

专题: 半导体物理与器件

# 非辐射多声子跃迁理论的发展与前沿: 从物理思想到第一性原理计算\*

袁嘉怡<sup>1)2)</sup> 张陈<sup>1)2)</sup> 崔钰<sup>1)2)†</sup> 邓惠雄<sup>1)2)‡</sup>

1) (中国科学院半导体研究所, 半导体芯片物理与技术国家重点实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院大学, 材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

(2025 年 11 月 29 日收到; 2026 年 2 月 5 日收到修改稿)

多声子跃迁作为固体物理中重要的电声耦合现象, 深刻影响半导体材料和器件的性能. 对于深能级缺陷主导的材料体系, 非辐射多声子跃迁既是限制半导体光电器件性能的物理瓶颈, 也是实现特定功能的必要机制. 基于此, 本文系统性地梳理非辐射多声子跃迁理论的发展脉络与前沿进展. 1950 年黄昆与 Avril Rhys 基于绝热模型首次建立该理论的量子力学框架, 历经与静态耦合模型长达三十年的争鸣, 黄昆先生最终证明二者的物理等效性, 为理论的现代化发展奠定坚实基础. 进入 21 世纪, 借助第一性原理计算的强大能力和计算策略的革新, 精确的“从头算”不仅深化物理认知, 揭示由激发态和亚稳态主导的非辐射复合路径, 同时推动理论向包含非谐效应与声子重整化等真实物理的方向演进. 目前, 研究正从计算跃迁速率转向模拟实时过程, 通过非绝热分子动力学方法将自旋、极化子、激子以及核量子效应等物理过程纳入统一的理论模型. 研究不仅为深能级缺陷的复杂动力学提供清晰的物理图像, 同时为高性能半导体器件的设计和制造提供坚实的理论指导.

**关键词:** 非辐射多声子跃迁, 缺陷物理, 第一性原理计算**DOI:** 10.7498/aps.75.20251621**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251621

## 1 引言

电子与晶格振动(声子)的相互作用是影响凝聚态物质光、电、热等基本性质的关键因素<sup>[1-4]</sup>. 在含有深能级局域电子态(如缺陷、杂质)的半导体材料中, 电声耦合效应集中体现在一个重要的物理过程——多声子跃迁(multi-phonon transition, MPT)<sup>[5-8]</sup>. 多声子跃迁描述电子跃迁过程中, 伴随发射或吸收多个声子进行能量交换的物理过程.

在现代半导体技术和器件应用中, MPT 在不同应用场景下具有关键的双重作用, 如图 1 所示.

一方面, 由 MPT 主导的非辐射复合的负面影响普遍存在于传统光电子器件到前沿量子技术的多个关键领域. 图 1(a) 所示, 太阳能电池中非辐射复合, 例如缺陷辅助的 SRH(Shockley-Read-Hall)<sup>[9,10]</sup> 与俄歇复合(Auger recombination), 通过与辐射复合形成直接竞争关系, 为光生电子-空穴对提供额外的能量耗散途径, 是造成开路电压损失和效率瓶颈的物理根源<sup>[11,12]</sup>. 在图 1(b) 的氮化镓(GaN)基发光二极管(light-emitting diode, LED)中, 由本征缺陷或掺杂引起的 MPT 过程是主要的非辐射复合通道, 直接导致器件发光效率降低<sup>[13,14]</sup>; 此外, 在固态量子比特体系中, 局域缺陷态可通过多声子

\* 国家重点研发计划(批准号: 2024YFA1409700)、国家自然科学基金(批准号: 62425406, 62504221, 12504286)、中国科学院战略先导科技专项(批准号: XDB0460000)、中国科学院青年科学家基础研究项目(批准号: YSBR-026)和中国科学院青年创新促进会(批准号: Y2021042)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cuiyu@semi.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: hxdeng@semi.ac.cn

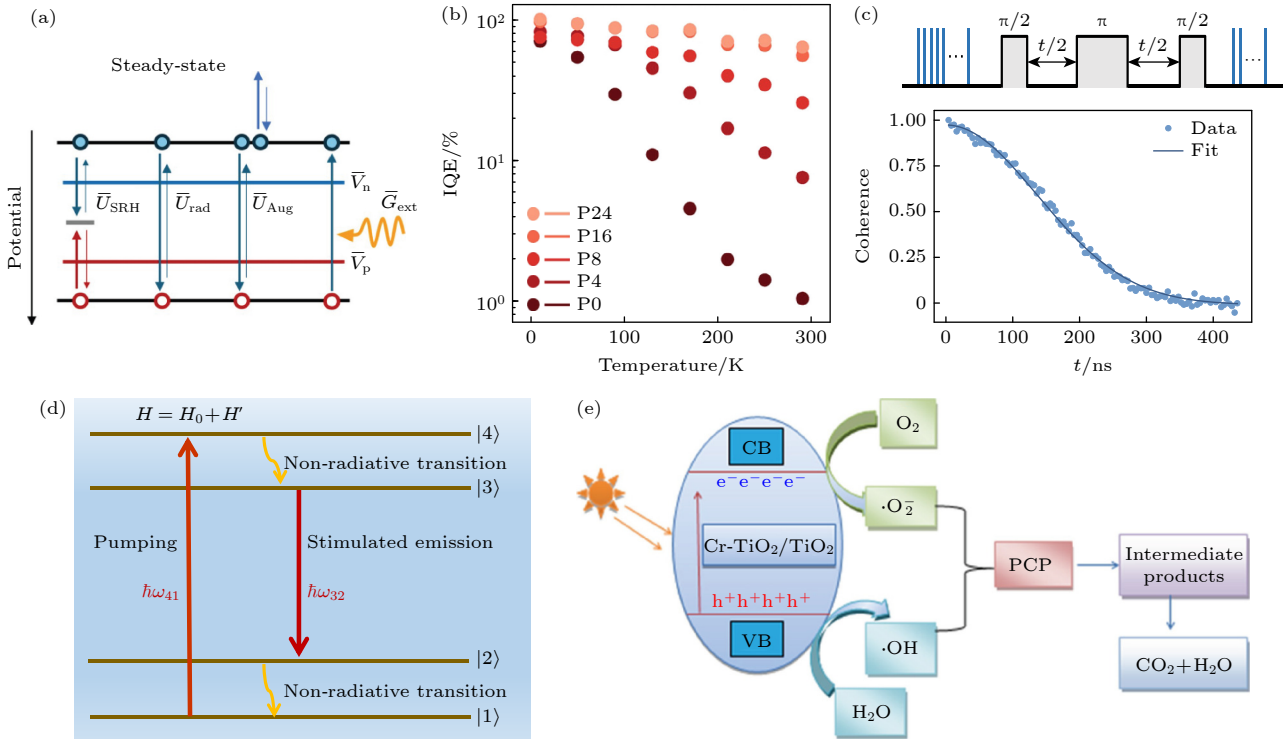


图1 MPT在不同物理场景中的双重作用 (a) 作为太阳能电池的有害复合通道, 图中展示外部光照生成  $\bar{G}_{ext}$  以及3种主要的复合途径, 即辐射复合  $\bar{U}_{rad}$ 、缺陷辅助的SRH复合  $\bar{U}_{SRH}$  与俄歇复合  $\bar{U}_{Aug}$ , 其中  $\bar{V}_n$  (蓝线) 和  $\bar{V}_p$  (红线) 分别代表电子和空穴的准费米能级<sup>[12]</sup>, 经CC BY 4.0许可引用; (b) 作为限制GaN基LED发光效率的主要非辐射复合通道, 实验上通过调控衬底层厚度得到样品P0—P24的缺陷浓度依次下降, 以及对对应温度的内量子效率依次升高<sup>[14]</sup>, 经CC BY 4.0许可引用; (c) 作为固态量子比特退相干的因素之一, 图中展示6 K低温测量Ce:YAG薄膜量子相干性的哈恩回波(Hahn echo)衰减<sup>[17]</sup>, 经美国化学学会授权引用; (d) 作为实现固体激光器粒子数反转的关键机制, 泵浦光将激活离子从基态|1>激发到高能激发态|4>, 随后粒子通过极快速的MPT弛豫到上激光能级|3>; 同时下激光能级|2>的粒子也通过MPT过程快速回到基态|1><sup>[18]</sup>, 经英国物理学会授权引用; (e) 作为提高光催化效率的关键机制, 通过在TiO<sub>2</sub>中掺杂Cr, 引入缺陷能级作为陷阱俘获光生空穴, 从而抑制载流子的直接复合, 提高光催化降解污染物的效率<sup>[19]</sup>, 经CC BY-NC-ND 4.0许可引用

Fig. 1. The dual role of MPT in different physical scenarios: (a) As a detrimental recombination channel in solar cells, the figure shows external photogeneration rate  $\bar{G}_{ext}$  as well as three main recombination pathways, radiative recombination  $\bar{U}_{rad}$ , defect-assisted SRH recombination  $\bar{U}_{SRH}$  and Auger recombination  $\bar{U}_{Aug}$ , where  $\bar{V}_n$  (blue line) and  $\bar{V}_p$  (red line) represent electron and hole quasi-Fermi levels, respectively<sup>[12]</sup>, adapted with permission, under a CC BY 4.0 license; (b) as the primary non-radiative recombination channel limiting the luminous efficiency of GaN-based LEDs, experimentally, the defect concentrations of samples P0 to P24 are systematically decreased by controlling the underlayer thickness, which results in a corresponding sequential increase in internal quantum efficiency at given temperatures<sup>[14]</sup>, adapted with permission, under a CC BY 4.0 license; (c) as a factor causing decoherence in solid-state qubits, the plot shows the Hahn echo decay of quantum coherence for Ce:YAG films measured at a low temperature of 6 K<sup>[17]</sup>, adapted with permission, Copyright © 2025 American Chemical Society; (d) as a key mechanism for achieving population inversion in solid state lasers, pump light excites the active ions from the ground state |1> to a highly excited level |4>, after which the particles relax via an extremely fast MPT to the upper laser level |3>; simultaneously, particles in the lower laser level |2> also rapidly return to the ground state |1> via the MPT process<sup>[18]</sup>, reproduced with permission of IOP Publishing, all rights reserved; (e) as a key mechanism for enhancing photocatalytic efficiency, doping TiO<sub>2</sub> with Cr introduces defect levels that act as traps for photogenerated holes, thereby suppressing the direct recombination of charge carriers and enhancing the efficiency of photocatalytic degradation of pollutants<sup>[19]</sup>, reproduced with permission, under a CC BY-NC-ND 4.0 license.

跃迁过程, 诱发局域电荷与自旋涨落, 从而引入退相干噪声并缩短量子相干时间<sup>[15,16]</sup>. 为抑制声子影响, 延长相干时间, 图1(c)所示掺铈钇铝石榴石薄膜(cerium-doped yttrium aluminum garnet, Ce:YAG)的自旋性质测量通常在低温下进行<sup>[17]</sup>.

然而另一方面, MPT在许多特定的应用场景中发挥着积极的促进作用. 在固体激光器领域, 如

图1(d)所示掺铈(Nd<sup>3+</sup>)等离子体的四能级系统, 泵浦光将激活离子激发到高能级, 粒子通过快速的MPT过程高效弛豫到寿命较长的上激光能级, 同时下激光能级粒子也通过类似过程排空, 实现粒子数反转的先决条件<sup>[18]</sup>; 在光催化领域, 如图1(e)所示, 在TiO<sub>2</sub>中引入过渡金属缺陷能级作为驱动MPT过程的陷阱, 实现对光生电子-空穴对的高效

空间分离, 从而抑制直接复合, 提高光催化效率<sup>[19]</sup>.

因此, MPT 作为非辐射复合的核心机制, 是限制半导体光电及量子器件性能与稳定性提升的主要因素; 同时 MPT 作为关键的能量弛豫机制, 为特定功能材料的设计提供重要的物理途径和方法. 多声子跃迁表现出的功能复杂性, 对材料科学与器件工程提出明确的要求. 因此, 发展能够精确描述并定量预测 MPT 过程的理论体系具有重大的现实意义与研究价值, 成为近几十年备受关注的重大理论课题. MPT 过程的精确计算不仅能够解释实验中观测到的效率损失、发光猝灭等问题的微观物理起源, 更有望通过识别特定的缺陷或声子模式, 反向指导实验, 实现对材料的光、电、热特性的前瞻性设计与可预测性调控.

基于此, 本文系统性地梳理多声子跃迁理论的发展脉络与前沿进展, 包含以下 4 个部分: 第 2 节回顾 MPT 理论的早期发展, 重点辨析绝热模型与静态耦合模型的核心思想以及重要的理论统一过程; 第 3 节聚焦 MPT 研究结合第一性原理计算进入精确定量时代, 尤其是计算方法上的重大突破; 第 4 节通过具体材料体系的计算案例, 展示 MPT 理论计算在揭示物理机制和指导器件设计中的强大能力; 第 5 节对 MPT 理论创新和计算方法的未来发展方向进行前瞻性的展望.

