



金红石TiO₂材料热电子弛豫动力学第一性原理计算研究

师展¹, 郑镇法^{1*}, 郑奇靖^{1,2,3*}, 赵瑾^{1,3,4,5*}

1. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026;

2. 中国科学技术大学, 精准智能化学重点实验室, 合肥 230026;

3. 中国科学技术大学, 合肥国家实验室, 合肥 230088;

4. 中国科学技术大学, 合肥国家微尺度物理科学研究中心, 合肥 230026;

5. 美国匹兹堡大学物理与天文系, 匹兹堡 15260, 美国

*联系人, 郑镇法, E-mail: zzfgjs@mail.ustc.edu.cn; 郑奇靖, E-mail: zqj@ustc.edu.cn; 赵瑾, E-mail: zhaojin@ustc.edu.cn

收稿日期: 2024-10-06; 接受日期: 2024-10-31; 网络出版日期: 2024-11-26

国家自然科学基金(编号: 12125408, 12334004, 12174363)、科技部量子通信与量子计算机重大项目(编号: 2021ZD0303306)和中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDB0450101)资助项目

摘要 在太阳能转化过程中, 激发态热载流子的动力学行为决定了能量转化的效率. 我们采用动量空间非绝热分子动力学(NAMD_k)方法研究了金红石TiO₂体系中的热电子弛豫过程. 研究中, 我们选择了两种初始能量的热电子, 其动量都位于 Γ 点, 能量分别为 $E_{ini} = 0.64$ eV和 $E_{ini} = 2.75$ eV. 结果显示, 热电子弛豫过程主要包括两个阶段: (1) 首先, 热电子被散射到第一布里渊区的等能面上, 形成热电子系综, 此过程能量基本保持不变, 只有动量发生变化, 称为动量弛豫过程. 对于 $E_{ini} = 0.64$ eV和 $E_{ini} = 2.75$ eV两种情况, 动量弛豫时间均在15–25 fs之间; (2) 随后, 热电子系综作为一个整体逐渐弛豫至导带底, 这一阶段称为能量弛豫过程, 其中 $E_{ini} = 0.64$ eV和 $E_{ini} = 2.75$ eV的能量弛豫时间分别为39和97 fs. 在热电子弛豫过程中, 其能量通过电声耦合转移给体系晶格, 激发更多的声子, TiO₂是一种离子晶体, 在热电子弛豫过程中, Fröhlich电声耦合起到了关键作用, 导致大部分热电子的能量转移至 Γ 点的 A_{1g} 声子, 激发了Ti–O拉伸的纵光学支声子. 我们的研究为理解金红石TiO₂体内的热电子弛豫与能量转化过程提供了新的理论基础.

关键词 第一性原理计算, 电声耦合, 热电子弛豫, 动量空间非绝热分子动力学

PACS: 82.20.Gk, 31.15.Ar, 63.20.kd, 72.10.Di, 47.11.Mn

1 引言

近年来, 半导体材料在光电子器件、太阳能电池

和光催化等领域的应用中展现了巨大的潜力^[1]. 在这些应用中, 光激发产生的热载流子(如热电子和热空穴)的动力学行为直接决定了能量转换的效率^[2]. 例如,

引用格式: 师展, 郑镇法, 郑奇靖, 等. 金红石TiO₂材料热电子弛豫动力学第一性原理计算研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2025, 55: 214210
Shi Z, Zheng Z F, Zheng Q J, et al. First principles study of the hot electron relaxation dynamics in rutile TiO₂ (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2025, 55: 214210, doi: [10.1360/SSPMA-2024-0443](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0443)

在太阳能电池的应用中, 如果热载流子在向低能级弛豫的过程中遇到瓶颈, 则有更多机会将较高能量的热载流子通过电极输出形成电流, 得到更高的输出电压^[3]; 在光催化过程中, 高能的热载流子在弛豫过程中将其能量通过电声耦合转移给原子系统, 也就是半导体表面与吸附分子, 这有可能降低反应势垒, 也可能改变分子-表面之间的能级匹配, 促进分子捕获电子空穴的可能性, 提升光催化反应的效率. 因此, 理解不同材料体系中热载流子弛豫过程具有重要的意义.

热电子弛豫的过程主要包括电子-电子散射与电子-声子散射过程, 其中电子-电子散射过程发生的时间尺度很短, 通常认为在几十飞秒(fs)之内^[4], 电子-声子散射过程的时间则常常发生在皮秒(ps)量级^[5]. 因此, 想要了解热电子弛豫的动力学过程, 需要超快时间尺度的实验技术与理论模拟方法. 受益于超快激光技术的发展, 人们在最近几年中开展了对于半导体材料热电子弛豫过程的研究. 2016年, Tanimura等人^[6]利用时间分辨角分辨双光子光电子能谱(Time- and Angle-Resolved Two-Photon Photoemission Spectroscopy, TR-2PPE)对GaAs中的热电子弛豫进行了研究, 他们提出热电子弛豫的过程可以分成两个阶段: 第一阶段为动量弛豫阶段, 时间尺度大约在10 fs, 在这个过程中, 热电子通过电子-声子散射被散射到整个布里渊区的等能面上, 形成准平衡的热电子系综, 其能量变化很小; 第二阶段为能量弛豫阶段, 在这个阶段内准平衡的热电子系综将以一个整体的形式向下弛豫, 直到达到导带底, 时间尺度在几个ps量级. 随后, 两个阶段的弛豫过程以及热电子系综的概念在其他几种材料中也相继被实验证实^[7,8].

