ravaro M, Grousson R, Karczewski G, Wojtowicz T 2011 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **83** 081306
- [13] Mackh G, Ossau W, Yakovlev D R, Waag A, Landwehr G, Hellmann R, Göbel E O 1994 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **49** 10248
- [14] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404
- [15] Raebiger H, Lany S, Zunger A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 167203
- [16] Ivanov V A, Pashkova O N, Ugolkova E A, Sanygin V P, Galéra R M 2008 *Inorg. Mater.* **44** 1041

- [17] Zou B S, Liu R B, Wang F F, Pan A L, Cao L, Wang Z L 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 12865
- [18] Bulakh B, Khomenkova L, Kushnirenko V, Markevich I 2004 *Europ. Phys. J.: Appl. Phys.* **27** 305
- [19] Schmitt-Rink S, Chemla D S, Miller D A B 1989 *Adv. Phys.* **38** 89
- [20] Johnson J C, Yan H, Yang P, Saykally R J 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 8816
- [21] Johnson J C, Knutsen K P, Yan H, Law M, Zhang Y, Yang P, Saykally R J 2004 *Nano Lett.* **4** 197
- [22] Klingshirn C 1992 *J. Cryst. Growth* **117** 753
- [23] Griffin A, Snoke D W, Stringari S 1996 *Bose-Einstein Condensation* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [24] Godde T, Reshina I I, Ivanov S V, Akimov I A, Yakovlev D R, Bayer M 2010 *Phys. Status Solidi (b)* **247** 1508
- [25] Wang R P, Xu G, Jin P 2004 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **69** 113303
- [26] Liu R, Shi L, Zou B 2014 *ACS Appl. Mat. Interf.* **6** 10353
- [27] Rashba E, Sturge M 1982 *Excitons* (North Holland: Amsterdam)
- [28] Liu R B, Zou B S 2011 *Chin. Phys. B* **20** 47104
- [29] Pokatilov E P, Fomin V M, Devreese J T, Balaban S N, Klimin S N 2000 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **61** 2721
- [30] Butov L V, Lai C W, Ivanov A L, Gossard A C, Chemla D S 2002 *Nature* **417** 47
- [31] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [32] Cao L, Miao Y, Zhang Z, Xie S S, Yang G Z, Zou B S 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 024702
- [33] Löwenich R, Schäfer W, Kner P, Chemla D S 1997 *Physica Status Solidi (a)* **164** 347
- [34] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [35] Sharma P, Gupta A, Rao K V, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Guillen J M O, Johansson B, Gehring G A 2003 *Nat. Mater.* **2** 673
- [36] Jin Z W, Yoo Y Z, Sekiguchi T, Chikyow T, Ofuchi H, Fujioka H, Oshima M, Koinuma H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 39
- [37] Norberg N S, Kittilstved K R, Amonette J E, Kukkadapu R K, Schwartz D A, Gamelin D R 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 9387
- [38] Furdyna J K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** R29
- [39] Takahashi M 2004 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **70** 035207
- [40] Mizokawa T, Nambu T, Fujimori A, Fukumura T, Kawasaki M 2002 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **65** 085209
- [41] Demokritov S O, Demidov V E, Dzyapko O, Melkov G A, Serga A A, Hillebrands B, Slavin A N 2006 *Nature* **443** 430
- [42] Maksimov A A, Bacher G, McDonald A, Kulakovskii V D, Forchel A, Becker C R, Landwehr G, Molenkamp L W 2000 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **62** R7767
- [43] Seufert J, Bacher G, Scheibner M, Forchel A, Lee S, Dobrowolska M, Furdyna J K 2001 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027402
- [44] Sun L, Chen Z, Ren Q, Yu K, Bai L, Zhou W, Xiong H, Zhu Z Q, Shen X 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 156403
- [45] Xie W, Dong H, Zhang S, Sun L, Zhou W, Ling Y, Lu J, Shen X, Chen Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 166401
- [46] Liu R, Pan A, Fan H, Wang F, Shen Z, Yang G, Xie S, Zou B 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 136206
- [47] Leung Y H, Kwok W M, Djurišić A B, Phillips D L, Chan W K 2005 *Nanotechnology* **16** 579
- [48] Paredes B, Widera A, Murg V, Mandel O, Fölling S, Cirac I, Shlyapnikov G V, Hänsch T W, Bloch I 2004 *Nature* **429** 277
- [49] Kinoshita T, Wenger T, Weiss D S 2004 *Science* **305** 1125
- [50] Eisenstein J P, MacDonald A H 2004 *Nature* **432** 691
- [51] Kamran M A, Liu R, Shi L, Li Z, Marzi T, Schöppner C, Farle M, Zou B S 2014 *Nanotechnology* **25** 385201
- [52] Kamran M A, Liu R, Shi L, Zou B S, Zhang Q 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 17777
- [53] Zuo T, Sun Z, Zhao Y, Jiang X, Gao X 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6618
- [54] Pradhan N, Peng X 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 3339
- [55] Hazarika A, Layek A, De S, Nag A, Debnath S, Mahadevan P, Chowdhury A, Sarma D D 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 267401
- [56] Erwin S C, Zu L J, Haftel M I, Efros A L, Kennedy T A, Norris D J 2005 *Nature* **436** 91
- [57] Yang G, Xu G, Chen B, Zou S, Liu R, Zhong H, Zou B 2013 *Chem. Mater.* **25** 3260
- [58] Bhattacharyya S, Estrin Y, Rich D H, Zitoun D, Koltypin Y, Gedanken A 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 22002
- [59] Gumlich H E, Moser R, Neumann E 1967 *Phys. Status Solidi (b)* **24** K13
- [60] Nag A, Cherian R, Mahadevan P, Gopal A V, Hazarika A, Mohan A, Vengurlekar A S, Sarma D D 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 18323
- [61] Cui X Y, Delley B, Freeman A J, Stampfl C 2007 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **76** 045201
- [62] Durst A C, Bhatt R N, Wolff P A 2002 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **65** 235205
- [63] Wojtowicz T, Kolešnik S, Miotkowski I, Furdyna J K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2317
- [64] Beaulac R, Feng Y, May J W, Badaeva E, Gamelin D R, Li X 2011 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **84** 195324
- [65] Delikanli S, He S, Qin Y, Zhang P, Zeng H, Zhang H, Swihart M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 132501
- [66] Kisliuk P, Chang N C, Scott P L, Pryce M H L 1969 *Phys. Rev.* **184** 367
- [67] Spano F C, Silva C 2014 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 477
- [68] Muhammad A K, Zhang Y Y, Liu R B, Shi L J, Zou B S 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 067802
- [69] Zou S, Kamran M A, Shi L J, Liu R B, Guo S, Kavokin A, Zou B S 2016 *ACS Photon.* **3** 1809

