

Sb_2Se_3 薄膜表面和界面超快载流子动力学的瞬态反射光谱分析

黄昊 牛奔 陶婷婷 罗世平 王颖 赵晓辉 王凯 李志强 党伟

Ultrafast carrier kinetics at surface and interface of Sb_2Se_3 film by transient reflectance

Huang Hao Niu Ben Tao Ting-Ting Luo Shi-Ping Wang Ying Zhao Xiao-Hui Wang Kai Li Zhi-Qiang Dang Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 066402 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211714

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211714>

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

钙钛矿的Rashba效应及其对载流子复合的影响

Rashba effect in perovskites and its influences on carrier recombination

物理学报. 2019, 68(15): 158506 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190675>

Ge掺杂GaN晶体双光子诱导超快载流子动力学的飞秒瞬态吸收光谱研究

Study on two-photon induced ultrafast carrier dynamics in Ge-doped GaN by transient absorption spectroscopy

物理学报. 2020, 69(16): 168701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200397>

载流子复合及能量无序对聚合物太阳能电池开路电压的影响

Impact of charge carrier recombination and energy disorder on the open-circuit voltage of polymer solar cells

物理学报. 2020, 69(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191699>

高效硒化锑薄膜太阳能电池中的渐变能隙结构

Bandgap grading of $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ for high-efficiency thin-film solar cells

物理学报. 2021, 70(12): 128802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202016>

双波长自由载流子吸收技术测量半导体载流子体寿命和表面复合速率

Determination of carrier bulk lifetime and surface recombination velocity in semiconductor from double-wavelength free carrier absorption

物理学报. 2018, 67(21): 217201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181509>

硒化锑薄膜太阳能电池的模拟与结构优化研究

Simulation and optimal design of antimony selenide thin film solar cells

物理学报. 2018, 67(24): 247301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181745>

Sb₂Se₃ 薄膜表面和界面超快载流子动力学的瞬态反射光谱分析*

黄昊 牛奔 陶婷婷 罗世平 王颖
赵晓辉 王凯 李志强 党伟†

(河北大学物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 保定 071002)

(2021年9月14日收到; 2021年11月1日收到修改稿)

Sb₂Se₃ 是一种低成本、环境友好、具有良好应用前景的光伏材料. 目前 Sb₂Se₃ 太阳能电池的光电转换效率已经提高到了 10%. 载流子复合动力学是决定 Sb₂Se₃ 太阳能电池光电转换效率的关键因素. 本文利用飞秒时间分辨表面瞬态反射谱详细分析了 Sb₂Se₃ 表面、Sb₂Se₃/CdS 界面载流子复合动力学过程. 根据相对反射率变化 $\Delta R/R$ 的演化, 得到 Sb₂Se₃ 载流子热化、带隙收缩时间约为 0.2—0.5 ps, 估计热载流子冷却时间为 3—4 ps. 还实验证实 Sb₂Se₃/CdS 界面处存在自由电子转移和浅束缚电子转移两种电子转移过程. 本文提供了 Sb₂Se₃ 表面瞬态反射谱分析方法, 所得实验结果拓展了对 Sb₂Se₃ 表面及 Sb₂Se₃/CdS 界面载流子过程的理解.

关键词: Sb₂Se₃, 表面瞬态反射, 载流子复合, 电子转移

PACS: 64.70.kg, 72.20.Jv, 78.47.jg, 78.47.da

DOI: 10.7498/aps.71.20211714

1 引言

Sb₂Se₃ 薄膜在可见光区域的光吸收系数达到 10^5 cm^{-1} 以上^[1], 禁带宽度约为 1.1—1.3 eV, 非常接近 Si 带隙 (1.12 eV)^[2]. 同时, Sb₂Se₃ 具有较高的载流子迁移率, 电子迁移率为 $15 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 空穴迁移率为 $42 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[3]. 因此 Sb₂Se₃ 是一种非常理想的光伏材料. 近年来, Sb₂Se₃ 基太阳能电池发展十分迅速, 其最高光电转换效率达到了 10%^[4–6]. 与此同时, Sb₂Se₃ 在光热、光电探测器、光催化领域的应用也逐渐增多^[7–9]. Sb₂Se₃ 在上述领域的应用与其光生载流子的复合动力学密切相关. 加深理解 Sb₂Se₃ 的载流子复合特征, 以及载流子复合与

形貌之间的关系对于开发高性能的光伏、光电、光热器件有重要的意义.

目前关于 Sb₂Se₃ 薄膜载流子复合动力学的报道包含以下几个方面. Yang 等^[10] 和 Wang 等^[11] 分别应用太赫兹泵浦探测技术确定了 Sb₂Se₃ 自由载流子的寿命介于 10—30 ps. 同时 Wang 等^[11] 还根据 Sb₂Se₃ 的纳秒瞬态吸收光谱, 确定其束缚载流子寿命在 10 ns 量级. 根据 Sb₂Se₃ 晶体的时间和角分辨光电子谱测量结果, Grad 等^[12] 报道电子由导带高能级向导带底的弛豫时间约为 0.4 ps. Ghosh 等^[13] 发现在非晶态 Sb₂Se₃ 薄膜中浅束缚载流子向深束缚态的弛豫时间约为 2.7 ps. 在界面电荷转移方面, Zhang 等^[14] 比较了 Sb₂Se₃/CdS, Sb₂Se₃/SnO₂ 两种界面处电子转移过程, 证实 Sb₂Se₃/CdS

* 国家科技支撑计划 (批准号: 2019YFB503404)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 21503066)、河北省教育厅重点项目 (批准号: ZD2019037)、河北省自然科学基金杰出青年基金 (批准号: F2019201289) 和河北省自然科学基金青年项目 (批准号: F2017201136) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dangwei@hbu.edu.cn

界面的电子转移与电子束缚过程存在着相互竞争, 而 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{SnO}_2$ 界面处良好能级排列可以实现高效的热电子转移. 不同于传统的 GaAs 和 CdTe 材料, Sb_2Se_3 虽然是二元化合物半导体, 但是其特殊的低对称一维链状晶体机构, 使其本征缺陷非常复杂 [15]. 因此掌握 Sb_2Se_3 载流子复合动力学, 特别是其表面、功能界面的载流子复合动力学信息对开发 Sb_2Se_3 基功能器件有重要的参考意义.

本文选取 $[hk1]$ 择优取向生长的 Sb_2Se_3 薄膜 (即一维链状晶体垂直于衬底), 利用表面瞬态反射谱分析了 Sb_2Se_3 表面以及 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面的超快载流子动力学过程. 表面反射测量可以避免体相载流子复合的干扰, 更加灵敏地获得 Sb_2Se_3 表面以及 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面的载流子动力学过程信息. 通过对 Sb_2Se_3 表面的相对反射率变化 $\Delta R/R$ 演化过程分析, 得到 Sb_2Se_3 表面载流子热化与带隙收缩时间约为 0.2—0.5 ps. 实验结果表明载流子热化、带隙收缩过程与载流子浓度和激发光子能量有关. 本文还实验证实, 在 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面存在自由电子转移和浅束缚电子转移两种电子转移过程.

2 研究方法

2.1 样品制备与实验测量

将 FTO 基片置于线列式载气输运设备后, 对腔体进行抽真空至 10^{-2} Pa 以下, 设置 FTO 基片衬底温度为 390 °C, Sb_2Se_3 源温度为 480 °C, 沉积镀膜 20 min 获得厚度约 290 nm 的 Sb_2Se_3 薄膜. 随后, 在 Sb_2Se_3 薄膜表面化学水浴沉积厚度约为 50 nm 的 CdS 薄膜 (见补充材料图 S1 (online)).

Sb_2Se_3 薄膜吸收光谱表征通过 UV-4100 (Hitachi) 完成. X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱通过 X 射线衍射谱仪 (德国, D8advance, Bruke) 测量得到. 通过场发射扫描电子显微镜 (Nova Nano SEM450) 测量 Sb_2Se_3 薄膜表面和断口形貌. 飞秒时间分辨表面瞬态反射谱利用掺钛蓝宝石飞秒激光器 (Spectra Physics, Spfire ACE-100 F, 100 fs, 4.5 mJ) 泵浦的瞬态吸收光谱仪 (Light conversion, HARPIA) 测量. 其中探测光的偏振方向为 s 偏振, 探测光与泵浦光的偏振方向夹角设为 54.7°.