第一性原理计算一直是人们理解各种材料性质的重要手段, 近年来, 利用第一性原理计算研究激发态载流子动力学是第一性原理计算领域的新兴方向. 最初, 人们利用微扰论的方法, 通过电声耦合矩阵元的计算来得到电子-声子散射的时间尺度^[9], 然而, 这种方法无法给出载流子的含时动力学信息. 随后, 人们又发展了含时玻尔兹曼方程方法, 在这种方法中, 无论是电子还是声子都遵循基于准经典近似的含时玻尔兹曼方程, 而他们之间的耦合则用电声耦合来表示^[10,11]. 之后, 也有人用基于平均场近似的real-time TDDFT以及基于准经典近似^[12], 结合面跳跃与含时Kohn-Sham方程的非绝热分子动力学(Nonadiabatic Molecular Dy-

namics, NAMD)来研究材料中的热电子弛豫^[13]. 2023年, 赵瑾课题组^[14]通过直接在含时演化哈密顿量中引入电声耦合矩阵元, 将实空间的NAMD方法扩展到动量空间, 发展了NAMD_k方法, 可以直接在动量空间中研究热载流子的弛豫. 利用这种方法, 他们先后研究了石墨烯材料与晶体硅中的热电子弛豫^[14,15]. 在Si材料中, 他们同样观察到了热电子系综的形成以及动量弛豫与能量弛豫阶段, 理论模拟的结果与实验结果吻合得非常好^[15]. 几乎同时, Xie等人^[16], Lu和Long^[17], Zheng和Wang^[18]也在这个研究方向上进行了探索.

本工作中, 我们采用NAMD_k方法系统地研究了金红石结构TiO₂中的热电子弛豫的动力学过程. TiO₂是一种宽禁带半导体材料, 在光催化以及太阳能电池领域都有比较重要的应用^[19,20]. 我们选取了导带底以上0.64与2.75 eV两个位置作为热电子的初始能量来进行研究($E_{ini} = 0.64$ eV与 $E_{ini} = 2.75$ eV), 研究发现, 与晶体Si类似, 无论热电子从哪个初始能量开始弛豫, 都会经历: (1) 动量弛豫, 形成热电子系综, 以及(2)能量弛豫, 热电子系综整体弛豫, 并将能量转移给声子两个不同阶段. 对于两种不同初始能量的热电子, 其动量空间弛豫的时间尺度都在15–20 fs左右, 其能量弛豫时间分别是39和97 fs. 在热电子弛豫的过程中, 其能量通过电声耦合传递给晶格并激发声子, 对于TiO₂来说, 大部分热电子的能量传递给了能量约90 meV的A_{1g}模式. 本工作给出了金红石TiO₂体系热电子弛豫的完整物理图像, 对于优化基于金红石TiO₂的太阳能电池及光催化器件效率有着重要的意义.

2 方法

本文的模拟采用NAMD_k方法进行, 其中, 含时哈密顿量可以分为原子平衡位置的哈密顿量以及偏离平衡位置的贡献两部分:

$$\bar{H}^{el}(r; R(t)) = \bar{H}^0(r; R_0) + \Delta V(r; R(t)), \quad (1)$$

其中, $\bar{H}^0$ 是原子处于平衡位置时的Kohn-Sham哈密顿量, ΔV 是由原子核位移 $\Delta R(t)=R(t)-R_0$ 引起的势能变化. 将载流子的波函数以平衡原子位置的Kohn-Sham轨道为基组进行展开: $|\Psi(r; R(t))\rangle = \sum_{nk} c_{nk}(t) |\psi_{nk}(r; R_0)\rangle$, 其中 $\psi_{nk}(r; R_0)$ 为轨道基组, $c_{nk}(t)$ 为展开系数, 代入薛定谔

方程得到系数的演化方程:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_{mk'}(t) = \sum_{nk} (H_{mk',nk}^0 + H_{mk',nk}^{ep}) c_{nk}(t), \quad (2)$$

这里 $H_{mk',nk}^0$ 和 $H_{mk',nk}^{ep}$ 分别代表对角Kohn-Sham能量矩阵元和电声耦合矩阵元. 其中,

$$H_{mk',nk}^{ep} = \langle \psi_{mk'} | \Delta V | \psi_{nk} \rangle. \quad (3)$$

在简谐近似下可以写成

$$H_{mk',nk}^{ep} = N_p^{-1/2} \sum_q (g_{mnv}(k, q) \delta_{q, k' - k} Q_{qv}(t) / l_{qv}), \quad (4)$$

其中, N 是根据Born-von Kármán边界条件的单元格数量, l_{qv} 是零点位移幅度, $g_{mnv}(k, q)$ 是电声耦合矩阵元:

$$g_{mnv}(k, q) = \langle u_{mk+q} | \Delta_{qv} V(r; R_0) | u_{nk} \rangle_{uc}. \quad (5)$$

$Q_{qv}(t)$ 是具有动量 q 的第 v 支的声子的简正坐标:

$$Q_{qv}(t) = l_{qv} \sqrt{n_{qv} + \frac{1}{2}} (e^{-i\omega_{qv}t} + e^{i\omega_{qv}t}), \quad (6)$$

这里的 n_{qv} 是指声子模式的数量, 可以直接由玻色-爱因斯坦分布给出:

$$n_{qv} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{qv}}{k_B T}} - 1}. \quad (7)$$

电声耦合矩阵元 $g_{mnv}(k, q)$ 可以通过密度泛函微扰理论或有限差分方法计算得到. 除了利用玻色-爱因斯坦分布以外, $Q_{qv}(t)$ 也可以通过其他方法获得, 例如从分子动力学模拟中使用正规模式分解方法得到^[21], 或者由含时玻尔兹曼方程获得^[22].

我们使用第一性原理计算软件Quantum Espresso (QE)^[23] 来对金红石TiO₂的电子结构、声子谱以及电声耦合来进行计算, 计算使用PBEsol泛函^[24]、超软赝势^[25], 平面波函数的能量截断值采用100 Ry. 我们首先使用QE的密度泛函微扰方法在4×4×4的 q 点网格上计算声子的性质. 随后使用Wannier90在更精细的 k 点网格上进行插值计算. 经过电子和声子的计算后, 电声耦合矩阵元 $g_{mnv}(k, q)$ 由Perturbo包给出. 最后在16×16×16的 k 点网格和 q 点网格上进行热电子弛豫的计算.

