

异质结电荷转移的密度矩阵理论近似研究*

王鹿霞[†] 常凯楠

(北京科技大学数理学院物理系, 北京 100083)

(2014年2月3日收到; 2014年3月21日收到修改稿)

分子半导体组成的异质结构是染料敏化太阳能电池的主要部分, 电荷转移效率的提高是太阳能转换效率的关键. 在金属纳米粒子与染料分子和半导体 TiO_2 组成的系统中, 考虑半导体的晶格结构、电子波函数在晶格边界的反射及金属纳米粒子中的等离激元效应, 应用密度矩阵理论研究在光激发分子作用下电荷从分子转移到半导体晶格的动力学过程, 采用密度矩阵和波函数相结合的处理方案研究了分子半导体电荷转移过程中的等离激元效应. 研究发现金属纳米粒子激发所产生的等离激元可以使电荷从分子到半导体的转移效率提高3个数量级, 是提高电荷转移效率的有效手段, 且密度矩阵理论与波函数相结合的方法使得计算分子与15 nm尺度的半导体纳米晶体间的电荷转移成为可能, 理论分析了表面等离激元的增益作用对电荷转移的影响.

关键词: 金属纳米粒子, 等离激元效应, 光激发

PACS: 73.63.-b, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.63.137302

1 引言

染料敏化太阳能电池的主要结构由染料分子通过锚分子与具有多孔结构的半导体材料(如二氧化钛晶体, TiO_2)连接组成, 它的主要优点是生产成本低、质量轻、无污染, 但目前制约其大规模应用的是其较低的光伏转换效率. 转换效率多年来徘徊在10%左右, 科学研究工作者尝试多种方法提高其转换效率^[1,2], 最近通过改变氧化-还原电解液材料及设计染料分子结构等方案转换效率可达到12.3%^[3], 但与已市场化的纳米晶硅材料太阳能电池的30%的转换效率来说仍旧相差较远. 如何大幅提高染料分子的光吸收率成为染料敏化电池的瓶颈问题^[4-6]. 近年来, 随着纳米光学和纳米电子学的发展及在亚波长范围内控制光场的广泛应用, 出现了“表面等离激元太阳能电池”的研究领域^[7,8]. 金属纳米粒子(mental nano-particle, MNP)的合成及自组装金属纳米粒子的发展更加推动了 this 新领域^[9,10]. 其主要机理是表面等离激元共振通过外场及金属纳米粒子的结构实现太阳

能电池的光吸收增强, 如当染料分子纳米层与二氧化钛表面上吸附的纳米粒子靠近时会出现电荷载流子及光电流的显著增强^[11,12]. 在串连的有机太阳能电池中若将金属纳米粒子放置在串连活动层间的复合边界层也会出现光吸收率的显著增强及光吸收谱增强^[13,14]. 关于染料分子和二氧化钛的染料太阳能电池的理论研究已有很多文献报道, 目前主要关注其电子结构的计算^[6,15-17]在电荷注入动力学的计算中一般只计算了染料分子与 TiO_2 小团簇结构^[18,19], 而考虑 TiO_2 晶体结构及其内部相互作用对染料分子从光激发到电荷转移及注入半导体动力学过程的系统研究还较少.

在染料分子- TiO_2 半导体及金属纳米粒子组成的系统中, 由于金属纳米粒子在光激发作用下产生的等离激元只有十几飞秒的寿命, 需要考虑系统的耗散过程和波函数的相移, 在我们以前的工作中应用量子主方程描述波函数的演变无法考虑退相干问题^[20-22], 这样几百飞秒以后电荷输运动力学过程将有较大误差, 需要用密度矩阵理论(density matrix theory, DMT)进行处理. 我们用紧束缚方

* 国家自然科学基金(批准号:11174029)和中央高校基本科研业务费资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: luxiwang@sas.ustb.edu.cn,

法描述 TiO₂ 晶格中 Ti 原子的相互作用, 为了避免晶格边界对波函数的反射对注入动力学的影响需要计算足够大的 TiO₂ 晶格体系, 这需要超大的计算设备和大量的机时, 使计算半导体纳米晶体材料和分子相连的系统计算受限, 在这种条件下我们创造性地研究了密度矩阵理论和波函数 (DMT-WF) 处理相结合的研究方法, 并应用这种复合算法计算染料分子半导体纳米晶体的电荷输运过程.

