

基于形变势理论的掺杂计算  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  空穴迁移率\*张冷<sup>1)2)</sup> 张鹏展<sup>2)</sup> 刘飞<sup>2)</sup> 李方政<sup>2)</sup> 罗毅<sup>2)</sup> 侯纪伟<sup>3)</sup> 吴孔平<sup>2)†</sup>

1) (南京大学物理学院, 固体微结构国家实验室, 南京 210093)

2) (金陵科技学院电子信息工程学院, 南京 211169)

3) (南京工业大学数理科学学院, 南京 211816)

(2023 年 8 月 31 日收到; 2023 年 11 月 20 日收到修改稿)

硒化锑 ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) 是一种元素丰富、经济且无毒的太阳电池吸收层材料. 太阳电池的性能在很大程度上取决于载流子的传输特性, 然而在  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  中, 这些特性尚未得到很好的理解. 通过密度泛函理论和形变势理论, 本文对纯  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  以及掺杂了 As, Bi 的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的空穴传输特性进行研究, 计算并分析了影响迁移率的 3 个关键参数: 有效质量、形变势和弹性常数. 结果显示, 有效质量对迁移率具有最大影响, 掺杂 Bi 的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  表现出最高的平均迁移率. 同时发现,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的空穴迁移率呈现出明显的各向异性, 其中  $x$  方向的迁移率远高于  $y, z$  方向, 这应该与  $x$  方向的原子主要以较强的共价键连接, 而  $y, z$  方向以较弱的范德瓦耳斯力连接有关. 载流子传输能力强的方向有助于有效传输和收集光生载流子, 本研究从理论上强调了控制  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  沿特定方向生长的重要性.

**关键词:**  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , 迁移率, 形变势, 掺杂**PACS:** 71.15.Mb, 51.50.+v**DOI:** 10.7498/aps.73.20231406

## 1 引言

硒化锑 ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) 材料具有禁带宽度合适、吸收系数大、物相简单、原材料便宜无毒的优势, 非常有潜力制备高效率、低成本的薄膜太阳电池<sup>[1-3]</sup>. 在过去的十年中,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  太阳能电池的转换效率取得了显著提升, 经历了从不到 1% 到 10.57%<sup>[4,5]</sup> 的快速增长过程. 然而, 与 CdTe, Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 或混合卤化物钙钛矿器件高于 22% 的效率相比,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  太阳能电池的效率仍有进一步提升的空间. 限制  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  电池性能的关键因素之一是其较弱的导电性. 导电性主要与载流子浓度和迁移率相关. 迁移率反映了载流子在电场作用下移动的速率, 是衡量

半导体导电能力的重要物理指标, 也决定了太阳能电池等电子器件的工作效率.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  材料呈带状结构, 由许多一维的  $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$  纳米带通过范德瓦耳斯力堆叠而成. 正由于这种结构,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的载流子迁移率呈现出显著的各向异性. 目前, 在实验中很难直接测量载流子沿不同方向的迁移率, 因此只能测量平均迁移率.

载流子传输能力低的方向会影响光生载流子的传输和收集. 通过调节工艺条件, 将 pn 结的内建电场方向与载流子传输能力强的方向一致, 有望显著提高载流子的输运效率. 因此, 对  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的迁移率进行系统的理论计算具有重要意义. Wang 等<sup>[6]</sup> 采用第一性原理密度泛函理论以及玻尔兹曼输运方程, 计算出  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  在低缺陷浓度情况下, 平均

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61904071, 52002170)、江苏省高校青蓝工程和金陵科技学院高层次人才科研启动金 (批准号: jitr-cyj-202001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kpwu@jit.edu.cn

空穴迁移率约为  $9.55 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 然而, 该结果与实验值存在一定差距, 需要进一步的研究来进行验证.

由于本征  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的弱导电性, 许多研究人员通过掺杂来提升其导电性<sup>[7-9]</sup>. 这些研究主要关注载流子浓度的提高以增加导电性, 对迁移率的讨论较少, 有关掺杂对  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  载流子迁移率影响的报道也很少. 又因为  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  应用在光伏领域以 p 型导电为主, 因此, 本文重点考察本征态、掺杂砷以及掺杂铋的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  在  $x, y, z$  三个方向上的载流子迁移率. 具体而言, 首先进行标准的密度泛函理论 (DFT) 计算, 以获得必要的参数, 如总能量、有效质量、形变势和弹性常数等. 接下来, 在室温条件下 ( $T = 300 \text{ K}$ ), 计算了各个方向上的空穴迁移率, 并对影响输运性质的关键参数进行了讨论.