3 结果与讨论

3.1 电子结构与电声耦合

在进行热电子弛豫的计算之前, 我们先来了解一下金红石TiO₂的基本电子结构. 图1(a)给出了金红石TiO₂的能带结构. TiO₂是一种宽禁带半导体材料, DFT计算结果给出了2.0 eV的能隙, 我们使用的是PBEsol

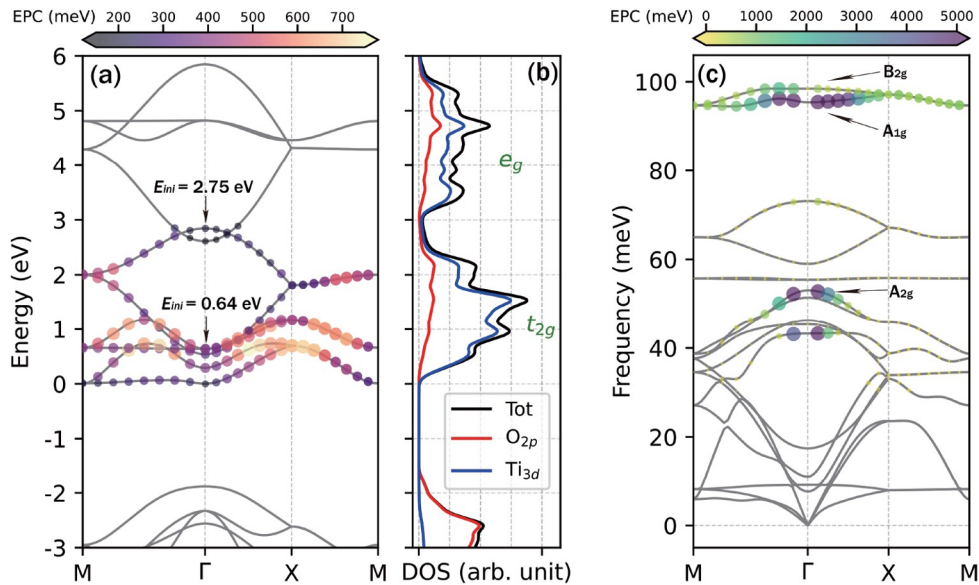


图 1 (网络版彩图)金红石TiO₂的电子能带图(a)、电子态密度图(b), 以及声子谱(c). (a)和(c)中的色点代表该处的电声耦合
Figure 1 (Color online) Electronic band structure (a), density of states (DOS) (b), and phonon dispersion (c) of rutile-TiO₂. The color dots in (a) and (c) represent the corresponding electron-phonon coupling.

泛函, 由于密度泛函理论的自相互作用的问题, 能隙明显被低估^[26]. 不过, 在本文中, 我们关心的是热电子弛豫的过程, 也就是能量较高的热电子弛豫到导带底的过程, 热电子的弛豫没有跨越材料能隙, 因此, 能隙的低估对结果没有显著的影响. 图1(b)给出了金红石TiO₂的总态密度(DOS)以及投影到Ti_3d和O_2p轨道上的分态密度(pDOS), 可以看到TiO₂的价带主要由O_2p构成, 而导带主要由Ti_3d构成, 两种轨道也有比较强的轨道杂化. 由于晶体场劈裂, 导带的Ti_3d轨道将会劈裂成以 d_{xy} , d_{yz} 和 d_{xz} 为主要成分的 t_{2g} 轨道, 以及以 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 为主要成分的 e_g 轨道, 分别对应于DOS中的两个峰. t_{2g} 轨道的成键形式为 π^* , 这几条能带保留了 d 轨道能带常见的局域性, 色散较弱而带宽较窄, 对应于DOS上比较高的峰; 而 e_g 轨道的成键方式是 σ^* , 由于轨道之间较强的相互作用, e_g 轨道能带相对于 t_{2g} 有强的色散与更宽的带宽, DOS上对应的峰也较低.

热电子弛豫过程主要由电声耦合的大小所决定, 在图1(a)和(c)中, 我们分别在体系的能带图以及声子谱上给出了电声耦合的大小. 图1(a)中将某一个电子态对所有不同模式声子的电声耦合进行求和, 图1(c)中将某一个声子模式与0–3 eV的所有电子态之间的电声耦合矩阵元求和. 图1(a)中可以看出, 如果我们取导带底为能量零点, 那么能量低于1.0 eV的 t_{2g} 能带, 包括

导带(CB)及导带以上的四条能带有相对较大的电声耦合, 能量较高的 t_{2g} 能带的电声耦合相对较小. 从图1(c)中可以看到, 能量第二高的光学支声子, 其不可约表示为 A_{1g} , 与电子态的电声耦合最大, 其次是能量为50 meV左右的 A_{2g} 模式与能量最高的 B_{2g} 模式. 对于耦合最强的 A_{1g} 模式来说, 其电声耦合在 Γ 点趋于发散, 这是由于TiO₂是一种典型的离子晶体, 因此, 其电声耦合表现出明显的Fröhlich电声耦合性质^[27], 电声耦合在声子的波 $q \rightarrow 0$ 的点会发散, 也就是说, Γ 点附近声子的电声耦合比其他 q 点的声子要大很多. 从金红石TiO₂的声子谱中可以看到, A_{1g} 是对应于Ti–O键拉伸振动的纵光学支声子^[28].

以导带底为能量零点, 我们选择了 Γ 点位置 $E_{ini} = 0.64$ eV与 $E_{ini} = 2.75$ eV作为热电子的初始能量, 如图1(a)中所示, Γ 点 $E_{ini} = 2.75$ eV对应的是能量最高的一条 t_{2g} 能带, 可以看到, 本文所研究的主要是 t_{2g} 轨道主导的热电子弛豫过程. 下面我们将逐一讨论这两种情况.

