

《物理学报》创刊 90 周年

## 二维材料体光伏效应研究进展\*

陈晓娟<sup>1)</sup> 徐康<sup>2)</sup> 张秀<sup>1)</sup> 刘海云<sup>1)†</sup> 熊启华<sup>2)1)3)4)‡</sup>

1) (北京量子信息科学研究院, 北京 100193)

2) (清华大学物理系, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

3) (量子信息前沿科学中心, 北京 100084)

4) (量子物质协同创新中心, 北京 100084)

(2023 年 11 月 11 日收到; 2023 年 12 月 13 日收到修改稿)

体光伏效应是一种二阶非线性光电响应, 指非中心对称结构材料在均匀光照射下产生稳态的光电流. 体光伏效应由于开路电压不受半导体能隙限制, 并且功率转换效率可以突破 Shockley-Queisser 极限, 因此引发广泛关注. 此外, 体光伏效应与固体的量子几何性质 (如 Berry 曲率和量子度规) 密切相关, 是一种研究晶体电极化、轨道磁化和量子霍尔效应的有效手段. 二维材料具有丰富的电、光、磁、拓扑性质及相互作用机制, 可有效提高体光伏器件性能 (如拓展体光伏效应响应范围等), 对探索基础物理问题亦具有重要的研究价值. 本文概述了体光伏效应的发展历程及其几种物理机制, 重点讨论了二维材料中体光伏效应取得的研究进展, 包括单一成分二维材料、二维材料堆垛工程 (如二维材料同质结和异质结), 以及在此基础上通过外界作用 (如磁场、应变工程) 实现产生或调控体光伏效应响应. 最后对二维体光伏效应的发展前景进行了展望.

**关键词:** 体光伏效应, 空间反演对称性, 二维材料, 堆垛工程**PACS:** 72.25.Fe, 77.84.-s, 78.56.-a, 84.60.Jt**DOI:** 10.7498/aps.72.20231786

## 1 引言

由于全球能源危机加剧以及世界经济和政治形势日益复杂, 能源安全问题已成为各国政府所面临的重要挑战. 2020 年国务院发布《新时代的中国能源发展》白皮书, 力争“2030 年实现碳达峰、2060 年实现碳中和”. 可再生、绿色能源是未来技术发展的重要方向, 其中太阳能在地球上分布最广泛、储量最丰富且最为清洁. 光伏技术是实现太阳能转换为电能的核心技术, 该技术日益成熟且已实现商业化, 其中新型材料 (如单晶/多晶半导体、有机钙钛矿、量子点等) 的发现为其发展提供了强大推动作用<sup>[1]</sup>. 然而, 根据英国石油公司的最新统计,

2022 年太阳能的使用仍然只占世界能源总使用量的 2%, 表明光伏技术应用任重道远. 目前的光伏技术仍存在一些重要技术瓶颈, 如单节太阳能电池的光电转换效率受 Shockley-Queisser 规律限制<sup>[2]</sup>, 单节电池的开路电压低于半导体带隙等<sup>[3]</sup>. 因此, 除了寻找新型材料和提高工艺水平, 新机理的突破将对光伏技术发展起到关键性的作用<sup>[4,5]</sup>.

体光伏效应 (bulk photovoltaic effect, BPVE) 是指在无外电场条件下, 非中心对称结构的材料在均匀光照下产生稳态光电流的现象<sup>[6-9]</sup>. 对比传统光伏器件利用 PN 结形成的内建电场实现电荷分离, BPVE 的电荷分离机制则来自非中心对称结构产生的自发极化<sup>[1]</sup>. BPVE 具有如下独特优势:

1) 不需要 PN 结结构, 器件制造过程避免了复杂的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12250710126, 92056204)、低维量子物理国家重点实验室、清华大学自主科研计划和清华大学启动基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuhy@baqis.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: qihua\_xiong@tsinghua.edu.cn

界面工程和制造工艺; 2) BPVE 产生的光电流和光电压沿着材料的自发极化方向, 且开路电压与单晶材料的厚度成正比, 可高于带隙 (传统光伏器件开路电压小于其带隙)<sup>[10]</sup>; 3) BPVE 在功率转换效率、材料的缺陷容忍性<sup>[11]</sup> 和响应速度<sup>[12]</sup> 等方面均具有相当大的优势.

1956 年, 贝尔实验室 Chynoweth<sup>[13]</sup> 首次在 BaTiO<sub>3</sub> 单晶中发现体光伏现象 (图 1). 直到 20 世纪 70 年代, 体光伏效应的定量计算和模型才被提出<sup>[14]</sup>. 随后在其他铁电体中, 如 LiNbO<sub>3</sub>, Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> 和 (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, 也相继发现体光伏响应<sup>[15-17]</sup>. 由于无机铁电钙钛矿氧化物的带隙较宽 (2.7—4 eV), 且体材料的载流子迁移率较低, 导致 BPVE 的功率转换效率非常低. 加之在现代铁电极化理论建立之前, BPVE 的理论尚不成熟, 因而该领域的发展非常缓慢. 2010 年, 随着多铁材料 BiFeO<sub>3</sub> 的发现, BPVE 再次引发学术界的广泛关注, 该材料的单晶和薄膜结构均展现出奇特的 BPVE 特性, 例如可切换方向的光伏电流和超大的开路电压<sup>[18,19]</sup>. 近年来的研究表明: 增大载流子迁移率和调节材料带隙对提高 BPVE 效率至关重要<sup>[20,21]</sup>. 随着无机杂化钙钛矿<sup>[22,23]</sup>、有机钙钛矿<sup>[24,25]</sup>、有机-无机杂化钙钛矿<sup>[26,27]</sup> 和铁电薄膜材料<sup>[19]</sup> 中 BPVE 的深入研究, 体光伏器件功率转换效率得到极大提高, 该领域也得到了蓬勃发展.

自从 2004 年石墨烯被发现以来<sup>[28]</sup>, 二维材料

以其丰富的光、电、热、磁性质迎来了广泛的研究热潮. 二维材料家族涵盖了金属、半金属、半导体和绝缘体, 有望成为后摩尔时代的重要材料<sup>[29,30]</sup>. 研究表明, 二维材料 BPVE 具有独特的优势: 1) 二维材料的 BPVE 光谱响应范围覆盖紫外到红外, 甚至到太赫兹的超宽波段<sup>[31,32]</sup>; 2) 二维材料的柔韧性强, 易于被外力调控, 例如挠曲电光伏效应<sup>[33]</sup>; 3) 二维材料表面没有悬挂键, 易于与各种材料集成, 如硅基材料、III-V 材料以及柔性材料, 实现低功耗小型化器件<sup>[34]</sup>; 4) 二维材料丰富的物理性质, 可制备多种基于 BPVE 的光电子器件, 如光探测器、自旋电子器件等<sup>[35]</sup>. 本文将首先介绍 BPVE 的主要机制, 包括经典的介观模型和微观理论, 如位移电流和弹道电流等; 随后介绍近年来基于二维材料 BPVE 取得的实验进展, 主要包括单一成分材料、二维同质结/异质结、外界因素 (如磁场、应力等) 诱导产生或调控 BPVE; 最后对二维材料 BPVE 面临的机遇和挑战进行展望.

## 2 体光伏效应的机理

自 BPVE 被报道以来, 其物理机制备受学术界关注, 不同的理论模型亦相继被提出<sup>[36]</sup>. 早期的理论模型包括楔形反对称散射中心<sup>[37]</sup>、非对称势阱<sup>[38]</sup> 和自旋轨道耦合等, 这些模型认为净电流的产生源于光生载流子在晶格势中的不对称动量

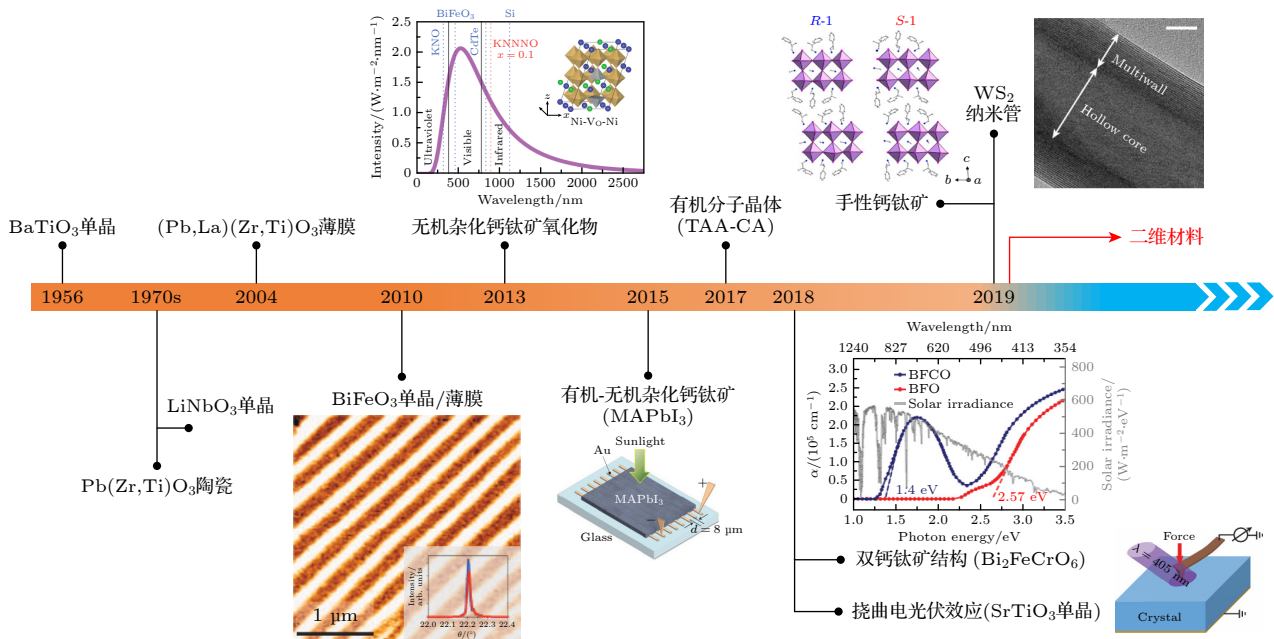


图 1 体光伏效应发展历程

Fig. 1. History of bulk photovoltaic effect.