## 2 计算方法与模型

本研究采用 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 中的第一性原理计算方法进行探究. 我们通过平面波基组展开电子波函数, 并使用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 交换泛函来描述电子与电子之间的交换关联作用<sup>[10]</sup>. 为了确保计算的准确性, 我们进行了收敛性测试. 通过选择平面波截断能量为  $400 \text{ eV}$ , 使用  $4 \times 3 \times 3$  的  $k$  空间取样密度, 能够保证总能量的收敛性. 迭代过程中, 收敛精度选择  $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ . 在布里渊区中, 选取如下特殊  $K$  点<sup>[11]</sup>, 分别是  $G(0, 0, 0)$ ;  $X(0.5, 0, 0)$ ;  $Z(0, 0, 0.5)$ ;  $U(0.5, 0, 0.5)$ ;  $Y(0, 0.5, 0)$ ;  $S(0.5, 0.5, 0)$ ;  $T(0, 0.5, 0.5)$ ;  $R(0.5, 0.5, 0.5)$ , 能带结构中的布里渊区路径为  $G-X-Z-U-Y-S-T-R$ .

研究模型结构如图 1 所示, 总共包含 40 个原子, 其中包括 24 个硒原子和 16 个锑原子. 通过将金属原子 (As, Bi) 取代锑原子, 构建了金属掺杂的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  模型. 在这个计算模型中, 锑原子存在于两个不同的位置, 分别标记为  $\text{Sb}_1$  和  $\text{Sb}_2$ ; 而硒原子则分布在 3 个不同的位置, 标记为  $\text{Se}_1$ ,  $\text{Se}_2$  和  $\text{Se}_3$ . 在计算过程中, 我们观察到相比于替换 Se 原子位置和间隙位置, As 原子替代  $\text{Sb}_2$  位置时的形成能最低, Bi 原子替代  $\text{Sb}_1$  位置时的形成能最低, 因此本文研究分别选择将 As, Bi 原子置于  $\text{Sb}_2$ ,  $\text{Sb}_1$  位置进行掺杂.

根据形变势理论, 结合玻尔兹曼输运理论下的

弛豫时间近似和 DFT 能带结构理论的有效质量近似<sup>[12,13]</sup>, 可得三维材料体系的迁移率为

$$\mu_{\alpha}^{3D} = \frac{2\sqrt{2}\pi e\hbar^4 C_{\alpha}^{3D}}{3(k_B T)^{3/2} E_{\alpha}^2 m_{\alpha}^{*5/2}}, \quad (1)$$

其中,  $e$  代表单电荷电量;  $\hbar$  代表约化普朗克常数;  $C_{\alpha}^{3D}$  表示沿载流子输运方向  $\alpha$  的弹性常数;  $k_B$  代表玻尔兹曼常数;  $T$  代表温度;  $E_{\alpha}$  是形变势能,  $m^*$  代表载流子有效质量. 为了直观表示, 本文只计算  $x, y, z$  三个方向上的载流子迁移率. 这 3 个方向上分别对应的弹性常数标记为  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ , 对应的形变势标记为  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{33}$ , 对应的有效质量标记为  $m_{xx}^*$ ,  $m_{yy}^*$ ,  $m_{zz}^*$ .  $m^*$  的计算方法为

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}, \quad i, j = x, y, z, \quad (2)$$

其中,  $i$  和  $j$  分别表示在倒空间的分量,  $E(\mathbf{k})$  是导带底或价带顶附近的能量-波矢关系.

$C_{\alpha}^{3D}$  的计算方法为

$$C_{\alpha}^{3D} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial (\delta l / l_0)^2} \bigg|_{l=l_0}, \quad (3)$$

其中,  $V_0$  是完全优化后的晶胞体积,  $l_0$  是沿  $\alpha$  方向的晶格参数;  $\delta l$  表示沿  $l$  方向的形变;  $E$  代表晶胞总能量.  $E_{\alpha}$  的计算方法为

$$E_{\alpha} = \frac{\partial E_{\text{edge}}}{\partial (\delta l / l_0)}, \quad (4)$$

其中,  $\partial E_{\text{edge}}$  是由晶格形变引起的导带底或价带顶的能量偏移.