3.2 较低能量热电子弛豫与声子激发过程

图2(a)给出了 $E_{ini} = 0.64$ eV情况下热电子能量弛豫的动力学过程, 其中的蓝线给出了热电子平均能量随时间变化的情况, 色条代表每一个能级上电子的占

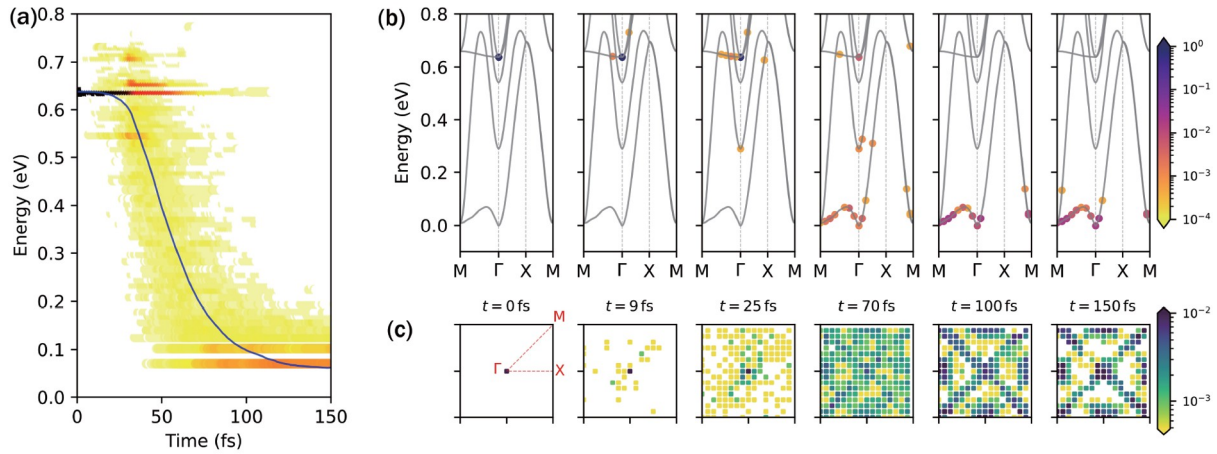


图 2 (网络版彩图)低能激发的热电子弛豫. (a) 热电子能量的弛豫情况. 色条代表不同能态下的归一化电子分布, 蓝线表示平均电子能量. (b) 布里渊区内沿着高对称线M-Γ-X-M在不同能带上的电子布居快照. (c) 布里渊区 $z = 0$ 时二维切面不同时刻热电子布居快照

Figure 2 (Color online) Relaxation of hot electron excited at low energy. (a) Energy relaxation of the hot electron. The color bar represents the normalized electron distribution in different energy states, and the blue line represents the average electron energy. (b) Snapshots of electronic population at different energy bands along the high symmetry line M-Γ-X-M in the Brillouin zone. (c) Hot electron population snapshots at different times of a two-dimensional section of the Brillouin zone at $z = 0$.

据数, 图2(b)和(c)给出了热电子弛豫过程中一些典型时刻热载流子在能带上和第一布里渊区内的分布. 从图2(a)可以看出, 在热电子开始弛豫的最初25 fs内, 能量几乎没有发生变化, 从图2(b)和(c)可以看出, 在这个时间段内, 热电子已经散射到了整个布里渊区的等能面上. 因此, 我们可以将最初的25 fs理解为所谓的动量弛豫过程, 热电子在这个过程中散射到布里渊区内的等能面上, 形成热电子系统. 在20–150 fs时间范围内, 可以看到热电子的能量逐渐弛豫到导带底, 从图2(b)和(c)可以看到最终热电子主要分布在 Γ -M之间比较平坦的区域内. 这个时间段对应于热电子的能量弛豫过程. 用高斯函数拟合可以得到热电子能量弛豫的时间为39 fs.

热电子在其弛豫的过程中将能量通过电声耦合转移给了声子系统, 激发更多的声子, 图3给出了声子激发的情况. 在某一时刻 t , 第 v 支的被激发声子总数可以写成 $Q_v(t) = \int_0^t \Delta Q_v(t) dt = \int_0^t \sum_q \Delta Q_{v,q}(t) dt$, 这里的 $\Delta Q_{v,q}(t)$ 表示时刻 t , 第 v 支中动量为 q 的声子瞬时激发的数量 $\Delta Q_v(t) = \sum_q \Delta Q_{v,q}(t)$ 为对第 v 支声子上所有不同动量的声子进行求和, 即可表示 t 时刻第 v 支声子瞬时激

发的声子总数量. 同样, 由于电子声子相互作用传递到晶格中第 v 支的声子的总能量可以写成 $E_v(t) = \int_0^t \Delta E_v(t) dt = \int_0^t \sum_q \hbar \omega_{q,v} \Delta Q_{v,q}(t) dt$, 这里的 $\Delta E_v(t)$ 可以理解成时刻 t 瞬时转移给声子的能量, 由瞬时激发声子数 $\Delta Q_{v,q}(t)$ 和此声子能量 $\hbar \omega_{q,v}$ 的积表示. 图3(a)和(b)给出了瞬时能量转移 $\Delta E_v(t)$ 与瞬时声子激发数 $\Delta Q_v(t)$ 随时间的变化, 而图3(c)和(d)给出了转移给晶格的总能量 $E_v(t)$ 与声子激发总数 $Q_v(t)$ 随时间的变化. 图3(e)和(f)给出了 $Q_v(t)$ 在一些典型时刻在声子谱上的分布. 正如我们前面讨论的, 与电子耦合最强的声子是 A_{1g} , 这里我们也发现, 被激发最多的声子也是 A_{1g} . 从图3(e)中可以看出, 热电子的能量大部分转移给了 Γ 点的 A_{1g} 声子, 这与Fröhlich电声耦合的性质是很吻合的. 从瞬时声子激发 $\Delta Q_v(t)$ (图3(b))与瞬时能量转移 $\Delta E_v(t)$ (图3(d))中可以看出, 在动量弛豫过程中, 声子的激发与能量转移均比较弱, 而在能量弛豫过程中声子激发与能量转移迅速增强.