分布. 然而, 进一步研究发现, BPVE 的性能不仅与铁电极化有关, 还与铁电体/电极界面 (如退极化场、肖特基势垒) 有很大关系. 此外, BPVE 的微观理论, 如基于时间依赖的微扰理论 (以密度矩阵或二次量子化形式) 在解释线性或圆偏振光激发产生光电流方面有一定的优势<sup>[39]</sup>.

## 2.1 介观模型

1) 楔形反对称散射中心模型<sup>[37]</sup>. 假设铁电中随机分布一些取向相同的楔形散射中心, 如图 2(a) 所示<sup>[40]</sup>, 随机散射和漂移的载流子会在铁电体内产生净电流.

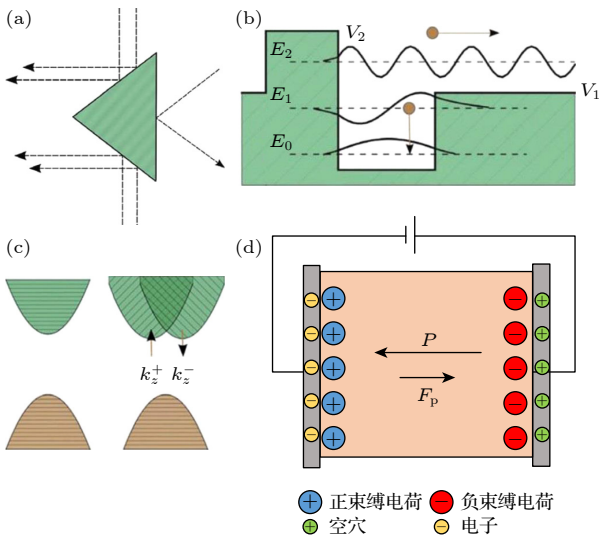


图 2 体光伏效应的几种介观模型 (a) 楔形反对称散射中心<sup>[40]</sup>; (b) 光激发载流子在非对称势阱中的不对称散射<sup>[40]</sup>; (c) Rashba 自旋轨道耦合<sup>[40]</sup>; (d) 金属/铁电体/金属结构中的退极化场机理示意图<sup>[41,42]</sup>

Fig. 2. Several mesoscopic models for the bulk photovoltaic effect: (a) Asymmetric carrier scattering centers<sup>[40]</sup>; (b) asymmetric potential well at a carrier generation center<sup>[40]</sup>; (c) the minimum band splitting arising from spin-orbit coupling<sup>[40]</sup>; (d) schematic diagram of depolarization field in a metal/ferroelectric/metal structure<sup>[41,42]</sup>.

2) 非对称势阱模型. Glass 等为了解释  $\text{Fe}^{2+}$  掺杂  $\text{LiNbO}_3$  的光伏电流, 提出了铁杂质对激发电子的不对称散射模型 (图 2(b))<sup>[40]</sup>. 由于铁杂质占据了  $\text{LiNbO}_3$  中的非中心对称的位置, 电子的势垒在各个方向上不相同, 光激发的电子向左和向右移动的概率不同.

3) 自旋轨道耦合. Fridkin 解释旋光极性晶体中 BPVE 时, 认为 Rashba 自旋轨道耦合作用导致导带的劈裂 (图 2(c))<sup>[40]</sup>, 左旋圆偏振光和右旋圆偏

振光分别激发动量  $k < 0$  和  $k > 0$  的电子, 进而产生净电流.

## 2.2 退极化场

金属/铁电体/金属结构中产生退极化场的机理示意图, 如图 2(d) 所示, 铁电薄膜表面存在高密度的极化电荷, 若不采取屏蔽措施, 则在铁电体内部产生电场 ( $F_p$ ); 若铁电体与金属接触, 则极化电荷被界面处金属中的自由电荷和空穴部分屏蔽, 导致铁电体中存在退极化场 ( $F_{dp}$ )<sup>[41,42]</sup>. 该退极化场会分离光生电子-空穴对, 是体光伏效应的一种物理机制. 退极化场  $F_{dp}$  可以表示为

$$F_{dp} = -\frac{P}{\varepsilon_0 \varepsilon_F \varepsilon_F l_s + \varepsilon_e d/2}, \quad (1)$$

其中,  $P$  为铁电体在与电极接触位置处的束缚电荷,  $l_s$  为电极材料的屏蔽长度,  $\varepsilon_e$  和  $\varepsilon_F$  分别为电极和铁电体相对介电常数,  $d$  为铁电体的厚度.

因此, 退极化场与铁电体的厚度成反比, 只有在铁电薄膜 ( $d < 100 \text{ nm}$ ) 中才能对光伏响应起作用; 当铁电晶体的厚度  $d > 100 \text{ nm}$  时, 退极化场太低, 可忽略其影响. 同时退极化场与电极材料的介电常数密切相关.

## 2.3 微观理论

1982 年, Belinicher 等<sup>[43]</sup> 提出了一个微观理论, 认为 BPVE 总电流密度  $j$  包括位移电流  $j_{sh}$  (shift current, 见图 3(a)) 和弹道电流  $j_b$  (ballistic current). 其中, 位移电流是一种内在机制, 在非中心对称晶胞中, 当电子从价带被激发到导带时, 电子云在实空间中位移; 弹道电流是一种外在的机制, 由于动量弛豫 ( $10\text{--}10^3 \text{ fs}$ )、能量弛豫 ( $10\text{--}10^2 \text{ ps}$ ) 和复合 (低于  $1 \text{ ns}$ ) 等动力学过程, 导致带中速度 ( $v$ ) 分布不对称. 图 3(b) 为带间跃迁 BPVE 的微观示意图, 位移电流  $\bar{R}$  和有效速度  $\bar{v}$  弹道电流都对 BPVE 的总电流密度有贡献.

### 2.3.1 线偏振光激发

根据大量实验结果, BPVE 电流与光强呈线性依赖关系<sup>[45,46]</sup>. 对于线偏振光, BPVE 线性光电流可以表述为

$$j^q = \sigma_{rs}^q E_r E_s, \quad (2)$$

其中,  $j^q$  是沿笛卡尔方向的光电流密度,  $E_r$  和  $E_s$  为光电场分量,  $\sigma_{rs}^q$  是描述 BPVE 的响应张量.

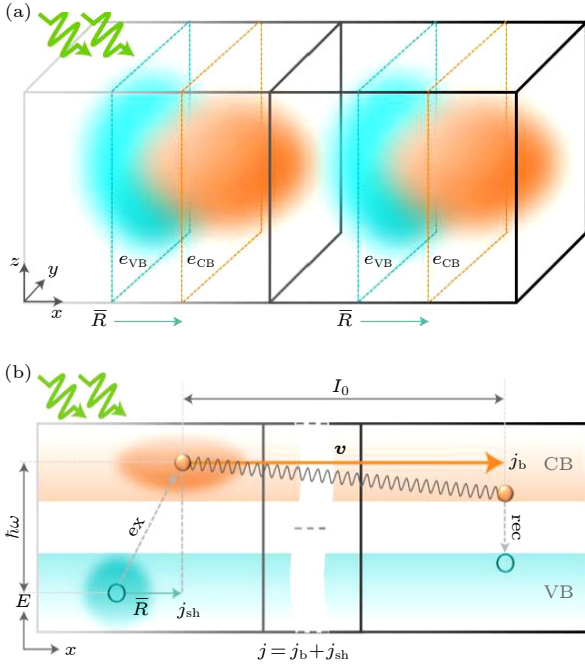


图3 (a) 位移电流微观机理示意图; (b) 体光伏效应电流 (含位移电流  $j_{sh}$  和弹道电流  $j_b$ ) 微观示意图<sup>[44]</sup>

Fig. 3. (a) Schematic of mechanism of shift current; (b) schematic of mechanism of BPVE current (including shift and ballistic currents) during the excitation (ex), scattering, and recombination (rec) process<sup>[44]</sup>.

### 1) 线性位移电流

位移电流的电导率张量<sup>[47,48]</sup>:

$$\sigma_{rs}^{q,sh} = \frac{\pi e^3}{\omega^2} \sum_{n,l} \int d\mathbf{k} (f_{lk} - f_{nk}) \langle n\mathbf{k} | \hat{v}^r | l\mathbf{k} \rangle \langle l\mathbf{k} | \hat{v}^s | n\mathbf{k} \rangle \times \left( -\frac{\partial \phi_{nl}^r(\mathbf{k}, \mathbf{k})}{\partial k_q} - [\chi_{lq}(\mathbf{k}) - \chi_{nq}(\mathbf{k})] \right) \times \delta(\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \pm \hbar\Omega), \quad (3)$$

其中,  $f_{lk}$  是费米狄拉克分布函数,  $v_{nl}^r(\mathbf{k}) \equiv \langle n\mathbf{k} | \hat{v}^r | l\mathbf{k} \rangle$  是速度矩阵,  $\phi_{nl}^r(\mathbf{k}, \mathbf{k})$  是  $\langle n\mathbf{k} | \hat{v}^r | l\mathbf{k} \rangle$  的相,  $\chi_{nq}(\mathbf{k}) = \langle u_{nk} | i\nabla_k u_{nk} \rangle$  是 Berry 连接. 该位移电流电导率公式可以简化为

$$\sigma_{rs}^{q,sh} = e \sum_{n,l} \int d\mathbf{k} I_{rs}(n, l; \mathbf{k}; w) \mathbf{R}_r^q(n, l; \mathbf{k}), \quad (4)$$

其中  $I$  是  $k$  空间的跃迁速率:

$$I_{rs}(n, l; \mathbf{k}; w) = \frac{\pi e^2}{\omega^2} (f_{lk} - f_{nk}) \langle n\mathbf{k} | \hat{v}^r | l\mathbf{k} \rangle \langle l\mathbf{k} | \hat{v}^s | n\mathbf{k} \rangle \times \delta(\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \pm \hbar\Omega), \quad (5)$$

$\mathbf{R}$  位移矢量, 即光在跃迁过程中电子波包在实空间中的位移,

$$\mathbf{R}_r^q(n, l; \mathbf{k}) = -\frac{\partial \phi_{nl}^r(\mathbf{k}, \mathbf{k})}{\partial k_q} - [\chi_{lq}(\mathbf{k}) - \chi_{nq}(\mathbf{k})]. \quad (6)$$

### 2) 弹道电流

在线偏振光作用下, 二能级弹道电流可表示为

$$j^{q,diag} = \frac{\pi \tau_0 e^3}{\omega^2 \hbar} \text{Re} \left[ \sum_{l,n} \sum_{\Omega=\pm\omega} \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (f_{lk} - f_{nk}) \times \nu_{nl}^r(\mathbf{k}) \nu_{ln}^s(\mathbf{k}) \nu_{nn}^q(\mathbf{k}) \times \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_{lk} - \hbar\Omega) \right] E_r E_s. \quad (7)$$

在时间反演对称系统中, 例如非磁性材料,  $\nu_{nl}^r \nu_{ln}^s \nu_{nn}^q$  经过反演,  $\nu_{nl}^r(-\mathbf{k}) \nu_{ln}^s(-\mathbf{k}) \nu_{nn}^q(-\mathbf{k}) = \nu_{nl}^r(\mathbf{k}) \nu_{ln}^s(\mathbf{k}) \nu_{nn}^q(\mathbf{k})$ , 费米狄拉克函数  $f_{lk}$  和  $\delta$  函数对于  $\mathbf{k}$  是偶函数. 因此, 在线偏振光作用下,  $j^{q,diag} = 0$  (在磁性系统,  $j^{q,diag} \neq 0$ , 称为注入电流).