平均有效质量  $\bar{m}^*$  可以用 (5) 式来表示:

$$\frac{1}{\bar{m}^*} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{m_{xx}^*} + \frac{1}{m_{yy}^*} + \frac{1}{m_{zz}^*} \right). \quad (5)$$

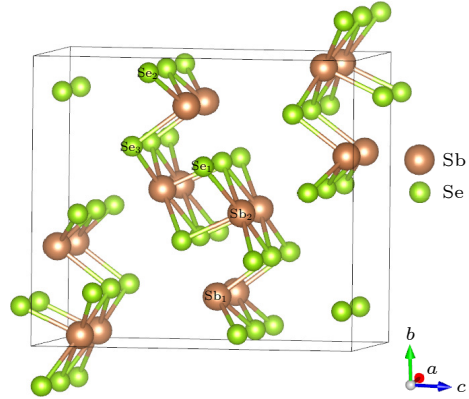


图 1  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的晶胞

Fig. 1. Crystal structure of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  computational model.

根据 Matthiessen 规则, 总迁移率可用 (6) 式来表示, 其中  $\mu_{\text{total}}$  是总迁移率,  $\mu_{\lambda}$  是分模迁移率:

$$\frac{1}{\mu_{\text{total}}} = \sum_{\lambda} \frac{1}{\mu_{\lambda}}. \quad (6)$$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 晶体结构

本研究采用第一性原理计算来获取不同模型的电子结构、载流子有效质量、形变势能和弹性常数. 在进行能量和性质计算之前, 先对晶体结构进行了优化, 优化过程考虑了范德瓦耳斯修正. 表 1 列出了优化后的晶格参数, 可以发现, 本征  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的晶格参数与文献 [14, 15] 报道实验值相差不大, 确保了晶体结构的可靠性. 此外, As, Bi 原子尺寸分别小于、大于 Sb 原子, 因此相对应的掺杂了的晶格参数与体积分别小于、大于本征  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

表 1 优化后的晶格参数  
Table 1. Optimized lattice parameters.

	文献[14]	文献[15]	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	$\text{AsSb}_2\text{Se}_3$	$\text{BiSb}_2\text{Se}_3$
$a/\text{\AA}$	3.98	3.99	3.99	3.97	4.00
$b/\text{\AA}$	11.64	11.63	11.35	11.35	11.36
$c/\text{\AA}$	11.79	11.78	11.65	11.63	11.65
$v/\text{\AA}^3$	547.1	546.6	527.3	524.7	528.9

#### 3.2 电子结构

为了深入探讨纯  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  和掺杂  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  之间的电子结构、有效质量以及形变势之间的关系, 进行了能带结构和分态密度 (PDOS) 的计算. 图 2(a) 展示了未掺杂的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的能带结构和 PDOS, 其中费米能级以虚线表示. 可以看出, 计算得到的纯  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的带隙为 0.83 eV, 价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 主要由 Se 4p 态和 Sb 5p 态贡献. Se 4p 态在费米能级附近出现局域化, 导致价带比导带更为平坦, 这意味着纯  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  具有较大的空穴有效质量和较小的迁移率. 这一电子性质与已报道的理论结果相近 [11], 初步验证了我们所采用的计算方法的合理性.

图 2(b), (c) 显示了 As, Bi 掺杂的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的能带结构和 PDOS. 从能带结构看, 这两种与 Sb 等电子的元素掺杂并没有在禁带中引入额外的杂

质能级. 尽管掺杂产生了一定影响, 但对能带结构的影响相对较小. 具体而言, Bi 的掺杂对能带结构的影响要大于 As 的影响,  $\text{As-Sb}_2\text{Se}_3$  结构的带隙与为 0.82 eV,  $\text{Bi-Sb}_2\text{Se}_3$  结构的带隙为 0.81 eV, 3 种结构的 VBM 均在 (0.1111, 0, 0.3889). 此外, 从 PDOS 的角度来看, As 和 Bi 原子的 4p 和 6p 态与导带附近的 Sb 5p 态之间存在更强的耦合效应. 同样地, As 和 Bi 原子的 4p 和 6p 态与价带附近的 Se 4p 态之间也存在一定的耦合.  $\text{As-Sb}_2\text{Se}_3$  和  $\text{Bi-Sb}_2\text{Se}_3$  中能带移动导致的能隙减小, 主要归因于掺杂原子未占据的 4p 和 6p 态与 Se 原子未占据的 4p 态和 Sb 原子未占据的 5p 态之间的相互作用.