3.3 较高能量热电子弛豫与声子激发过程

下面我们来讨论 $E_{ini} = 2.75$ eV的情况. 图4给出了

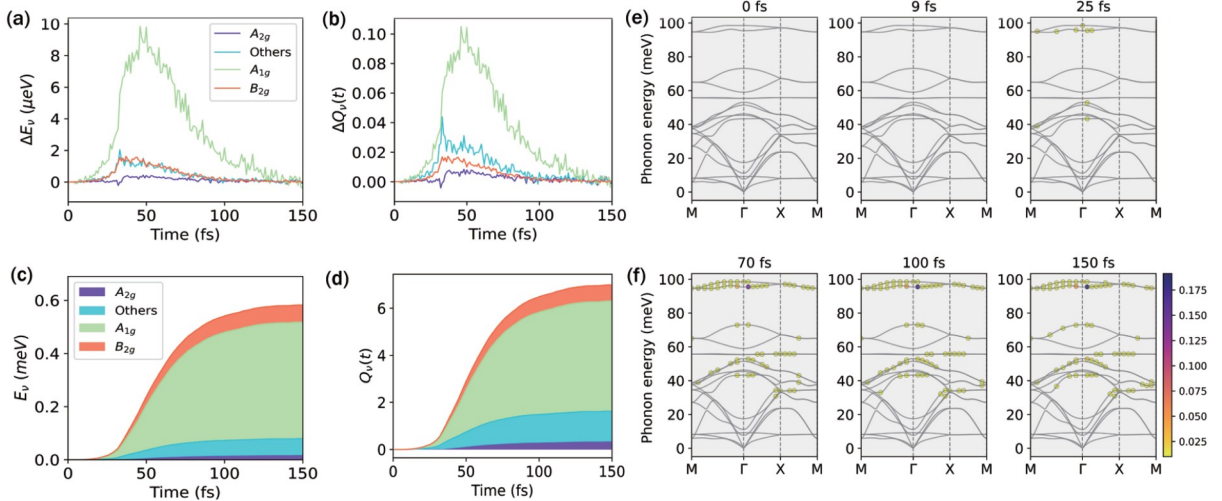


图3 (网络版彩图)低能激发弛豫过程中的声子激发. (a), (b) 不同声子支瞬时声子激发能 $\Delta E_v(t)$ 和声子激发数 $\Delta Q_v(t)$ 的时间演化. (c), (d) 不同声子支的声子激发能量积累 $E_v(t)$ 和声子激发数积累 $Q_v(t)$ 的时间演化. (e), (f) 在0, 9, 25, 70, 100和150 fs声子色散谱中积累声子激发数 $Q_v(t)$ 的快照

Figure 3 (Color online) Phonon excitation during relaxation after the excitation at low energy. (a), (b) The time evolution of instantaneous phonon excitation energy $\Delta E_v(t)$ and phonon excitation number $\Delta Q_v(t)$ for different phonon branches. (c), (d) The time evolution of phonon excitation energy accumulation $E_v(t)$ and phonon excitation number accumulation $Q_v(t)$ for different phonon branches. (e), (f) Accumulates snapshots of the phonon excitation number $Q_v(t)$ in the phonon dispersion spectrum of 0, 9, 25, 70, 100, and 150 fs.

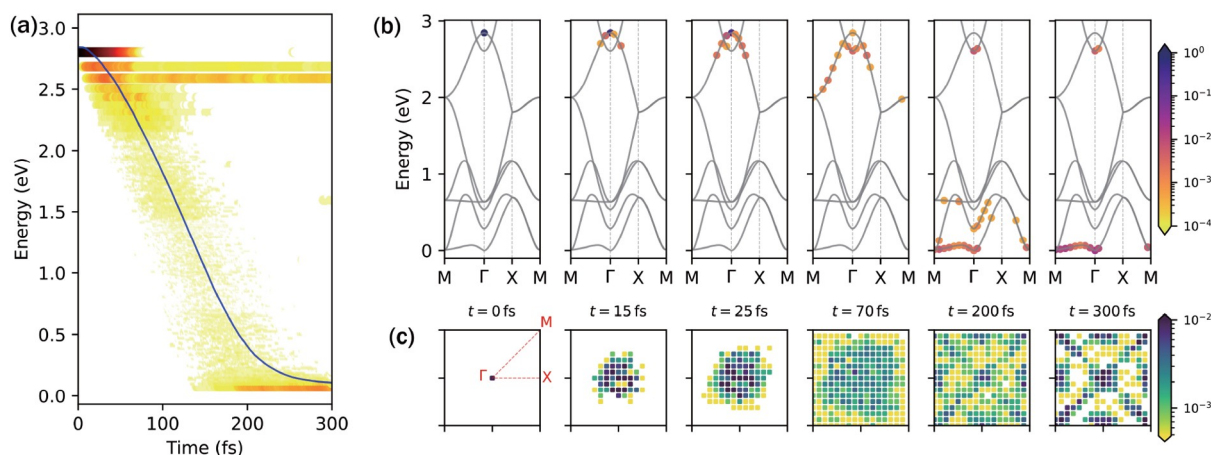


图 4 (网络版彩图)高能激发的热电子弛豫. (a) 热电子能量的弛豫情况. 色条代表不同能态下的归一化电子分布, 蓝线表示平均电子能量. (b) 布里渊区内沿着高对称线M-Γ-X-M在不同能带上的电子布居快照. (c) 布里渊区 $z = 0$ 时二维切面不同时刻热电子布居快照

Figure 4 (Color online) Relaxation of hot electron excited at high energy. (a) Energy relaxation of the hot electron. The color bar represents the normalized electron distribution in different energy states, and the blue line represents the average electron energy. (b) Snapshot of electronic population at different energy bands along the high symmetry line M-Γ-X-M in the Brillouin zone. (c) Hot electron population snapshots at different times of a two-dimensional section of the Brillouin zone at $z = 0$.