2 理论模型及相关公式

在染料分子、金属纳米粒子和半导体组成的异质结构中, 其整体的哈密顿量可以写为 [23,24]

$$H(t) = H_{\text{mol}} + H_{\text{sem}} + H_{\text{mol-sem}} + H_{\text{MNP}} + H_{\text{mol-MNP}} + H_{\text{field}}(t), \quad (1)$$

其中第一部分为分子的哈密顿量,

$$H_{\text{mol}} = \sum_{a=\text{g,e}} (\hbar\varepsilon_a + H_a) |\phi_a\rangle \langle\phi_a|, \quad (2)$$

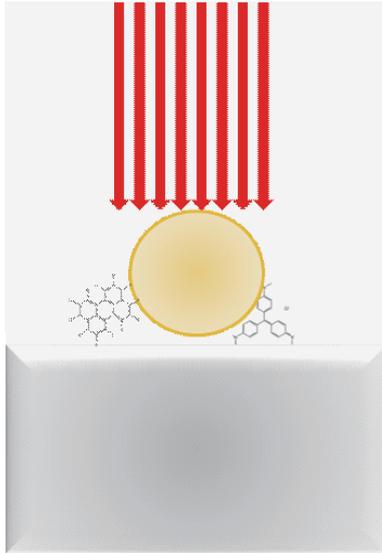


图1 光激发作用下金属纳米粒子与染料分子半导体异质结构示意图 (染料分子通过连接分子与半导体纳米晶体相连, 金属纳米粒子在半导体表面并与染料分子接近, 箭头表示外加激光场)

在我们的工作中考虑弱场激发, 因此只考虑分子的基态和第一激发态, 即 $a = \text{g, e}$, ϕ_a 为染料分子的电子波函数, H_a 为相应的振动态哈密顿量. 二氧化钛半导体晶格的紧束缚模型哈密顿量为

$$H_{\text{sem}} = \sum_{m,n} \left(\delta_{m,n} (\hbar\varepsilon_m + H_{\text{ion}}) + (1 - \delta_{m,n}) V_{mn} \right) |\phi_m\rangle \langle\phi_n|, \quad (3)$$

其中 m 表示二氧化钛晶格中第 m 个格点 (设在分子和 TiO₂ 相连的 Ti 处 $m = 1$), V_{mn} 为第 m 个钛原子和第 n 个钛原子间的耦合系数, 在紧束缚近似下 $n = m \pm 1$ 和 $n = m \pm 2$, ϕ_m 为在第 m 个钛原子处的波函数. 分子和半导体间电子转移耦合表示为

$$H_{\text{mol-sem}} = T_{1e} |\phi_{m=1}\rangle \langle\phi_e| + \text{H.c.} \quad (4)$$

其中 T_{1e} 表示分子和半导体接触点的电子转移系数, H.c. 是厄米共轭的缩写. 我们研究的球形金属纳米粒子的哈密顿量为

$$H_{\text{MNP}} = \hbar\Omega_0 |\phi_0\rangle \langle\phi_0| + \sum_I \hbar\Omega_I |\phi_I\rangle \langle\phi_I|, \quad (5)$$

其中 ϕ_0 为金属纳米粒子的基态波函数, ϕ_I 为金属纳米粒子表面等离激元的三重简并的单激发态的波函数, $\hbar\Omega_0$ 和 $\hbar\Omega_I$ 为相应的本征能, I 可以取 x, y, z [23,24]. 金属纳米粒子和分子间的耦合为

$$H_{\text{mol-MNP}} = \sum_I V_{Ie} |\phi_g\rangle |\phi_I\rangle \langle\phi_0| \langle\phi_e| + \text{H.c.} \quad (6)$$

表示分子激发态与金属纳米粒子产生的表面等离激元之间的耦合, 其中 V_{Ie} 为偶极-偶极近似下的耦合矩阵元, 与分子和表面等离激元的偶极矩和其相对方向有关,

$$V_{Ie} = \frac{\mathbf{d}_m \cdot \mathbf{d}_I}{|\mathbf{X}|^3} - \frac{3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_m) \cdot (\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_I)}{|\mathbf{X}|^3}, \quad (7)$$

这里 \mathbf{d}_m 和 \mathbf{d}_I 分别是分子和表面等离激元在 I 方向的偶极矩, \mathbf{X} 为分子和金属纳米粒子质心间的距离矢量, \mathbf{n} 为 \mathbf{x} 的方向矢量. 外场与系统耦合的哈密顿量为

$$H_{\text{field}}(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \hat{\mu} = -\mathbf{E}(t) \cdot (\mathbf{d}_m |\phi_e\rangle \langle\phi_g| + \sum_I \mathbf{d}_I |\phi_I\rangle \langle\phi_0| + \text{H.c.}). \quad (8)$$

我们应用密度矩阵理论描述电荷注入的动力学过程, 其密度矩阵元随时间的演变方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha\beta}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle\Psi_\alpha| [H(t), \hat{\rho}(t)]_- |\Psi_\beta\rangle - \delta_{\alpha,\beta} \sum_\gamma (k_{\alpha \rightarrow \gamma} \rho_{\alpha\alpha}(t) - k_{\gamma \rightarrow \alpha} \rho_{\gamma\gamma}(t)) - \gamma_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}(t), \quad (9)$$