## 2 奠基与争鸣: 多声子跃迁思想的提出与确立

多声子跃迁涉及电子与原子核多体系统相互作用与协同演化的复杂量子力学过程. 在跃迁发生的临界状态, 电子与原子核的运动相互耦合, 导致绝热近似即玻恩-奥本海默近似 (Born-Oppenheimer approximation)<sup>[20]</sup> 在跃迁路径附近失效<sup>[21]</sup>. 因此, 如何正确理解和计算驱动多声子跃迁的物理微扰源, 是 MPT 理论必须回答的根本问题. 因此, 理论在发展初期的核心任务是构建 MPT 过程的主要物理图像, 这一时期见证绝热模型的诞生、静态耦合模型的修正以及理论框架最终的论证统一, 为现阶段的定量研究奠定坚实的物理基础.

### 2.1 理论的诞生: Huang-Rhys 因子与绝热模型

20 世纪 50 年代, 固体物理的一个核心议题是

如何定量解释 F-center 等缺陷所产生的、宽度强烈依赖于温度的光吸收谱. 针对这一问题, 1950 年黄昆与 Avril Rhys 在弗兰克-康登原理 (Franck-Condon principle)<sup>[22]</sup> 的基础上, 首次建立关于 F-center 光吸收谱的定量理论, 并创造性地在同一框架下提出非辐射跃迁理论, 定性解释实验观测到 (低温区) 光电导随温度下降的现象<sup>[23]</sup>.

该理论的关键在于将缺陷电子与晶格声子视为耦合的量子系统. 根据绝热近似, 体系态  $|in\rangle$  的波函数  $\Phi_{in}(x, Q)$  写作电子波函数  $\varphi_i(x, Q)$  与晶格振动波函数  $\chi_{in}(Q)$  的乘积, 即  $\Phi_{in}(x, Q) = \varphi_i(x, Q) * \chi_{in}(Q)$ , 其中  $x$  和  $Q$  分别表示电子坐标与晶格原子坐标,  $i$  和  $n$  分别代表电子和晶格振动的量子数. 体系的总哈密顿量  $H$  为

$$\begin{aligned} H &= H_e + H_L + H_{eL} \\ &= H_e + \sum_s \frac{1}{2} \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} + \omega_s^2 Q_s^2 \right) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_s u_s(x) Q_s, \end{aligned} \quad (1)$$

式中,  $H_e$ ,  $H_L$  和  $H_{eL}$  分别表示电子、晶格振动以及电声耦合哈密顿量, 其中晶格振动被近似为一系列简谐振子 (声子), 声子模式总数为  $N$ ,  $Q_s$  和  $\omega_s$  分别表示第  $s$  个声子模式的简正坐标和频率,  $\hbar$  为约化普朗克常数,  $H_{eL} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_s u_s(x) Q_s$  表示线性的电声耦合项. 考虑初态  $|jn\rangle$  向末态  $|in'\rangle$  的光吸收过程 (辐射跃迁), 跃迁概率服从费米黄金法则<sup>[24]</sup>. 由弗兰克-康登近似, 电偶极矩  $M$  不依赖于晶格位置  $Q_s$ , 因此跃迁矩阵元分解为电子跃迁和晶格声子交叠积分的乘积, 得到频率为  $\nu$  的光吸收系数  $k(\nu)$ :

$$k(\nu) \propto |M_{ij}|^2 \nu F(\nu), \quad (2)$$

$$\begin{aligned} F(\nu) &= A\nu \sum_n \prod_{n'} \left[ \int \chi_{n'_s}^* \left( Q_s + \frac{\Delta_{i_s}}{\sqrt{N}} \right) \right. \\ &\quad \left. \times \chi_{n_s} \left( Q_s + \frac{\Delta_{j_s}}{\sqrt{N}} \right) dQ_s \right]^2, \end{aligned} \quad (3)$$

式中,  $M_{ij} = \int \varphi_i^*(x, Q) M \varphi_j(x, Q) dx$  表示电子跃迁的电偶极矩项, 谱函数  $F(\nu)$  表示晶格跃迁的声子交叠积分. 谱函数  $F(\nu)$  的表达式中  $A\nu$  代表对初态所有声子分布的热力学平均, 求和遍历所有可能的末态;  $\Delta_{i_s}/\sqrt{N}$  和  $\Delta_{j_s}/\sqrt{N}$  分别表示在第  $s$  个声子模式下, 末态和初态由于电声耦合作用产生的晶

格弛豫. 值得注意的是, 晶格弛豫使得多声子跃迁成为可能; 否则由于声子模的正交关系, 谱函数  $F(\nu)$  只在  $n'_s = n_s$  时存在非零的交叠积分. 进一步, 引入  $Q_{i_s} = Q_s + \Delta_{i_s}/\sqrt{N}$  为积分变量, 对  $\Delta_{j_i s} = \Delta_{j_s} - \Delta_{i_s}$  进行展开, 求解谱函数的积分得到:

$$\begin{aligned} F(\nu) &= A\nu \sum_n \prod_s \left[ \int \chi_{n'_s}^*(Q_{i_s}) \right. \\ &\quad \left. \times \chi_{n_s} \left( Q_{i_s} + \frac{\Delta_{j_i s}}{\sqrt{N}} \right) dQ_{i_s} \right]^2 \\ &= A\nu \sum_n \prod_s \left[ \sum_{k=0} \frac{1}{k!} \left( \frac{\Delta_{j_i s}}{\sqrt{N}} \right)^k \right. \\ &\quad \left. \times \int \chi_{n'_s}^*(Q_{i_s}) \frac{\partial^k}{\partial Q_{i_s}^k} \chi_{n_s}(Q_{i_s}) dQ_{i_s} \right]^2, \quad (4) \end{aligned}$$

其中声子模满足关系 (假设所有声子模式的频率均为  $\omega_0$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Q} \chi_n(Q) &= \left( \frac{\omega_0}{\hbar} \right)^{1/2} \left[ \left( \frac{n}{2} \right)^{1/2} \chi_{n-1}(Q) \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{n+1}{2} \right)^{1/2} \chi_{n+1}(Q) \right], \quad (5) \end{aligned}$$

(5) 式表明, 对于声子跃迁  $n_s \rightarrow n'_s$ , 谱函数交叠积分展开式中最低次项系数为  $(\Delta_{j_i s}/\sqrt{N})^{|n'_s - n_s|}$ . 因此对任意第  $s$  个声子模式, 光吸收前后声子数变化  $\pm 1$  的多声子跃迁对吸收系数的贡献最为显著.

黄昆与 Avril Rhys 通过严谨的数学推导, 成功计算光吸收的谱函数. 结果表明, 光吸收谱由一系列伴随声子发射或吸收的离散跃迁构成. 对于电子跃迁  $j \rightarrow i$  并伴随发射  $p$  个声子的过程, 光吸收过程满足以下关系:

$$h\nu = W_{ij} + p\hbar\omega_0, \quad (6)$$

其中  $h\nu$  表示缺陷中心吸收的频率为  $\nu$  的光子能量,  $h$  为普朗克常数,  $W_{ij} = W_i - W_j$  为零声子线能量 (zero-phonon line, ZPL)<sup>[25]</sup>. 在此推导中, 一个核心的无量纲量, 即 Huang-Rhys 因子  $S$  被自然地引入:

$$S = \frac{1}{N} \sum_s \left( \frac{\omega_0}{2\hbar} \right) \Delta_{j_i s}^2. \quad (7)$$

由于  $\Delta_{j_i s}/\sqrt{N}$  表示跃迁初末态晶格平衡位置的改变, 因此,  $S$  因子正比于晶格弛豫能, 定量描述电声耦合强度:

$$S\hbar\omega_0 = \sum_s \frac{1}{2} \omega_0^2 \left( \frac{\Delta_{j_i s}}{\sqrt{N}} \right)^2. \quad (8)$$

上述核心物理量与光吸收过程的物理图像, 可以通过图 2 所示的位型坐标图 (configuration coordinate diagram, CCD) 进行直观理解. 最终考虑有限温度下的所有跃迁过程, 理论上给出光吸收系数  $k(\nu)$  的完整表达:

$$\begin{aligned} k(\nu) &\propto |M_{ij}|^2 \nu \exp[-S(2\bar{n} + 1)] \left( \frac{\bar{n} + 1}{\bar{n}} \right)^{p/2} \\ &\quad \times I_p \left( 2S\sqrt{\bar{n}(\bar{n} + 1)} \right), \quad (9) \end{aligned}$$

其中,  $\bar{n} = [\exp(\hbar\omega_0/k_B T) - 1]^{-1}$  表示温度  $T$  的统计平均声子数,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $I_p$  是修正贝塞尔函数. 公式基于量子力学的基本原理, 建立辐射跃迁的理论模型, 是多声子跃迁理论的第一个重要成果.

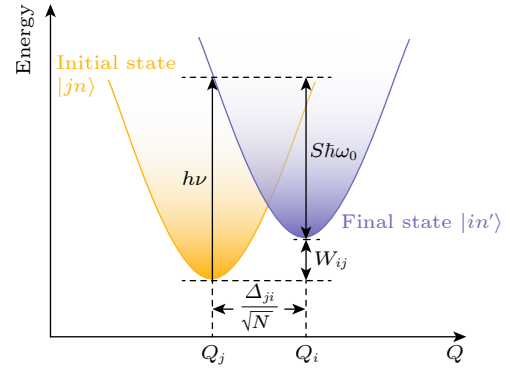


图 2 光吸收过程的位型坐标图, 该图表示系统总能随广义位型坐标  $Q$  的变化曲线; 橙色和紫色的抛物线分别代表跃迁初态  $|jn\rangle$  与末态  $|in'\rangle$  的势能面, 其能量最低点对应的平衡位置分别为  $Q_j$  和  $Q_i$ ; 图中定义光吸收过程的核心物理量  $h\nu$  为吸收的光子能量,  $W_{ij}$  为零声子线能量,  $S\hbar\omega_0$  为晶格弛豫能, 其与初末态平衡位置的改变  $\Delta_{ji}/\sqrt{N}$  直接相关

Fig. 2. CCD for the photo-absorption process, this diagram plots the total energy of the system as a function of the generalized configuration coordinate  $Q$ ; the orange and purple parabolas represent the potential energy surfaces of the initial state  $|jn\rangle$  and final state  $|in'\rangle$ , with their respective equilibrium positions at  $Q_j$  and  $Q_i$ ; key physical quantities are defined for photo-absorption process,  $h\nu$  is the absorbed photon energy,  $W_{ij}$  is the ZPL energy, and  $S\hbar\omega_0$  is the lattice reorganization energy, which is directly related to the displacement  $\Delta_{ji}/\sqrt{N}$  in equilibrium positions between the initial and final states.

成功建立光吸收定量理论后, 黄昆与 Avril Rhys 进一步提出非辐射跃迁理论解释光电导现象, 非辐射跃迁过程中电子能量的变化完全由多声子的发射与吸收进行补偿. 尽管非辐射跃迁与辐射跃迁共享相似的理论框架, 但其核心物理出发点截然不同, 辐射跃迁由外部光场与电子的电磁相互作用激

发;而非辐射跃迁则由系统内部的非绝热耦合项驱动,该项表示对严格绝热近似的修正.这一思想被称为非辐射跃迁的绝热模型,相应的跃迁矩阵元为

$$\langle in'|H|jn\rangle = -\hbar^2 \sum_s \left[ \int \varphi_i^*(x, Q) \frac{\partial}{\partial Q_s} \varphi_j(x, Q) dx \right] \times \int \chi_{in'}^*(Q) \frac{\partial}{\partial Q_s} \chi_{jn}(Q) dQ. \quad (10)$$

(10)式清晰地展示了非辐射多声子跃迁的2个要素,即非绝热微扰引起的电子波函数随晶格原子位移的变化(方括号项),以及晶格弛豫引起声子振动波函数的非正交(方括号外积分项).经过对所有可能的末态声子模式求和,得到非辐射跃迁概率  $P_{nr}$ :

$$P_{nr} = \frac{\hbar^2}{\omega_0} \left( \bar{n} + \frac{1}{2} \right) Z^2 R_p, \quad (11)$$

其中  $Z^2$  表示电子耦合项,来自非绝热项对电子态的微扰;  $R_p$  为声子交叠积分,表示包含 Huang-Rhys 因子  $S$  和修正贝塞尔函数  $I_p$  的声子部分,与光吸收过程的谱函数  $F(\nu)$  类似.黄昆与 Avril Rhys 按照上述公式计算 F-center 光电导的非辐射跃迁概率,在分析中,他们考虑激发态电子的2条主要非辐射跃迁路径:一是跃迁回到基态,二是热激发进入导带(光电导现象的来源).计算结果显示,激发态通过非辐射跃迁直接回到基态的概率极小,可以忽略不计;而跃迁至导带的过程则是重要的,其跃迁概率随温度倒数  $1/T$  存在负指数的依赖关系,与实验

测得的光电导现象定性一致.