### 3) 线性注入电流

在磁性材料 (时间反演对称性破缺) 中,  $\nu_{nl}^r(\mathbf{k})$  和  $\varepsilon_{nk}$  宇称对称性破缺, 使得线偏振光作用产生注入电流<sup>[49,50]</sup>; 在非磁性材料 (时间反演对称性) 中, 只有圆偏振光才能产生注入电流, 线偏振光注入电流为零.

### 2.3.2 圆偏振光激发

非中心对称晶体在圆偏振光激发下产生圆偏光伏效应 (circular photogalvanic effect, CPGE)<sup>[51]</sup>, CPGE 光电流的表达式为

$$j^q = i\gamma_{ql} [\mathbf{E} \times \mathbf{E}^*]_l, \quad (8)$$

其中,  $\gamma_{ql}$  为 CPGE 的响应张量,  $q$  是光电流的笛卡尔方向,  $l$  是圆偏振光的传播方向,  $\mathbf{E}$  是电场的矢量形式. 对于圆偏振光, 假设光沿  $z$  方向传播,  $\mathbf{E} = (E_x, e^{\pm i\frac{\pi}{2}} E_y, 0)$ ,  $E_x = E_y = E_0$ ,  $+$ ( $-$ ) 分别代表左旋和右旋.

#### 1) 圆偏振光位移电流

圆偏振光位移电流与线偏振光位移电流类似, 只有矢量场的分量的相位不等于  $\pi/2$ :  $\hat{A}^{\text{CP}}(t) = \hat{A}_r \mathbf{e}_r \cos(\omega t) + \hat{A}_s \mathbf{e}_s \sin(\omega t)$ , 其中,  $\mathbf{e}_r$  和  $\mathbf{e}_s$  表示偏振方向的单位矢量.

圆偏振光位移电流表达式为

$$\begin{aligned}
 j^{q,\text{CP-sh}} &= E_r E_s \frac{e^3}{\omega^2} \sum_{n,l} \sum_{\Omega=\pm\omega} \int d\mathbf{k} (f_{n\mathbf{k}} - f_{l\mathbf{k}}) \\
 &\times \left[ i\nu_{nl}^s(\mathbf{k}) \frac{\partial \nu_{ln}^r(\mathbf{k})}{\partial k_q} - i\nu_r^{nl}(\mathbf{k}) \frac{\partial \nu_{ln}^s(\mathbf{k})}{\partial k_q} \right. \\
 &\left. - (\chi_{lq}(\mathbf{k}) - \chi_{nq}(\mathbf{k})) (\nu_{nl}^s(\mathbf{k}) \nu_{ln}^r(\mathbf{k}) - \nu_{nl}^r(\mathbf{k}) \nu_{ln}^s(\mathbf{k})) \right] \\
 &\times \left( i\pi \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{l\mathbf{k}} + \hbar\Omega) + P \frac{1}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{l\mathbf{k}} + \hbar\Omega} \right), \quad (9)
 \end{aligned}$$

其中  $P$  表示主积分, 在时间反演对称系统, 其他项乘以  $\delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{l\mathbf{k}} + \hbar\Omega)$  函数, 位移电流消失; 而其他项乘以主成分  $P \frac{1}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{l\mathbf{k}} + \hbar\Omega}$ , 则位移电流不消失, 产生非共振 (亚带隙) 响应.

2) 圆偏振注入电流

在圆偏振光作用下,

$$\begin{aligned}
 j^{q,\text{CP-diag}} &= E_r E_s \frac{e^3}{2\omega^2} \sum_{n,l} \sum_{u=\pm 1} \int d\mathbf{k} (f_{n\mathbf{k}} - f_{l\mathbf{k}}) \times \nu_q^{nn}(\mathbf{k}) \\
 &\times \frac{1}{\eta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{l\mathbf{k}} + \hbar\Omega - i\eta)} \\
 &\times (\nu_{nl}^s(\mathbf{k}) \nu_{ln}^r(\mathbf{k}) - \nu_{nl}^r(\mathbf{k}) \nu_{ln}^s(\mathbf{k})). \quad (10)
 \end{aligned}$$

根据  $\eta = \hbar/\tau_0$ , 其中  $\tau_0$  为光生载流子的弛豫时间. 当  $\tau_0 \rightarrow \infty$  时,  $\eta \rightarrow 0$ , 弹道电流  $j^{q,\text{CP-diag}}$  即使是发散的, 注入速率  $\frac{dj^{q,\text{CP-diag}}}{d\tau_0}$  也保持不变. 表明光以恒定的速率向系统注入载流子, 因此称为“注入电流”, 表达式为

$$j^{q,\text{CP-inj}} = \tau_0 (dj^{q,\text{CP-diag}}/d\tau_0). \quad (11)$$

将 (10) 式代入 (11) 式, 得到圆偏振光注入电流表达式:

$$\begin{aligned}
 j^{q,\text{CP-inj}} &= iE_r E_s \frac{\pi e^3 \tau_0}{\hbar \omega^2} \sum_{\nu,c} \int d\mathbf{k} (\nu_{cc}^q(\mathbf{k}) - \nu_{\nu\nu}^q(\mathbf{k})) \\
 &\times (\nu_{c\nu}^r(\mathbf{k}) \nu_{\nu c}^s(\mathbf{k}) - \nu_{\nu c}^r(\mathbf{k}) \nu_{c\nu}^s(\mathbf{k})) \\
 &\times \delta(\varepsilon_{\nu\mathbf{k}} - \varepsilon_{c\mathbf{k}} - \hbar\Omega). \quad (12)
 \end{aligned}$$

### 3 二维材料体光伏效应

晶体产生体光伏效应前提是具有非中心对称结构 [52]. 目前单层第四族单硫化合物 (如 GeS, GeSe, SnS, SnSe) [53,54]、III<sub>2</sub>-VI<sub>3</sub> vdW 材料 (如 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) [55]

二维铁电材料在理论或实验中被报道具有体光伏效应. 本节重点介绍实验上二维材料体光伏效应的研究进展, 按照产生或调控体光伏效应的途径可以分为: 1) 单一成分材料, 即本征体光伏效应材料, 如一维 WS<sub>2</sub> 纳米管、二维铁电材料 CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>、单层拓扑材料 WTe<sub>2</sub> 等; 2) 二维材料堆垛工程, 利用二维材料构建非中心对称结构产生自发极化, 包括转角双层石墨烯、3R 堆垛结构的 MoS<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub>/BP 异质结; 3) 通过外界作用力 (如磁场、应力等) 实现产生或调控体光伏效应的二维材料, 如 CrI<sub>3</sub> 和 MoS<sub>2</sub>.

#### 3.1 单一成分材料

低维度、窄带隙半导体材料被认为是提高 BPVE 性能的有效途径, 过渡金属二硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 是典型的窄带隙二维半导体. 当 TMDs 块体材料被减薄至单层时, 块体空间反演对称性被打破, 但仍然无法观察到 BPVE. 2019 年, Zhang 等 [56] 在一维 WS<sub>2</sub> 纳米管中观察到 BPVE, 且光电流密度比其他文献报道的材料高几个数量级. 单层 WS<sub>2</sub> 属于非中心对称非极性结构, 没有产生明显的 BPVE 光电流 (图 4(a)); 而 WS<sub>2</sub> 纳米管结构中的曲面或应力导致面内三重转动对称性和镜面对称性被打破, 属于非中心对称极性结构, 因而产生较强的 BPVE 光电流 (图 4(b)). WS<sub>2</sub> 纳米管器件在不同辐照强度下的典型  $I$ - $V$  特性曲线 (图 4(c)) 表明短路电流 ( $I_{sc}$ ) 与开路电压 ( $V_{oc}$ ) 均随激光功率增大而线性增大. 另外, 不同激发波长在相同激光功率密度照射下, 短路电流的大小关系为  $I_{sc}(632.8) > I_{sc}(532) > I_{sc}(730)$ . 632.8 nm 波长的激光能量 (1.96 eV) 接近 WS<sub>2</sub> 中 A 激子的共振吸收能量, 吸收强度最大, 因此光电流最强; 730 nm 波长激光 (1.70 eV) 只能通过间接带隙 (1.45 eV) 跃迁的方式产生电子, 因此效率最低. 该工作不仅表明低维 TMDs 材料在 BPVE 中的应用潜力, 更证实了降低材料的结构对称性对提高光电转换效率的重要性.