其中 $|\Psi_\alpha\rangle$ 和 $|\Psi_\beta\rangle$ 为系统的基态 $|\phi_g\rangle |\phi_0\rangle$ 或单激发态 $|\phi_g\rangle |\phi_I\rangle$, $|\phi_e\rangle |\phi_0\rangle$, $|\phi_m\rangle |\phi_0\rangle$, 密度矩阵元为 $\rho_{\alpha\beta}(t) = \langle\alpha| \hat{\rho}(t) |\beta\rangle$, $\hat{\rho}(t)$ 为约化密度矩阵算符. 系统的环境效应用能量弛豫率 $k_{\alpha \rightarrow \gamma}$ 和耗散系数

$\gamma_{\alpha\beta}$ 来表示. 方程 (9) 按照各个态的展开可以得到各个密度矩阵元的耦合方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha\beta}(t) = & -i(\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{\beta})\rho_{\alpha\beta}(t) \\ & - i \sum_{\gamma} (v_{\alpha\gamma}\rho_{\gamma\beta}(t) - v_{\gamma\beta}\rho_{\alpha\gamma}(t)) \\ & - \delta_{\alpha,\beta} \sum_{\gamma} (k_{\alpha\rightarrow\gamma}\rho_{\alpha\alpha}(t) - k_{\gamma\rightarrow\alpha}\rho_{\gamma\gamma}(t)) \\ & - (1 - \delta_{\alpha,\beta})\gamma_{\alpha\beta}\rho_{\alpha\beta}(t), \end{aligned} \quad (10)$$

这里的 $v_{\alpha\beta}$ 表示 α 和 β 态间的相互作用项, 本文中可代表指 $1/\hbar T_{1e}$, $1/\hbar V_{mn}$ 及 $1/\hbar \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$. 在我们的计算中应用旋波近似有效地考虑外场激发, 即将 $\rho_{eg}(t)$ 用 $\exp(-i\omega_0 t) \times \chi_{eg}(t)$ 代替, $\rho_{Ig}(t)$ 换成 $\exp(-i\omega_0 t) \times \chi_{Ig}(t)$, $\rho_{mg}(t)$ 替换成 $\exp(-i\omega_0 t) \times \chi_{mg}(t)$, 这里的矩阵元具有厄米共轭性, 这样 $\rho_{ge}(t)$ 用 $\exp(i\omega_0 t) \times \chi_{ge}(t)$ 代替, 依次类推, 其他项则可以用 χ 表示形式不变. 做这样的变换后用 $\chi_{\alpha\beta}(t)$ 表示的运动方程中将消去含 $\exp(\pm i\omega_0 t)$ 的振荡项, 包含 $\exp(\pm 2i\omega_0 t)$ 的强振荡项也可以在旋波近似下略去得到关于 $\chi_{\alpha\beta}(t)$ 的耦合方程.

我们引入密度矩阵理论描述金属纳米粒子参与的分子半导体系统是由于金属纳米粒子受激发后产生的表面等离子激元只有十几个飞秒的寿命, 密度矩阵理论可以合理考虑相移和耗散效应, 然而应用密度矩阵理论其计算量随系统态的增加而呈指数增加, 在我们的计算中 TiO_2 晶格的每一个 Ti 格点在紧束缚近似下都有波函数占据, 为了避免波函数在边界上的反射影响电荷转移动力学过程, 我们需要考虑足够大的 TiO_2 晶格, 然而当计算到 1000 个晶格时目前所用的计算设备就不能承受. 我们注意到电子波函数在分子和半导体晶格内的传输其寿命均远大于我们所研究的输运时间尺度 (大约 400 fs), 而波函数在 TiO_2 晶格内传输过程仅与格点间的相互作用有关, 与快速衰变的表面等离子激元没有直接关系, 在计算准确的前提下更有效地计算电荷输运的动力学过程, 我们引入了波函数描述与密度矩阵理论相结合的计算方法. 具体地, 我们忽略电子在半导体晶格中的弛豫和衰变过程, 将其波函数展开: $\sum_m c_m(t) |\phi_m\rangle$, 解含时的薛定谔方程, 得到关于展开系数的方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} c_m(t) = & -i\varepsilon_m c_m(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_n V_{mn} c_n(t) \\ & - \frac{i}{\hbar} \delta_{m,1} T_{1e} c_e(t), \end{aligned} \quad (11)$$

这样 $\rho_{mn}(t) = c_m(t)c_n^*(t)$, 但由于 $c_e(t)$ 未知此方程与方程组 (10) 联立无解, 我们需要通过求解 $\sqrt{\rho_{ee}(t)}$ 得到 $c_e(t)$, 与此类似在密度矩阵耦合方程 (10) 中的 $\rho_{1g}(t)$, $\rho_{1e}(t)$, $\rho_{1I}(t)$ 可以分别用 $c_1(t)\sqrt{\rho_{gg}(t)}$, $c_1(t)\sqrt{\rho_{ee}(t)}$ 和 $c_1(t)\sqrt{\rho_{II}(t)}$ 来表示, 在这个近似下密度矩阵耦合方程和方程 (10) 联立求解就可以得到各个态占据如分子基态 $P_g(t) = \rho_{gg}(t)$, 分子激发态 $P_e(t) = \rho_{ee}(t)$, 半导体晶格 $P_{sem}(t) = \sum_m c_m(t)c_m^*(t)$ 及金属纳米粒子的表面等离子激元态 $P_{pl}(t) = \sum_I \rho_{II}(t)$ 随时间的变化.