黄昆与 Avril Rhys 在 1950 年的工作是多声子跃迁领域无可争议的奠基之作,研究首次为辐射跃迁与非辐射跃迁这两个不同的物理过程提供统一的量子力学描述,并引入晶格弛豫和 Huang-Rhys 因子等至今仍是领域基石的核心物理概念.特别是在辐射跃迁方面,该理论取得空前的成功,其建立的物理图像不仅完美解释 F-center 的光谱,更成为理解现代功能材料光学性质的基础.如图 3 所示,无论是传统三维半导体硅 (Si) 中的 C-center 缺陷<sup>[26]</sup>,还是前沿二维材料六方氮化硼 (*h*-BN) 中的  $C_N+SW$  缺陷 (Stone-Wales defect)<sup>[27]</sup>,基于黄昆与 Avril Rhys 理论的第一性原理计算都能够精确地复现或预测其发光光谱的典型特征,即一个尖锐的零声子线和由多声子跃迁产生的声子带边峰.计算结果与实验的高度吻合,无可辩驳地证明该理论在处理辐射跃迁问题上的普适性与深刻物理洞见.

然而,这份成功并没能延伸到对非辐射跃迁过程的定量预测.尽管论文提出的绝热模型能够定性解释 F-center 光电导的非辐射跃迁与温度的依赖关系并正确指明主要的跃迁路径,其在定量预测上却遭遇重大挑战——绝热模型给出的缺陷态俘获截面与实验值存在多个数量级的差异<sup>[28]</sup>,促使学界重新审视绝热模型处理非辐射跃迁的有效性.

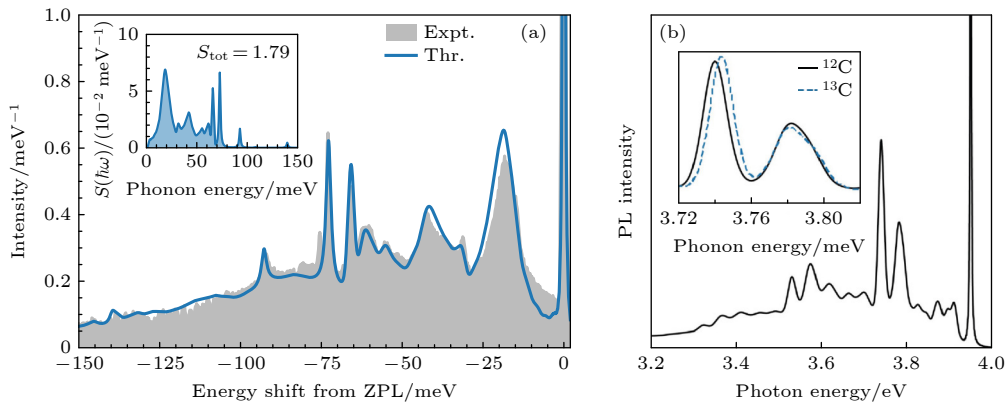


图 3 (a) Si 中 C-center 缺陷的低温发光光谱<sup>[26]</sup>, 灰色填充区域为实验数据, 蓝色实线表示基于 Huang-Rhys 理论的第一性原理计算, 计算得到 Huang-Rhys 因子  $S_{\text{tot}} = 1.79$  (经美国物理学会 (2025) 授权许可); (b) *h*-BN 中  $C_N+SW$  缺陷的理论预测光致发光谱<sup>[27]</sup> (经美国物理学会 (2025) 授权许可); 这两种材料的第一性原理计算均清晰地预测由零声子线和声子边带峰构成的典型光谱结构

Fig. 3. (a) The low-temperature luminescence spectrum of the C-center defect in Si<sup>[26]</sup>, the gray shaded area is the experimental data, and the blue solid line represents the first-principles calculation based on the Huang-Rhys theory, the calculation yields a Huang-Rhys factor  $S_{\text{tot}} = 1.79$ , reprinted figure with permission of Copyright © 2025 by the American Physical Society; (b) the theoretically predicted photoluminescence spectrum of the  $C_N+SW$  defect in *h*-BN<sup>[27]</sup>, reprinted figure with permission of Copyright 2025 by the American Physical Society. First-principles calculations for both materials clearly predict a typical spectral structure composed of the ZPL and phonon sideband.

## 2.2 关键修正: 静态耦合模型的提出

为解决绝热模型定量预测非辐射跃迁速率的严重偏差, 20 世纪 60—70 年代, 以 Passler 为代表的学者系统地发展静态耦合模型<sup>[29-32]</sup>, 提出与绝热模型截然不同的物理图像: 电子处于某个能态, 电声耦合作用引起晶格弛豫到平衡位置; 而晶格围绕该平衡位置的振动是驱动电子在不同能态之间跃迁的物理微扰源。

静态耦合的物理思想在数学上体现为对系统总哈密顿量的全新分解方式. 理论不再从绝热本征态出发, 而是以未耦合的纯电子本征态  $|k\rangle$  为基矢, 将总哈密顿量  $H$  分解为定义初末态的零级哈密顿量  $H'$  和引起跃迁的微扰哈密顿量  $V'$ :

$$H = H' + V', \quad (12)$$

分解的关键在于对电声相互作用项  $H_{eL}$  的处理.  $H_{eL}$  被分为对角项和非对角项两部分, 对角项  $H'_{eL} = \sum_k |k\rangle \langle k| H_{eL} |k\rangle \langle k|$  被吸收到零级哈密顿量中:

$$H' = H_e + H_L + H'_{eL}, \quad (13)$$

式中  $H'$  的本征态给出跃迁初末态的零级近似, 描述电子处于态  $|k\rangle$  时, 晶格围绕该电子态相应的弛豫平衡位置的振动. 值得注意的是, 由于对角项贡献线性电声耦合, 因此静态耦合模型与绝热模型的晶格弛豫过程基本一致. 而非对角元素  $\sum_i \sum_j |i\rangle \langle i| H_{eL} |j\rangle \langle j|$  则贡献初末态跃迁的微扰源  $V'$ :

$$V' = H_{eL} - H'_{eL}. \quad (14)$$

这正是静态耦合模型的核心, 将电声相互作用的非对角项定义为驱动电子初态  $|j\rangle$  向末态  $|i\rangle$  非辐射跃迁的物理微扰, 与绝热模型将非绝热算符作为微扰源的出发点截然不同。

基于静态耦合模型的理论框架, 非辐射跃迁速率系统地比早期绝热模型高出 3—4 个数量级, 对比实验数据展现出更好的一致性; 此外, 如图 4 的位型坐标图, 静态耦合模型建立起微观量子跃迁过程与宏观经典物理图像之间的深刻联系. 由于电声耦合作用, 初末态势能抛物线对应的晶格平衡位置分别位于  $Q_{\text{initial}}$  和  $Q_{\text{final}}$ . 该图直观地展示跃迁过程的 3 个核心物理量: 表示跃迁初末态能量差值的热电离能  $E$ , 表示晶格构型变化而释放的晶格弛豫能  $A$ , 以及从初态最低点到达势能面交叉点所需的激活能  $U$ . 1977 年, Passler<sup>[32]</sup> 给出高温极限下俘

获截面的热激活行为  $\sigma \propto \exp(-U/k_B T)$ , 其中激活能  $U$  由热电离能  $E$  和晶格弛豫能  $A$  共同决定:

$$U = \frac{(E - A)^2}{4A}. \quad (15)$$

该公式的提出, 证明静态耦合理论与经典物理直觉是相容的, 并成功解释实验中观测到的非辐射俘获截面随温度的热激活行为。

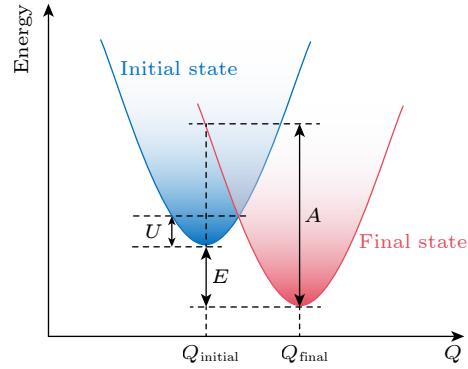


图 4 非辐射多声子跃迁的位型坐标图, 蓝色和红色的抛物线分别代表跃迁初态与末态的势能面, 相应平衡位置分别为  $Q_{\text{initial}}$  和  $Q_{\text{final}}$ , 图中明确定义决定高温下非辐射跃迁速率的关键物理参数热电离能  $E$ 、晶格弛豫能  $A$  以及激活能  $U$

Fig. 4. CCD for non-radiative multi-phonon transitions, the blue and red parabolas represent the potential energy surfaces of the initial and final states of the transition, respectively, with their equilibrium positions located at  $Q_{\text{initial}}$  and  $Q_{\text{final}}$ , the diagram explicitly defines the key physical parameters that determine the non-radiative transition rate at high temperatures, thermal ionization energy  $E$ , lattice reorganization energy  $A$ , and activation energy  $U$ .

## 2.3 争论的统一: 黄昆先生的理论洞见

静态耦合理论成功解决早期绝热模型在定量预测上的困难, 但也使得领域内形成两种理论并存且相互矛盾的局面. 1981 年黄昆先生<sup>[33]</sup> 发表里程碑式的工作, 才从根本上澄清这一长达数十年的争论, 彻底统一这两种理论模型。

黄昆先生指出, 早期绝热模型失败的症结在于对“康登近似”的不自洽应用. 绝热理论在计算跃迁矩阵元时将电声相互作用  $H_{eL}$  视为一级微扰, 但同时晶格弛豫引起的声子初末态波函数的交叠积分实际包含由  $H_{eL}$  引起的各级微扰项, 这样把跃迁矩阵元的一级微扰与晶格弛豫包含的各级微扰混用, 在微扰的方法论上是“不自洽、不容许的步骤”。

为解决这一内在矛盾, 黄昆先生提出必须采用修正后的绝热电子波函数作为理论的出发点. 考虑

到晶格弛豫主要涉及电声相互作用的对角部分, 因此在计算电子波函数时, 将对角项吸收进零级哈密顿量中, 以避免对对角项进行微扰. 这样的物理思想与静态耦合模型类似:

$$\left\{ H_e + \sum_k |k\rangle \langle k| H_{eL} |k\rangle \langle k| \right\} \varphi_i^0(x) = [W_i^0 + \langle i| H_{eL} |i\rangle] \varphi_i^0(x), \quad (16)$$

其中纯电子态  $\varphi_i^0(x)$  作为零级近似, 得到相应零级本征值  $\tilde{W}_i(Q) = W_i^0 + \langle i| H_{eL} |i\rangle$  与一级微扰绝热电子态:

$$\varphi_i(x, Q) = \varphi_i^0(x) + \sum_k \frac{\langle k| H_{eL} |i\rangle}{\tilde{W}_i(Q) - \tilde{W}_k(Q)} \varphi_k^0(x). \quad (17)$$

以此修正后的绝热波函数为基础, 黄昆先生对绝热模型的微扰源——非绝热算符  $L_{ij}(Q)$  的跃迁矩阵元进行重新推导:

$$\begin{aligned} & \langle in' | L_{ij}(Q) |jn\rangle \\ &= \int \chi_{in'}^*(Q) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_s \left( \frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} f_{ij}(Q) \right. \right. \\ & \left. \left. + 2 \frac{\partial f_{ij}(Q)}{\partial Q_s} \frac{\partial}{\partial Q_s} \right) \right\} \chi_{jn}(Q) dQ, \quad (18) \end{aligned}$$

其中  $f_{ij}(Q) = \langle i| H_{eL} |j\rangle / (\tilde{W}_j(Q) - \tilde{W}_i(Q))$ . 经过

$$\begin{aligned} R_{ji} = & \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2} \sum_l \langle i|u_l|j\rangle^2 \left( \frac{\hbar}{\omega_l} \right) \left( \coth \frac{\beta\hbar\omega_l}{2} \cos \mu\hbar\omega_l + i \sin \mu\hbar\omega_l \right) \right. \\ & \left. + \left[ \frac{1}{2} \sum_l \langle i|u_l|j\rangle \left( (\Delta_{jl} + \Delta_{il}) + (\Delta_{jl} - \Delta_{il}) \left( \cos \mu\hbar\omega_l + i \coth \frac{\beta\hbar\omega_l}{2} \sin \mu\hbar\omega_l \right) \right) \right]^2 \right\} \\ & \times \left( \frac{1}{2\pi} \right) \exp \left[ -i\mu W_{ji} - \sum_s \left( \frac{\omega_s}{2\hbar} \right) \Delta_{ji_s}^2 \left( \coth \frac{\beta\hbar\omega_s}{2} (1 - \cos \mu\hbar\omega_s) - i \sin \mu\hbar\omega_s \right) \right] d\mu, \quad (20) \end{aligned}$$

其中  $\beta = 1/(k_B T)$ , 是非辐射跃迁概率的一般表达式. 在计算中主要采用其高温强耦合近似的形式<sup>[33]</sup>:

$$\begin{aligned} R_{ji} = & \frac{1}{\hbar} \left( \frac{\pi k_B T}{\lambda} \right)^{1/2} \left[ \sum_s \frac{|C_{ij}^s|^2}{\omega_s^2} \right] \\ & \times \exp \left[ -(E_j - E_i - \lambda)^2 / (4k_B T \lambda) \right], \quad (21) \end{aligned}$$

其中, 电声耦合系数  $C_{ij}^s$  与初末电子态以及第  $s$  个声子模式有关; 指数项因子  $U = (E_j - E_i - \lambda)^2 / (4\lambda)$  表示激活能 (与图 4 位型坐标图的表示一致); 物理

一系列严谨的算符变换, 并利用非辐射跃迁的能量守恒条件, 本文得到一个极其简洁又深刻的结果:

$$\begin{aligned} & \langle in' | L_{ij}(Q) |jn\rangle \\ &= \int \chi_{in'}^*(Q) \langle i| H_{eL} |j\rangle \chi_{jn}(Q) dQ \\ &= \int \varphi_i^{0*}(x) \chi_{in'}^*(Q) H_{eL} \varphi_j^0(x) \chi_{jn}(Q) dQ, \quad (19) \end{aligned}$$

这正是静态耦合模型所采用的跃迁矩阵元表达式.