#### 3.3 迁移率

##### 3.3.1 空穴有效质量

较小的载流子有效质量 ( $<0.5m_0$ ,  $m_0$  是自由电子质量) 有利于载流子的输运, 对制备半导体器件很有利. 纯  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As-Sb}_2\text{Se}_3$  与  $\text{Bi-Sb}_2\text{Se}_3$  的 VBM 在布里渊区的位置均是 (0.1111, 0.000, 0.3889), 采用抛物线拟合方法, 计算了 VBM 沿着 3 个方向 [100], [010] 和 [001] 的空穴有效质量 [16], 结果见表 2, 分别由  $m_{xx}^*$ ,  $m_{yy}^*$ ,  $m_{zz}^*$  表示. 可以发现, 空穴有效质量具有较强的各向异性, 本征  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  沿着  $x$  方向的空穴有效质量较小, 为  $0.43m_0$ , 这对制备 p 型半导体有利. 另外, 纯  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的有效质量计算结果与 Zhang 等 [17] 所计算的  $0.53m_0$ ,  $0.42m_0$ ,  $0.83m_0$  与 Wang 等 [18] 所计算的  $0.85m_0$ ,  $0.55m_0$  与  $3m_0$  趋势相似, 表明本计算方法基本可靠.

表 2 不同  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  结构的空穴有效质量  
Table 2. Effective mass of holes for different structures of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

$m^*/m_0$	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	$\text{As-Sb}_2\text{Se}_3$	$\text{Bi-Sb}_2\text{Se}_3$
$m_{xx}^*$	0.43	0.45	0.42
$m_{yy}^*$	0.88	0.89	0.67
$m_{zz}^*$	1.08	1.22	1.61
$\bar{m}^*$	0.68	0.72	0.67

As 掺杂的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  沿着各方向的有效质量均比纯  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的数值略大, 而 Bi 掺杂的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  沿着  $x$ ,  $y$  方向的有效质量比纯  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的小,  $z$  方向的有效质量比纯  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的大. 3 种结构中,  $\text{As-Sb}_2\text{Se}_3$  的平均有效质量最大,  $\text{Bi-Sb}_2\text{Se}_3$  的平均有效质量最小.