随着二维材料 (GeS, SnTe, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 和二维钙钛矿及其类似体系等) 铁电性在理论和实验中得到证实, 科研工作者提出利用二维材料 (如 CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>,  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 和 MoTe<sub>2</sub>) 提高 BPVE 性能. 2021 年, Li 等 [57] 报道了在二维超薄铁电材料 CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 中观察到 BPVE 现象. 该工作的 BPVE

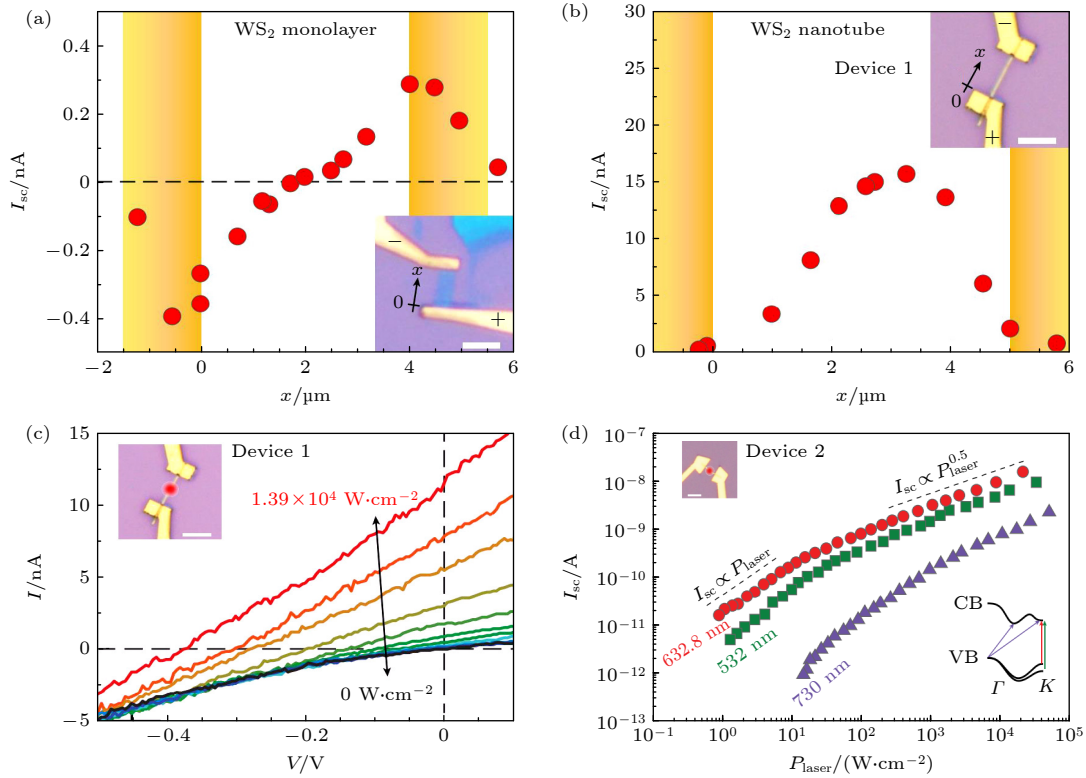


图 4  $\text{WS}_2$  纳米管体光伏响应 (a) 单层  $\text{WS}_2$  和 (b)  $\text{WS}_2$  纳米管器件的短路电流与激光光斑在器件不同位置的依赖关系; (c) 不同辐照强度条件下  $\text{WS}_2$  纳米管的  $I$ - $V$  变化曲线; (d) 不同激发波长下短路电流随激光功率密度变化关系, 插图为不同波长激发的可能跃迁路径<sup>[56]</sup>

Fig. 4. Bulk photovoltaic response for  $\text{WS}_2$  nanotubes: The dependence of  $I_{sc}$  on the position of the laser spot in a  $\text{WS}_2$  monolayer device (a) and  $\text{WS}_2$  nanotube device (b); (c)  $I$ - $V$  characteristics recorded at different illumination intensities; (d) dependence of  $I_{sc}$  on  $P_{laser}$  for three different wavelengths. The bottom right inset illustrates possible excitation paths from the valence band (VB) to the conduction band (CB) for each wavelength<sup>[56]</sup>.

器件是典型三明治结构 Graphene/ $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ /Graphene(图 5(a)), 其中二维  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  是带隙约为 2.9 eV 的半导体, 同时也是一种离子铁电体, 因而产生体光伏效应光电流. 根据器件在激光辐照下的典型  $J$ - $V$  输出特性曲线(图 5(b)),  $J_{sc}$  和  $V_{oc}$  随激光辐照强度增大而线性增大; 当辐照强度为  $2 \mu\text{W}$  时, 产生开路电压  $V_{oc} = -0.8 \text{ V}$ , 该数值与块体铁电材料的开路电压相当. 此外, 铁电材料在经过正/负向电压极化后的器件光电流密度  $J_{sc}$  显著增大, 且光电流的方向随极化电场方向的切换而发生翻转(图 5(c)), 这是铁电光伏效应的一个特征. 该工作详细比较了目前已报道的 BPVE 材料光伏性能, 二维  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的 BPVE 性能介于一维  $\text{WS}_2$  纳米管与三维传统钙钛矿氧化物材料之间; 对于  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , 当厚度增大到 80 nm 时性能急剧下降, 表明  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的热载流子自由程长度为 40 nm(图 5(d)). 关于器件产生 BPVE 的机理, 该工作通过研究  $V_{oc}$  随温度的变化关系(图 5(e)), 得出  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  的

BPVE 与铁电性密切相关的结论.

除了线偏振体光伏效应, 圆偏振光伏效应也是一种特殊的体光伏响应, 在自旋与谷存储器件等领域具有重要的研究价值. 2018 年 Xu 等<sup>[58]</sup> 在单层拓扑绝缘体  $T_d\text{-WTe}_2$  中通过电调控 Berry 曲率偶极子导致可电切换的 CPGE. 单层  $\text{WTe}_2$  具有  $1T'$  和  $1T_d$  两种结构,  $1T_d$  相对于  $1T'$  保留镜面对称性  $M_a$ , 而双重螺旋旋转对称性  $C_{2a}$  弱破坏, 从而打破空间反演对称性(图 6(a)). 该工作单层  $T_d\text{-WTe}_2$  红外圆偏振光伏效应探测实验装置如图 6(b) 所示, 双栅极结构可以独立调控电荷密度  $n$  和位移场  $D$ . 单层  $\text{WTe}_2$  器件沿  $a$  和  $b$  两个正交方向 CPGE 光电流 ( $I_a$  和  $I_b$ ) 偏振依赖性明显不同,  $I_a$  具有明显的光偏振调制(图 6(c)), 右旋圆偏振光调制最大, 左旋圆偏振光调制最小, 线偏振光调制为零; 而  $I_b$  没有明显的偏振依赖性. 该实验结果证明单层  $T_d\text{-WTe}_2$  具有 CPGE 且沿  $\hat{a}$  方向. 另外, 由于位移场可以打破反演和低能电子态  $C_{2a}$  对称性,

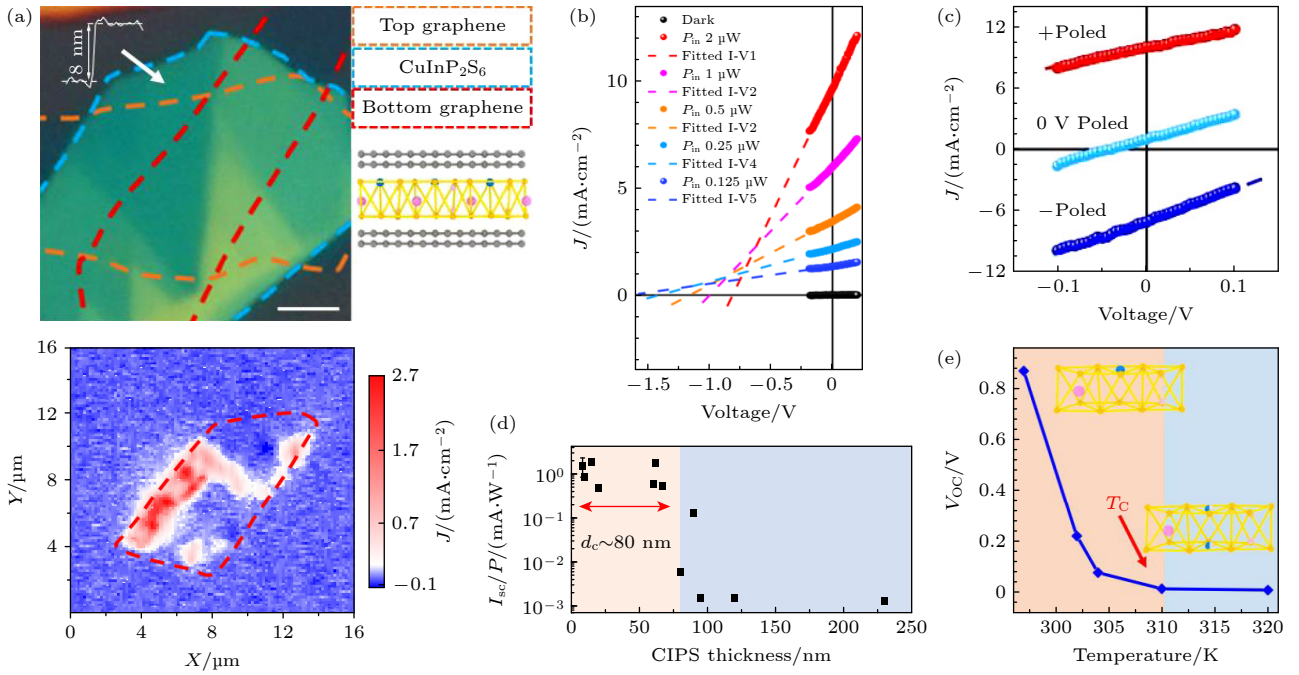


图 5 (a) 二维  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  BPVE 器件图像及器件表面短路电流分布图; (b) 二维  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  BPVE 器件在明暗条件下的  $J$ - $V$  输出曲线; (c) 二维  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  器件分别在经过正向极化、无极化和反向极化后的  $J$ - $V$  输出曲线; (d) BPVE 性能随  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  厚度的变化关系; (e) 开路电压随温度的变化关系<sup>[57]</sup>

Fig. 5. (a) The optical image and corresponding short-circuit photocurrent density mapping of the two dimensional  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  BPVE device; (b) the characteristic output  $I$ - $V$  curves of the two dimensional  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  BPVE device at dark and bright conditions; (c) output  $J$ - $V$  curves at specific poling voltages with the positively, zero voltage, and negatively poled respectively; (d) the thickness dependent BPVE in  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ; (e) the open-circuit voltage as a function of the temperature, the  $V_{oc}$  vanishes when the temperature increases to the phase transition temperature at about 315 K<sup>[57]</sup>.