3 结果和讨论

3.1 系统的物理参数选择

我们设整个系统的电子基态为 $|\phi_g\rangle |0\rangle$, 因此 $\varepsilon_g = \Omega_0 = 0$, 并设与异质结相连的金属纳米粒子直径为 20 nm, 其偶极矩为 2925D^[23], 对应的等离子激元激发能为 $\hbar\Omega_I = 2.6$ eV. 表面等离子激元的寿命一般为十几个飞秒, 我们需要引入等离子激元的耗散系数 $\hbar\gamma_{pl} = 28.6$ meV, 电子在分子内或二氧化钛晶格内的耗散在我们计算的 500 fs 时间演变范围内可以忽略. 二萘嵌苯染料分子的电子激发态为 2.79 eV^[22], 其衍生物激发能在此基础上有所变化, 在本文中我们取与等离子激元共振的分子电子激发态 $\hbar\varepsilon_e = 2.6$ eV, 分子的偶极矩为 3D, 其偶极矩沿 z 轴方向. 电子注入到 TiO_2 晶格后会在 Ti 原子占据处形成离子态, 我们忽略表面效应设 Ti 离子态在晶格内全同, 且在紧束缚近似下只考虑最近邻 Ti 原子和次近邻 Ti 原子间的相互作用, 通过计算没有金属纳米粒子状态下分子到半导体的线性吸收谱并与我们以前的计算结果相比较^[22,24], 我们得到 Ti 离子能 $\hbar\varepsilon_m = 3.23$ eV, 最近邻原子间的相互作用能 $V_{m,m\pm 1} = -0.72$ eV, 次近邻相互作用能 $V_{m,m\pm 2} = -0.19$ eV. 染料分子与金红石 TiO_2 的 (110) 面连接, (金红石 TiO_2 晶体结构如图 2 所示)^[25], 即金属纳米粒子移动的表面的晶格常数为 (x 方向和 y 方向) 0.296 nm 和 0.459 nm, 与此平面垂直的方向 (z 方向) 的晶格常数是 0.459 nm. 由于注入电子只局域在 Ti 原子的 3d 轨道, 在计算中不考虑氧原子的影响. 为了避免分子的非线性激发对电荷输运的影响, 我们设弱场激发, 光激发场的形式为

$$E = nE_0 \exp\left(-2\left(\frac{t-t_p}{\tau_p}\right)^2\right) \exp(-i\omega_0 t) + c.c.$$

其中外场强度为 $E_0 = 5 \times 10^5$ V/m, 脉冲在 $t_p = 15$ fs 处达到最大, 脉冲宽度为 $\tau_p = 10$ fs, 脉冲的频率与等离激元及分子激发态共振, 即 $\hbar\omega_0 = 2.6$ eV. 采用上述参数, 在没有金属纳米粒子参与的异质结系统中, 我们计算的电子在各个能级的分布随时间的演变过程与文献 [26] 的结果一致.

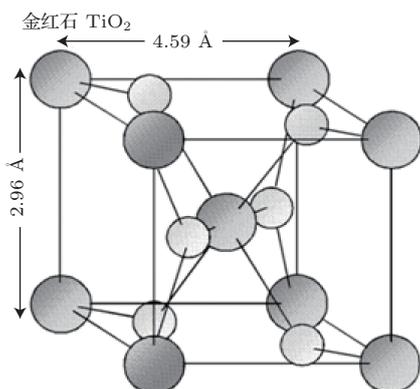


图2 金红石二氧化钛的晶格结构示意图 (大球表示 Ti 原子, 小球表示 O 原子. (110) 面的晶格常数是 2.96 Å 和 4.59 Å, 与之垂直的晶格常数是 4.59 Å, 此晶格在其体心上套链相同晶格常数的 Ti 原子)