热电子平均能量随时间的变化图(图4(a)), 以及热电子在动量空间分布的动力学信息(图4(b)和(c)). 与 $E_{ini} = 0.64$ eV类似, 在前15 fs, 热电子散射到了布里渊区的等能面上, 形成热电子系综, 不过, 因为在这个能量范围内体系的态密度很小, 只有在 Γ 点附近有电子态的存在, 所以电子无法到达布里渊区的边界, 如图4(c)所示.

随后是热电子系综进行能量的弛豫. 可以看到在 $E_{ini} = 2.75$ eV的情况下, 热电子需要300 fs左右才能到达导带底, 比 $E_{ini} = 0.64$ eV的情况弛豫速度慢, 用高斯函数拟合可以得到热电子能量弛豫的时间为97 fs. 热电子弛豫过程中声子的激发情况如图5所示, 可以看到基本的性质与 $E_{ini} = 0.64$ eV非常类似, 大部分热电子能量转移给了 A_{1g} 声子, 这种声子获得了很强的激发.

3.4 讨论

从我们的结果可以看到, 金红石TiO₂与Si晶体的热电子弛豫行为有类似之处, 都可以分为动量弛豫和能量弛豫两个阶段, 在动量弛豫过程中, 热电子会散射到整个布里渊区的等能面上, 形成热电子系综, 这个过程中热电子的动量发生变化, 然而却几乎没有能量转移. 在随后的能量弛豫过程中热电子会通过电声

耦合将其能量转移给声子, 逐渐弛豫到导带底.

虽然TiO₂热电子弛豫的整体图像与Si类似, 然而它们之间也有一些不同的地方, 主要包括以下三点: (1) TiO₂的动量弛豫过程非常快, 只有15–25 fs, Si晶体需要大约100 fs^[15], 这里的差异大约是由于TiO₂的导带主要由Ti_3d轨道构成, d轨道通常有比较大的电声耦合^[29]. (2) TiO₂体系中热电子能量弛豫速度也很快, 对于 $E_{ini} = 0.64$ eV和 $E_{ini} = 2.75$ eV两种情况, 热电子能量弛豫的时间分别是39与97 fs, 对于Si来说, 之前的报道显示, 对于 $E_{ini} = 2.0$ eV (Γ 谷激发)和 $E_{ini} = 1.2$ eV (L谷激发), 热电子能量弛豫的时间分别为1.6和1.9 ps^[15]. 这主要是由于TiO₂体系中电子与长学支声子 A_{1g} 模式耦合非常强, 热电子的大部分能量都转移给了这种声子, 而 A_{1g} 声子的能量约为90 meV, 是声子谱中能量第二高的声子, 通过这种声子进行能量转移有着较高的效率. 与TiO₂不同, 在Si体系中, 热电子的不仅与光学支声子耦合, 也和声学支声子有比较强的耦合, Si中耦合最强的光学支声子能量约为60 meV, 声学支声子能量只有20 meV左右, 由于每激发一个声子所转移的能量较小, 因此能量转移的整体速度变慢. 另外, TiO₂有比Si更大的电声耦合, 也是TiO₂能量弛豫时间短的另一个原因. (3) 对于Si来说, 热电子从更高能量的 Γ 谷向下弛豫的时间比从能量相对更低的L谷向下弛豫的时间更短^[15],

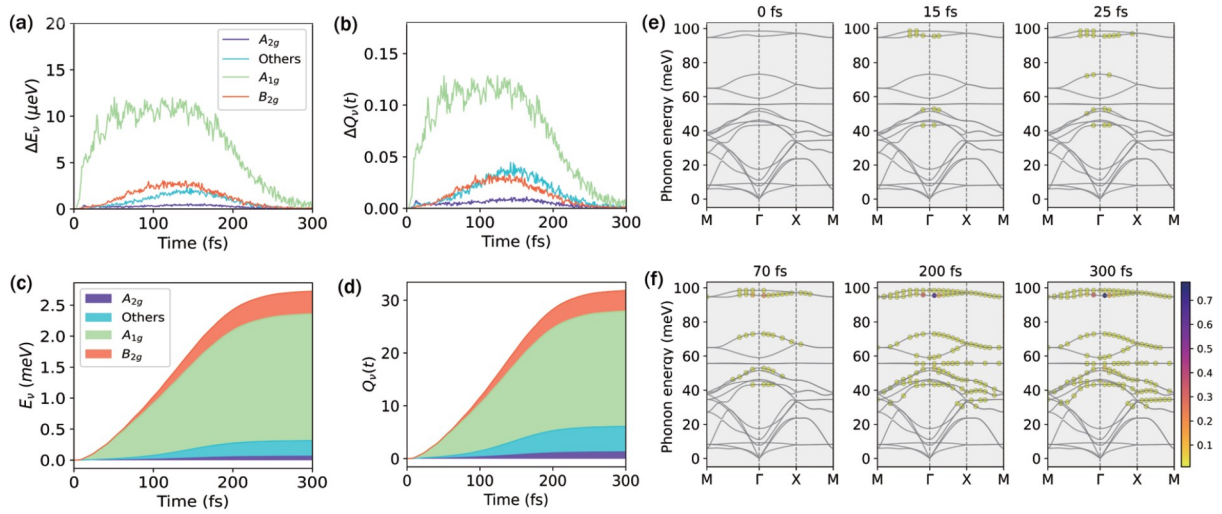


图 5 (网络版彩图)高能激发弛豫过程中的声子激发. (a), (b) 不同声子支瞬时声子激发能 $\Delta E_v(t)$ 和声子激发数 $\Delta Q_v(t)$ 的时间演化. (c), (d) 为不同声子支的声子激发能量积累 $E_v(t)$ 和声子激发数积累 $Q_v(t)$ 的时间演化. (e), (f) 在 0, 15, 25, 70, 200 和 300 fs 声子色散谱中积累声子激发数 $Q_v(t)$ 的快照

Figure 5 (Color online) Phonon excitation during relaxation after the excitation at high energy. (a), (b) The time evolution of instantaneous phonon excitation energy $\Delta E_v(t)$ and phonon excitation number $\Delta Q_v(t)$ for different phonon branches. (c), (d) The time evolution of phonon excitation energy accumulation $E_v(t)$ and phonon excitation number accumulation $Q_v(t)$ for different phonon branches. (e), (f) Accumulates snapshots of the phonon excitation number $Q_v(t)$ in the phonon dispersion spectrum of 0, 15, 25, 70, 200, and 300 fs.