本工作从根本上阐明两种模型的物理本质和内在联系, 有力地证明在消除康登近似的错误后, 绝热模型与静态耦合模型的物理等效性, 并验证静态耦合理论“对角项引起弛豫, 非对角项驱动跃迁”的物理图像是深刻且自洽的. 更重要的, 黄昆先生的统一性工作确立数学形式更简洁的静态耦合跃迁矩阵元的正确性与合理性, 为精确“从头算”非辐射多声子跃迁提供清晰可靠的理论指导.

### 3 定量预测的实现: 现代第一性原理计算方法

黄昆先生的统一性工作作为非辐射跃迁理论奠定坚实的物理基础. 1981 年黄昆先生的论文给出电子态从  $j \rightarrow i$  发生非辐射跃迁的概率<sup>[33]</sup>:

量  $E_j - E_i$ ,  $\lambda$  和  $\omega_s$  分别表示初末态总能量差、晶格弛豫能以及第  $s$  个声子模式频率.

精确的第一性原理计算, 核心在于获得体系完整的声子频率  $\omega_s$  和覆盖所有声子模式的电声耦合系数  $C_{ij}^s$ . 然而对于包含数百个原子的缺陷超胞, 这两项的计算成本在 21 世纪初仍是天文数字, 构成理论走向定量预测的巨大鸿沟. 为跨越这一鸿沟, 现代计算方法沿着两条主流技术路线取得突破性进展: 全声子谱方法<sup>[34,35]</sup>的严谨高效求解与基于物理本质的单模近似<sup>[36]</sup>方法的简化.

### 3.1 全声子谱方法: 严谨求解的效率革新

全声子谱方法旨在保持理论严谨性的前提下, 通过算法革新解决效率问题. 针对声子谱的计算难题, 2012年, Shi和Wang<sup>[34]</sup>基于缺陷影响的局域性思想, 发展组合动力学矩阵 (combined dynamic matrix, CDM) 方法, 通过组合缺陷近邻区域的精确计算和远处区域的体材料近似, 极大降低声子谱的计算成本. 如图5所示, 该方法成功计算出 GaP 中  $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{P}}$  缺陷的声子态密度, 并与 GaP 体材料进行对比, 清晰地显示出缺陷在体材料声子禁带中引入的局域振动模式, 有效验证 CDM 方法的可靠性<sup>[35]</sup>.

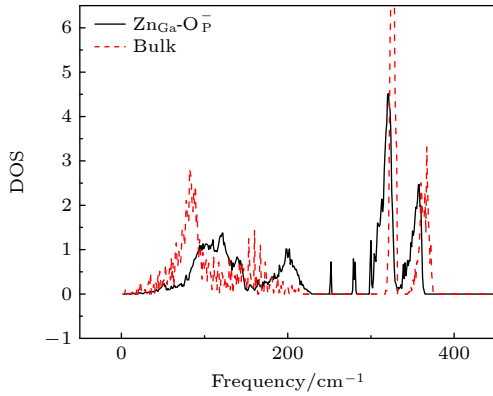


图5 采用 CDM 方法计算得到 GaP 中  $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{P}}$  缺陷的声子态密度 (黑色实线), 并与完美 GaP 体材料 (红色虚线) 进行对比, 计算采用含有  $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{P}}$  缺陷的 64 原子超胞, 且近邻原子截断半径设置为  $R_c = 6.0$  a.u.<sup>[35]</sup>, 经美国物理学会 (2015) 授权许可

Fig. 5. The phonon density of states for a  $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{P}}$  defect in GaP calculated by the CDM method (black solid line), is compared to that of the perfect GaP bulk (red dashed line), the calculation is performed using a 64-atom supercell containing a  $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{P}}$  defect, with a neighboring atom cutoff radius set to  $R_c = 6.0$  a.u.<sup>[35]</sup>, reprinted figure with permission of Copyright 2015 by the American Physical Society.

针对更棘手的电声耦合常数的计算难题, 研究团队基于密度泛函理论, 提出革命性的变分方法. 该方法的核心在于证明原子受力  $F_{\text{R}}$  对一个特殊变分参数  $\kappa$  的导数, 正比于电声耦合常数中的关键积分项, 即跃迁电荷密度  $\rho_{ij}(r)$  与总有效势  $V_{\text{tot}}(r, R)$  导数的积分:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\kappa} F_{\text{R}} &= \int \rho_{ij}(r) \frac{\partial V_{\text{tot}}(r, R)}{\partial R} dr \\ &= \int \text{Re}(\varphi_i^*(r)\varphi_j(r)) \frac{\partial V_{\text{tot}}(r, R)}{\partial R} dr, \quad (22) \end{aligned}$$

这一突破将原本需要对每个原子进行数值位移才

能获得的所有电声耦合常数, 简化为仅需两次自洽计算即可“一次性”全部获得. 通过应用以上新算法, 并采用静态耦合模型, 论文计算得到 GaP 中  $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{P}}$  缺陷的俘获系数为  $4.30 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$ , 与实验测量结果几乎一致<sup>[35]</sup>.

### 3.2 单模近似方法: 聚焦本质的简化模型

与全声子谱方法不同, 单模近似方法致力于通过聚焦物理本质来简化问题. Alkauskas 等<sup>[36]</sup>认为, 对于晶格弛豫显著的强耦合体系, 起决定性作用的声子模式是与总体晶格弛豫方向最一致的有效“接受模式”. 如图6(a)所示, 该方法将复杂的多维声子问题投影到一个由初末态平衡构型差  $\Delta R_{\alpha t} = R_{\alpha t}^{(i)} - R_{\alpha t}^{(j)}$  (沿着原子  $\alpha$  的方向  $t$ ) 所定义的一维广义坐标  $Q$  上, 得到相应的位型坐标图:

$$(\Delta Q)^2 = \sum_{\alpha, t} m_{\alpha} \left( R_{\alpha t}^{(i)} - R_{\alpha t}^{(j)} \right)^2, \quad (23)$$

其中  $m_{\alpha}$  表示原子质量. 单模近似方法物理图像清晰, 计算成本较低, 且被证明对宽禁带半导体中常见的深能级缺陷具有很高的准确性. 如图6(b)所示, 本文通过此方法计算 GaN 中  $\text{C}_{\text{N}}$  缺陷的空穴俘获系数  $C_{\text{p}}$ , 并考虑缺陷电离能随温度的变化, 得到的计算结果与实验测量完美符合.

全声子谱方法和单模近似方法, 代表现代 MPT 理论第一性原理计算的两条主流技术路线. 全声子谱方法通过 CDM 和变分法等算法革新严谨求解, 保持物理图像的完备并突破计算效率的瓶颈, 实现精确的定量计算; 单模近似方法则聚焦于晶格弛豫的核心物理本质, 将复杂的多维问题投影到一维图像, 以较低的计算成本获得清晰的物理直觉和准确的定量预测. 这两种方法互为补充, 共同构成现代 MPT 计算的坚实理论基石.

全声子谱方法与单模近似方法均根植于黄昆先生建立的微观晶格动力学框架, 广泛应用于体材料的非辐射跃迁过程; 而在半导体界面电荷俘获的研究中, 源于化学领域的经典电荷转移理论 (Marcus 理论)<sup>[37,38]</sup>, 则占据重要地位. Marcus 理论的最初创立旨在解释液相氧化还原反应, 其电荷转移速率公式  $R_{ji} \propto |V_c|^2 \exp[-\Delta F/(k_{\text{B}}T)]$  在数学形式上与黄昆理论的高温强耦合近似高度一致. 式中  $V_c$  为耦合系数,  $\Delta F$  对应物理意义的激活能  $U$ , 是决定电荷转移速率的关键. 在现代固体物理中, Marcus 理论展现出独特优势, 不仅规避界面处复杂的声子谱计算, 同时允许施加外加电场诱导初末态能级

“反交叉”提取耦合常数  $V_c$ , 成为研究半导体器件界面电荷俘获机制的重要方法<sup>[39-42]</sup>.

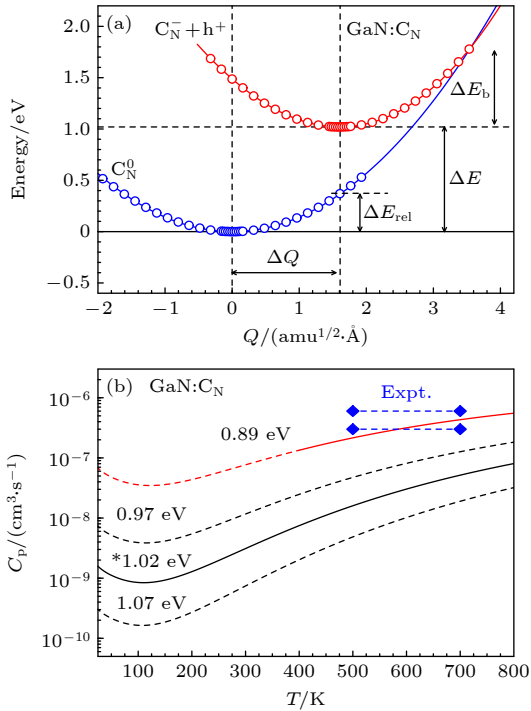


图6 单维近似方法的物理模型与定量验证(以GaN中 $C_N$ 缺陷为例)<sup>[36]</sup> (a) 该图采用一维广义坐标 $Q$ 描述多维原子的弛豫过程,并展示相应的势能面,图中清晰定义空穴俘获过程的电离能 $\Delta E$ 、弛豫能 $\Delta E_{rel}$ 以及跃迁势垒 $\Delta E_b$ 等核心物理量;(b) 空穴俘获系数 $C_p$ 随温度变化的计算结果,理论模型考虑因温度升高导致的电离能 $\Delta E$ 减小(从0 K的1.02 eV修正为600 K的0.89 eV),理论曲线(红色实线)与实验数据(蓝色水平虚线和菱形数据点)完美吻合,经美国物理学会(2014)授权许可

Fig. 6. The physical model and quantitative validation of the one-dimensional approximation (for the  $C_N$  defect in GaN as an example)<sup>[36]</sup>: (a) This diagram uses a one-dimensional generalized configuration coordinate  $Q$  to represent the multi-dimensional atomic relaxation and show the corresponding potential energy surfaces, Key physical quantities in hole capture are clearly defined, including the ionization energy  $\Delta E$ , reorganization energy  $\Delta E_{rel}$  and energy barrier  $\Delta E_b$ ; (b) hole capture rate  $C_p$  is calculated as a function of temperature. The theoretical model accounts for the temperature-induced reduction of the ionization energy  $\Delta E$  (from 1.02 eV at 0 K to 0.89 eV at 600 K), the theoretical curve (red solid line) shows excellent agreement with the experimental data (blue dotted horizontal lines and diamonds). Reprinted figures with permission of Copyright 2014 by the American Physical Society.

## 4 理论的应用与深化: 计算驱动的物理新认知

第一性原理计算方法的成熟推动从原子尺度

预测非辐射跃迁速率的精确“从头算”, 不仅实现理论与实验的定量对比, 更重要的, 将MPT理论从一个解释性的框架, 转变为探索新物理、修正旧模型的强大引擎. 本章聚焦于一系列前沿性的计算工作, 展示第一性原理计算如何从以下3个层面深化对非辐射跃迁过程的物理认知: 1) 能级图像, 揭示超越经典单能级SRH模型, 由激发态和亚稳态协同增强的非辐射复合路径; 2) 模型修正, 提出势能面的非谐效应和跃迁过程的声子重整化作为精确定量计算所必须考虑的关键物理修正; 3) 研究范式, 理论从计算静态的跃迁速率向量子动力学模拟演进, 并揭示自旋、极化子、激子以及核量子效应等更精细的物理现象的作用.

### 4.1 超越单能级图像: 激发态与亚稳态的复杂作用

在宽禁带半导体中, 由深能级缺陷主导的高效非辐射复合是长期存在的理论难题. 经典的单能级SRH模型指出, 非辐射跃迁速率随激活能 $(E_j - E_i - \lambda)^2 / (4\lambda)$ 的增加而指数级下降. 对于宽禁带材料, 深能级与导带底(conduction band minimum, CBM)或价带顶(valence band maximum, VBM)的能量差很大, 这预示着理论上SRH复合速率很小, 但这与实验中普遍观测到由点缺陷主导的严重效率损失现象矛盾<sup>[43-47]</sup>.