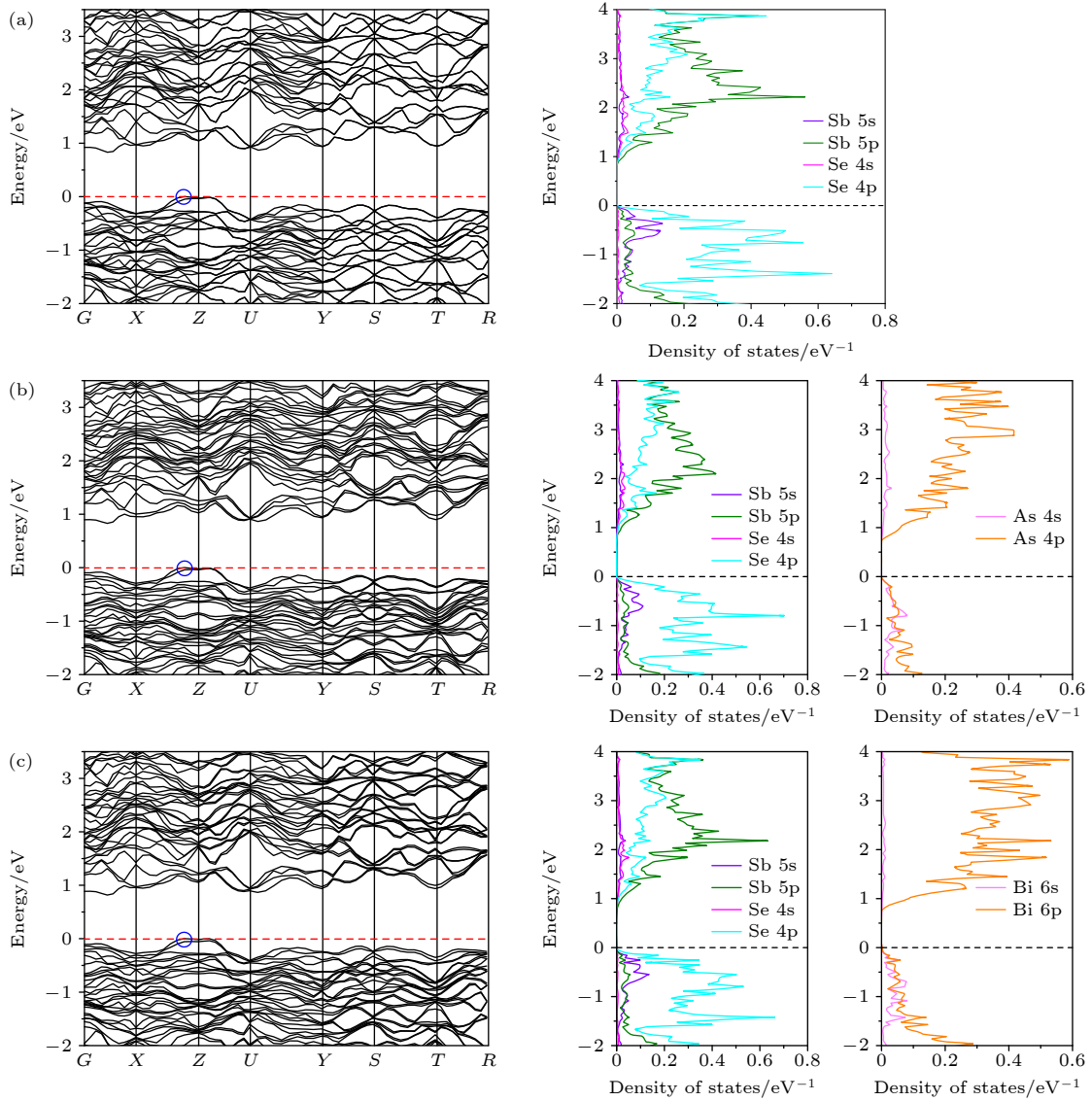


图 2 纯  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (a),  $\text{As-Sb}_2\text{Se}_3$  (b),  $\text{Bi-Sb}_2\text{Se}_3$  (c) 的能带结构及分态密度图. 虚线处是费米能级, 蓝圈处是价带顶 (VBM)

Fig. 2. Band structures and partial density of states of pure  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (a),  $\text{As-Sb}_2\text{Se}_3$  (b), and  $\text{Bi-Sb}_2\text{Se}_3$  (c). Dashed line represents the Fermi level and the blue circle represents the valence band maximum (VBM).

### 3.3.2 形变势与弹性常数

为了计算形变势能和弹性常数, 对 3 种结构沿不同方向施加了从  $-1.5\%$ — $1.5\%$  的应变, 步长为  $0.5\%$ . 弹性常数计算中, 如 (3) 式所示,  $V_0$  是完全优化结构的体积, 另一部分  $\frac{\partial^2 E}{\partial (\delta l/l_0)^2}$  是体系总能量和所施加应变的二阶导数. 利用 VASPKit<sup>[19]</sup> 对图 3(a) 中总能量和形变的抛物线拟合计算出弹性常数, 见图 3(b). 本征  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  沿  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  方向的弹性常数为 85.2, 61.1, 37.6 GPa, 与 Silva 等<sup>[20]</sup> 算出的 81.65, 55.20, 30.9 GPa 相近. 3 个方向的弹性常数相差较大, 反映了力学性质上的各向异性. As 和 Bi 掺杂了的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  结构的弹性常数

与本征  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  结构的数值差别不大.

形变势是通过在不同方向施加小应变时, 在 VBM 或 CBM 线性拟合能量偏移来计算的, 如图 4(a) 所示. 形变势计算如 (4) 式所示, 图 4(b) 呈现了沿  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  方向计算出的 3 种结构的形变势数值. 3 种结构的形变势特点相似,  $E_{11}$  与  $E_{22}$  数值接近,  $E_{33}$  的值较小. 通过对比本征、 $\text{As-Sb}_2\text{Se}_3$  和  $\text{Bi-Sb}_2\text{Se}_3$  可知, 掺杂对于各个方向的形变势能影响不大.