在  $T = 20$  K 时, CPGE 电流振幅可以在很宽的位移场范围内得到调制, 方向也随着位移场方向的切换而翻转.

由此可见, 新型材料低维度极性 TMDs、二维本征铁电材料及二维拓扑绝缘体体系可以产生体光伏效应, 并极大提高光电流密度. 然而, 除了以上几种类型, 低维钙钛矿结构材料具有丰富的材料种类与性能, 是研究体光伏效应的理想平台. 如 Li 等<sup>[59]</sup> 报道的二维杂化钙钛矿  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{Br}_7$  具有体光伏效应, 且在短波区域具有超快响应的自供电光探测应用.

### 3.2 二维材料堆垛工程

近年来随着以扭转石墨烯为代表的扭转电子学领域的兴起, 二维材料的电子性能得到更加精密的调控, 使得超导、莫特绝缘、拓扑磁性、量子霍尔效应等领域产生新的可能性. 2017 年, Yang 等<sup>[60]</sup> 提出了一种基于两个或多个范德瓦耳斯 (van der Waals, vdW) 之间的垂直堆叠错位二维铁电结构, 即滑移铁电. 随着二维 vdW 堆垛工程的铁电材料

的发现, 二维 vdW 堆垛工程材料 BPVE 的研究也相继被报道.

#### 3.2.1 二维材料同质结

$0^\circ$  及小角度对齐双层 hBN、石墨烯和单层 TMDs 具有面外方向自发极化, 该自发极化可以产生自发电伏效应. Deng 等<sup>[61]</sup> 研究了  $1.81^\circ$  双层转角石墨烯 (twisted double graphene, TDBG) 在中红外 ( $5 - 12 \mu\text{m}$ ) 区域的强光电响应; 2022 年, Ma 等<sup>[62]</sup> 报道了转角双层两层石墨烯在  $5 \mu\text{m}$  和  $7.7 \mu\text{m}$  波长处的可调谐中红外圆偏振光伏效应. 图 7(a) 为封装的转角双层两层石墨烯 (twisted double bilayer graphene, TDBG) 光探测器的示意图, 其中, TDBG 顶部的单层石墨烯为顶栅电极, 硅衬底为底栅电极, 通过调节顶栅电压 ( $V_{\text{TG}}$ ) 和底栅电压 ( $V_{\text{BG}}$ ) 可以独立控制载流子浓度  $n$  和垂直位移场  $D$ . BPVE 在线偏振光和圆偏振光激发下分别产生位移电流 (线偏振 BPVE) 和注入电流 (圆偏振 BPVE), 如图 7(b),(c) 所示,  $7.7 \mu\text{m}$  线偏振光激发产生光伏电压  $V_{\text{ph}}$ , 且  $V_{\text{TG}}$  和  $V_{\text{BG}}$  可以调节  $V_{\text{ph}}$  的振幅与极

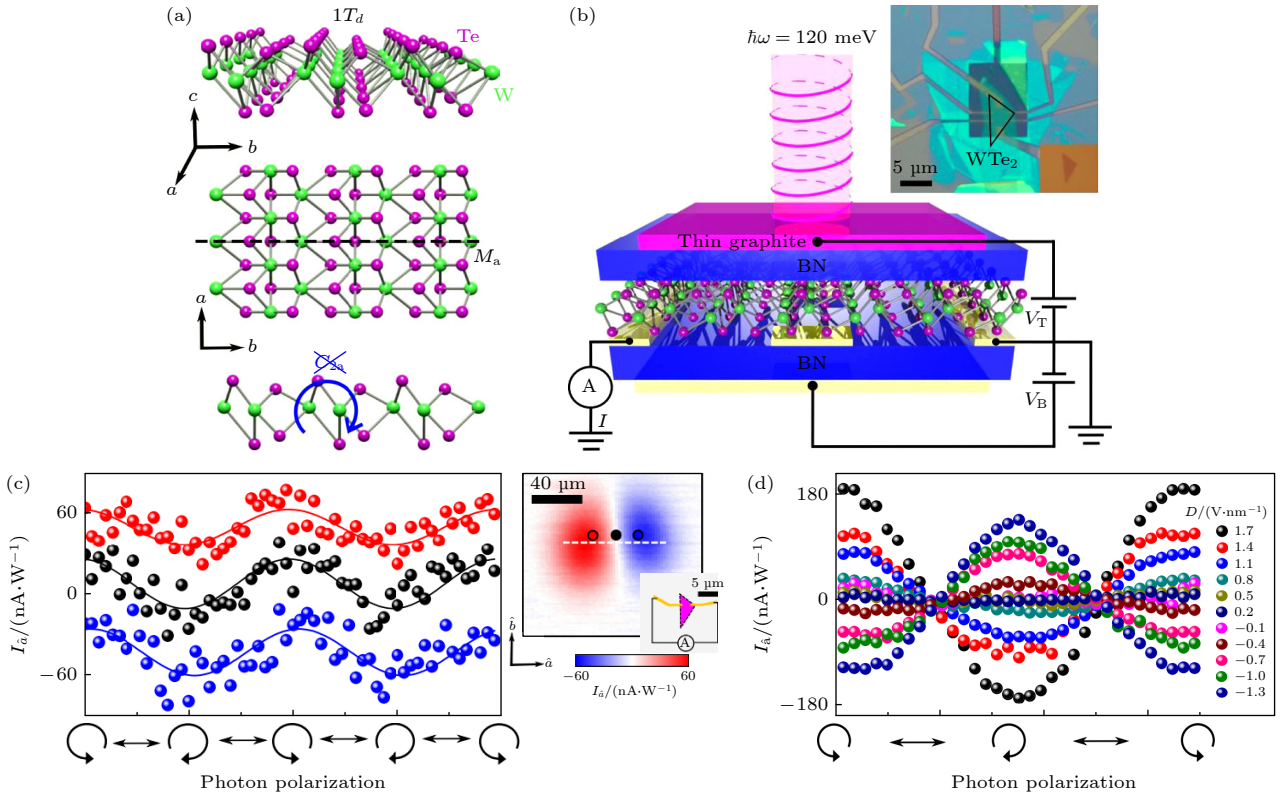


图 6 (a) 单层  $1T_d$   $WTe_2$  晶体结构示意图及对称性分析; (b) 双栅极单层  $WTe_2$  器件的结构示意图及光学图像; (c) 红、黑和蓝 3 个位置处, 光电流  $I_a$  随激光偏振态的依赖关系, 插图分别为光电流  $I_a$  与  $\hat{a}$ - $\hat{b}$  平面内位置关系; (d) 不同位移场极化下的圆偏振光伏效应电流,  $T = 20$  K<sup>[58]</sup>

Fig. 6. (a) Crystal structure monolayer  $1T_d$   $WTe_2$ ; (b) schematic and optical image of a dual-gated monolayer  $WTe_2$  device; (c) polarization-dependent  $I_a$  with the light spot fixed at the red, black, and blue dots shown in the inset, inset depicts the photocurrent along  $\hat{b}$  with linear polarized light as a function of the beam spot location in the  $\hat{a}$ - $\hat{b}$  plane; (d) polarization-dependent circular photo galvanic effect currents for different displacement fields at  $T = 20$  K<sup>[58]</sup>.

性;  $5 \mu\text{m}$  圆偏振光激发也可以产生  $V_{\text{ph}}$ , 且  $V_{\text{ph}}$  随偏振角  $\theta$  有一定的依赖关系. 采用双周期波形拟合得到  $V_{\text{ph}} = V_{\text{circular}} + V_{\text{linear}} + V_{\text{const}} = V_1 \cos(2\theta + \theta_0) + V_2 \sin(4\theta + \theta_0') + V_{\text{const}}$ . 其中,  $V_{\text{linear}}$  源于线性 BPVE,  $V_{\text{circular}}$  源于与带间 Berry 曲率偶极子密切相关的圆偏振 BPVE. 此外, 该工作利用训练卷积神经网络算法 CNN 传感红外信息 (偏振、功率和波长, 如图 7(d) 所示).

除了人工堆垛方式制造 3R 结构的 TMDs, 从 3R-TMDs 块状晶体中解理出来的少数层 TMDs 同样具有体光伏效应. 2022 年, Yang 等<sup>[63]</sup> 发现从化学气相输运法制备的 3R- $\text{MoS}_2$  块状晶体中剥离出来的  $\text{MoS}_2$  片具有自发极化, 并产生体光伏效应.  $\text{MoS}_2$  具有六边形 (H) 和菱形 (R) 两种堆叠方式, 其中 3R 结构面外方向产生面外自发极化 (图 8(a)), 该工作的光伏器件结构 hBN/Graphene/3R- $\text{MoS}_2$ /Graphene/hBN/Graphene, 利用 3R- $\text{MoS}_2$  层的退极化场分离光生载流子, 从而产生体光伏效应. 根

据器件的光学图像及其对应的短路电流分布图 (图 8(b)), 双层区域有光电流响应, 而单层区域光电流为零, 三层区域光电流是双层的 1.5 倍. 与 Bernal 堆垛的双层石墨烯类似, 双层 3R- $\text{MoS}_2$  中存在两种堆叠畴结构 (AB 畴和 BA 畴), AB 畴与 BA 畴面外自发极化方向相反. 该器件结构表面的光电流响应分布表明: AB 畴与 BA 畴光电流响应近乎对称 (大小相等方向相反), 单层区域的光电流响应接近于零 (图 8(c)). 光电流振幅并非单调地依赖于偏置电压, 光电流方向多次切换, 并在大偏置电压下显示负效率 (图 8(d)), 这种复杂的依赖关系可能是受到器件中热电效应的影响. 另外, 经计算, 该室温下外量子效率高达 16%, 比块体材料体光伏器件高出 1 个数量级.