- [70] Bonanni A, Navarro-Quezada A, Li T, Wegscheider M, Matěj Z, Holý V, Lechner R T, Bauer G, Rovezzi M, D'Acapito F, Kiecana M, Sawicki M, Dietl T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 135502
- [71] Zhang Y B, Assadi M H N, Li S 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 175802
- [72] Oka Y, Shen J, Takabayashi K, Takahashi N, Mitsu H, Souma I, Pittini R 1999 *J. Lumin.* **83** 83
- [73] Godlewski M, Yatsunenko S, Khachapuridze A, Ivanov V Y, Gołacki Z, Karczewski G, Bergman P J, Klar P J, Heimbrodtt W, Phillips M R 2004 *J. Alloy. Compd.* **380** 45
- [74] Chang K, Peeters F M 2003 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **68** 205320
- [75] Katayama K, Miyajima K, Ashida M, Itoh T 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 325801
- [76] Dey A, Yarlagadda S 2014 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **89** 064311
- [77] Butov L V, Filin A I 1998 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **58** 1980
- [78] Snoko D W 2011 *Adv. Condens. Matter Phys.* **2011** 938609
- [79] Moskalenko S A, Liberman M A, Dumanov E V 2011 *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **6** 393
- [80] Hague J P, Kornilovitch P E 2010 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **82** 094301
- [81] Hague J P, Kornilovitch P E, Samson J H, Alexandrov A S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 037002
- [82] Voigt J, Spiegelberg F, Senoner M 1979 *Phys. Status Solidi* **91** 189
- [83] Bandres M A, Wittek S, Harari G, Parto M, Ren J, Segev M, Christodoulides D N, Khajavikhan M 2018 *Science* **359** 4005
- [84] Bliokh K Y, Rodríguez-Fortuño F J, Nori F, Zayats A V 2015 *Nature Photon.* **9** 796