实验采用“双光路法”测量了 Sb_2Se_3 薄膜温度改变引起的表面光强反射率的相对变化 $\Delta R/R(T)$. 808 nm 激光经过分光片 ($T/R = 1:1$) 后分为透射

光和反射光两部分. 其中反射光功率 P_1 由功率计 1 (北京物科光电技术有限公司, LPE-1A) 直接测量. 透射光照在 Sb_2Se_3 薄膜表面, 其反射光功率 P_2 由功率计 2 (Newport Corporation, 918D-ST-UV) 探测. Sb_2Se_3 薄膜温度通过低温恒温器 (Oxford Instrument, MicrostatN) 改变. 两束光功率比值 P_2/P_1 正比于薄膜表面的光强反射率. 相对于室温 300 K 条件下薄膜光强反射率的相对变化 $\Delta R/R(T)$ 的计算公式为

$$\Delta R/R(T) = \frac{\frac{P_2}{P_1}(T) - \frac{P_2}{P_1}(300)}{\frac{P_2}{P_1}(300)}, \quad (1)$$

其中 $\frac{P_2}{P_1}(T)$ 和 $\frac{P_2}{P_1}(300)$ 分别为热力学温度 T 和 300 K 条件下两束光功率的比值.

2.2 Sb_2Se_3 表面瞬态反射分析模型

在表面瞬态反射光谱测量中, 探测光的测量深度约为 $\lambda/(4\pi n)$, 其中 n 为 Sb_2Se_3 复折射率的实部. 本文实验中, 900 nm 的探测光具有最大测量深度, 约为 16 nm, 对应复折射率的实部 n 约为 4.46 [1]. 而波长 500 nm 的泵浦光在薄膜内的吸收系数 α 约为 $4.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 产生的最小载流子布居深度约 22 nm. 因此本文近似认为 Sb_2Se_3 的复折射率在测量深度范围内均匀变化. 为了排除前后表面反射光干涉对测量的影响, 实验还比较了两种不同厚度 Sb_2Se_3 薄膜相对反射率变化 $\Delta R/R$ 的动力学曲线, 如图 1(a) 所示. 可以看出, 在 760 和 860 nm 探测波长处两种 Sb_2Se_3 薄膜的 $\Delta R/R$ 动力学曲线基本一致. 这表明, 本文所得 Sb_2Se_3 薄膜表面瞬态反射谱不需要考虑样品后表面反射光的干扰.

在空气/ Sb_2Se_3 界面, 探测光的光强反射率可以表示为

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2)$$

其中 k 为 Sb_2Se_3 薄膜复折射率的虚部. 光激发载流子的多种弛豫和复合过程会影响薄膜复折射率的实部 n 和虚部 k , 并引起空气/ Sb_2Se_3 界面的光强反射率 R 变化. 根据 (2) 式, 计算反射率 R 对薄膜复折射率实部 n 或虚部 k 的依赖关系, 即 $\frac{\partial R}{\partial n}$ 和 $\frac{\partial R}{\partial k}$ 分别为

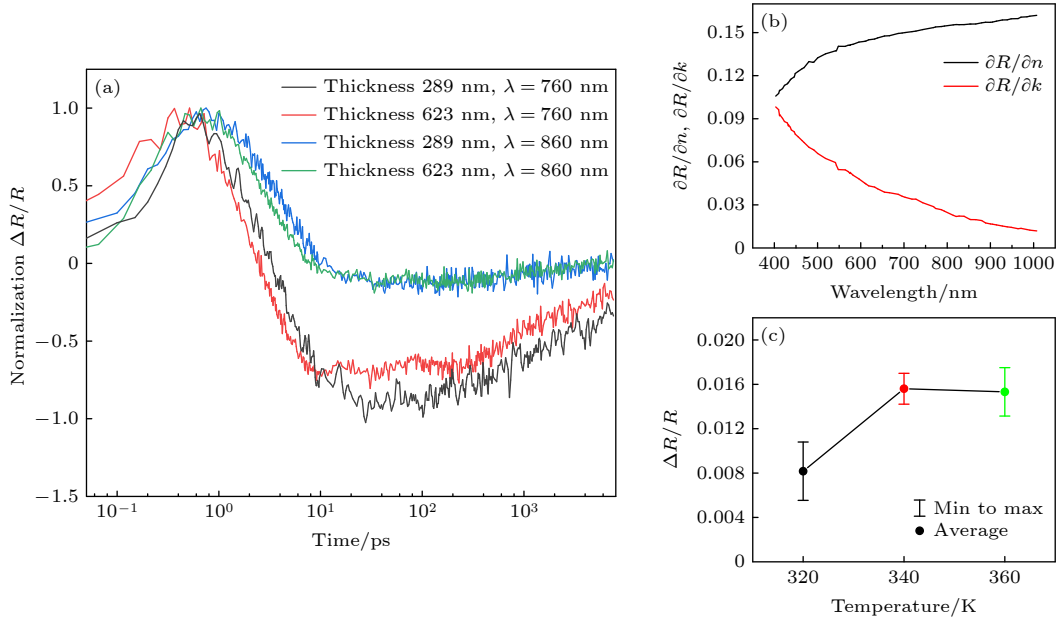


图 1 (a) 两种厚度 Sb_2Se_3 薄膜在 760 和 860 nm 处 $\Delta R/R$ 归一化曲线比较; (b) Sb_2Se_3 /空气界面 $\frac{\partial R}{\partial n}$ 和 $\frac{\partial R}{\partial k}$ 曲线; (c) Sb_2Se_3 /空气界面 $\Delta R/R$ 随温度的变化, 其中 R 为 300 K 时的界面反射率, ΔR 为相对 300 K 条件下界面反射率的变化

Fig. 1. (a) Comparisons of $\Delta R/R$ curves at probe wavelengths of 760 and 860 nm from Sb_2Se_3 film of two thicknesses, where the $\Delta R/R$ curves have been normalized; (b) $\frac{\partial R}{\partial n}$ and $\frac{\partial R}{\partial k}$ curves of Sb_2Se_3 /air interface; (c) dependence of $\Delta R/R$ at Sb_2Se_3 /air interface on temperature, where R is the reflectivity of the interface at 300 K, and ΔR is the reflectivity difference with respect to R of the interface at 300 K.

$$\frac{\partial R}{\partial n} = \frac{2(n-1)}{(n+1)^2 + k^2} - \frac{2[(n-1)^2 + k^2](n+1)}{[(n+1)^2 + k^2]^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial R}{\partial k} = \frac{2k}{(n+1)^2 + k^2} - \frac{2[(n-1)^2 + k^2]k}{[(n+1)^2 + k^2]^2}. \quad (4)$$

利用文献 [1] 中 Sb_2Se_3 薄膜的复折射率数据, 可以得到 $\frac{\partial R}{\partial n}$ 和 $\frac{\partial R}{\partial k}$ 在不同探测波长处的分布, 如图 1(b) 所示. 随着探测波长的增加, $\frac{\partial R}{\partial k}$ 逐渐减小, 而 $\frac{\partial R}{\partial n}$ 逐渐增大. 当探测波长 $\lambda > 750$ nm 时, $\frac{\partial R}{\partial n}$ 高达 $\frac{\partial R}{\partial k}$ 的 5 倍. 因此在大于 750 nm 探测光谱范围内, 空气/ Sb_2Se_3 界面的反射率 R 变化主要源于实部 n 的改变. 并且在 $\lambda > 750$ nm 光谱范围内, Sb_2Se_3 薄膜的复折射率 n 远大于 k , 因此空气/ Sb_2Se_3 界面的相对反射率变化 $\Delta R/R$ 可以近似为

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{4\Delta n}{n_0^2 - 1}, \quad (5)$$

其中 n_0 为无光照条件下 Sb_2Se_3 薄膜复折射率的实部, Δn 为光激发引起的薄膜复折射率实部的改变量. (5) 式表明, 空气/ Sb_2Se_3 界面 $\Delta R/R$ 的时间演化过程能够反映 $\Delta n(t)$ 的变化. 光注入载流子后, 引起 Sb_2Se_3 薄膜复折射率实部变化 $\Delta n(t)$ 的因素

包括 Drude 效应、带隙收缩、能带填充以及晶格温度升高.

Drude 效应是指自由载流子引起复折射率的实部和虚部变化. 在可见-近红外波段, 复折射率虚部的改变一般可以忽略. 自由载流子引起复折射率实部减小, 且变化量与载流子浓度 N 有关 [16]:

$$\Delta n_{\text{Drude}} = -\frac{e^2}{8\pi^2\omega^2\epsilon_0 n} \frac{N}{\mu}, \quad (6)$$

其中 μ 为载流子的有效质量.