针对这一问题, Alkauskas等<sup>[48]</sup>在2016年的工作中揭示了缺陷电子激发态在SRH复合中的重要作用, 其以GaN中的 $V_{Ga}-O_N$ 复合缺陷(VO中心)为例, 计算发现相较于基态之间的跃迁, 由VO中心激发态参与的跃迁过程为载流子俘获提供能量上更有利的路径. 根据图7(a)的微观电子结构, VO中心的中性基态缺陷电子从占据的 $a_1$ 不可约表示轨道提升至空的 $e$ 不可约表示轨道, 形成中性激发态 $0^*$ . 因此, +1价缺陷俘获电子的过程不需要克服(+1/0)的较大转移能级(相对于CBM), 而是形成中性激发态 $0^*$ , 如图7(b)所示, 从而引起电子俘获效率提升多个数量级; 此后激发态 $0^*$ 通过快速的晶格弛豫回到0价基态, 进行(0/+1)的空穴俘获, 构成完整的非辐射复合循环. 论文考虑所有激发态参与的俘获路径, 计算得到蓝光InGaN体系的SRH系数达到 $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (假定缺陷浓度为 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), 与LED器件的实验测量值非常接近.

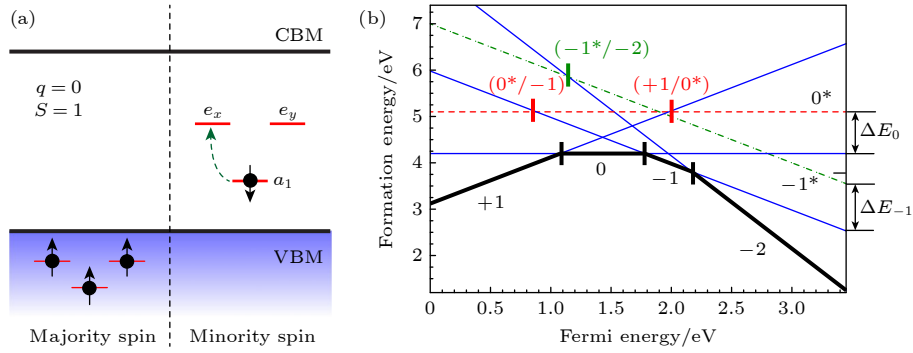


图 7 GaN 中 VO 中心的电子激发态及其对非辐射复合的增强机制<sup>[48]</sup> (a) VO 中心中性激发态  $0^*$  的电子结构起源, 展示了 VO 中心的中性基态通过将一个电子从较低能量的  $a_1$  轨道提升到空的  $e$  轨道形成中性激发态  $0^*$  的过程; (b) VO 中心的缺陷形成能, 展示了缺陷的基态 (蓝色/黑色实线), 中性激发态  $0^*$  (红色虚线) 和负价激发态  $-1^*$  (绿色虚点线) 的形成能, 经美国物理学会 (2016) 授权许可

Fig. 7. Electronic excited states of the VO center in GaN and their enhancement mechanism for non-radiative recombination<sup>[48]</sup>: (a) Electronic origin of the neutral excited state  $0^*$  of the VO center, this figure shows the formation of the neutral excited state  $0^*$  by promoting an electron from a lower-energy  $a_1$  orbital to an empty  $e$  orbital within the neutral ground state of the VO center; (b) formation energies of the VO center, this figure shows the formation energies for the ground states (blue/black solid lines), neutral excited state  $0^*$  (red dashed line) and negatively charged excited state  $-1^*$  (green dashed-dotted line). Reprinted figures with permission of Copyright 2016 by the American Physical Society.

缺陷电荷态存在的不同结构形态——稳态与亚稳态, 也能协同增强宽禁带半导体的非辐射复合. 2023 年, Qiu 等<sup>[49]</sup> 提出双能级协同 (dual-level) 的非辐射复合模型. 研究发现, 非晶  $\text{SiO}_2$  的氧空位存在两种缺陷构型, 即二聚体结构 (dimer configuration) 与四配位褶皱结构 (4-fold puckered structure), 其相对稳定性依赖于电荷态: 对于中性缺陷, 二聚体结构  $V_{\delta\delta}$  为能量较低的稳态, 四配位褶皱结构  $V_{\text{ov}}$  为能量较高的亚稳态; 而在正价缺陷中四配位褶皱结构  $E'_\gamma$  成为稳态, 二聚体结构  $E'_\delta$  则为亚稳态. 研究指出, 对于非晶  $\text{SiO}_2$  (宽禁带半导体), 单一构型的氧空位无法同时高效俘获电子和空穴; 然而, 论文通过第一性原理计算表明, 氧空位的两种缺陷构型实际建立双能级协同的非辐射复合循环. 如图 8(a), 这两种缺陷构型从能量上分别促进空穴俘获 (靠近 VBM) 和电子俘获 (靠近 CBM), 从而实现图 8(b) 所示的物理过程: 中性稳态  $V_{\delta\delta}$  俘获空穴形成正价亚稳态  $E'_\delta$ ,  $E'_\delta$  通过结构弛豫转变为正价稳态  $E'_\gamma$ , 而  $E'_\gamma$  俘获电子得到的中性亚稳态  $V_{\text{ov}}$  经过类似的结构弛豫回到初始的中性稳态  $V_{\delta\delta}$ . 论文计算得到中性稳态  $V_{\delta\delta}$  的空穴俘获截面  $\sigma_p \cong 1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ , 正价亚稳态  $E'_\gamma$  的电子俘获截面  $\sigma_n \cong 3.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ , 均与实验结果一致<sup>[43]</sup>.

以上两篇代表性工作, 基于 MPT 过程的第一性原理计算, 分别从电子结构和原子构型 2 个层面, 提出宽禁带半导体中超越经典单能级 SRH 模

型的复杂非辐射复合机制, 为宽禁带材料和器件的功能化设计提供有效的理论指导. 更重要的, 这些工作共同建立一个核心的物理认知, 即复合中心并非静态不变, 而是在电荷俘获的不同阶段存在电子结构与原子构型等物理特征的动态演化. Alkauskas 等<sup>[48]</sup> 的工作阐明电子结构的动态演化, 缺陷激发态为载流子提供一个瞬时且能量更优的俘获通道; Qiu 等<sup>[49]</sup> 的工作则揭示原子构型的动态重构, 缺陷通过稳态与亚稳态的转换, 分别达到俘获空穴和电子的最优构型状态.

## 4.2 修正物理模型: 非谐效应与声子重整化

早期 MPT 理论的分析框架, 采用简谐近似的物理模型, 将系统势能面理想化为完美抛物线; 在此基础上, 等模式近似——即假设跃迁前后声子模式恒定——成为一个自然且必要的计算前提. 然而, 第一性原理计算表明, 这些理想化图像在真实缺陷体系中时常失效. 针对这一挑战, 近期理论进展从两个层面给出修正: Xiao 等<sup>[50]</sup> 的工作旨在对简谐近似进行修正, 而 Zhou 等<sup>[51]</sup> 的工作则着眼于处理等模式近似失效的直接后果.

2020 年, Xiao 等<sup>[50]</sup> 的计算表明, GaN 中  $C_N + O_N$  缺陷的不同电荷态具有显著不同的声子谱, 这一物理事实直接导致理论上的不自洽, 即对简谐声子谱求和得到的晶格弛豫能  $\lambda_{\text{phonon}}$  与直接弛豫得到的能量  $\lambda_{\text{relax}}$  不再相等, 从而暴露出简谐模型在

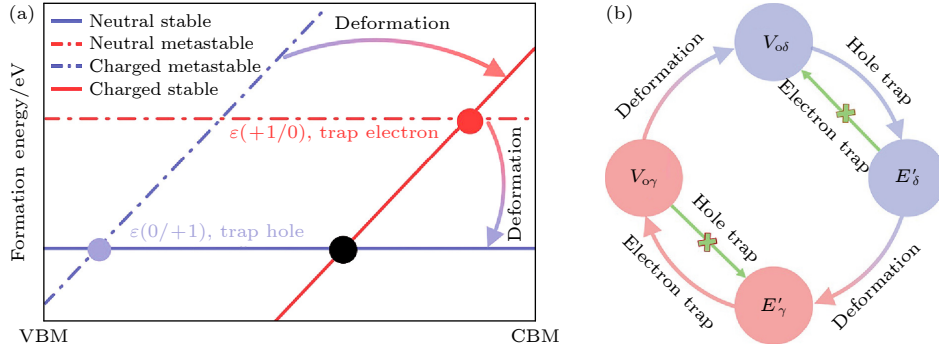


图 8  $\text{SiO}_2$  中氧空位非辐射复合的双能级协同示意图<sup>[49]</sup> (a) 形成能示意图, 氧空位缺陷二聚体结构 (蓝色线) 的转变能级  $(0/+1)$  靠近 VBM, 促进空穴俘获, 四配位褶皱结构 (红色线) 的转变能级  $(+1/0)$  靠近 CBM, 促进电子俘获; (b) 非辐射复合循环, 中性稳态  $V_{0\delta}$  俘获空穴形成正价亚稳态  $E'_{\delta}$ , 随后  $E'_{\delta}$  克服微小势垒, 发生快速结构弛豫, 转变为正价稳态  $E'_{\gamma}$ ; 此后,  $E'_{\gamma}$  俘获电子形成的中性亚稳态  $V_{0\gamma}$  再通过类似的结构弛豫回到初始的中性稳态  $V_{0\delta}$ , 经美国化学学会 (2023) 授权许可

Fig. 8. Schematic of the dual-level enhanced non-radiative recombination for the oxygen vacancy in  $\text{SiO}_2$ <sup>[49]</sup>: (a) Formation energy diagram, the  $(0/+1)$  transition level of the dimer configuration (blue line) is close to the VBM, facilitating hole capture, whereas the  $(+1/0)$  transition level of the 4-fold puckered structure (red line) is close to the CBM, promoting electron capture, respectively; (b) non-radiative recombination cycle, the neutral stable state  $V_{0\delta}$  captures a hole to form a  $+1$  charged metastable state  $E'_{\delta}$ , this state  $E'_{\delta}$  then undergoes rapid structural relaxation over a small energy barrier to transform into the  $+1$  charged stable state  $E'_{\gamma}$ . Subsequently,  $E'_{\gamma}$  captures an electron, forming a neutral metastable state  $V_{0\gamma}$ , which then relaxes back to the initial neutral stable state  $V_{0\delta}$ . Reprinted with permission of Copyright © 2023 by the American Chemical Society.

描述此类体系时的内在矛盾. 为解决这一问题, 研究指出跃迁激活能的计算必须舍弃理想的简谐近似, 转而求解两个不同形状非谐势能面的真实最小能量交点. 为此, 通过初末态势能面在等能交叉点梯度共线的条件, 确定非谐势垒高度:

$$\nabla E_i(R) = -\eta \nabla E_j(R), \quad (24)$$

其中  $\nabla E_i(R)$  和  $\nabla E_j(R)$  分别表示初末态关于晶格结构  $R$  的真实势能面,  $\eta$  是比例常数. 通过求解此方程, 得到比传统抛物线模型更精确的跃迁激活能. 为将修正后的激活能自洽应用到公式中, 论文定义一个温度依赖函数  $\beta(T)$ :

$$\beta(T) = -2 [\ln P(T) - \ln(P_0)] / (dE_0 + dE_+), \quad (25)$$

其中  $P(T)$  表示对初末态跃迁速率进行几何平均得到的函数,  $P_0$  是其在高温条件下的外推,  $dE_0$  和  $dE_+$  分别表示初态和末态的简谐近似激活能. 计算表明, 对于 GaN 和 SiC 中的典型缺陷, 非谐修正将跃迁速率提升 2—9 倍, 尤其对于 SiC 中  $V_C$  缺陷, 非谐修正是促进理论计算更接近实验值的关键物理因素<sup>[52,53]</sup>.

2025 年, Zhou 等<sup>[51]</sup> 的工作深入辨析声子重整化对非辐射跃迁速率的修正. 研究以 GaN 中的  $C_N$  缺陷为例, 计算发现空穴俘获过程中, 伴随电荷从  $-1$  价变为  $0$  价, 局域声子谱发生显著变化, 若分别采用初态和末态的声子模进行等模式近似, 得

到的俘获系数差异可高达 2 个数量级. 为消除等模式近似的严重不自洽, 论文将分子光谱学中的杜申斯基矩阵  $J$  (Duschinsky matrix)<sup>[54]</sup> 引入到 MPPT 的计算框架:

$$J'_{kk} = \sum_{j,\alpha} \bar{\mu}_{j\alpha k} \bar{\mu}'_{j\alpha k}, \quad (26)$$

其中,  $\bar{\mu}_{j\alpha k}$  和  $\bar{\mu}'_{j\alpha k}$  分别表示初末态声子模  $k$  和  $k'$  的归一化本征矢量在第  $j$  个原子的  $\alpha$  方向上的投影. 杜申斯基矩阵  $J$  的非对角元定量描述初末态声子模式的混合与旋转; 而作为单位矩阵时, 理论退化为简单的等模式近似. 此外, 对于总俘获系数的计算, 完整包含由初末态不同声子模式耦合产生的非对角项贡献. 通过这两步修正, 如图 9 所示, 无论选择初态还是末态的声子模作为基矢, 计算得到的跃迁速率都趋于一致, 且均与实验值符合.