### 3.2.2 二维材料异质结

2021 年, Akamatsu 等<sup>[64]</sup> 构建的二硒化钨 ( $\text{WSe}_2$ ) 和黑磷 (black phosphorus, BP) 异质结界面

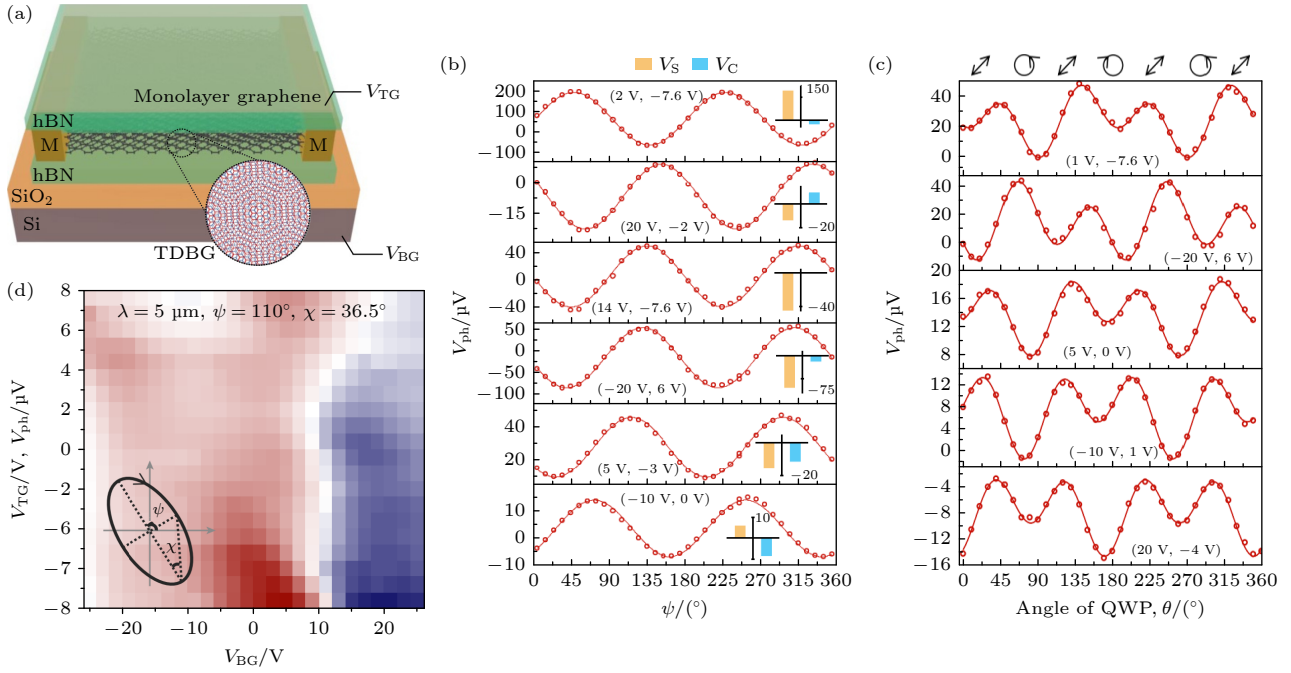


图 7 TDBG 光探测器运输特性 (a) TDBG 光探测器示意图; (b) 在不同栅极偏置电压 ( $V_{BG}$ ,  $V_{TG}$ ) 条件下线性 BPVE 光伏电压随激发光源偏振角度依赖关系; (c)  $T = 79$  K,  $\lambda = 5 \mu\text{m}$  时, 不同栅极偏置电压下 TDBG 中的可调谐圆偏振 BPVE; (d)  $5 \mu\text{m}$  椭圆偏振光 ( $\chi = 36.5^\circ$ ,  $\psi = 110^\circ$ ) 激发产生光电电压 ( $V_{ph}$ ) 分布图, 插图中  $\chi$  和  $\psi$  分别为偏振椭圆的椭圆率和方位角<sup>[62]</sup>

Fig. 7. Transport properties of the TDBG photodetector: (a) Schematic of the TDBG photo detector; (b) linear BPVE voltage ( $V_{ph}$ ) as a function of polarization angle at a set of fixed gate voltage biases ( $V_{BG}$ ,  $V_{TG}$ ), the data are fitted by using  $V_{ph} = V_C \cos(2\psi) + V_S \sin(2\psi) + V_{const}$ ; (c) circular BPVE photovoltage ( $V_{ph}$ ) as a function of the angle of the quarter-wave plate ( $\theta$ ) at different gate voltage biases ( $V_{BG}$ ,  $V_{TG}$ ), measured at  $T = 79$  K and  $\lambda = 5 \mu\text{m}$ ; (d) photovoltage mapping excited by elliptically polarized light at  $5 \mu\text{m}$ , with  $\chi = 36.5^\circ$  and  $\psi = 110^\circ$ .  $\chi$  and  $\psi$  are the ellipticity and orientation angles of the polarization ellipse in the inset, respectively<sup>[62]</sup>.

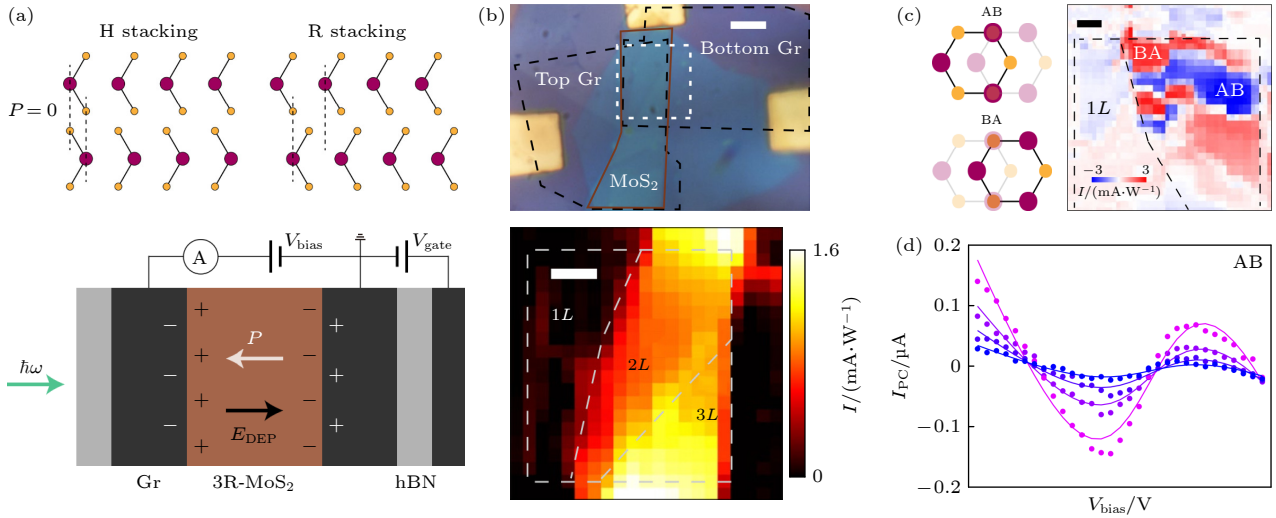


图 8 (a) 双层 MoS<sub>2</sub> 的不同堆叠方式 (2H 和 3R) 晶体结构及石墨烯/3R-MoS<sub>2</sub>/石墨烯异质结隧道结器件结构示意图; (b) 双层 3R-MoS<sub>2</sub> 器件图片及光电流分布图像 (白色虚线内部); (c) 双层 3R-MoS<sub>2</sub> 的两种可能堆叠畴结构 (左) 及器件中不同畴位置处光电流分布图像 (右); (d) AB 畴位光电流大小随着偏置电压及激光强度的依赖关系<sup>[63]</sup>

Fig. 8. (a) Schematic of H stacking (2H) and R stacking (3R) of bilayer MoS<sub>2</sub> and the tunneling junction device (composed of graphene/3R-MoS<sub>2</sub>/graphene heterostructure); (b) optical image of the BPVE device and scanning photovoltaic current map of BPVE device (consisting of one, two and three layers); (c) schematic of two possible stacking domains (AB and BA) of a 3R bilayer MoS<sub>2</sub> (left) and the scanning photo voltaic current map of device (right), the positive and negative photo response areas correspond to the AB and BA domains with almost symmetric responsivity; (d) bias voltage dependence of the photovoltaic current in the AB domain at different laser powers between  $10$  and  $70 \mu\text{W}$ <sup>[63]</sup>.

产生面内自发光伏效应,这是截至目前唯一报道的在二维异质结材料体系产生的面内自极化光伏效应.利用单层  $\text{WSe}_2$  具有三重旋转和沿扶手椅方向的镜面对称性, BP 具有两重旋转和一组镜面对称性,两种材料旋转对称性不匹配,故  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  异质失去旋转对称性,且仅当  $\text{WSe}_2$  的镜面和 BP 的镜面平行时,才能保留镜面对称性,进而使得  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  打破空间反演对称性,产生自发光伏效应,且光电流的方向沿着镜面方向(图 9(a)).通过测试三种不同器件沿  $ab$  直线方向的光电流,单层  $\text{WSe}_2$  和 BP 器件的沟道区域没有观察到  $I_{\text{sc}}$ ,而  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  器件可以清晰地观察到  $I_{\text{sc}}$ (图 9(b), (c)),该结果表明异质结结构导致产生自发光伏效应.此外,他们通过比较两对电极(沿极化方向和垂直于极化方向)光电流分布,还研究了  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  光电流方向与  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  自发极化方向的关系(图 9(d), (e)),表明自发极化光电流来自于非对称引起的自发极化,而非肖特基势垒.根据  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  器件在两种不同激发波长下自发光电流随激光功率的变化关系(图 9(f)),即光电流与光功率从呈线性关

系演变到平方根关系,从而排除该自发光伏效应源于电极附近的肖特基势垒的影响(肖特基势垒效应通常呈现线性依赖关系).

由此可知,利用二维范德瓦耳斯材料堆叠工程,如双层石墨烯、TMDs 和具有不同对称性的二维材料构成的异质结可产生面内或面外方向的自发极化,进而产生自发光伏效应.目前已报道 TMDs 只有  $\text{MoS}_2$ ,典型的  $\text{MX}_2$  ( $M = \text{W}, \text{Mo}; X = \text{S}, \text{Se}$ ) 理论上均具备产生面外自发光伏效应的条件;另外二维材料异质结种类丰富,未来更多基于界面对称性破缺的异质结材料有待发现.