3.2 密度矩阵理论描述与密度矩阵-波函数复合描述比较

首先在没有金属纳米粒子加入的系统中我们分别应用完全密度矩阵理论方程 (10) 和密度矩阵-波函数复合描述方程 (10)、(11) 联立计算电子注入到半导体的演变过程. 在计算中我们设分子在 TiO₂ 晶体 (110) 面的中央, 保证从分子出发的波函数在晶格的 3 个方向上演变大致相同的距离. 图 3 为在染料分子和 TiO₂ 系统中采用不同尺度的 TiO₂ 晶格应用 DMT 描述和 DMT-WF 复合描述得到的染料分子激发态和在 TiO₂ 晶格内电子占据随时间演变图. 我们看到电子在 TiO₂ 的占据随时间变化发生振荡, 但晶格采用的晶格尺度越大, 在 TiO₂ 晶格内的电子占据的振荡幅度越小, 振荡出现得越晚, 行为越趋于稳定, 这是因为电子波函数在边界处会发生反射并与前进波函数发生重叠, 从图中我们看到在 200 fs 的时间尺度内采用三种不同尺度的晶格, 较大幅度的电子概率振荡大约发生在 80 fs, 110 fs 和 130 fs, 这些振荡对于稳定性产生干扰, 计算中需要增加 TiO₂ 晶格尺度来避免这种干扰. 然而应用完整 DMT 方法随着 TiO₂ 晶格个

数的增加, 耗用机时和占用内存极度增加, 当采用 $29 \times 19 \times 10$ 个主格点数的 TiO₂ 晶格时, 我们所用的计算服务器由于内存原因出现错误而停止计算.

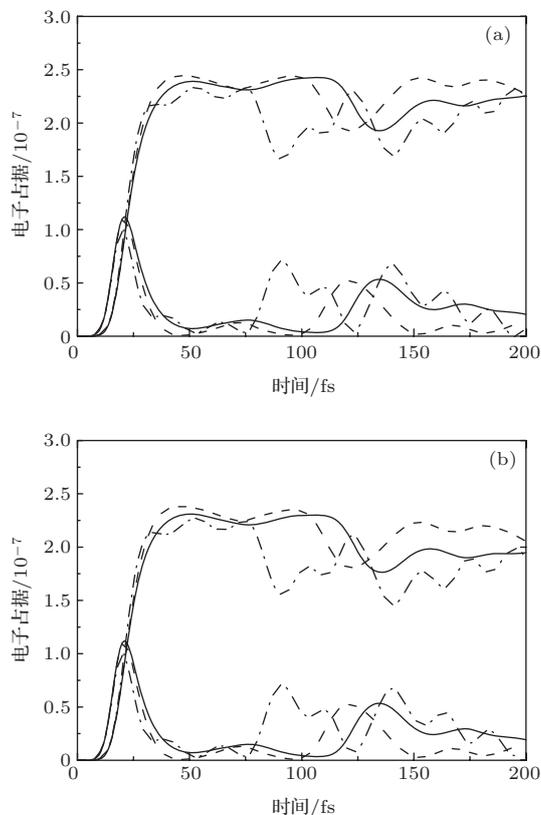


图3 在分子与半导体系统中应用密度矩阵理论 (a) 和密度矩阵-波函数复合描述 (b) 计算的分子激发态 (最大值小于 1.2×10^{-7} 曲线) 和 TiO₂ 晶格内 (最大值大约 2.3×10^{-7} 曲线) 电子占据随时间的演变图 (实线采用 $7.1 \text{ nm} \times 7.3 \text{ nm} \times 3.7 \text{ nm}$ 的 TiO₂ 晶格, 虚线: $5.3 \text{ nm} \times 5.5 \text{ nm} \times 2.7 \text{ nm}$ 点划线: $3.6 \text{ nm} \times 3.7 \text{ nm} \times 1.8 \text{ nm}$)

表1 应用密度矩阵理论 (DMT) 和密度矩阵-波函数复合描述 (DMT-WF) 比较

应用方法	主格点数 $x \times y \times z$	晶格尺度 /nm × nm × nm	耗用机时 /min
DMT	$25 \times 17 \times 9$	$7.1 \times 7.3 \times 3.7$	1673
DMT-WF			4
DMT	$19 \times 13 \times 7$	$5.3 \times 5.5 \times 2.7$	291
DMT-WF			2
DMT	$13 \times 9 \times 5$	$3.6 \times 3.7 \times 1.8$	26
DMT-WF			1

表 1 中列出了图 3 计算的三个尺度不同的晶格所耗用的机时, 我们看到当采用 $7.1 \text{ nm} \times 7.3 \text{ nm} \times 3.7 \text{ nm}$ 的晶格时用 DMT-WF 复合方法仅耗时 4

min, 而用完整DMT描述耗时 27.8 h. 比较图 3(a) 和 (b) 我们看到应用完整DMT描述和DMT-WF复合描述所得到的分子激发态几乎完全相同, 而TiO₂晶格内电子占据应用两种方法有可观察到的偏差, 其最大偏差值约10%, 且随着晶格尺度的增加最大偏差值没有增加, 与两种方法所耗时相比我们可以接受这个偏差并在以后的计算中采用DMT-WF复合描述计算包含金属纳米粒子和不包含金属纳米粒子系统的电荷占据随时间的演变.