以上工作超越理想化的简谐近似和等模式近似, 基于声子模在跃迁过程中动态演化的真实物理图像, 对经典的 MPPT 理论进行深刻的修正和完善. Xiao 等<sup>[50]</sup> 通过求解真实的非谐势能面交点, 提出计算非谐跃迁激活能的准确方法; Zhou 等<sup>[51]</sup> 则引入杜申斯基矩阵和非对角项贡献, 使得采用初末态不同声子模式描述的跃迁过程具有高度一致性. 这两项工作共同推动 MPPT 理论的演进, 从依赖初末态的单一静态图像, 发展为融合初末态物理性质动态演化的新方法, 标志着现阶段 MPPT 研究向更高精度和更强物理真实性的方向发展.

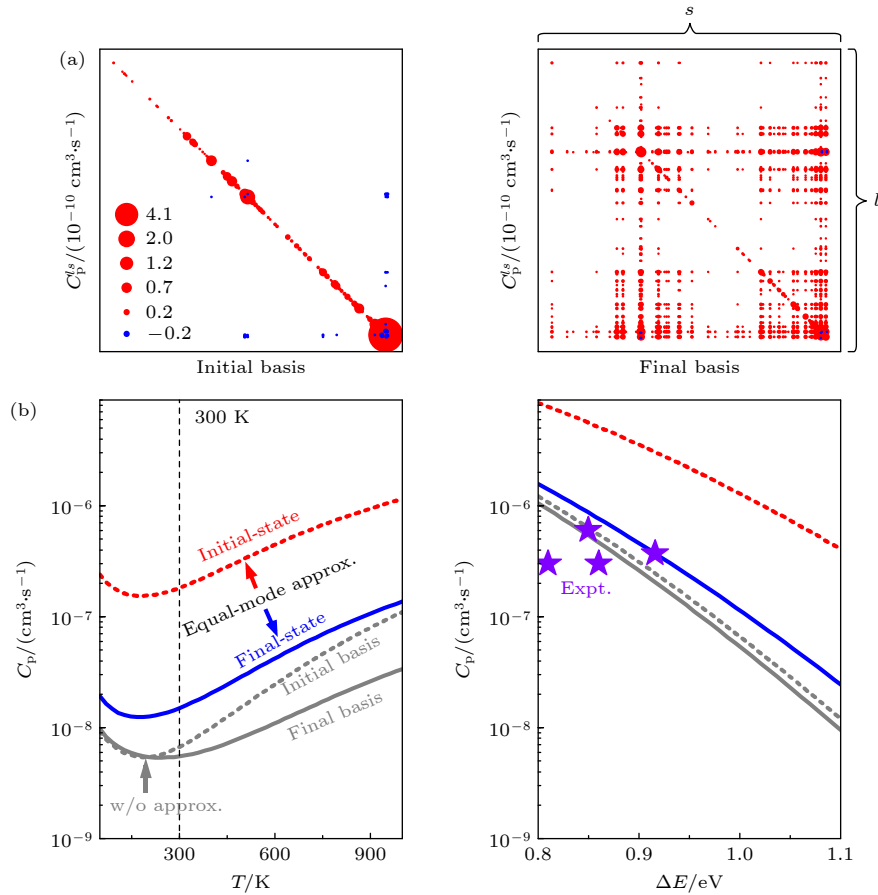


图9 声子重整化效应对 GaN 中  $C_N$  缺陷空穴俘获计算的修正<sup>[51]</sup> (a) 俘获系数矩阵  $C_p^{ls}$  的可视化结果, 计算分别以初态 (左图) 和末态 (右图) 的声子模式为基矢; (b) 左图展示等模式近似 (红色虚线与蓝色实线) 与包含杜申斯基矩阵  $J$  和非对角项修正  $C_p^{ls}$  (灰色实线和虚线) 的空穴俘获系数; 右图中修正结果与实验数据 (紫色星形) 符合. 经美国物理学会 (2025) 授权许可

Fig. 9. Correction of phonon renormalization on hole capture calculations for  $C_N$  defect in GaN<sup>[51]</sup>: (a) Visualization of the hole capture coefficient matrix  $C_p^{ls}$ , when the calculation is performed in the initial phonon basis (left panel) and final phonon basis (right panel); (b) the left panel shows the hole capture coefficients within the equal-mode approximation (red dashed and blue solid lines) compared with those including the Duschninsky matrix  $J$  and off-diagonal corrections  $C_p^{ls}$  (gray solid and dashed lines), the right panel demonstrates that the corrected results agree with the experimental data (purple stars). Reprinted with permission of Copyright 2025 by the American Physical Society.

### 4.3 探索动力学前沿: 实时模拟与更精细的物理效应

MPT 理论研究的前沿正从计算静态跃迁速率, 转向通过非绝热分子动力学方法 (non-adiabatic molecular dynamics, NAMD)<sup>[55]</sup> 模拟实时动态过程. 不同于传统静态微扰论的费米黄金法则, NAMD 模拟往往基于含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TDDFT) 框架<sup>[56-58]</sup>. 具体而言, 通过求解含时 Kohn-Sham 方程, 理论能够精确描述电子波函数随原子核运动的实时演化<sup>[59-61]</sup>. 这种基于 TDDFT 的动力学方法突破静态近似的局限, 能够有效处理电子-空穴相互作用、强非谐效应以及远离平衡态的复杂多自

由度过程. 得益于此, NAMD 计算不仅能直观展示载流子俘获的真实路径, 而且能够将自旋、极化子、激子以及核量子效应等更精细的物理效应纳入模型.

2025 年, Yan 等<sup>[62]</sup> 以  $\text{TiO}_2$  的本征缺陷为例, 通过包含自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 的 NAMD 模拟, 揭示缺陷态通过自旋调控非辐射复合的机制<sup>[63]</sup>. 计算表明, 氧空位  $V_O$  在带隙中引入深能级陷阱, 并借助该陷阱与 CBM 之间极强的非绝热耦合 (non-adiabatic coupling, NAC)<sup>[64]</sup> 导致自旋守恒的超快非辐射复合; 相比之下, 钛空位  $V_{Ti}$  并不产生类似深能级缺陷的复合中心, 而是引起  $\text{TiO}_2$  能带的自旋极化. 如图 10 所示,  $V_{Ti}$  体系的自旋极化激活 SOC 驱动的自旋翻转过程, 抑制

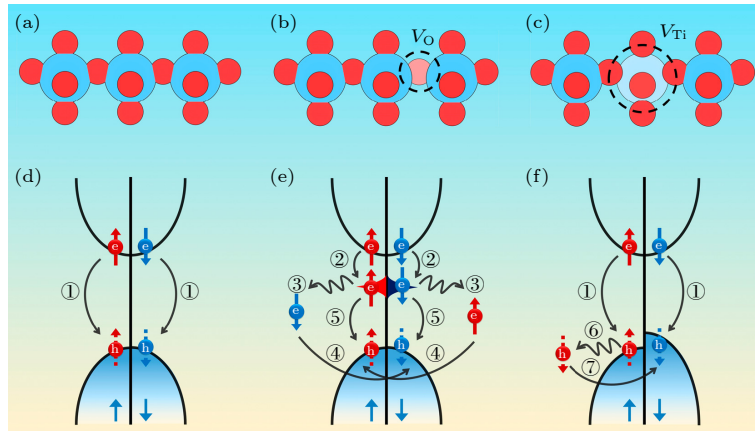


图 10  $\text{TiO}_2$  中不同本征缺陷调控非辐射复合机制的示意图<sup>[63]</sup> (a), (d) 完美晶格中的电子-空穴复合 (过程 1); (b), (e)  $V_{\text{O}}$  引入深能级陷阱态作为复合中心, 导致超快的载流子俘获与复合 (过程 25); (c), (f)  $V_{\text{Ti}}$  不引入缺陷陷阱, 而是诱导能带的自旋劈裂, 激发 SOC 驱动的自旋翻转过程 (过程 6), 抑制自旋守恒的非辐射复合通道. 经美国化学学会 (2025) 授权许可

Fig. 10. Schematic diagram of non-radiative recombination mechanisms modulated by different intrinsic defects in  $\text{TiO}_2$ <sup>[63]</sup>: (a), (d) Electron-hole recombination in the pristine crystal (process 1); (b), (e)  $V_{\text{O}}$  introduces a deep trap state, acting as a recombination center and leading to ultrafast carrier capture and recombination (process 25); (c), (f)  $V_{\text{Ti}}$  does not introduce defect trap states; instead, it induces spin splitting of the energy bands, activating the SOC-driven spin-flip transitions (process 6) and suppressing the spin-conserving non-radiative recombination pathway. Reprinted with permission of Copyright 2025 by the American Chemical Society.

自旋守恒的非辐射复合通道, 导致  $V_{\text{Ti}}$  体系的载流子寿命相比  $V_{\text{O}}$  体系延长 2 个数量级.

分子动力学模拟为揭示载流子与晶格的强耦合, 即极化子 (polaron)<sup>[65]</sup> 的形成与非辐射复合提供独特的实时视角. 载流子通过自陷 (self-trapping) 形成被声子云“包裹”的极化子, 其动力学过程对过渡金属氧化物的光催化性能至关重要. 2024 年, Li 等<sup>[66]</sup> 以针铁矿 (goethite,  $\text{FeOOH}$ ) 为模型, 通过从头算分子动力学 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 和 NAMD 模拟在时间域上完整还原这一物理过程. 模拟显示室温条件下, 电子极化子几乎瞬时形成; 此外, 研究表明极化子的形成促进高效非辐射复合. 如图 11(a)–(c), 相比于完美晶体, 极化子体系具有更剧烈的能量波动, 更快速的退相干过程与更显著的中频声子谱密度, 表明其电声相互作用被极大增强, 最终引起图 11(d) 中  $\text{FeOOH}$  的载流子寿命从完美晶体的纳秒量级 (nanosecond, ns) 骤降至皮秒量级 (picosecond, ps).

NAMD 模拟已成为现代 MPT 研究解析激子 (exciton) 动力学<sup>[67]</sup> 演化机制的重要手段. 2025 年, Dai 等<sup>[68]</sup> 以二维  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  范德瓦耳斯 (van der Waals, vdW) 异质结为模型, 清晰展示其光生层间激子形成与非辐射复合的实时过程. 如图 12 所示,  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  异质结具有 II 型 (type-II) 能带结构, 其中  $\text{MoSe}_2$  与  $\text{WSe}_2$  分别成为电子与空穴势阱.

NAMD 模拟显示, 强烈的电声耦合与近共振的能级差引起的 NAC 增强, 导致光生电子从  $\text{WSe}_2$  层转移到  $\text{MoSe}_2$  层仅需 71.52 fs (femtosecond), 而空穴的相反层间转移也仅需 1.43 ps, 这一超快的电荷分离过程促进束缚态层间激子的稳定形成. 与此相对, 由于波函数的层间分离与较大的能级差异, 层间激子非辐射复合极其缓慢, 复合时间长达 357 ns. 超快电荷转移与缓慢非辐射复合之间的巨大差异, 使得层间激子具有极长的寿命, 从而在光电/激子器件、量子电路和太阳能电池中具有重大的潜在应用价值.

MPT 研究前沿正将计算推向“全量子”目标, 即计入原子核量子效应 (nuclear quantum effects, NQE). 传统的动力学方法将原子核视为经典粒子, 但对于氢 (H) 等轻原子是不够精确的, 氢原子显著的量子特性 (如零点能、量子隧穿等) 深刻影响晶格动力学, 改变非辐射复合速率<sup>[69,70]</sup>. 2024 年, Wang 和 Long<sup>[71]</sup> 通过环聚合物分子动力学 (ring polymer molecular dynamics, RPMD) 方法, 将原子核量子效应纳入 NAMD 模拟, 揭示其对无机钙钛矿  $\text{CsPbBr}_3$  表面的双重调控机制. 研究发现, NQE 增强表面水分子的量子运动, 抑制钙钛矿骨架重原子 (Cs, Pb, Br) 的振动, 从而提升晶格刚性与稳定性; 同时, NQE 引起的晶格稳定性增强, 改变空穴波函数分布. 如图 13 所示, 逆参与率 (inverse participation

ratio, IPR)<sup>[72]</sup> 指数的降低表明 NQE 促进空穴的非局域分布, 增强电子与空穴的波函数交叠与非绝

热耦合 (并与 NQE 减缓的量子退相干共同作用), 导致载流子寿命从 8.25 ns 缩短至 5.81 ns.