### 3.3.3 空穴迁移率

结合以上空穴有效质量、弹性常数、形变势, 根据 (1) 式中的关系计算出了空穴迁移率. 表 3 呈

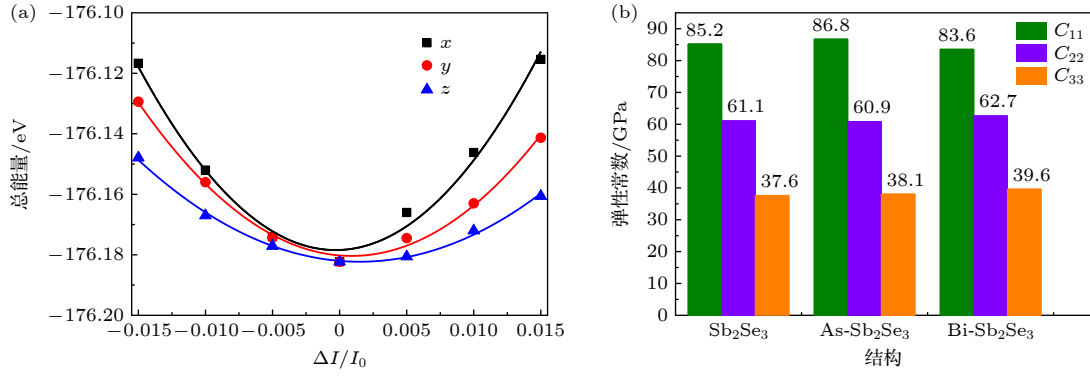


图 3 (a) 本征  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  总能量与形变的抛物线拟合, 其决定了弹性常数; (b) 不同结构的弹性常数

Fig. 3. (a) Parabolic fitting of the intrinsic  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  total energy and deformations, determining the elastic constants; (b) calculated elastic constants of different structures.

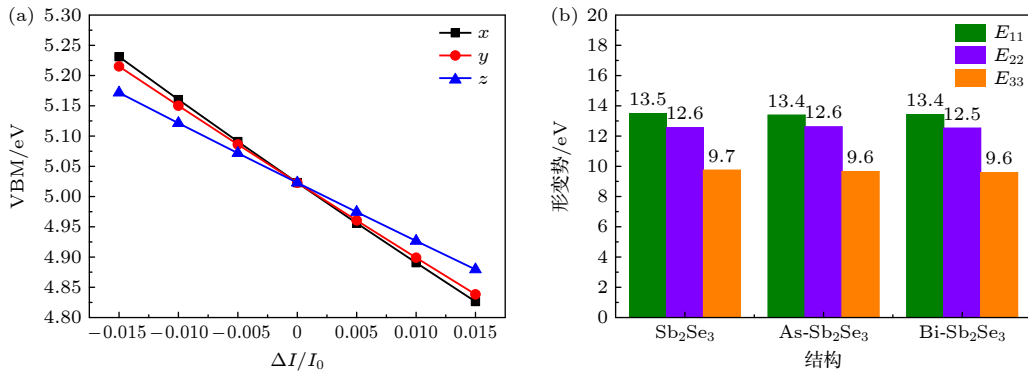


图 4 (a) 本征  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  在 3 个不同方向应变下的价带边缘位置, 实线是线性拟合, 其决定了形变势; (b) 不同结构的形变势能

Fig. 4. (a) Valence band edge positions of intrinsic  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  under strain along three different directions, solid lines represent linear fitting, determining the deformation potential; (b) calculated deformation potential energies of different structures.

现了不同模型结构的空穴迁移率值. 迁移率主要由 3 个变量确定, 不同结构下, 弹性常数和形变势之间仅存在微小差异, 可见这两项参数不是影响迁移率的决定性因素. 另一方面, 各个结构、各个方向的空穴有效质量有较大的差异, 且体现在公式上, 有效质量的幂指数是 2.5, 因此, 有效质量是影响最终结果的主要因素. 在所研究的 3 个方向中, 迁移率沿 [001] 方向最小, 这是因为 [001] 方向以较弱的范德瓦耳斯力结合为主, 载流子传输时候阻碍较大. 文献 [9, 21–23] 中实验方法测得本征  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的平均空穴迁移率约在  $5.1\text{--}45\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 本文计算的平均空穴迁移率结果略大. 分析原因可能有两种: 测试样品中存在杂质和缺陷, 因此测试值低估了纯本征  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的迁移率; 传统的形变势理论只包括由于纵向声学声子引起的晶胞变形引起的散射, 没有考虑载流子和声子以及载流子之间的相互作用等 [24]. 根据 (6) 式可知, 载流子的整体迁移率小于单一机制引起的迁移率, 因此本文计算值偏

大. 此外, 掺 As 的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的平均迁移率最低, 掺 Bi 的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的平均迁移率最高; Bi 掺杂后, [010] 方向的迁移率提高至掺杂前的 2 倍.

表 3 三种结构的空穴迁移率

Table 3. Hole mobility of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , As- $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  and Bi- $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  along three principle directions.