光注入载流子后, 载流子与声子耦合会引起 Sb_2Se_3 薄膜晶格温度上升, 并引起其表面反射率变化 ΔR . 晶格温度上升对 $\Delta R/R$ 的贡献, 可以近似通过热力学温度 T 时薄膜相对室温 (300 K) 的反射率变化衡量 (详见 (1) 式). 在不同热力学温度条件下, 测量 Sb_2Se_3 薄膜在 800 nm 附近相对反射率变化 $\Delta R/R$, 如图 1(c) 所示. 以实验所用 550 nm 激发波长为例, 估算载流子冷却结束后 Sb_2Se_3 薄膜晶格上升的最高温度 ΔT . 假定载流子冷却后, 高于带隙的能量全部被晶格吸收 (暂不考虑自由载流子贡献), 晶格吸收能量为 $N \times \left(\frac{1240}{550} - 1.2\right) \times 1.6 \times 10^{-19}$ J/cm³, 其中 N 为载流子浓度, 1.2 eV 为文

献报道 Sb_2Se_3 薄膜的带隙宽度. 根据 Sb_2Se_3 薄膜密度 $\rho = 5.84 \text{ g/cm}^3$, 热容 $C_p = 124 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ^[17], 计算载流子浓度 $N = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, Sb_2Se_3 薄膜的最大温升 ΔT 约为 20 K. 由图 1(c) 可知, 由于晶格温度上升引起的 $\Delta R/R$ 最高增幅约 0.8%.

当光注入载流子浓度较高时, 载流子之间的交换和相互作用会引起 Sb_2Se_3 薄膜带隙减小, 即带隙收缩效应^[18]. 根据 Wolff^[19] 提出的模型, 带隙收缩减小量 ΔE_g 与载流子浓度 $N^{\frac{1}{3}}$ 相关:

$$\Delta E_g = -\frac{e}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (7)$$

其中 ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为光泵浦前薄膜相对介电常数.

除了带隙收缩效应, 光生载流子还会引起带填充效应. 带隙收缩与带填充效应均与载流子的浓度和分布有关, 且在明显高于带隙的探测波段, 两者使得折射率实部产生相反的变化^[20,21], 因此需要同时考虑这两种效应. 设非光照条件下 Sb_2Se_3 薄膜在能量 E 处的吸收系数为 $\alpha(E, E_g^0)$, 其中 E_g^0 为无光注入载流子条件薄膜带隙. 光注入载流子后, 同时考虑带的填充效应、带隙收缩效应时, 薄膜在能量 E 处吸收系数变为 $\alpha_{\text{BF+BGR}}(E, E_g')$, 其中新带隙 $E_g' < E_g^0$. 令 $\alpha^0 = \alpha(E, E_g^0)$, $\alpha' = \alpha_{\text{BF+BGR}}(E, E_g')$, 根据 Kramers-Kronig 关系, 在探测光 $\hbar\omega_p$ 处薄膜复折射率实部变化量 Δn 可以通过薄膜吸收系数改变量计算:

$$\Delta n_{\text{BF+BGR}}(\hbar\omega_p) = \frac{\hbar c}{\pi} P \left[\int_{E_g'}^{\infty} \frac{\alpha'}{E^2 - (\hbar\omega_p)^2} dE - \int_{E_g^0}^{\infty} \frac{\alpha^0}{E^2 - (\hbar\omega_p)^2} dE \right], \quad (8)$$

其中 $P \int_{E_g'}^{\infty}$ 为柯西积分主值, E 为积分变量. 当探测光能量 $\hbar\omega_p$ 大于带隙时, 满足 $\hbar\omega_p > E_g^0$. 令 ν 代替 $E^2 - (\hbar\omega_p)^2$ 的绝对值, 则 (8) 式可以改写为

$$\Delta n_{\text{BF+BGR}}(\hbar\omega_p) = \frac{\hbar c}{\pi} P \left[\int_{E_g'}^{E_g^0} \frac{\alpha'}{[-\nu]} dE + \int_{E_g^0}^{\hbar\omega_p} \frac{\alpha' - \alpha^0}{[-\nu]} dE + \int_{\hbar\omega_p}^{\infty} \frac{\alpha' - \alpha^0}{[+\nu]} dE \right]. \quad (9)$$

带隙收缩与带的填充 ((8) 式) 对折射率变化量 Δn 的影响显得更加复杂. 根据文献报道, 半导体材料的带隙收缩产生时间常数在亚皮秒时间尺度^[22,23], 因此需要同时考虑载流子热化与带隙收缩对材料吸收光谱的影响. 借助图 2 所示的模型, 本文详细讨论 $\Delta n_{\text{BF+BGR}}(\hbar\omega_p)$ 的变化. 首先考虑载流子由非热分布到热载流子分布阶段, 如图 2(a)→图 2(b) 所示. (9) 式第一项中的 α' 大于 0, 且随着载流子热化与带隙收缩, α' 逐渐增加, 即 (9) 式第一项的积分结果使得 $\Delta n_{\text{BF+BGR}}(\hbar\omega_p)$ 小于 0, 且随时间延迟变得更小. 泡利排斥作用使 (9) 式第三项中的 $\alpha' - \alpha^0$ 小于 0, 即第三项的积分结果使得 $\Delta n_{\text{BF+BGR}}(\hbar\omega_p)$ 小于 0, 伴随着热流子热化 $E - \hbar\omega_p$ 逐渐减小, 引起 $\Delta n_{\text{BF+BGR}}(\hbar\omega_p)$ 更进一步减小. 伴随载流子的热化过程, (9) 式第二项中的 $\alpha' - \alpha^0$ 将会小于 0, 即第二项的积分结果使 $\Delta n_{\text{BF+BGR}}(\hbar\omega_p)$ 大

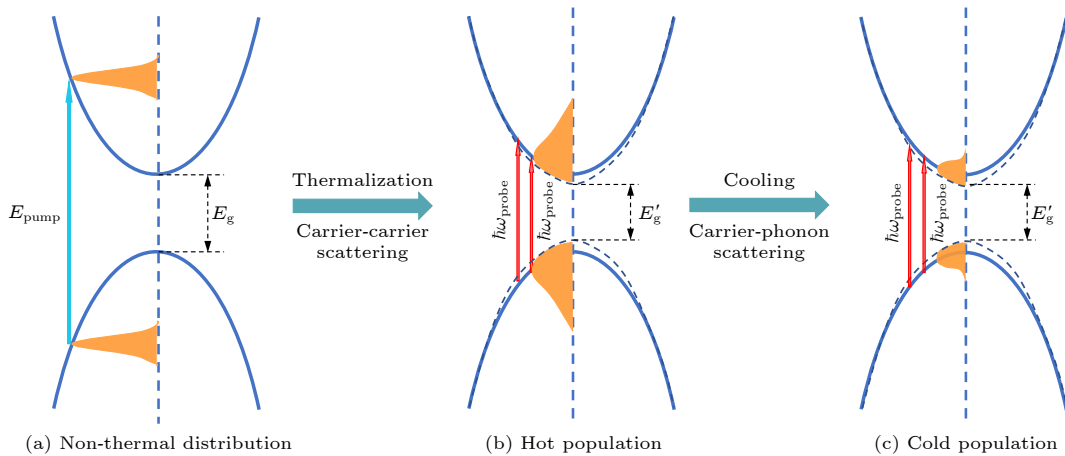


图 2 Sb_2Se_3 薄膜载流子弛豫过程示意图

Fig. 2. Schematic diagram of carrier relaxation in Sb_2Se_3 film.

于0.但在载流子弛豫到导带底或价带顶前,(9)式中第一项和第三项起主要作用.综合考虑(9)式中三项的贡献以及Drude效应,当 $\hbar\omega_p > E_g$ 时,总体上 $\Delta n < 0$,光激发后将首先观测到相对反射率变化 $\Delta R/R < 0$,且伴随载流子热化与带隙收缩 $\Delta R/R$ 进一步减小.

在第2阶段,载流子的冷却过程,如图2(b)→图2(c)所示,折射率实部改变量 Δn 的正负性与载流子浓度和探测波长能量 $\hbar\omega_p$ 有关.在载流子浓度、分布一定的条件下,存在一个能量过渡点 $E_{\text{transition}}$.当 $\hbar\omega_p < E_{\text{transition}}$ 时,带的填充效应与带隙收缩均引起折射率实部 Δn 小于0;当 $\hbar\omega_p > E_{\text{transition}}$ 带隙收缩使 Δn 小于0,而带的填充效应使 Δn 大于0^[21,24].