在 TiO_2 中却发现了恰好相反的趋势, 当提升热电子初始能量时, 热电子的弛豫更慢了. 我们分析这里有两个原因. 首先, 对于 $E_{ini} = 2.75 \text{ eV}$, 在 $2.0\text{--}2.75 \text{ eV}$ 这个能量范围内 TiO_2 的态密度很小, 也就是说热电子向下弛豫的通道很少, 从图4(a)可以看出, 前100 fs中热电子一直保持在这个能量范围内. 其次, 从图1(a)也可以看出, $2.0\text{--}2.75 \text{ eV}$ 内的电子态电声耦合也比 1.0 eV 以下的电子态要更弱, 这进一步使得热电子经过 $2.0\text{--}2.75 \text{ eV}$ 这个能量范围时能量弛豫的速度会变慢. 而对于 $E_{ini} = 0.64 \text{ eV}$, 这个能量范围有比较大的态密度, 热电子弛豫的通道较多, 另外这个能量附近的能带也有更强的电声耦合, 因此, 我们看到 $E_{ini} = 0.64 \text{ eV}$ 的热电子能量弛豫速度更快.

实验上Gundlach将热电子注入到金红石型 TiO_2 导带底以上约 0.8 eV 的电子层, 通过测量单晶表面上的飞秒双光子光电发射(fs-2PPE), 拟合得到热电子的能量弛豫时间为40 fs, 与本文中的低能激发能量弛豫时间39 fs吻合得较好^[30].

TiO_2 作为一种离子晶体, Fröhlich电声耦合在热电子弛豫的过程中起到了决定性的作用, 这使得大部分热电子的能量转移给了 Γ 点的 A_{1g} 声子, 这对于实现 TiO_2 中的相干声子激发有着重要的意义. 另外, TiO_2 是

一种常用于光催化的宽禁带半导体材料^[15], 在光催化过程中, 如果热电子的能量转移给 TiO_2 表面的 A_{1g} 声子, 很可能对应于Ti-O键拉伸振动的激发, 而Ti-O键拉伸振动的激发可能会改变表面与分子的能级匹配, 影响光催化的过程. 本文的研究局限于金红石 TiO_2 晶体, 对于 TiO_2 表面热电子弛豫与能量转移过程, 以及对光催化效率的影响, 计划在将来的工作中进行研究.

4 结论

我们利用动量空间非绝热分子动力学NAMD_k方法对金红石 TiO_2 体系中的热电子弛豫进行了研究. 我们选择了 Γ 点位置 $E_{ini} = 0.64 \text{ eV}$ 和 $E_{ini} = 2.75 \text{ eV}$ 两种初始能量的热电子进行研究, 发现热电子弛豫主要包含两个过程: 首先, 热电子被散射到布里渊区整个等能面上, 形成热电子系综, 其能量几乎不发生变化, 这被称为动量弛豫过程, $E_{ini} = 0.64 \text{ eV}$ 和 $E_{ini} = 2.75 \text{ eV}$ 两种初始能量的动量弛豫时间都在15–25 fs; 其次, 热电子系综作为一个整体, 逐渐弛豫到导带底, 这被称为能量弛豫过程, $E_{ini} = 0.64 \text{ eV}$ 和 $E_{ini} = 2.75 \text{ eV}$ 两种初始能量的能量弛豫时间分别是39和97 fs. TiO_2 是一种离子晶体, Fröhlich电声耦合在热电子弛豫的过程中起到了决

定性的作用, 大部分热电子的能量转移给了 Γ 点的 A_{1g} 声子, 激发了Ti-O拉伸的纵光学支声子. 我们的研究工作对理解金红石 TiO_2 体内热电子弛豫的过程提供了全新的理论依据.

致谢 感谢合肥先进计算中心和中国科学技术大学超算中心.