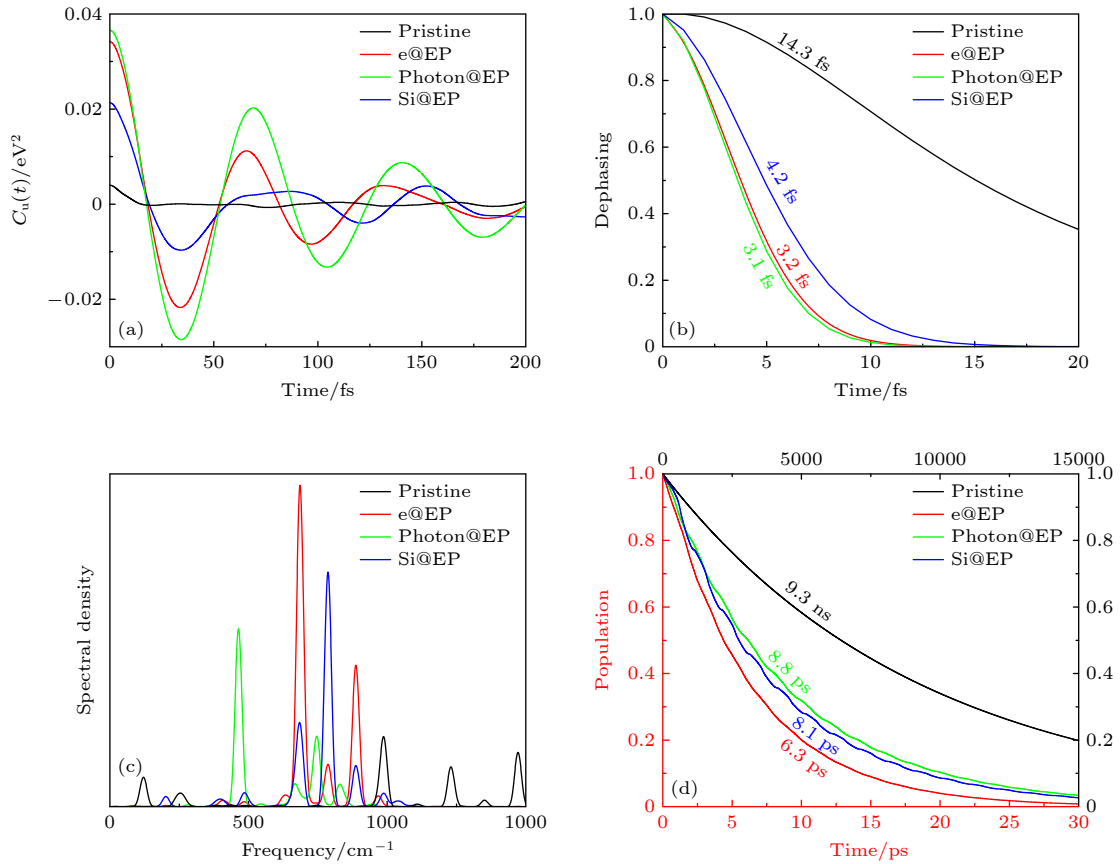


图 11 AIMD 和 NAMD 模拟计算 FeOOH 体系的完美晶体与不同电子极化子 (e@EP, photon@EP 和 Si@EP, 分别代表由电子注入、光激发和硅原子替代掺杂形成) 的相应物理量<sup>[66]</sup> (a) 能量涨落; (b) 退相干过程; (c) 谱密度; (d) 非辐射复合. 经美国化学学会 (2024) 授权许

Fig. 11. AIMD and NAMD simulations of corresponding physical quantities for the pristine crystal and different electron polarons (e@EP, photon@EP and Si@EP, formed by electron injection, photoexcitation, and Si atom substitution, respectively) in the FeOOH system<sup>[66]</sup>: (a) Energy fluctuations; (b) dephasing process; (c) spectral density; (d) non-radiative recombination. Reprinted with permission of Copyright 2024 by the American Chemical Society.

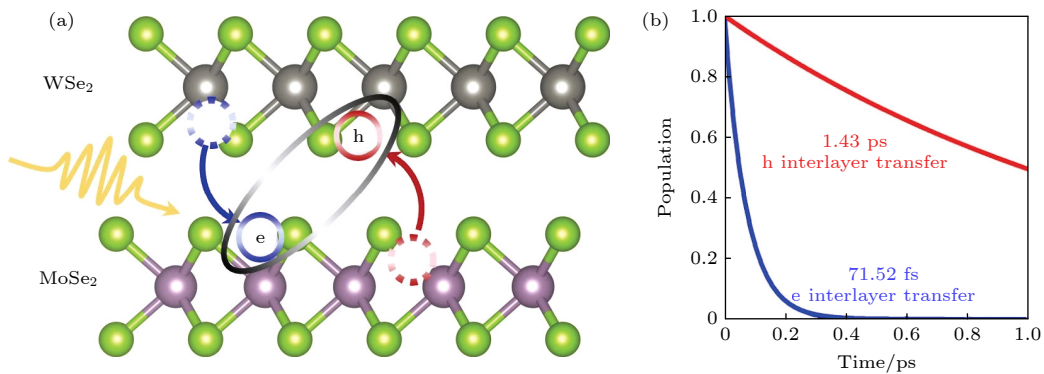


图 12 MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> vdW 异质结中光生电子-空穴的超快动力学过程<sup>[68]</sup>, 左图展示异质结具有 II 型能带结构, 驱动电子和空穴分别向 MoSe<sub>2</sub> 与 WSe<sub>2</sub> 层转移, 形成层间激子; 右图中 NAMD 模拟表明光生电子与空穴的超快电荷转移, 相应时间分别为 71.52 fs 和 1.43 ps. 图片经 CC BY 4.0 许可引用

Fig. 12. Ultrafast photogenerated electron-hole dynamics in MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> vdW heterostructure<sup>[68]</sup>, the left panel shows the type-II band alignment of the heterostructure, which drives electrons and holes to transfer to MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> layers, respectively, forming interlayer excitons; NAMD simulation in the right panel indicates the ultrafast charge transfer for photogenerated electrons and holes, with corresponding times of 71.52 fs and 1.43 ps, respectively. Reprinted with permission, under a CC BY 4.0 license.

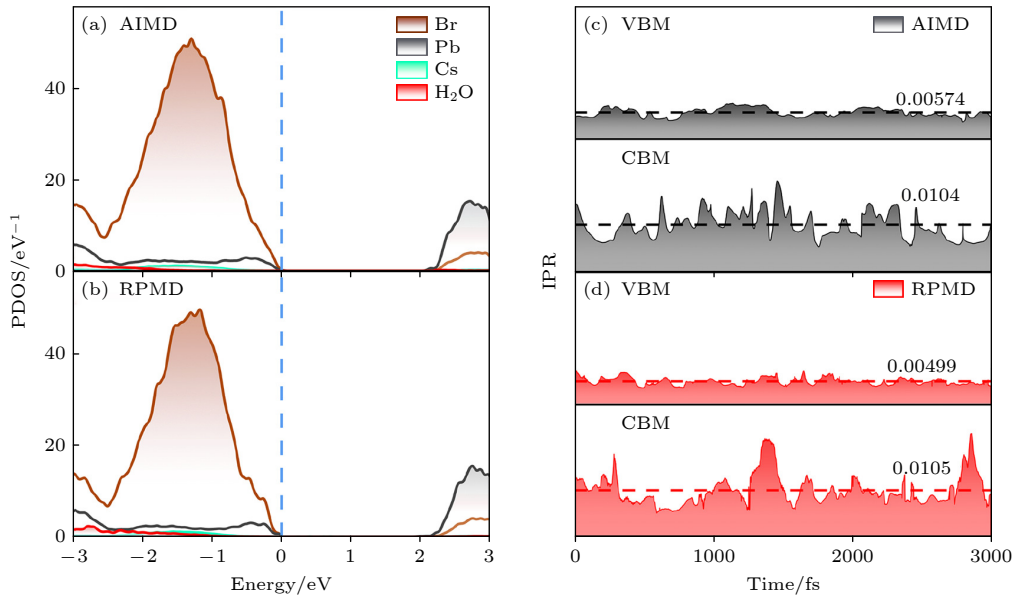


图 13 NQE 对波函数的影响<sup>[71]</sup> (a), (b) 分别为采用 AIMD (不考虑 NQE) 和 RPMD (考虑 NQE) 方法模拟得到的投影态密度, 其中禁带宽度几乎不变; (c), (d) 表示通过对比 IPR 值定量分析载流子的局域化程度, 结果显示, 采用 RPMD 方法得到空穴的平均 IPR 值减小, 而电子的平均 IPR 值基本不变. 经美国化学学会 (2024) 授权许可

Fig. 13. The effect of NQE on wave functions<sup>[71]</sup>: (a), (b) Projected density of states simulated using the AIMD (without NQE) and RPMD (with NQE) methods, respectively, where the bandgap remains almost unchanged; (c), (d) a quantitative analysis of carrier localization by comparing the IPR value, the results indicate that with the RPMD method, the average IPR value for the hole decreases, while the IPR for the electron remains almost unchanged. Reprinted with permission. Reprinted with permission of Copyright 2024 by the American Chemical Society.

以上工作共同标志着 MPT 研究目标正从计算静态跃迁速率, 转向模拟动态实时过程. 以 NAMD 为核心的计算方法, 通过将自旋、极化子、激子以及核量子效应等一系列更精细的物理效应纳入模型, 为探索非辐射跃迁瞬态机制提供强有力的工具. NAMD 模拟揭示非辐射跃迁并非孤立事件, 而是由量子自由度 (如自旋)、准粒子动力学 (如极化子与激子) 以及原子核量子行为等多重物理因素共同决定, 在超快时间尺度上竞争与演化的复杂过程.

## 5 总结与展望

本文系统性地回顾了非辐射跃迁理论从物理思想到第一性原理计算的发展脉络与前沿进展. 自 20 世纪 50 年代黄昆与 Avril Rhys 首次提出绝热模型的量子力学框架, 以及静态耦合模型的建立解决绝热模型定量计算的偏差, 期间经历长达三十年的理论争鸣, 最终黄昆先生在 1981 年完成绝热模型与静态耦合模型统一. 进入 21 世纪, 第一性原理计算方法的成熟, 尤其是全声子谱方法与单模近似方法等高效算法的出现, 使得 MPT 理论研究从定性、半定量的模型, 飞跃到精确定量预测的

新阶段. 强大的定量计算能力, 进一步驱动物理认知的深化: 1) 揭示宽禁带半导体中超越经典单能级 SRH 图像, 由激发态和亚稳态协同增强的非辐射复合机制; 2) 推动理论自身向着考虑非谐效应与声子重整化等更真实物理图像的方向演进; 3) 以非绝热分子动力学为代表的新范式, 将研究视角从静态跃迁速率转向动态实时过程, 开启对自旋、极化子、激子以及核量子效应等更精细物理效应的探索.

MPT 理论结合第一性原理计算已取得巨大成功, 但该领域仍充满机遇与挑战, 未来有望在以下方面取得突破性进展. 1) 融合机器学习, 打破尺度限制. 由于高昂的计算成本, NAMD 模拟局限于数百原子的小体系与皮秒量级的短时程, 难以深入研究由缺陷重构引起的光伏器件光致衰减, 以及由单个缺陷俘获或发射载流子产生的随机电报噪声等过程. 开发高精度机器学习势函数与非绝热耦合模型, 有望以第一性原理精度构建高维势能面, 实现更大尺度、更长时间的模拟计算, 真实还原材料体系的微观退化路径. 2) 发展面向多体及多量子自由度的动力学算法. 经典 MPT 理论描述两体相互作用的跃迁过程, 但在实际器件高载流子浓度背景

下, 缺陷辅助的俄歇复合与激子-激子湮灭等多体效应成为重要的非辐射通道; 此外, 固态量子比特的自旋-声子弛豫 (包括 Orbach 和 Raman 等高阶多声子过程) 也具有复杂的多量子自由度. 面向多体效应及多量子自由度的精确模拟, 成为未来突破高功率器件的效率骤降 (efficiency droop) 与延长量子比特退相干时间的理论关键. 3) 超越热平衡假设, 探索非平衡动力学. 现阶段 MPT 理论框架基于晶格热平衡条件, 然而实际大功率器件应用与超快泵浦实验均涉及电子与声子体系的强烈非热平衡态, 例如由超快激光激发的相干声子. 探究非平衡声子分布对跃迁势垒的动态调控机制, 对于理解电子器件在高温、强电场等极端条件下的热载流子注入、界面态产生以及相关瞬态与长时程偏压不稳定性等过程至关重要. 4) 发展多尺度模拟, 衔接器件与机理. 现有的理论计算局限于理想点缺陷, 难以描述位错、晶界等扩展缺陷在非均匀电场下的复杂行为. 因此, 构建融合微观原子与宏观连续介质的多尺度模拟框架, 将第一性原理计算得到的物理量 (俘获截面、能级深度等) 作为核心参数, 精确映射至宏观漂移-扩散模型, 解析位错辅助隧穿 (trap-assisted tunneling, TAT) 等扩展缺陷的强场耦合机制, 构建原子级微观机理与器件级宏观电性 (如漏电流、击穿电压) 的定量关联, 为下一代功能材料和器件设计提供无参数化的理论预测.