根据上述分析可知,影响 Sb_2Se_3 薄膜相对反射率变化 $\Delta R/R$ 的因素包括Drude效应、晶格温度上升效应、带隙收缩效应和带隙填充效应.这4种过程具有时间先后顺序,如Drude效应在光注入载流子后其影响一直存在,带隙收缩和填充效应的影响在载流子热化后更加显著,而晶格温度上升过程则在载流子冷却过程同步发生.当探测波长 $\hbar\omega_p < E_{\text{transition}}$ 且接近带隙时,带的填充效应与带隙收缩对折射率变化量 Δn 的影响一致,在此范围

内测量 $\Delta R/R$ 可以获得载流子热化过程信息.当探测波长 $\hbar\omega_p > E_{\text{transition}}$ 时,带的填充效应($\Delta n > 0$)与带隙收缩($\Delta n < 0$)对折射率实部 n 的作用相反;本文实验中载流子浓度在 10^{19} — 10^{20} cm^{-3} 范围内,带的填充效应影响更加显著^[20,25,26],在探测波长 $\hbar\omega_p$ 处可以观测 $\Delta R/R$ 由负值转为正值过程.相应地对 $\Delta R/R$ 的符号改变过程分析,可以得到材料载流子冷却过程信息.

3 结果与讨论结果

图3(a)为 Sb_2Se_3 薄膜和 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 薄膜的紫外可见吸收光谱.由于CdS层非常薄, Sb_2Se_3 薄膜和 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 薄膜的吸收光谱基本重合.图3(b)为 Sb_2Se_3 薄膜与 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 异质结的XRD图谱,符合文献报道的 Sb_2Se_3 物相结构^[1,27].由图3(c)和图3(d)可看出,FTO上沉积的 Sb_2Se_3 薄膜呈现为高密度的纳米棒,其中棒的直径大多介于100—200 nm之间,棒长约为290 nm.

图4(a)为550 nm波长激发条件下, Sb_2Se_3 薄膜的相对反射率变化 $\Delta R/R$ 的二维图,图中虚线标识的典型时间延迟的瞬态反射谱和典型探测波长的 $\Delta R/R$ 动力学曲线如图4(b)和图4(c)所示.

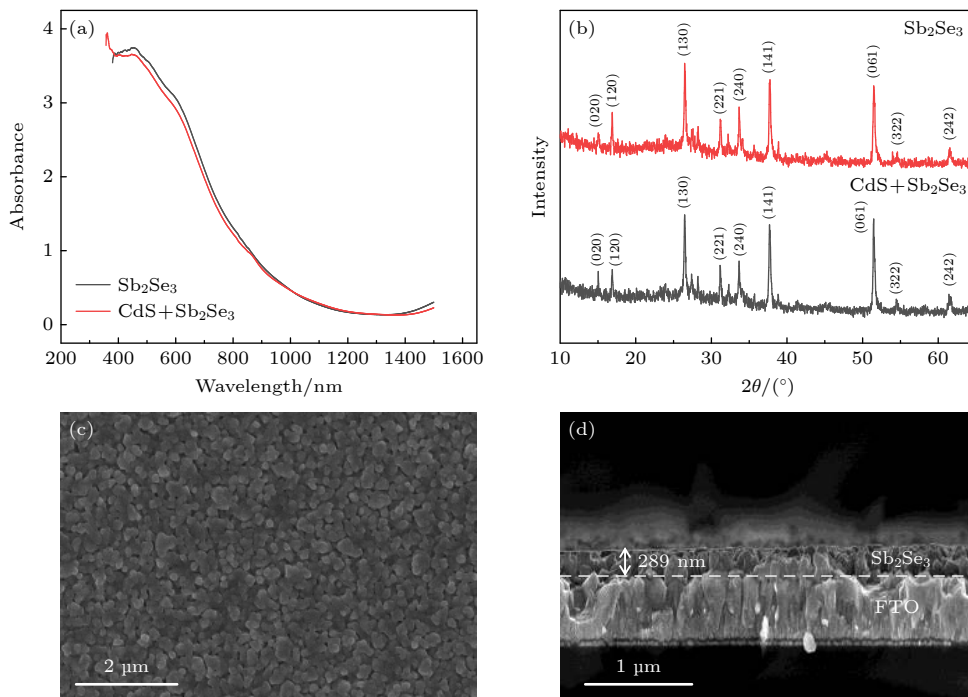


图3 (a) Sb_2Se_3 与 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 薄膜的吸收光谱;(b) Sb_2Se_3 与 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 薄膜的XRD图谱;(c) Sb_2Se_3 薄膜的表面形貌;(d) Sb_2Se_3 薄膜的截面形貌

Fig. 3. (a) Absorbance spectra of Sb_2Se_3 and $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ film; (b) XRD diffraction spectra of Sb_2Se_3 and $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ film; (c) surface morphologies of Sb_2Se_3 film; (d) cross-sectional morphology of Sb_2Se_3 film.

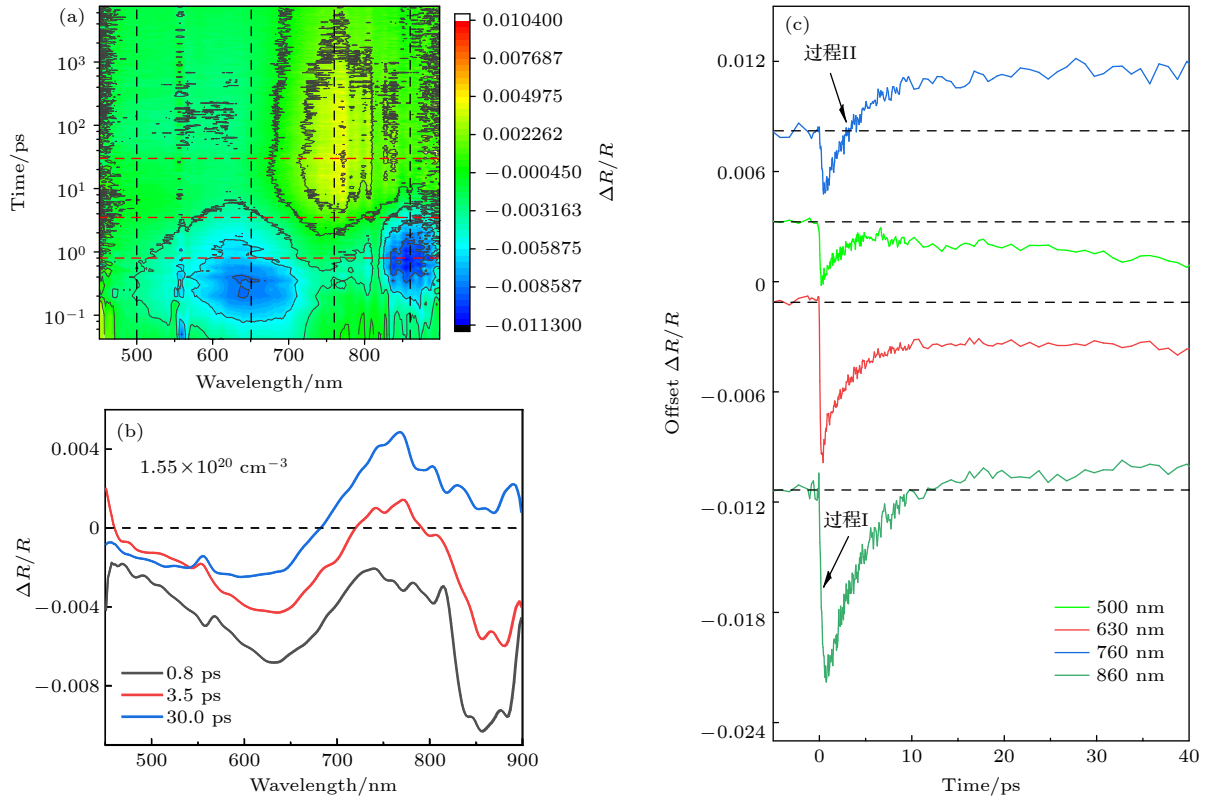


图 4 (a) Sb_2Se_3 薄膜的相对反射率变化 $\Delta R/R$ 的二维图像 (激发波长 550 nm, 载流子浓度 $1.55 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$); (b) 典型时间延迟对应的 $\Delta R/R$ 谱; (c) 典型探测波长对应的 $\Delta R/R$ 动力学曲线

Fig. 4. (a) Two-dimensional image of relative reflectivity change $\Delta R/R$ of Sb_2Se_3 film excited by 550 nm laser (300 nJ); (b) $\Delta R/R$ with various probe wavelengths at three typical time delays; (c) evolutions of $\Delta R/R$ of four typical probe wavelengths.