### 3.3 外界作用力诱导体光伏效应

除了二维范德瓦耳斯材料本征铁电性和构建二维材料同质结/异质结产生体光伏效应,研究人员还试图施加外在约束,使得非本征铁电性的二维材料诱导产生或调控体光伏效应.这些外部效应,包括应力、温度、磁场、界面工程和边界条件,从而打破固有对称性.

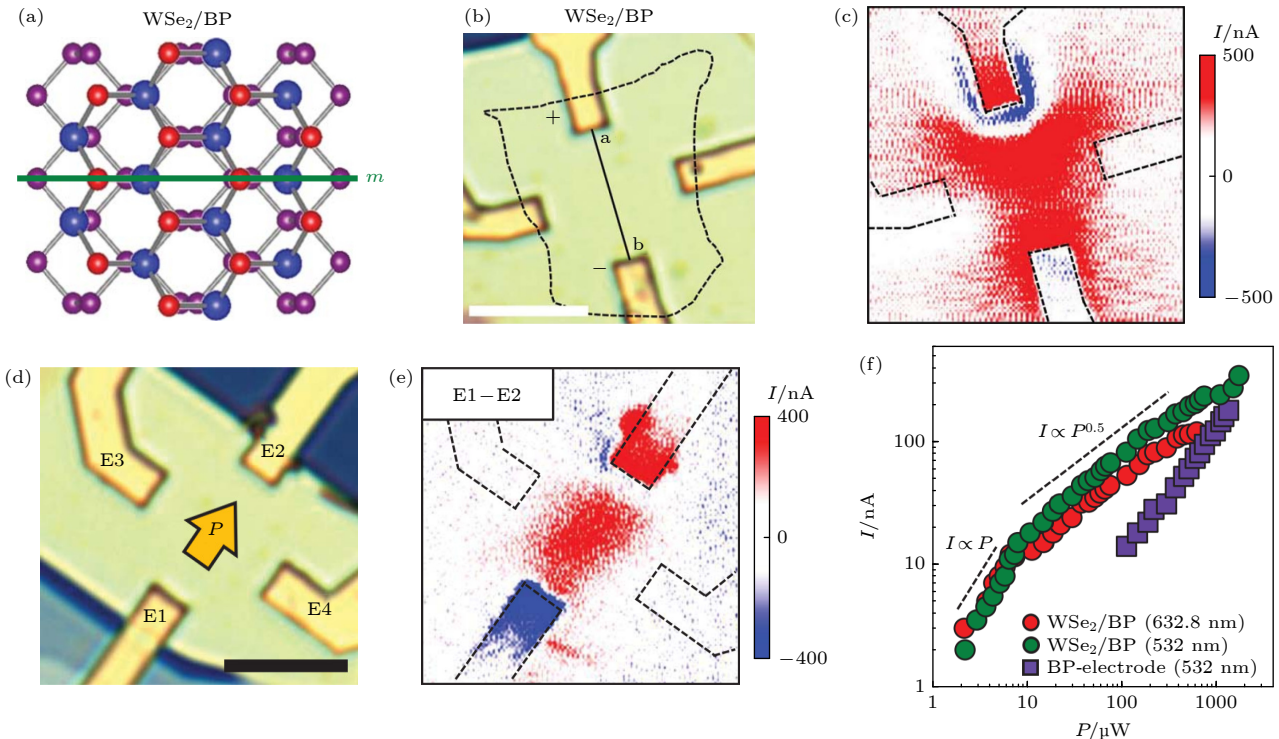


图 9 (a) 单层  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  异质结晶体结构示意图;  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  异质结器件图像 (b) 和沿着器件中  $ab$  直线的光电流分布关系 (c);  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  异质结器件图像 (d) 与器件沿 E1-E2 光电流分布 (e); (f) 线偏振体光伏光电流与激光功率的依赖关系<sup>[64]</sup>

Fig. 9. Schematic illustrations of hetero interface of  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  (the mirror planes of both  $\text{WSe}_2$  and BP are parallel);  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  device (b) and photocurrent mapping in device along  $ab$  direction (c);  $\text{WSe}_2/\text{BP}$  device (d) and photocurrent mapping in device along the E1-E2 electrodes (e); (f) laser power  $P$  dependence of the photocurrent  $I$  for two different wavelengths of 632.8 nm and 532 nm<sup>[64]</sup>.

### 3.3.1 外加磁场引入新的自由度

二维磁性材料具有本征磁序, 利用自旋自由度可以研究二维自旋光电子学. 2019年 Zhang 等<sup>[50]</sup>在理论上提出二维磁性材料三碘化铬 ( $\text{CrI}_3$ ) 的可切换磁光伏效应. 2021年 Song 等<sup>[65]</sup>在实验中证实二维磁性材料  $\text{CrI}_3$  具有自旋光伏效应.  $\text{CrI}_3$  是非常有趣的层状反铁磁性材料 (AFM), 单层具有面外铁磁性, 相邻面间是反铁磁相互耦合. 该 hBN/石墨烯/ $\text{CrI}_3$ /石墨烯/hBN 异质结器件 (图 10(a)) 的  $I$ - $V$  曲线显示 4 层  $\text{CrI}_3$  产生较大的自旋光电流. 由于时间反演对称性破缺,  $\text{CrI}_3$  自旋光电流与磁场强度有很强的依赖性, 低磁场和高磁场下产生的低、高光电流平台分别对应 AFM 基态和完全自旋极化态 (图 10(b)). 3 层  $\text{CrI}_3$  器件在 2 T ( $\uparrow\uparrow\uparrow$ ) 和 -2 T ( $\downarrow\downarrow\downarrow$ ) 完全极化态的光电流表现出明显的圆偏振依赖性 (图 10(c)), 且  $\uparrow\uparrow\uparrow$  态的光螺旋度为  $\sigma^+$  ( $135^\circ$ ) 的光电流高于  $\sigma^+$  ( $45^\circ$ ) 的光电流; 而  $\downarrow\downarrow\downarrow$  态表现出完全相反的螺旋依赖性. 另外, 通过研究差分光电流与外磁场关系可以清晰地揭示光电流与磁序之间的关系: 在完全极化的  $\uparrow\uparrow\uparrow$  和

$\downarrow\downarrow\downarrow$  状态时分别产生最小和最大的差分光电流, 在  $\uparrow\downarrow\uparrow$  和  $\downarrow\uparrow\downarrow$  AFM 基态之间切换时, 以零场为中心存在明显的磁滞回线. 该研究结果不仅证明磁场可以调控 BPVE 磁光电流, 同时光电流也可以作为探测磁有序、电荷转移激子态和磁激子-光子耦合的有效手段.

### 3.3.2 应力作用

应变梯度可以打破空间反演对称性, 而空间反演对称性破缺是产生体光伏效应的前提, 因此应变梯度能够增加体光伏效应产生的途径. 当具有中心对称的材料与挠曲电效应耦合时, 这种中心对称材料可以产生体光伏效应, 被称为挠曲光伏效应. 过去几十年来, 研究者对三维铁电体的挠曲电效应进行了广泛的研究, 然而挠曲电效应相对较弱<sup>[66]</sup>. 当材料的维度从三维降低至二维时, 机械弯曲引起的应变和应变梯度增大, 挠曲电效应随应变梯度的增大而显著增强. 因此, 二维铁电材料是研究挠曲电效应的理想平台<sup>[53,67]</sup>.

2021年 Jiang 等<sup>[44]</sup>首次在  $\text{MoS}_2$  中实现了挠

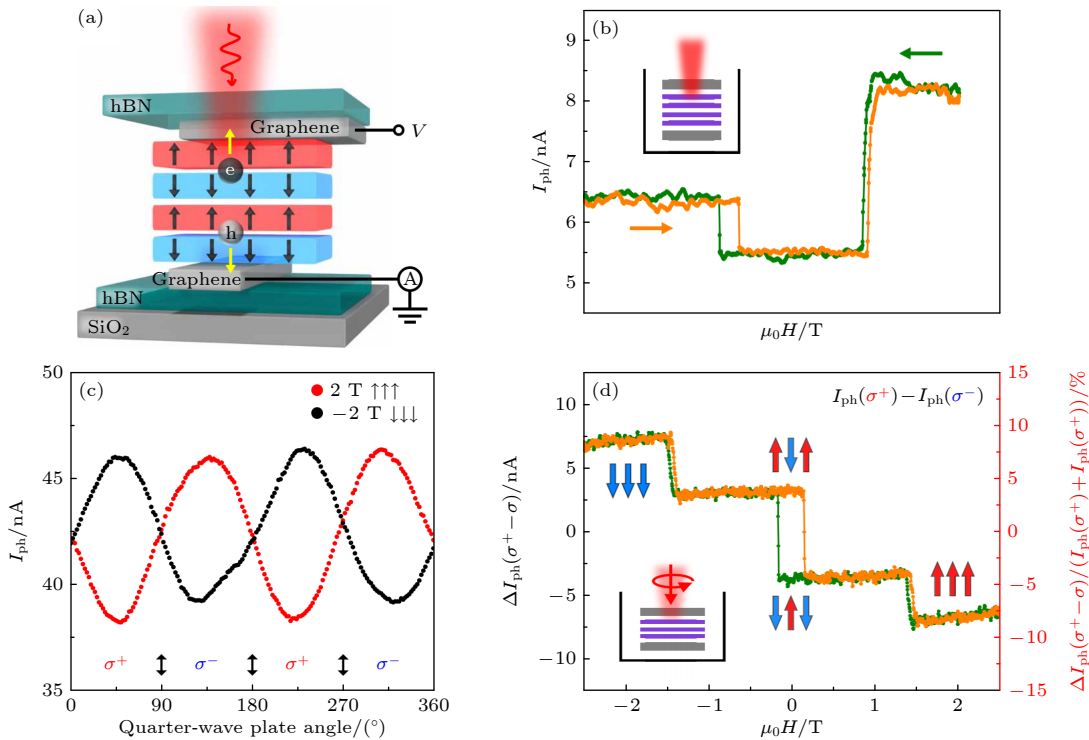


图 10  $\text{CrI}_3$  器件的光伏响应 (a) 4 层  $\text{CrI}_3$  (AFM 基态) 异质结器件示意图; (b) 4 层  $\text{CrI}_3$  异质结器件的光电流随外磁场强度的变化曲线; (c) 3 层  $\text{CrI}_3$  异质结器件中光电流随 1/4 波片角度变化曲线; (d) 差分光电流  $I_{\text{ph}}(\sigma^+) - I_{\text{ph}}(\sigma^-)$  随外磁场的变化曲线<sup>[65]</sup>

Fig. 10. Photocurrent response of  $\text{CrI}_3$  junction device: (a) Schematic of a four layer  $\text{CrI}_3$  junction device in AFM ground state ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ); (b) photocurrent as a function of external magnetic field ( $H$ ) measured from the four layer  $\text{CrI}_3$  junction device; (c) photocurrent as a function of quarter-wave plate angle for  $\uparrow\uparrow\uparrow$  state (2 T) and  $\downarrow\downarrow\downarrow$  state (-2 T) measured from the trilayer  $\text{CrI}_3$  junction device; (d) the change in photocurrent  $I_{\text{ph}}(\sigma^+) - I_{\text{ph}}(\sigma^-)$  as a function of  $\mu_0H$  measured from the same device<sup>[65]</sup>.