## 参考文献

- [1] Bardeen J, Pines D 1955 *Phys. Rev.* **99** 1140
- [2] Gaspari G D, Gyorffy B L 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 801
- [3] Takagahara T 1996 *J. Lumin.* **70** 129
- [4] Giustino F 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 015003
- [5] Stocker H J, Stamard C R, Kaplan H, Levinstein H 1964 *Phys. Rev. Lett.* **12** 163
- [6] Freed K F, Jortner J 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 6272
- [7] Toyozawa Y 1978 *Solid-State Electron.* **21** 1313
- [8] Heitz R, Veit M, Ledentsov N N, Hoffmann A, Bimberg D, Ustinov V M, Kop'ev P S, Alferov Zh I 1997 *Phys. Rev. B* **56** 10435
- [9] Shockley W, Read W T 1952 *Phys. Rev.* **87** 835
- [10] Hall R N 1952 *Phys. Rev.* **87** 387
- [11] Luo D Y, Su R, Zhang W, Gong Q H, Zhu R 2020 *Nat. Rev. Mater.* **5** 44
- [12] Moia D 2025 *Phys. Rev. Appl.* **23** 014055
- [13] Chichibu S F, Kojima K, Uedono A, Sato Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603644
- [14] Weatherley T F K, Liu W, Osokin V, Alexander D T L, Taylor R A, Carlin J F, Butté R, Grandjean N 2021 *Nano Lett.* **21** 5217
- [15] Paladino E, Galperin Y M, Falci G, Altshuler B L 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 361
- [16] De Leon N P, Itoh K M, Kim D, Mehta K K, Northup T E, Paik H, Palmer B S, Samarth N, Sangtawesin S, Steerman D W 2021 *Science* **372** eabb2823
- [17] Chai Z H, Wang Z C, Chen X H, Shen Q S, Gao Z Y, Guan J Y, Zhang H Y, Wang Y, Tan Y, Chen F, Xia K W 2025 *ACS Photonics* **12** 2515
- [18] Ma Y J, Fan Z W, Zhang B, Yu J, Zhang H B 2018 *J. Opt.* **20** 045401
- [19] Hossain Md K, Hossain Md M, Akhtar S 2023 *ACS Omega* **8** 1979
- [20] Essén H 1977 *Int. J. Quantum Chem.* **12** 721
- [21] Peuker K, Enderlein R, Schenk A, Gutsche E 1982 *Phys. Status Solidi B* **109** 599
- [22] Lax M 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 1752
- [23] Huang K, Rhys A 1950 *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **204** 406
- [24] Sun X, Zhang X F, Liu Z K 2024 *J. Chem. Phys.* **160** 034108
- [25] Langer D, Ibuki S 1965 *Phys. Rev.* **138** A809
- [26] Silkinis R, Maciaszek M, Žalandauskas V, Bathen M E, Vines L, Alkauskas A, Razinkovas L 2025 *Phys. Rev. B* **111** 125136
- [27] Dey M, Meher S, Singh A K 2025 *Phys. Rev. B* **111** 104109
- [28] Wang L W 2019 *J. Semicond.* **40** 091101
- [29] Pässler R 1974 *Czechoslov. J. Phys. B* **24** 322
- [30] Pässler R 1975 *Phys. Status Solidi B* **68** 69
- [31] Pässler R 1977 *Phys. Status Solidi B* **83** K111
- [32] Pässler R 1977 *Phys. Status Solidi B* **83** K55
- [33] Huang K 1981 *Contemp. Phys.* **22** 599
- [34] Shi L, Wang L W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 245501
- [35] Shi L, Xu K, Wang L W 2015 *Phys. Rev. B* **91** 205315
- [36] Alkauskas A, Yan Q M, Van De Walle C G 2014 *Phys. Rev. B* **90** 075202
- [37] Marcus R A 1956 *J. Chem. Phys.* **24** 966
- [38] Marcus R A 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 679
- [39] Liu Y Y, Zheng F, Jiang X W, Luo J W, Li S S, Wang L W 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 044058
- [40] Liu Y Y, Liu F L, Wang R S, Luo J W, Jiang X W, Huang R, Li S S, Wang L W 2019 *Phys. Rev. Appl.* **12** 064012
- [41] Ma X L, Liu Y Y, Zeng L, Chen J Z, Wang R S, Wang L W, Wu Y Q, Jiang X W 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 2185
- [42] Liu Z Y, Cai X, Zhang C X, Cao R Y, Liu Y Y, Deng H X 2023 *J. Phys. Appl. Phys.* **56** 105101
- [43] Conley J F Jr, Lenahan P M, Evans H L, Lowry R K, Morthorst T J 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2281
- [44] Conley J F, Lenahan P M, Roitman P 1992 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **39** 2114
- [45] Jiang Z L, Li X N, Zhou X Z, Wei Y X, Wei J, Xu G W, Long S B, Luo X R 2023 *J. Semicond.* **44** 072803
- [46] Lu W T, Lin P C, Huang T Y, Chien C H, Yang M J, Huang I J, Lehnen P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3525
- [47] Aleksiejūnas R, Gelžinytė K, Nargelas S, Jaraši ūnas K, Vengris M, Armour E A, Byrnes D P, Arif R A, Lee S M, Papanouliotis G D 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 022114
- [48] Alkauskas A, Dreyer C E, Lyons J L, Van De Walle C G 2016 *Phys. Rev. B* **93** 201304
- [49] Qiu C, Song Y, Deng H X, Wei S H 2023 *J. Am. Chem. Soc.* **145** 24952
- [50] Xiao Y, Wang Z W, Shi L, Jiang X W, Li S S, Wang L W 2020 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **63** 277312
- [51] Zhou J J, Wang S S, Huang M L, Gong X G, Chen S Y 2025 *Phys. Rev. B* **111** 115202
- [52] Hemmingsson C G, Son N T, Ellison A, Zhang J, Janzén E 1998 *Phys. Rev. B* **58** R10119

- [53] Hemmingsson C G, Son N T, Ellison A, Zhang J, Janzén E 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7768
- [54] Small G J 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 3300
- [55] Tully J C 1991 *Int. J. Quantum Chem.* **40** 299
- [56] Wang L J, Long R, Prezhdó O V 2015 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66** 549
- [57] Zheng Q J, Chu W B, Zhao C Y, Zhang L L, Guo H L, Wang Y N, Jiang X, Zhao J 2019 *WIREs Comput. Mol. Sci.* **9** e1411
- [58] Zhang S J, Pei Y F, Hu S Q, Wu N, Chen D Q, Lian C, Meng S 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 077502
- [59] Yabana K, Bertsch G F 1996 *Phys. Rev. B* **54** 4484
- [60] Guan M X, Lian C, Meng S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 120201 (in Chinese) [关梦雪, 廉超, 孟胜 2018 物理学报 **67** 120201]
- [61] Yang Y F, Yang L J, Ma F C, Li Y Q, Qiu Y 2023 *Chin. Phys. B* **32** 057801
- [62] Dunn T M 1961 *Trans. Faraday Soc.* **57** 1441
- [63] Yan X D, Han X, He J L 2025 *J. Phys. Chem. Lett.* **16** 4428
- [64] Baer M 2002 *Phys. Rep.* **358** 75
- [65] Holstein T 1959 *Ann. Phys.* **8** 325
- [66] Li H L, Zhou Z H, Vasenko A S, Chulkov E V, Fang Q, Long R 2024 *J. Phys. Chem. Lett.* **15** 10018
- [67] Toyozawa Y 1959 *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **12** 111
- [68] Dai T J, Fan Z Y, Peng C F, Xiao X, Zhou Y, Sun J, Zhou Z Y, Guo X, Liu X F, Niu X H 2025 *Molecules* **30** 3840
- [69] Markland T E, Ceriotti M 2018 *Nat. Rev. Chem.* **2** 0109
- [70] Vaillant C L, Wales D J, Althorpe S C 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 7300
- [71] Wang J, Long R 2024 *Nano Lett.* **24** 3476
- [72] Ashhab S, Voznyy O, Hoogland S, Sargent E H, Madjet M E 2017 *Sci. Rep.* **7** 8902

SPECIAL TOPIC — Semiconductor physics and devices

## Development and frontiers of the theory on non-radiative multi-phonon transitions: From physical insights to first-principles calculations\*

YUAN Jiayi<sup>1)2)</sup> ZHANG Chen<sup>1)2)</sup> CUI Yu<sup>1)2)†</sup> DENG Huixiong<sup>1)2)‡</sup>

1) (State Key Laboratory of Semiconductor Chip Physics and Technology, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

2) (Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

( Received 29 November 2025; revised manuscript received 5 February 2026 )

### Abstract

Multi-phonon transitions, as a significant electron-phonon coupling phenomenon in solid-state physics, profoundly impact the performance of semiconductor materials and devices. For material systems dominated by deep-level defects, non-radiative multi-phonon transitions represent not only a physical bottleneck limiting the performance of optoelectronic devices but also a necessary mechanism for achieving specific functions. Given this dual role, this article systematically reviews the historical development and current frontiers of the theory on non-radiative multi-phonon transitions. In 1950, Kun Huang and Avril Rhys first established the theory's quantum mechanical framework based on the adiabatic model. After a decades-long debate with the static coupling model, Professor Huang ultimately proved their physical equivalence, laying a solid foundation for the theory's modern development. Entering the 21st century, leveraging the powerful capabilities of first-principles calculations and innovations in computational strategies, precise *ab initio* methods have revolutionized the field.

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2024YFA1409700), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62425406, 62504221, 12504286), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB0460000), the CAS Project for Young Scientists in Basic Research (Grant No. YSBR-026), and the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (Grant No. Y2021042).

† Corresponding author. E-mail: cuiyu@semi.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hxdeng@semi.ac.cn

This review highlights two mainstream methodologies: the all-phonon spectrum method utilizing the combined dynamic matrix (CDM) technique to rigorously solve phonon modes, and the one-dimensional approximation which provides clear physical intuition for systems with strong lattice relaxation. These methods have significantly deepened our physical understanding. For instance, calculations of the  $V_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$  center in GaN demonstrate the pivotal role of defect excited states in facilitating efficient recombination cycles, while studies on amorphous  $\text{SiO}_2$  reveal a dual-level mechanism driven by metastable configurations. Beyond harmonic approximations, the review also emphasizes the necessity of incorporating anharmonic effects and phonon renormalization (characterized by the Duschinsky matrix) to correct severe deviations in capture cross-sections. Currently, the field is shifting from calculating static transition rates to simulating real-time dynamics. By employing non-adiabatic molecular dynamics (NAMD) based on time-dependent density functional theory (TDDFT), complex interactions involving spin, polarons, excitons, and nuclear quantum effects (NQE) are being integrated into unified models. We examine the application of NAMD in elucidating intricate dynamic processes, including spin-dependent recombination in  $\text{TiO}_2$ , polaron-accelerated relaxation in  $\text{FeOOH}$ , ultrafast interlayer exciton transfer in  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$  heterojunctions, and the impact of NQE on carrier lifetimes in lead halide perovskites. These advancements not only provide a lucid physical picture of the complex dynamics of deep-level defects, but also offer robust theoretical guidance for the design and fabrication of high-performance semiconductor devices.

**Keywords:** non-radiative multi-phonon transitions, defect physics, first-principles calculations

**DOI:** [10.7498/aps.75.20251621](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251621)

**CSTR:** [32037.14.aps.75.20251621](https://cstr.net/urn:csdn:CSTR:32037.14.aps.75.20251621)

非辐射多声子跃迁理论的发展与前沿：从物理思想到第一性原理计算

袁嘉怡 张陈 崔钰 邓惠雄

**Development and frontiers of the theory on non-radiative multi-phonon transitions: From physical insights to first-principles calculations**

YUAN Jiayi ZHANG Chen CUI Yu DENG Huixiong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 080701 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251621

CSTR: 32037.14.aps.75.20251621

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251621>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于机器学习和第一性原理计算的Janus材料预测

Prediction of magnetic Janus materials based on machine learning and first-principles calculations

物理学报. 2024, 73(23): 230201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241278>

基于机器学习与第一性原理计算的高居里温度Janus预测

Prediction of high Curie temperature Janus materials based on machine learning and first-principles calculations

物理学报. 2025, 74(22): 220201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251026>

SrSnO<sub>3</sub>作为透明导电氧化物的第一性原理研究

First-principles study of SrSnO<sub>3</sub> as transparent conductive oxide

物理学报. 2023, 72(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221544>

Er<sup>3+</sup>掺杂TiO<sub>2</sub>的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of Er<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>

物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>

石墨烯狄拉克等离激元调控的第一性原理研究

First-principles study of modulation of graphene Dirac plasmons

物理学报. 2025, 74(21): 217101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250913>

钢中多组分V<sub>1x</sub>Fe<sub>x</sub>C碳化物结构和物性的第一性原理研究

First-principles study on structures and physical properties of multicomponent V<sub>1x</sub>Fe<sub>x</sub>C carbides in steel

物理学报. 2025, 74(21): 216102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250713>