可以看出, 在 500—900 nm 的探测光谱范围内, 光注入载流子后 $\Delta R/R$ 首先均减小, 且峰值出现在 650 nm 附近、860 nm 附近. 随着时间延迟增加, 700—900 nm 探测光谱范围内 $\Delta R/R$ 由负转为正, 峰值出现在 760 nm 附近. 而波长小于 700 nm 的光谱范围内 $\Delta R/R$ 始终保持为负值. 将本文 Sb_2Se_3 薄膜的瞬态反射光谱与 GaAs 的表面瞬态反射谱对比 [26,28], 两者具有明显相似之处. 第一, 光注入载流子后, 在能量大于吸收边的光谱范围内首先出现 $\Delta R/R$ 减小 ($\Delta R/R < 0$). 第二, 随着时间延迟的增加, 能量大于吸收边部分光谱存在 $\Delta R/R$ 由负转为正的动力学过程. 由图 4(b) 可以看出, 在时间延迟 0.8 ps 时 760 nm 附近信号强度明显弱于 860 nm 附近信号. 根据 2.2 节表面瞬态反射模型分析, 可以确定探测波长 760 nm 的光子能量大于过渡能量位置 $E_{\text{transition}}$, 探测波长 860 nm 的光子能量小于过渡能量位置 $E_{\text{transition}}$. 在探测波长 760 nm 附近, 带的填充效应和带隙收缩的作用相互抵消, 而 860 nm 附近两者作用相互叠加, 因此在时间延迟小于几皮秒时间范围内探测波长

860 nm 的信号明显强于 760 nm 处的信号幅度. 时间延迟大于 10 ps 后, 探测波长 760 nm 处 $\Delta R/R$ 的过零行为更显著 (图 4(c)). 这也进一步表明 760 nm 附近带隙收缩和带的填充效应的作用相反. 当热载流子冷却后带隙填充效应占主要作用, 从而该探测波长附近 $\Delta R/R$ 出现更加明显的过零值行为. 而探测波长 860 nm 附近相对较弱的 $\Delta R/R$ 过零值行为, 应主要来自晶格温度上升的影响. 根据 2.2 节中的理论分析, 利用探测波长 860 nm 处 $\Delta R/R$ 的上升沿 (图 4(c), 动力学过程 I) 分析载流子的热化与带隙收缩过程. 利用探测波长 760 nm 处 $\Delta R/R$ 的恢复过程 (图 4(c), 动力学过程 II) 分析载流子的冷却过程.

比较探测波长 500, 630, 760 和 860 nm 处的 $\Delta R/R$ 上升沿 (图 4(c), 零值 \rightarrow 负最大值) 可以看出, 上升时间随波长增加明显延长. 从时间尺度上看, 与该现象对应的载流子过程发生在光激发后 1 ps 之内, 应该与载流子的热化和带隙收缩过程有关 [23]. 图 5(a) 展示了探测波长 860 nm 处 $\Delta R/R$ 的上升沿对激发光子能量的依赖关系. 不同激发波

长对应的光注入载流子浓度约 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 以降低俄歇复合等带来的差异. 由图 5(a) 可以看出, 随着激发光子能量增加, 860 nm 处 $\Delta R/R$ 信号上升时间逐渐延长. 利用高斯型仪器相应函数和 e 指数函数的卷积, 对探测波长 860 nm 处 $\Delta R/R$ 信号上升沿进行拟合. 当激发波长为 700 和 760 nm 时, 信号上升沿只需要 90 fs (半高全宽) 的仪器响应函数即可良好拟合. 激发波长为 650, 600, 550 及 500 nm 时, 860 nm 处 $\Delta R/R$ 的上升沿需要加入额外的 e 指数过程才能良好拟合, 对应的拟合时间常数则表示载流子的热化与带隙收缩时间. 当激发光子介于 550—650 nm 之间时, 载流子热化过程和带隙收缩时间约 0.20 ps.

特别是利用 500 nm 光子激发时, 载流子的热化时间、带隙收缩时间增加至 0.52 ps. 这可能与载流子被激发到不同的能级位置有关. 文献 [29] 报道, 自旋-轨道耦合和晶体场的作用使 Sb_2Se_3 价带中存在 4 个子带. Grad 等 [12] 利用时间与角分辨光电子发射谱技术进行测量, 3 eV 光子激发条件下

Sb_2Se_3 薄膜的载流子热化时间约为 0.4 ps, 略小于本文所测结果. 这归因于光电子发射谱只反映自由电子的热化过程, 而表面瞬态反射谱则与自由电子和空穴的分布均相关. 本文还测量了不同载流子浓度对载流子热化、带隙收缩时间的影响, 如图 5(c) 和图 5(d) 所示. 从图 5(d) 可以看出, 随着光载流子浓度增加, 载流子热化、带隙收缩时间由 0.13 ps 逐渐增加至 0.42 ps (拟合用高斯型仪器响应函数半高全宽 90 fs). 这可能与高浓度载流子对电子与 LO 声子作用的屏蔽效应有关 [30].

完成热化过程的载流子在导带底和价带顶部形成热载流子 (载流子温度大于晶格温度). 半导体材料的热载流子冷却过程是描述载流子复合的重要参数 [31], 同时对开发基于 Sb_2Se_3 薄膜的热载流子光伏器件有重要的意义 [32]. 根据前文分析可知, 载流子的冷却过程会加强带的填充效应, 引起探测波长 760 nm 处 $\Delta R/R$ 由负最大值-恢复-转为正值的过程 (动力学过程 II). 图 6(a) 为光注入载流子浓度近似相等条件下, 不同激发波长对应

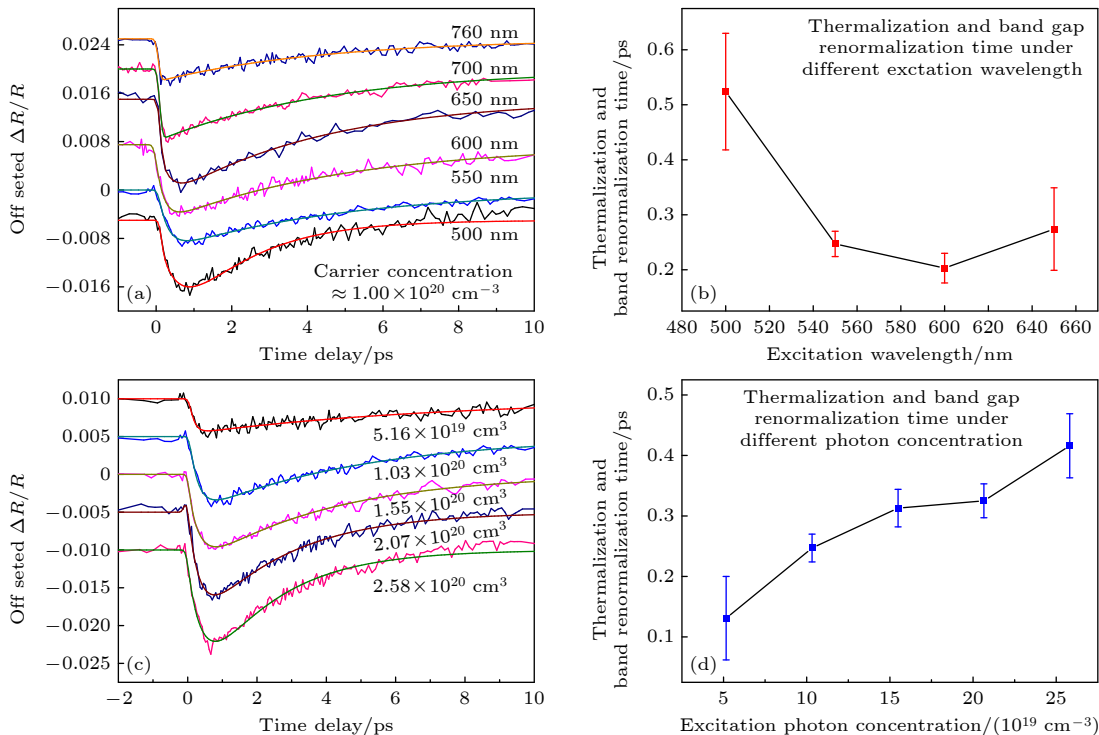


图 5 (a) 不同激发光子能量条件下 860 nm 探测波长处 $\Delta R/R$ 动力学曲线比较; (b) 不同激发光子能量条件下载流子热化和带隙收缩时间; (c) 不同载流子浓度条件下 860 nm 探测波长处 $\Delta R/R$ 动力学曲线比较 (激发波长 550 nm); (d) 不同载流子浓度条件下载流子热化和带隙收缩时间

Fig. 5. (a) Comparisons of kinetic curves of $\Delta R/R$ at probe wavelength 860 nm with different excitation photon energies; (b) carrier thermalization and band gap renormalization times with different excitation photon energies; (c) comparisons of kinetic curves of $\Delta R/R$ with different carrier concentrations (excitation wavelength of 550 nm); (d) carrier thermalization and band gap renormalization time with different carrier concentrations.