参考文献

- Green M A. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. *Prog Photovol*, 2001, 9: 123–135
- Zhang Y, Jia X, Liu S, et al. A review on thermalization mechanisms and prospect absorber materials for the hot carrier solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2021, 225: 111073
- Zhu H, Miyata K, Fu Y, et al. Screening in crystalline liquids protects energetic carriers in hybrid perovskites. *Science*, 2016, 353: 1409–1413
- Othonos A. Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors. *J Appl Phys*, 1998, 83: 1789–1830
- Richter S, Herrfurth O, Espinoza S, et al. Ultrafast dynamics of hot charge carriers in an oxide semiconductor probed by femtosecond spectroscopic ellipsometry. *New J Phys*, 2020, 22: 083066
- Tanimura H, Kanasaki J, Tanimura K, et al. Formation of hot-electron ensembles quasiequilibrated in momentum space by ultrafast momentum scattering of highly excited hot electrons photoinjected into the Γ valley of GaAs. *Phys Rev B*, 2016, 93: 161203
- Zürch M, Chang H T, Borja L J, et al. Direct and simultaneous observation of ultrafast electron and hole dynamics in germanium. *Nat Commun*, 2017, 8: 15734
- Tanimura H, Kanasaki J, Tanimura K, et al. Ultrafast relaxation dynamics of highly excited hot electrons in silicon. *Phys Rev B*, 2019, 100: 035201
- Poncé S, Li W, Reichardt S, et al. First-principles calculations of charge carrier mobility and conductivity in bulk semiconductors and two-dimensional materials. *Rep Prog Phys*, 2020, 83: 036501
- Bernardi M. First-principles dynamics of electrons and phonons. *Eur Phys J B*, 2016, 89: 239
- Tong X, Bernardi M. Toward precise simulations of the coupled ultrafast dynamics of electrons and atomic vibrations in materials. *Phys Rev Res*, 2021, 3: 023072
- Ullrich C A, Burke K, Gorling A. Time-dependent density-functional theory: Concepts and applications. *Phys Rep*, 2005, 464: 1–152
- Cui G, Thiel W. Generalized trajectory surface-hopping method for internal conversion and intersystem crossing. *J Chem Phys*, 2014, 141: 124101
- Zheng Z, Shi Y, Zhou J J, et al. *Ab initio* real-time quantum dynamics of charge carriers in momentum space. *Nat Comput Sci*, 2023, 3: 532–541
- Wang Z, Zheng Z, Zheng Q, et al. Real-time *ab initio* investigation on hot electron relaxation dynamics in silicon. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 3907–3913
- Xie H, Xu X, Wang L, et al. Surface hopping dynamics in periodic solid-state materials with a linear vibronic coupling model. *J Chem Phys*, 2022, 156: 154116
- Lu H, Long R. Nonadiabatic molecular dynamics with non-condon effect of charge carrier dynamics. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 1167–1173
- Zheng F, Wang L. Multiple k-point nonadiabatic molecular dynamics for ultrafast excitations in periodic systems: The example of photoexcited silicon. *Phys Rev Lett*, 2023, 131: 156302
- Grätzel M. Photoelectrochemical cells in action: Spectroscopy of photoinduced charge carrier dynamics in nanocrystalline TiO_2 and ZnO films. *Acc Chem Res*, 2001, 35: 737–744
- Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis. *J PhotoChem PhotoBiol C-PhotoChem Rev*, 2008, 1: 1–21
- Ye Z Q, Cao B Y, Yao W J, et al. Spectral phonon thermal properties in graphene nanoribbons. *Carbon*, 2015, 93: 915–923
- Wang J Q, Zhao C X, Niu C Y, et al. C_{20} - T carbon: A novel superhard sp^3 carbon allotrope with large cavities. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 475402
- Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. Quantum espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J*

- [Phys-Condens Matter](#), 2009, 21: 395502
- 24 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. [Phys Rev Lett](#), 1996, 77: 3865–3868
- 25 Andersen O K, Jepsen O. Explicit, first-principles tight-binding theory. [Phys Rev Lett](#), 1984, 53: 2571–2574
- 26 Ciofini I, Adamo C, Chermette H. Self-interaction error in density functional theory: A mean-field correction for molecules and large systems. [Chem Phys](#), 2005, 309: 67–76
- 27 Mahan G D. Many-Particle Physics. 3rd ed. Berlin, New York: Springer, 2000
- 28 Ashcroft N W, Mermin N D, Smoluchowski R. Solid State Physics. [Phys Today](#), 1977, 30: 61–65
- 29 Gautam S K, Singh F, Sulania I, et al. Micro-Raman study on the softening and stiffening of phonons in rutile titanium dioxide film: Competing effects of structural defects, crystallite size, and lattice strain. [J Appl Phys](#), 2014, 115: 143504
- 30 Gundlach L, Ernstorfer R, Zimmermann C, et al. Heterogeneous electron transfer probed with femtosecond two-photon photoemission spectroscopy. In: Proceedings of the Ultrafast Events in Molecular Science VIth International Conference on Femtochemistry Maison de la Chimie Femtochemistry and Femtobiology. Paris: Femtochemistry and Femtobiology, 2004. 529–532

First principles study of the hot electron relaxation dynamics in rutile TiO₂

SHI Zhan¹, ZHENG ZhenFa^{1*}, ZHENG QiJing^{1,2,3*} & ZHAO Jin^{1,3,4,5*}

¹ Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

² Key Laboratory of Precision and Intelligent Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

³ Hefei National Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230088, China;

⁴ Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

⁵ Department of Physics and Astronomy, University of Pittsburgh, Pittsburgh 15260, USA

*Corresponding authors (ZHENG ZhenFa, email: zzfgjs@mail.ustc.edu.cn; ZHENG QiJing, email: zqj@ustc.edu.cn; ZHAO Jin, email: zhaojin@ustc.edu.cn)

In the process of solar energy conversion, the dynamics of excited hot carriers are crucial in determining the efficiency of energy transfer. We investigated hot electron relaxation in rutile TiO₂ using the non-adiabatic molecular dynamics in momentum space (NAMD_k) method. In this study, we choose hot electrons with two different initial energies ($E_{ini} = 0.64$ eV and $E_{ini} = 2.75$ eV), each with momentum located at the Γ point, to study their relaxation dynamics. The results show that the hot electron relaxation process mainly involves two stages: (1) First, the hot electrons are scattered to the iso-energy surface within the first Brillouin zone, forming the hot electron ensemble, which can be understood as the momentum relaxation process. For $E_{ini} = 0.64$ eV and $E_{ini} = 2.75$ eV, the momentum relaxation ranges from 15 to 25 fs. (2) Subsequently, the hot electron ensemble as a whole gradually relaxes to the conduction band minimum which can be understood as the energy relaxation process. Here, the energy relaxation time of $E_{ini} = 0.64$ eV and $E_{ini} = 2.75$ eV are 39 and 97 fs, respectively. During the hot electron relaxation, energy is transferred to the TiO₂ lattice through electron-phonon coupling. As an ionic crystal, Fröhlich type electron-phonon coupling plays a key role in the hot electron relaxation, causing most of the energy of the hot electrons to be transferred to the A_{1g} phonons, which corresponds to the Ti–O stretching longitudinal optical phonon. Our study provides new physical insights for understanding the hot electron relaxation and energy conversion processes in rutile TiO₂.

first principles calculations, electron-phonon coupling, hot electron relaxation, non-adiabatic molecular dynamics in momentum space

PACS: 82.20.Gk, 31.15.Ar, 63.20.kd, 72.10.Di, 47.11.Mn

doi: [10.1360/SSPMA-2024-0443](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0443)