3.3 表面等离子激元增强效应

在我们以前的工作中计算了金属纳米粒子和分子系统中表面等离子激元的增强效应, 同样我们可以推理在金属纳米粒子和异质结系统中若分子和金属纳米粒子同时激发, 金属纳米粒子受激后产生表面等离子激元积聚大量电子转移到分子, 由于分子和TiO₂晶格的相互作用, TiO₂晶格内的电子占据也会相应增强. 在图4中我们应用DMT-WF复合算法计算的在相同电场激发下没有金属纳米粒子系统和存在金属纳米粒子系统的电荷占据在分子激发态和半导体晶格中的电子占据在200 fs内的分布. 由图4我们可以看到当采用49 × 33 × 17个主格点(14.2 nm × 14.6 nm × 7.3 nm尺度)的晶格时, 在200 fs内在半导体内的电荷占据保持平稳, 不再出现电荷占据的振荡和电子波函数在边界的反射影响. 在没有金属纳米粒子的系统中在弱场激发下半导体中的电荷占据仅为2.5 × 10⁻⁷, 与之相比在系统中加入金属纳米粒子后半导体内的电荷占据可提高几百倍达到1.1 × 10⁻⁴, 说明表面等离子激元激发后可以积聚大量电子, 大大多于分子激发态的电子浓度, 电子由金属纳米粒子传输至分子, 由于表面等离子激元只有十几个fs的寿命电子传输至分子后等离子激元已经湮没, 因此没有分子到金属纳米粒子的反向传输过程, 由金属纳米粒子中传输的电子经由分子激发态转移至TiO₂晶格中, 使晶格中的电子占据大大增强.

在我们所研究的系统中表面等离子激元的增强效应是由于表面等离子激元的强偶极矩能够在弱电场激发下积聚电荷并且由于其非常短的寿命将电荷和能量传输给分子, 由于其快速衰变不能使分子的电荷回流从而增强了分子激发态的电荷占据进一步有效地注入TiO₂晶格中. 分子和金属纳米粒子间的耦合作用是影响电荷输运的一个决定因素, 其耦合作用与金属纳米粒子与分子间的距离有

关, 由于我们采用偶极近似, 两者距离越近则耦合作用越强, 电荷转移效率就应该越高. 但我们的计算发现若采用不同极化方向的电场其电荷转移效率不随距离成反比变化, 在某种特殊极化方向下其电荷转移效率在分子金属纳米粒子某个距离中具有最大值. 为了量化表征表面等离子激元的增强效应, 我们定义电荷增益 $Enh = P_{sem}^{(MNP)} / P_{sem}^{(NO)}$ (有MNP存在时TiO₂晶格内稳定的多余电荷分布/没有MNP存在时TiO₂晶格内稳定的多余电荷分布).

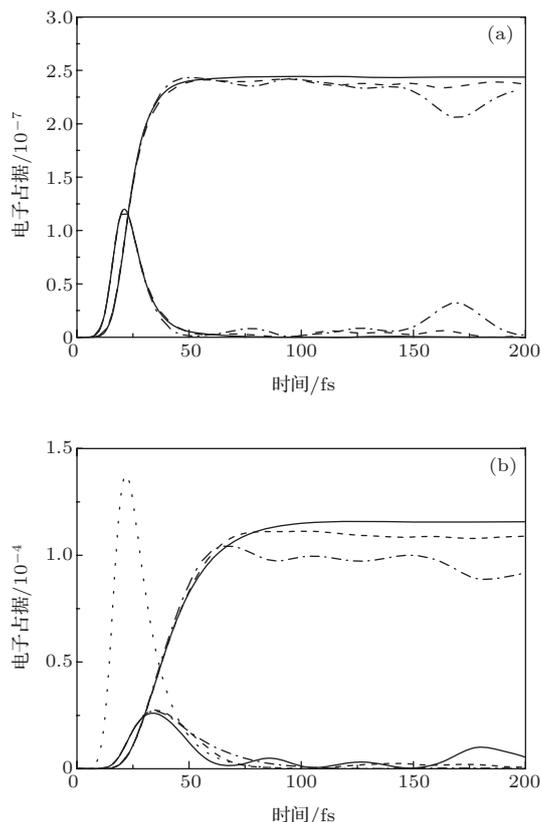


图4 在分子与半导体系统(a)和分子、金属纳米粒子及半导体系统中分子激发态(在50 fs内有峰的曲线)、半导体(在50 fs内没有明显峰的曲线)及金属纳米粒子(点线, 实际曲线为所示曲线的100倍)中的电子占据随时间的演变图(实线: 49 × 33 × 17个主晶格, 虚线: 39 × 25 × 13个主晶格, 点划线: 29 × 19 × 10个主晶格)