迁移率/ $(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	As- $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Bi- $\text{Sb}_2\text{Se}_3$
$\mu_x$	232.62	221.59	240.66
$\mu_y$	32.78	31.20	66.71
$\mu_z$	20.02	15.11	8.04
$\mu_{\text{avg}}$	95.14	89.30	105.13

## 4 结 论

通过密度泛函理论和形变势理论研究了纯  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  和 As, Bi 掺杂  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的晶格参数、电子结构和空穴输运特性. 研究表明, 相较于形变势能和弹性常数, 有效质量对于迁移率的影响最强.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的空穴迁移率具有较强的各向异性,  $x$  方向的迁移

率远远大于  $y, z$  方向的迁移率, 这与 [001] 方向主要以较弱的范德瓦耳斯力结合为主有关. 载流子传输能力低的方向不利于传输和收集光生载流子, 从理论上反映了  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  可控方向生长的重要性. 此外, 在本文研究的体系下,  $\text{Bi-Sb}_2\text{Se}_3$  的平均迁移率最高. 未来的研究需要进一步修正形变势理论, 将其他散射机制考虑入内, 以更准确地计算各项参数对迁移率的影响.

## 参考文献

- [1] Chen C, Li K H, Tang J 2022 *Sol. RRL* **6** 2200094
- [2] Zhang X, Li C, Sun K, Zhou J, Zhang Z 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2002614
- [3] Xue D J, Shi H J, Tang J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038406 (in Chinese) [薛丁江, 石杭杰, 唐江 2015 物理学报 **64** 038406]
- [4] Zhao Y, Wang S, Li C, Che B, Chen X, Chen H, Tang R, Wang X, Chen G, Wang T, Gong J, Chen T, Xiao X 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 5118
- [5] Li Z, Liang X, Li G, Liu H, Zhang H, Guo J, Chen J, Shen K, San X, Yu W, Schropp R, Mai Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 125
- [6] Wang X, Ganose A M, Kavanagh S R, Walsh A 2022 *ACS Energy Lett.* **7** 2954
- [7] Spaggiari G, Bersani D, Calestani D, Gilioli E, Gombia E, Mezzadri F, Casappa M, Pattini F, Trevisi G, Rampino S 2022 *Int. J. Mol. Sci.* **23** 15529
- [8] Huang M, Lu S, Li K, Lu Y, Chen C, Tang J, Chen S 2022 *Sol. RRL* **6** 2100730
- [9] Liang G, Chen X, Ren D, Jiang X, Tang R, Zheng Z, Su Z, Fan P, Zhang X, Zhang Y, Chen S 2021 *J. Materiomics* **7** 1324
- [10] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [11] Vadapoo R, Krishnan S, Yilmaz H, Marin C 2011 *Phys. Status Solidi B* **248** 700
- [12] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [13] Xi J, Long M, Tang L, Wang D, Shuai Z 2012 *Nanoscale* **4** 4348
- [14] El-Sayad E A, Moustafa A M, Marzouk S Y 2009 *Physica B* **404** 1119
- [15] Zheng X, Xie Y, Zhu L, Jiang X, Jia Y, Song W, Sun Y 2002 *Inorg. Chem.* **41** 455
- [16] Effective Mass Calculator for Semiconductors, Fonari A, Sutton C <https://github.com/afonari/emc> [2013-3-18]
- [17] Zhang B, Qian X 2022 *ACS Appl. Energy Mater.* **5** 492
- [18] Wang X, Li Z, Kavanagh S R, Ganose A M, Walsh A 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 7195
- [19] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [20] Silva E Lora da, Skelton J M, Rodríguez-Hernández P, Muñoz A, Santo M C, Martínez-García D, Vilaplana R, Manjón F J 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 15061
- [21] Zhou Y, Leng M, Xia Z, Zhong J, Song H, Liu X, Yang B, Zhang J, Chen J, Zhou K 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1301846
- [22] Madelung O 1996 *Semiconductor: Data Handbook* (2nd Ed.) (New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg) p204
- [23] Black J, Conwell E, Seigle L, Spencer C 1957 *J. Phys. Chem. Solids* **2** 240
- [24] Cheng L, Liu Y 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 17895

# Carrier mobility in doped $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ based on deformation potential theory<sup>\*</sup>

Zhang Leng<sup>1)2)</sup>   Zhang Peng-Zhan<sup>2)</sup>   Liu Fei<sup>2)</sup>   Li Fang-Zheng<sup>2)</sup>  
 Luo Yi<sup>2)</sup>   Hou Ji-Wei<sup>3)</sup>   Wu Kong-Ping<sup>2)†</sup>