的 760 nm 处 $\Delta R/R$ 的恢复过程 (动力学过程 II). $\Delta R/R$ 由负最大值-恢复-转为正值过程持续时间约为 30 ps. Sb_2Se_3 薄膜的自由载流子寿命约为 10—35 ps^[11,12], 因此动力学过程 II 涉及到了载流子的复合过程、带隙收缩的恢复过程、载流子冷却过程以及晶格温度上升过程. 其中载流子的冷却与晶格温度上升过程直接关联, 且两者对 $\Delta R/R$ 的影响一致 (图 1(c)), 因此可以作为一个过程考虑. 载流子浓度近似相等条件下, 载流子的复合过程、带隙收缩恢复过程规律相同, 因此比较不同激发波长时 $\Delta R/R$ 的动力学过程 II, 就可以得到载流子冷却过程与激发波长的关系. 对图 6(a) 中 550 nm (载流子浓度 $10.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), 600 nm (载流子浓度 $10.34 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), 650 nm (载流子浓度 $9.59 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), 760 nm (载流子浓度 $9.91 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 对应的 $\Delta R/R$ 的动力学过程 II 进行单 e 指数拟合,

得到衰减寿命 τ^* (图 6(b)). 760 nm 激发光子超过带隙能量较小, 对应的衰减寿命 τ^* 最小, 约 3.0 ps. 而激发光子 550, 600, 650 nm 存在较大的超带隙能量, 对应的衰减寿命 τ^* 介于 3.4—3.8 ps. 由于动力学过程 II 的衰减寿命 τ^* 包含了载流子冷却、载流子复合、带隙收缩恢复过程的影响, 因此, 本文只能估测 Sb_2Se_3 薄膜的载流子冷却时间不超过 3.0—4.0 ps.

最后, 讨论 Sb_2Se_3 与 CdS 界面之间的电子转移过程. CdS 是目前 Sb_2Se_3 太阳能电池最常用的电子传输层材料^[33,34]. 因此理解 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面电子转移的特征对于器件、材料方面的研究有重要意义. 图 7(a) 为 3 个典型时间延迟条件下 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面的 $\Delta R/R$ 谱. 比较 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 与 Sb_2Se_3 薄膜 (图 4(b)) 的 $\Delta R/R$ 谱可以发现, $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面 $\Delta R/R$ 谱在 495 nm 附近出现一个新的谱峰.

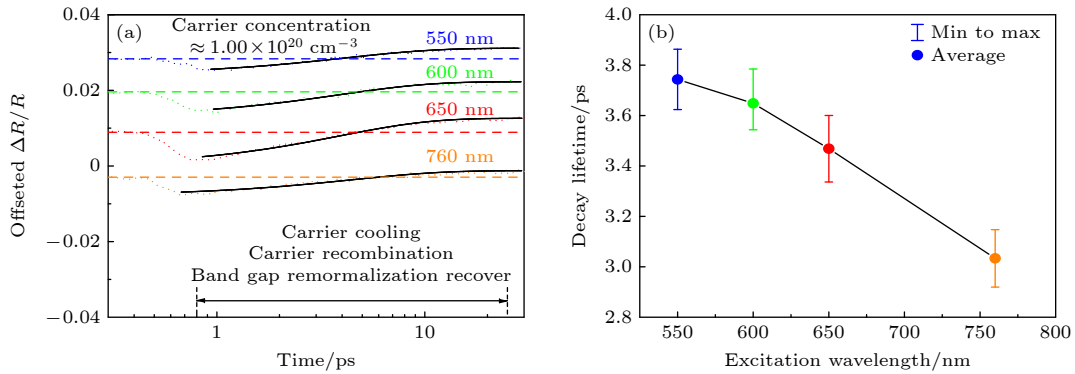


图 6 (a) 不同激发光子能量条件下探测波长 760 nm 处 $\Delta R/R$ 的动力学过程 II 比较; (b) 不同激发光子能量条件下 $\Delta R/R$ 的动力学过程 II 的衰减寿命

Fig. 6. (a) Comparisons of kinetics II of $\Delta R/R$ at 760 nm with different excitation photon energies; (b) decay lifetime of kinetics II of $\Delta R/R$ with different excitation energies.

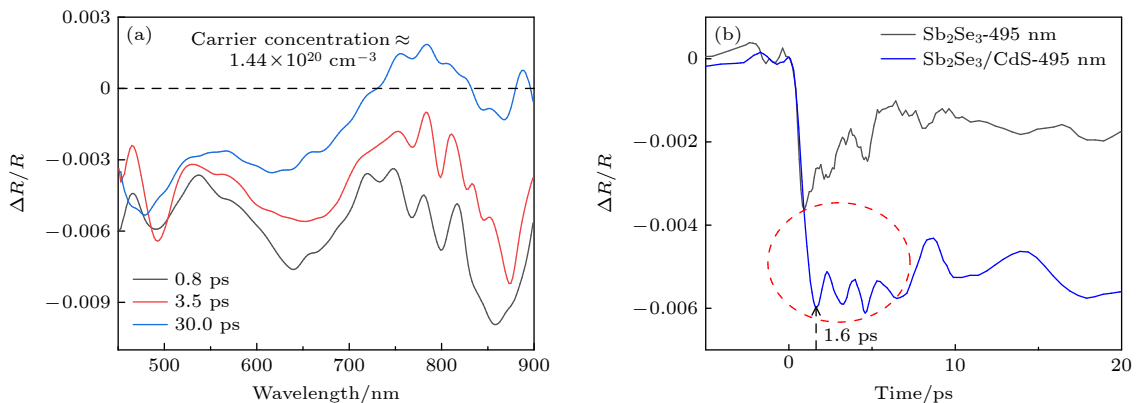


图 7 (a) 典型时间延迟条件下 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 的相对反射率变化 $\Delta R/R$ 谱 (激发波长 650 nm); (b) Sb_2Se_3 和 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 在 495 nm 处 $\Delta R/R$ 动力学曲线对比

Fig. 7. (a) Relative reflectance change $\Delta R/R$ spectra of $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ at three time delays (excitation wavelength of 650 nm); (b) comparison of kinetic curves of $\Delta R/R$ at 495 nm for Sb_2Se_3 and $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$.

为了验证 495 nm 附近的新谱峰是否与 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面电子转移过程有关, 本文测量了玻璃衬底沉积的 CdS 的表面瞬态反射光谱 (图 S3 (online)). 可以看出, CdS 层 $\Delta R/R$ 谱确实在 495 nm 附近存在负峰, 且峰位与其吸收边接近 (图 S2 (online)). 这表明, 在 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面存在明显的电子转移过程. 在载流子浓度 $1.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 条件下, Sb_2Se_3 与 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 在 495 nm 处 $\Delta R/R$ 动力学曲线对比如图 7(b) 所示. 在时间延迟 0.95 ps 时, Sb_2Se_3 的 $\Delta R/R$ 信号已经开始恢复, 而由于电子转移过程 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 的 $\Delta R/R$ 信号继续减小 (图 7(b) 红圈所示), 至 1.6 ps 时达到最小值. 这表明光激发后 1.6 ps 时 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面处已经存在明显电子转移过程. 另外, Sb_2Se_3 与 CdS 之间的电子转移过程降低了 Sb_2Se_3 的自由载流子寿命, 也延缓了 760 nm 处 $\Delta R/R$ 的动力学过程 II 的过零时间 (由负值转为正值, 图 S4 (online)). 这里需要说明, CdS 的表面瞬态反射谱 (图 S3 (online)) 在 760 nm 处无明显信号, 因此动力学过程 II 过零时间的延缓源于 Sb_2Se_3 自由载流子寿命减小 (详细分析见

补充材料 (online)).