图5为改变金属纳米粒子与分子之间的相对位置(设分子在坐标原点, 金属纳米粒子在x-y平面内的对角线上运动), 若在所加脉冲场的极化方向沿z轴方向, 即 $\mathbf{E}(t) = E(t)\mathbf{k}$, 电荷增益随相对位置的增加而减小, 当采用 $\mathbf{E}(t) = 1/\sqrt{2}(E(t)\mathbf{i} + E(t)\mathbf{k})$ 的脉冲时(1/√2的引入使所加几种电场的模相等), 电荷增益在金属纳米粒子距离分子为x = y = 6 nm时达到最大, 远离这个距离电荷增益减小, 与之类似若采用

$\mathbf{E}(t) = 1/\sqrt{3}(E(t)\mathbf{i} + E(t)\mathbf{j} + E(t)\mathbf{k})$ 的电场, 电荷增益在 $x = y = 7.5 \text{ nm}$ 时达到最大, 且随着金属纳米粒子远离分子电荷增益的变化不太明显, 说明在金属纳米粒子存在的异质结系统中表面等离子激元的电荷增益与所加的电场的极化方向密切相关. 在我们以前的工作中分析了分子激发态的增益与所加电场的极化方向的关系, 是因为分子与金属纳米粒子在 x, y, z 轴三个方向的耦合提供了三个电荷输运通道, 但只有金属纳米粒子在某个方向上被电场激发时电荷转移通道才被打开, 同时分子只能在 z 方向上激发, 且三个方向上的电荷输运过程与分子和金属纳米粒子耦合转移积分有关, 同时表面等离子激元的超短寿命只允许表面等离子激元到分子的单向电荷输运, 这几种因素综合作用使得分子激发态的电荷增益与所加脉冲的极化场相关^[27], 在本文中的金属纳米粒子、异质结系统由于只存在分子和接触 TiO_2 晶格间的转移积分, 只允许分子中的电子流向 TiO_2 晶格, 从而 TiO_2 晶格中稳定多余电荷的占据也与极化场的方向相关. 由此我们可以根据金属纳米粒子与分子的相对位置优化选择极化场的方向从而达到电荷转移效率的最优化以达到最终提高染料敏化太阳能电池的光伏转化效率的目的.

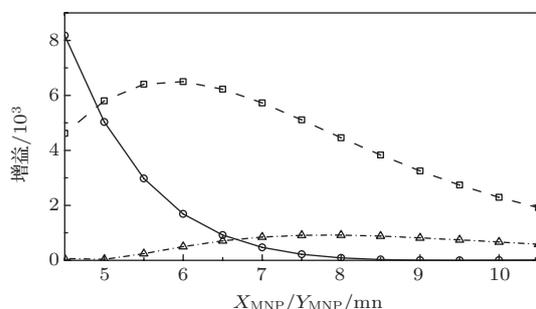


图5 金属纳米粒子处于不同位置、在不同极化方向的电场作用下的电荷增强值(圆圈连线为所加电场: $\mathbf{E}(t) = E(t)\mathbf{k}$, 正方形连线为所加电场极化方向 $\mathbf{E}(t) = 1/\sqrt{2}(E(t)\mathbf{i} + E(t)\mathbf{k})$, 三角形连线为所加电场极化方向 $\mathbf{E}(t) = 1/\sqrt{3}(E(t)\mathbf{i} + E(t)\mathbf{j} + E(t)\mathbf{k})$)

4 结 论

在染料分子和 TiO_2 半导体晶格组成的异质结系统中应用偶极-偶极近似和紧束缚近似模型加入金属纳米粒子的耦合, 考虑在不同极化方向的电场脉冲计算了金属纳米粒子和分子同时激发的各个态的多余电荷占据随时间的演变过程, 发现金属纳米粒子的耦合使得分子到半导体的电荷转移效率

大大增强. 在计算中创造性地采取了密度矩阵理论和波函数描述的复合计算方法, 同时考虑了金属纳米粒子的表面等离子激元的极短的寿命和波函数在 TiO_2 晶格中衰变慢的特点考虑较大和块状晶格避免了波函数在晶体边界的反射效应, 应用 DMT-WF 复合描述方法使计算上万个格点的 TiO_2 晶格成为可能, 且计算精度不影响我们分析数据. 我们的研究还发现若采用 $14.2 \text{ nm} \times 14.6 \text{ nm} \times 7.3 \text{ nm}$ 尺度的 TiO_2 晶格波函数的反射效应在我们所研究的 200 fs 的时间尺度内不体现, 晶格内的电荷呈现稳定传输. 金属纳米粒子的表面等离子激元效应与分子和金属纳米粒子间的相对距离以及所加脉冲的极化方向有密切关系. 我们可以利用金属纳米粒子与分子间的相对位置最优化地选择电场脉冲的极化方向从而实现电荷增益的优化从而为提高染料敏化太阳能电池的光伏效率提供途径.