## INVITED REVIEW

# Excitonic magnetic polarons and their luminescence in II-VI diluted magnetic semiconductor micro-nanostructures\*

Zou Shuang-Yang<sup>1)4)</sup> Muhammad Arshad Kamran<sup>2)</sup> Yang Gao-Ling<sup>3)</sup> Liu Rui-Bin<sup>1)</sup>  
 Shi Li-Jie<sup>1)</sup> Zhang Yong-You<sup>1)</sup> Jia Bao-Hua<sup>4)</sup> Zhong Hai-Zheng<sup>1)</sup> Zou Bing-Suo<sup>1)†</sup>

1) (*School of Materials Science and Engineering, Beijing Key Laboratory of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

2) (*Department of Physics, College of Science Majmaah University, Al-Zulfi 11932, Saudi Arabia*)

3) (*Department of Physics of Complex Systems, Faculty of Physics, Weizmann Institute of Science, Rehovot 7610001, Israel*)

4) (*Centre for Micro-Photonics, Faculty of Science, Engineering and Technology, Swinburne University of Technology, Victoria 3122, Australia*)

( Received 22 June 2018; revised manuscript received 25 September 2018 )

## Abstract

Spin is an intrinsic nature of the angular momentum of elementary particle like electron and photon. Currently the collective spin behaviors of the multi-electrons in condensed matter, such as GMR, CMR and topological insulator which are the behaviors of ground state, have been a research focus in the condensed matter physics, due to the fact that the collective spin is related to electronic transports. Exciton is another type of bosonic quasiparticle, an excited state of electron-hole pair in solid, which has a short lifetime and can recombine to emit light. Whether excitons can also exhibit the spin-polarized dominance before they recombine, has not been understood yet. It is proposed that excitons form condensate by themselves or light binding. Can coupled spins conduce to the formation of the exciton condensate in solid? Excitonic magnetic polaron (EMP) is the composite exciton of ferromagnetically coupled spins and free excitons in magnetic semiconductors, which may lead to ferromagnetic Bose-Einstein condensate (BEC) due to the binding of collective spins in a microstructure, like the photon binding excitons (exciton polaritons) in an optical cavity. However, this subject has not been a research focus yet. Here in this paper, we review the progress of the EMP formation, its dynamic behaviors and spin polarized collective EMP emission and lasing in II-VI dilute magnetic semiconductor microstructures in our group. Besides, we also present some expectations for the applications or advances in the quantum phenomena such as spin-related emission and lasing, spin induced BEC, photon induced magnetism and Hall effect, etc. Even more achievements of EMP could be expected in the future.

**Keywords:** exciton, excitonic magnetic polaron, luminescence, Bosonic lasing

**PACS:** 71.35.-y, 71.35.Ji, 78.47.jd, 05.30.Jp

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181211

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2014CB920903).

† Corresponding author. E-mail: [zoubs@bit.edu.cn](mailto:zoubs@bit.edu.cn)