由图 4(a) 可知, Sb_2Se_3 薄膜的相对反射率变化 $\Delta R/R$ 持续到纳秒量级. 考虑到 Sb_2Se_3 薄膜的自由载流子寿命约 30—50 ps, 长时间尺度的 $\Delta R/R$ 动力学过程应与束缚载流子有关. 根据文献 [14] 报道, Sb_2Se_3 薄膜的自由载流子寿命 $\tau = 31.7 \text{ ps}$, $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面的电子转移时间约为 $\tau_{\text{ET}} = 49.3 \text{ ps}$, 可以估计 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面处的电子转移效率 φ 约为 39.1%:

$$\varphi = \frac{1}{1 + \tau_{\text{ET}}/\tau}. \quad (10)$$

由此可以推断, 在 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面处约 60.9% 的自由电子转化为束缚电子. 而 CdS 是目前高效 (光电转换效率大于 7%) Sb_2Se_3 太阳能电池普遍使用的电子传输层材料. 除了自由电子转移过程, 在 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面还很可能存在束缚电子转移过程.

图 8 为 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 与 Sb_2Se_3 薄膜在 760 nm 处的 $\Delta R/R$ 在 500 ps 时间尺度内的对比. 首先对比 4 种载流子浓度条件下 Sb_2Se_3 的 $\Delta R/R$ 动力学. 在低载流子浓度 (图 8(a), $4.79 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 条件

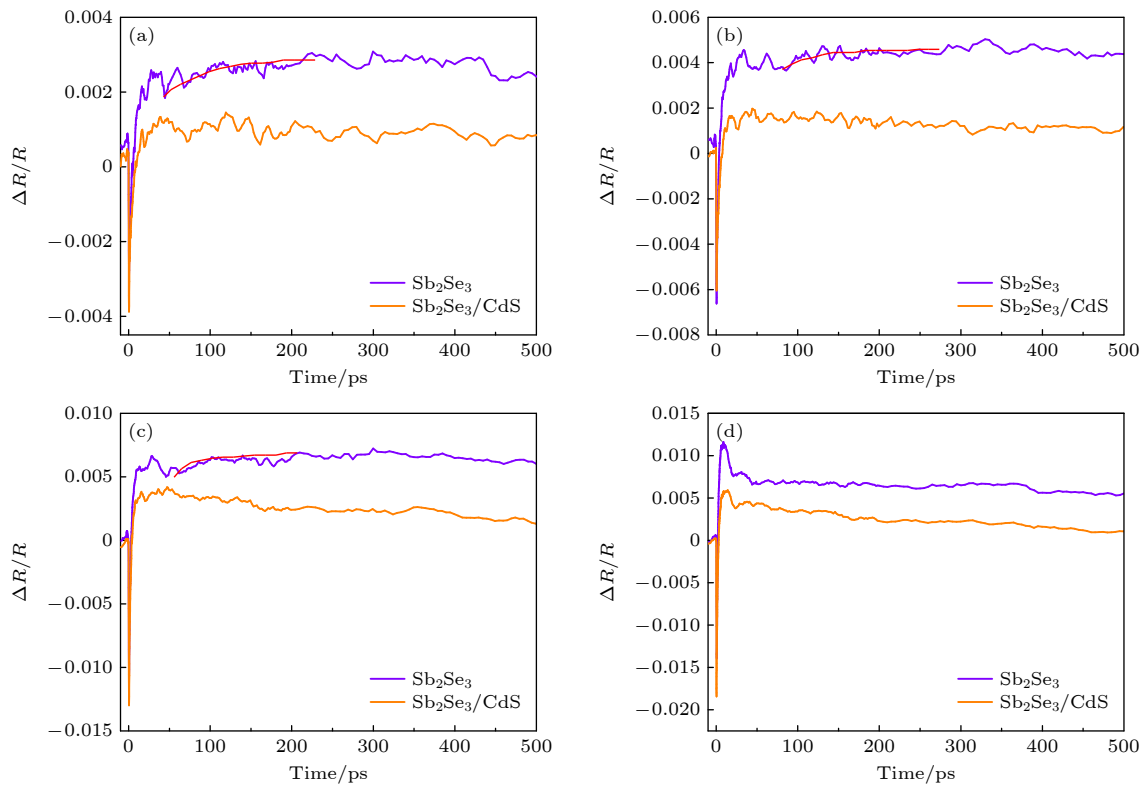


图 8 4 种载流子浓度条件下 Sb_2Se_3 与 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 在 760 nm 处的 $\Delta R/R$ 的动力学曲线对比 (a) $4.79 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; (b) $9.59 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; (c) $1.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; (d) $1.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

Fig. 8. Comparisons of kinetics of $\Delta R/R$ at 760 nm for Sb_2Se_3 and $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ under four different carrier concentrations of (a) $4.79 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, (b) $9.59 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, (d) $1.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

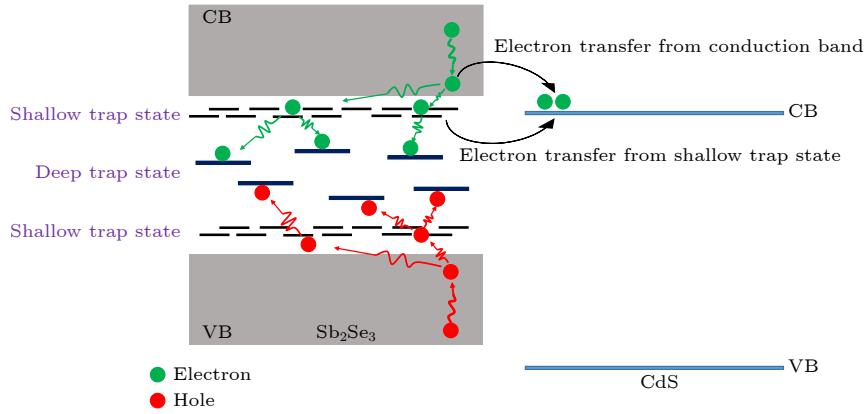


图 9 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面处的主要载流子过程 (CB, 导带; VB, 价带)

Fig. 9. Main carrier processes at the interface of $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ (CB, conduction band; VB, valence band).

下, $\Delta R/R$ 动力学曲线在 20—200 ps 时间延迟范围内出现了缓慢上升. 当载流子浓度升高至 9.59×10^{19} , $1.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时 (图 8(b) 和图 8(c)), 在 30 ps 时间延迟后 $\Delta R/R$ 动力学曲线先下降, 后转为缓慢上升, 约持续至 300 ps. 当载流子浓度进一步升高至 $1.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, $\Delta R/R$ 动力学曲线的衰减过程更加明显, 且提前至 9 ps 时间延迟时发生. 提高载流子浓度, 引入的高阶复合过程降低了 Sb_2Se_3 自由载流子寿命. 由于带隙收缩效应与带的填充效应相互竞争, 其中带隙收缩在 760 nm 产生负的 $\Delta R/R$, 而带的填充效应在 760 nm 处产生正的 $\Delta R/R$. 带的填充效应与载流子浓度 N 相关, 而带的收缩效应与载流子浓度 $N^{1/3}$ 相关, 载流子浓度减小对带的填充效应影响更显著, 因此减小载流子寿命可以导致 $\Delta R/R$ 衰减加快. 而 $\Delta R/R$ 曲线的缓慢上升过程开始于自由载流子复合的后期. 同时考虑到 Sb_2Se_3 自由载流子寿命在 10 ps 量级, 这种缓慢的上升过程应与束缚载流子的弛豫过程有关. 在 $1.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 载流子浓度条件下, $\Delta R/R$ 曲线没有出现缓慢上升过程, 这可能是源于 Sb_2Se_3 缺陷态的饱和效应.

进一步对比 Sb_2Se_3 与 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 在 760 nm 处的 $\Delta R/R$ 的动力学曲线 (图 8(a)—(c)), $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 信号中没有束缚载流子弛豫过程引发的 $\Delta R/R$ 缓慢上升过程, 而是信号幅度的逐渐降低. 即使是在 $1.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 载流子浓度条件下, $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 信号也显示了相对较大的衰减速率 (图 8(d)). 本文推测 Sb_2Se_3 与 CdS 之间束缚电子转移是引起上述动力学过程差异的主要原因. 考虑到浅束缚电子在弛豫过程可以伴随空间扩散, 本文

认为 Sb_2Se_3 与 CdS 之间可以产生浅束缚电子转移过程.