参考文献

- [1] Yu X H, Sun Z Z, Lian J, Li Y T, Chen Y X, Gao S, Wang X, Wang Y S, Zhao M L 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 118801
- [2] Xu S Y, Hu L H, Li W X, Dai S Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 116802 (in Chinese)[徐双英, 胡林华, 李文欣, 戴松元 2011 物理学报 **60** 116802]
- [3] Yella A, Lee H-W, Tsao H N, Yi C, Chandiran A K, Nazeeruddin M K, Diau E W, Yeh C, Zakeeruddin S M, Grätzel M 2011 *Science* **334** 629
- [4] Bessho T, Yoneda E, Yum J-H, Guglielmi M, Tavernelli I, Imai H, Rothlisberger U, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 5930
- [5] Grätzel M 2001 *Nature* **414** 338
- [6] Pastore M, Fantacci S, Angelis F De 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 3685
- [7] Hartland G V 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1421
- [8] Xiang C P, Jin Y, Liu J T, Xu B Z, Wang W M, Wei X, Song C F, Xu Yun 2014 *Chin. Phys. B* **23** 038803
- [9] Yoon W J, Jung K Y, Liu J, Duraisamy T, Revur R, Teixeira F L, Sengupta S, Berger P R 2010 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **94** 128
- [10] Liu D D, Zang H 2011 *Chin. Phys. B* **20** 097105
- [11] Hagglund C, Zach M, Kasemo B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 013113
- [12] Ishikawa K, Wen C, Yamada K, Okubo T 2004 *J. Chem. Eng. Jpn.* **37** 645
- [13] Rand B, Peumans P, Forrest S 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7519
- [14] Kulkarni A P, Noone K M, Munechika K, Guyer S R, Ginger D S 2010 *Nano Lett.* **10** 1501
- [15] Prezhdo O V, Duncan W R, Prezhdo V V 2009 *Prog. Surf. Sci.* **84** 30
- [16] Martsinovich N, Troisi A 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 11781

- [17] Zou W B, Zhou J, Jin L, Zhang H P 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097805 (in Chinese)[邹伟博, 周骏, 金理, 张昊鹏 2012 物理学报 **61** 097805]
- [18] Negre C F A, Fuertes V C, Oviedo M B, Oliva F Y, Sanchez C G 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 14748
- [19] Oviedo M B, Zarate X, Negre C F A, Schott E, Arratia-Perez R, Sanchez C G 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 2548
- [20] Tan Z, Wang L X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 237303 (in Chinese)[谭姿, 王鹿霞 2013 物理学报 **62** 237303]
- [21] Zhao H M, Wang L X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1332 (in Chinese)[赵红敏, 王鹿霞 2009 物理学报 **58** 1332]
- [22] Wang L, Ernstorfer R, Willig F, May V 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 9589
- [23] Zelinsky Y, Zhang Y, May V 2012 *J. Phys. Chem. A* **116** 11330
- [24] Tsvilin D V, Willig F, May V 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035319
- [25] Schelling P K, Yu N, Halley J W 1998 *Phys. Rev. B* **58** 1279
- [26] Kvas G, May V 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 034701
- [27] Sun X F, Wang L X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 097301 (in Chinese)[孙雪菲, 王鹿霞 2014 物理学报 **63** 097301]

Study on electron transfer in a heterogeneous system using a density matrix theory approach*

Wang Lu-Xia[†] Chang Kai-Nan

(Department of physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 3 February 2014; revised manuscript received 21 March 2014)

Abstract

Heterogeneous structure of a molecule semiconductor is the essential part of dye-sensitized solar cell, and the charge injection in it is the key factor of efficiency of solar energy conversion. A heterogeneous system is investigated where a metal nano-particle is used to decorate the structure of dye molecules and TiO₂ semiconductor. Photoinduced charge injection dynamics from the molecule dye to TiO₂ lattice is studied using density matrix theory. Simulations can account for the semiconductor lattice structure, the reflection of electron wave function in the lattice boundary, as well as the plasmon effect of the metal nano-particles. The compound treatment of density matrix theory and wave function approach is verified to be an efficient way for calculating the plasmon effect in the heterogeneous system. It is found that the plasmon enhancement due to the photoexcitation of metal nano-particles can reach as high as 3 orders of magnitude, which is shown to be an efficient way of improvement of charge conversion. The approach of density matrix theory and wave function treatment makes it possible to simulate the charge transfer in large-scale bulk semiconductor, the result of which is helpful for the theoretical analysis of plasmon enhancement in charge transfer dynamics.

Keywords: metal nano-particle, plasmon enhancement, photoexcitation

PACS: 73.63.-b, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.63.137302

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174029) and the Fundamental Research Fund for Central University of China.

[†] Corresponding author. E-mail: luxiaawang@sas.ustb.edu.cn,