<sup>1)</sup> (National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

<sup>2)</sup> (School of Electronics and Information Engineering, Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China)

<sup>3)</sup> (School of Physical and Mathematical Sciences, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

( Received 31 August 2023; revised manuscript received 20 November 2023 )

## Abstract

Antimony selenide ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) is an element-rich, cost-effective, and non-toxic material used as an absorber layer in solar cells. The performance of solar cells is significantly influenced by the transport characteristics of charge carriers. However, these characteristics in  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  have not been well understood. In this work, through density functional theory and deformation potential theory, we investigate the hole transport properties of pure  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  and As-, Bi-doped  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . The incorporation of as element and Bi element does not introduce additional impurity levels within the band gap. However, the band gaps are reduced in both As- $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  and Bi- $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  due to the band shifts of energy levels. This phenomenon is primarily attributed to the interactions between the unoccupied 4p and 6p states of the doping atoms and the unoccupied 4p states of Se atoms, as well as the unoccupied 5p states of Sb atoms. In this study, we calculate and analyze three key parameters affecting mobility: effective mass, deformation potential, and elastic constants. The results indicate that effective mass has the greatest influence on mobility, with Bi- $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  exhibiting the highest average mobility. The average effective mass is highest in As- $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  and lowest in Bi- $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . The elastic constants of the As- and Bi-doped  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  structures show minimal differences compared with that of the intrinsic  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  structure. By comparing the intrinsic, As-doped, and Bi-doped  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , it is evident that doping has a minor influence on deformation potential energy along various directions. The study reveals that the hole mobility in  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  displays significant anisotropy, with higher mobilities observed in the  $x$ -direction and the  $y$ -direction than in the  $z$ -direction. This discrepancy is attributed to stronger covalent bonding primarily in the  $x$ - and  $y$ -direction, while in the  $z$ -direction weaker van der Waals forces is dominant. The directions with enhanced charge carrier transport capability contribute to efficient transfer and collection of photo-generated charge carriers. Therefore, our research theoretically underscores the significance of controlling the growth of antimony selenide along specific directions.

**Keywords:**  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , mobility, deformation potential, doping

**PACS:** 71.15.Mb, 51.50.+v

**DOI:** [10.7498/aps.73.20231406](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231406)

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61904071, 52002170), the Qing Lan Project of Jiangsu Provincial University of China, and the Jinling Institute of Technology High-level Talent Research Startup Fund (Grant No. jit-rcyj-202001).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [kpwu@jit.edu.cn](mailto:kpwu@jit.edu.cn)

## 基于形变势理论的掺杂计算 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 空穴迁移率

张冷 张鹏展 刘飞 李方政 罗毅 侯纪伟 吴孔平

## Carrier mobility in doped $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ based on deformation potential theory

Zhang Leng Zhang Peng-Zhan Liu Fei Li Fang-Zheng Luo Yi Hou Ji-Wei Wu Kong-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 047101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231406

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231406>

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

#### $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 薄膜表面和界面超快载流子动力学的瞬态反射光谱分析

Ultrafast carrier kinetics at surface and interface of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  film by transient reflectance

物理学报. 2022, 71(6): 066402 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211714>

#### 基于锡组分和双轴张应力调控的临界带隙应变 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 能带特性与迁移率计算

Calculations of energy band structure and mobility in critical bandgap strained  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  based on Sn component and biaxial tensile stress modulation

物理学报. 2018, 67(2): 027101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171969>

#### 零维 $\text{Sb}^{3+}$ 掺杂 $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ 金属卤化物的三重态自陷激子发射

Zero-dimensional  $\text{Sb}^{3+}$  doped  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  metal halides with triplet self-trapped exciton emission

物理学报. 2021, 70(24): 247801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211024>

#### $\text{In}_2\text{Se}_3$ 薄膜的掺杂效应及其纳米带铁电性

Doping effect and ferroelectricity of nanoribbons of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  monolayer

物理学报. 2022, 71(19): 197701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220654>

#### In掺杂 $h\text{-LuFeO}_3$ 光吸收及极化性能的第一性原理计算

First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped  $h\text{-LuFeO}_3$

物理学报. 2021, 70(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>

#### $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 掺杂Ag和Li的热电性能对比

Comparative study of thermoelectric properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$  doped by Ag or Li

物理学报. 2019, 68(11): 117201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190247>