根据表面瞬态反射谱测量, 光激发后 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面处存在载流子过程, 如图 9 所示. 电子和空穴经过热化后, 形成热电子和热空穴分布. 热电子和热空穴在冷却过程中, 同时发生电子、空穴的束缚过程, 以及界面处的电子转移过程. 其中电子可以由导带直接发生转移, 或在浅束缚态上发生转移. Sb_2Se_3 具有短的自由载流子寿命和相对较长的束缚载流子寿命, 因此界面处束缚载流子的收集对提升 Sb_2Se_3 太阳能电池的光电转换效率具有重要意义. 与束缚载流子转移相关的输运过程、界面转移机制分析需要进一步深入讨论.

4 结 论

本文测量了 Sb_2Se_3 薄膜以及 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面的飞秒时间分辨表面瞬态反射谱. 基于 Drude 效应、带隙收缩、带的填充效应以及晶格温度上升效应, 提出了相对反射率变化 $\Delta R/R$ (光谱范围 750—900 nm) 的动力学行为解释方法. 根据 $\Delta R/R$ 的时间演化特征, 确定 Sb_2Se_3 载流子热化、带隙收缩时间介于 0.2—0.5 ps 之间, 且随载流子浓度升高、激发光子能量增加而延长. 还估计了 Sb_2Se_3 的热载流子冷却时间约为 3—4 ps, 与激发光子能量有关. 利用表面瞬态反射谱, 在 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面观测到了自由电子转移光谱特征, 证实了在光激发后 1.6 ps 内界面处已经产生明显的自由电子转移. 同时, 实验证实了 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 界面存在浅束缚电子转移过程. 浅束缚电子收集对于提升 Sb_2Se_3 太

太阳能电池的光电转换效率有重要意义. 浅束缚电子界面转移涉及的输运过程以及界面转移机制将在下一步工作中讨论.

参考文献

- [1] Chen C, Li W Q, Zhou Y, Chen C, Luo M, Liu X S, Zeng K, Yang B, Zhang C W, Han J B, Tang J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 043905
- [2] Kosek F, Tulka J, Štourač L 1978 *Czech. J. Phys. B* **28** 325
- [3] Madelung O, Rössler U, Schulz M 2004 *Semiconductor: Data Handbook* (Vol. 41) (New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg) pp622–623
- [4] Zhou Y, Leng M Y, Xia Z, Zhong J, Song H B, Liu X S, Yang B, Zhang J P, Chen J, Zhou K H, Han J B, Cheng Y B, Tang J 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1301846
- [5] Liu T, Liang X Y, Liu Y F, Li X L, Wang S F, Mai Y H, Li Z Q 2021 *Adv. Sci.* **8** 2100868
- [6] Tang R F, Wang X M, Lian W T, Huang J L, Wei Q, Huang M L, Yin Y W, Jiang C H, Yang S F, Xing G C, Chen S Y, Zhu C F, Hao X J, Green M A, Chen T 2020 *Nat. Energy* **5** 587
- [7] Chen G H, Wang W L, Wang C D, Ding T, Yang, Q 2015 *Adv. Sci.* **2** 1500109
- [8] Zhou Y D, Wei F, Qian X Q, Yu L D, Han X G, Fan G L, Chen Y, Zhu J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 19712
- [9] Wu W, Li Y, Liang L M, Hao Q Y, Zhang J, Liu H, Liu C C 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 14781
- [10] Yang W, Lee S, Kwon H C, Tan J W, Lee H, Park J, Oh Y J, Choi H, Moon J 2018 *ACS Nano* **12** 11088
- [11] Wang K, Chen C, Liao H Y, Wang, S Y, Tang J, Beard M C, Yang Y 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 4881
- [12] Grad L, Rohr von F, Zhao J Z, Hengsberger M, Osterwalder J 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 105404
- [13] Singh P, Ghorai N, Thakur A, Ghosh H N 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 5197
- [14] Zhang Z Y, Hu M C, Jia T Y, Du J, Chen C, Wang C W, Liu Z Z, Shi T C, Tang J, Leng Y X 2021 *ACS Energy Lett.* **6** 1740
- [15] Huang M L, Xu P, Han D, Tang J, Chen S Y 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 15564
- [16] Henry C H, Logan R A, Bertness K A 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 4457
- [17] Pashinkin A S, Malkova A S, Mikhailova M S 2008 *Russ. J. Phys. Chem. A* **82** 1035
- [18] Zhang Y, Das Sarma S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125303
- [19] Wolff P A 1962 *Phys. Rev.* **126** 405
- [20] Teng L H, Wang X, Lai T S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047201 (in Chinese) [滕利华, 王霞, 赖天树 2011 物理学报 **60** 047201]
- [21] Prabhu S S, Vengurlekar A S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7803
- [22] Shank C V, Fork R L, Leheny R F, Shah J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 112
- [23] Tian L, Mario di L, Zannier V, Catone D, Colonna S, O'Keeffe P, Turchini S, Zema N, Rubini S, Martelli F 2016 *Phys. Rev. B* **94** 165442
- [24] Joly A G, Williams J R, Chambers S A, Xiong G, Hess W P, Laman D M 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 053521
- [25] Bennett R B, Soref A R, Del Alamo A J 1990 *IEEE J. Quantum Electron.* **26** 113
- [26] Di Cicco A, Polzoni G, Gunnella R, Trapananti A, Minicucci M, Rezvani S J, Catone D, Di Mario L, Pelli Cresi J S, Turchini S, Martelli F 2020 *Sci. Rep.* **10** 17363
- [27] Li Z Q, Liang X Y, Li G, Liu H X, Zhang H Y, Guo J X, Chen J W, Shen K, San X Y, Yu W, Schropp Ruud E I, Mai Y H 2019 *Nat. Commun.* **10** 125
- [28] Jani H, Duan L Z 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 054010
- [29] Syrbu N N, Zalamai V V, Stamoiv I G, Beril S I 2020 *Beilstein J. Nanotechnol.* **11** 1045
- [30] Wen Y C, Chen C Y, Shen C H, Gwo S, Sun C K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 232114
- [31] Lobad A, Schlie L A 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 97
- [32] Nozik A J 2008 *Nat. Energy* **3** 170
- [33] Li D B, Yin X X, Grice C R, Guan L, Song Z N, Wang C L, Chen C, Li K H, Cimaroli A J, Awni R A, Zhao D W, Song H S, Tang W H, Yan Y F, Tang J 2018 *Nano Energy* **49** 346
- [34] Liu X S, Chen J, Luo M, Leng M Y, Xia Z, Zhou Y, Qin S K, Xue D J, Lv L, Huang H, Niu D M, Tang J 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 10687

Ultrafast carrier kinetics at surface and interface of Sb_2Se_3 film by transient reflectance*

Huang Hao Niu Ben Tao Ting-Ting Luo Shi-Ping Wang Ying
 Zhao Xiao-Hui Wang Kai Li Zhi-Qiang Dang Wei †

(Hebei Key Laboratory of Optic-Electronic Information and Materials, College of Physics

Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 14 September 2021; revised manuscript received 1 November 2021)

Abstract

Antimony selenide (Sb_2Se_3) is a promising low-cost and environmentally-friendly semiconductor photovoltaic material. The power conversion efficiency of Sb_2Se_3 solar cells has been improved to $\sim 10\%$ in the past few years. The carrier recombination transfer dynamics is significant factor that affects the efficiency of Sb_2Se_3 solar cells. In this work, carrier recombination on the Sb_2Se_3 surface and carrier transfer dynamics at the $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ heterojunction interface are systematically investigated by surface transient reflectance. According to the evolution of relative reflectance change $\Delta R/R$, the carrier thermalization and band gap renormalization time of Sb_2Se_3 are determined to be in a range from 0.2 to 0.5 ps, and carrier cooling time is estimated to be about 3–4 ps. Our results also demonstrate that both free electron and shallow-trapped electron transfer occur at the $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ interface after photo excitation. Our results present a method of explaining the transient reflectance of Sb_2Se_3 and enhancing the understanding of carrier kinetics at Sb_2Se_3 surface and $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ interface.

Keywords: Sb_2Se_3 , surface transient reflectance, carrier recombination, electron transfer

PACS: 64.70.kg, 72.20.Jv, 78.47.jg, 78.47.da

DOI: [10.7498/aps.71.20211714](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211714)

* Project supported by the National Key Technologies Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2019YFB503404), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21503066), the Research Foundation of Education Bureau of Hebei Province, China (Grant No. ZD2019037), the Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of Hebei Province, China (Grant No. F2019201289), and the Young Scientists Fund of the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. F2017201136).

† Corresponding author. E-mail: dangwei@hbu.edu.cn