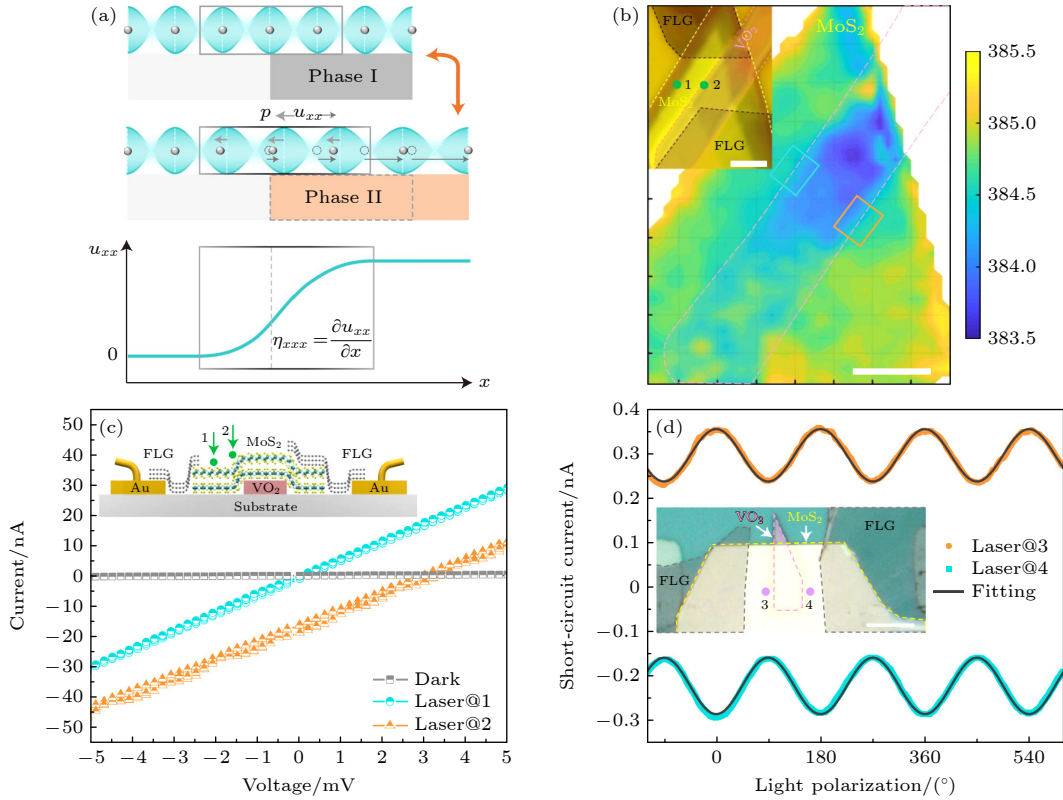


图 11 (a) 相变材料混合系统中二维材料应变梯度工程示意图及二维材料中的应变梯度曲线; (b)  $\text{VO}_2/\text{MoS}_2$  异质结中  $\text{MoS}_2$  拉曼  $E_{2g}^1$  模式映射图; (c)  $\text{VO}_2/\text{MoS}_2$  异质结器件结构示意图及器件在激光照射下光斑 1 (Laser@1) 和光斑 2 (Laser@2) 及暗态时的  $I-V$  曲线; (d) 405 nm 激光照射下器件中 3 (Laser@3) 和 4 (Laser@4) 处短路电流的偏振依赖性<sup>[44]</sup>

Fig. 11. (a) Strain-gradient engineering of a 2D material by using a phase-change material in a hybrid system, on a reversible structural phase transition between phase I and phase II, strain gradients are generated in the 2D material at the edge of the phase-change material, inducing shifts of electron charge centers (dipole moments), the strain plot illustrates strain gradients in the 2D material (bottom panel); (b) Raman mapping of  $E_{2g}^1$  mode of  $\text{MoS}_2$  on a  $\text{VO}_2/\text{MoS}_2$  device; (c) the schematic diagram of  $\text{VO}_2/\text{MoS}_2$  device and current-voltage curves of the device under laser illumination at spot 1 (Laser@1) and 2 (Laser@2) and dark conditions; (d) light polarization dependence of the short-circuit current under laser (405 nm) illumination at spots 3 (Laser@3) and 4 (Laser@4) in a device<sup>[44]</sup>.

曲电光伏效应. 该工作将  $\text{MoS}_2$  薄片一部分放置在  $\text{VO}_2$  微米带 (相变材料) 上, 另一部分放置在  $\text{SiO}_2$  衬底 (非相变材料) 上 (图 11(a)). 外部条件 (如温度和电场) 控制相变材料的结构相变, 预期在  $\text{VO}_2$  微米带上方出现均匀应变, 在  $\text{SiO}_2$  衬底与  $\text{VO}_2$  微米带边界处产生应变梯度, 导致沿应变梯度方向产生非零偶极矩, 即产生挠曲电效应.  $\text{MoS}_2$  薄片在  $\text{VO}_2$  微米带表面区域具有拉伸应变, 而在  $\text{VO}_2$  微米带两侧区域具有相反方向的最大应变梯度 (图 11(b)). 从  $I-V$  曲线看出, 应变梯度大的区域 (位置 2,  $\text{VO}_2$  边界处) 产生的短路电流远比应变梯度小的区域 (位置 1, 远离  $\text{VO}_2$  边界处) 产生的短路电流 (图 11(c)) 大. 此外,  $\text{VO}_2$  微米带两端 3 和 4 位置处的短路光电流与入射激光具有比较完美的圆偏振依赖性, 说明挠曲电光伏效应也具有偏振依赖性 (图 11(d)).

除了应力, 温度也会诱导  $\text{VO}_2$  微米带结构相变, 该器件在不同温度下的短路光电流曲线显示高温状态产生的光电流绝对值明显高于低温.

因此, 利用应变梯度工程, 使得中心对称结构二维材料产生体光伏效应, 从而提高产生二维材料 BPVE 的途径, 未来将有更多的二维材料体系产生 BPVE; 另外, 二维磁性材料体系具有丰富的材料集合, 外磁场可以调控自旋自由度, 为研究自旋电子学和记忆性磁存储器件创造更多契机.

## 4 总结与展望

综上所述, BPVE 自发现以来, 就受到学术界的广泛关注并取得了一定的成果. 二维材料 BPVE 相对传统块体材料在扩大光谱响应范围、提高太阳光谱利用效率、改善低光电流密度、提高响应速度

和功率转换效率等方面具有显著优势. 尽管二维材料 BPVE 的研究不断取得新的成果, BPVE 要实现实际应用仍面临着重要挑战: 二维材料 BPVE 光伏器件的功率转换效率虽然相对传统铁电材料得到了提高, 但是相对于 PN 结光伏仍然偏低, 这可能是由于小带隙半导体具有大量的本征载流子, 导致高电导率, 从而抑制光电压, 或来自于弹道电流与材料高电阻 (高光电压的必然要求) 间的根本矛盾. 另外, 我们认为对于二维材料 BPVE 光伏效率的计算和考察应当更加谨慎, 同时更应该注意到的是目前已报道的具有二维材料 BPVE 的材料仍然相对较少, 而二维材料所带来的材料种类、结构和性质的丰富性为提高二维材料光伏器件功率转换效率并最终超越 PN 结光伏效率提供了非常广阔的探索空间. 目前二维材料 BPVE 仅在 20 个非中心对称结构点群中被发现, 但未来通过外部作用打破空间反演对称性, 我们可以将材料晶体类型拓展到 32 个晶体点群. 此外, 未来二维材料 BPVE 除了应用于光伏和自供电偏振依赖光探测器之外, 还将在开关器件、光敏非易失性存储器件、光电忆阻器和自旋电子器件等领域展现出一定的优势. 总之, 二维 BPVE 的研究还处于起步阶段, 亟待产业界和学术界的深度合作与共同研究.

## 参考文献

- [1] Nayak P K, Mahesh S, Snaith H J, Cahen D 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 269
- [2] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [3] Lopez-Varo P, Bertoluzzi L, Bisquert J, Alexe M, Coll M, Huang J, Jimenez-Tejada J A, Kirchartz T, Nechache R, Rosei F, Yuan Y 2016 *Physics Reports* **653** 1
- [4] Ballif C, Haug F J, Boccard M, Verlinden P J, Hahn G 2022 *Nat. Rev. Mater.* **7** 597
- [5] Yu C, Zou Q, Wang Q, Zhao Y, Ran X, Dong G, Peng C W, Allen V, Cao X, Zhou J, Zhao Y, Zhang X 2023 *Nat. Energy* **8** 1119
- [6] Han X, Ji Y, Yang Y 2021 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2109625
- [7] Li H, Bowen C R, Yang Y 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100905
- [8] Paillard C, Bai X, Infante I C, Guennou M, Geneste G, Alexe M, Kreisel J, Dkhil B 2016 *Adv. Mater.* **28** 5153
- [9] Wei X K, Domingo N, Sun Y, Balke N, Duniin Borkowski R E, Mayer J 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 22001199
- [10] Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, Shafer P, Yang C H, Rossell M D, Yu P, Chu Y H, Scott J F, Ager J W, Martin L W, Ramesh R 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 143
- [11] Hatada H, Nakamura M, Sotome M, Kaneko Y, Ogawa N, Morimoto T, Tokura Y, Kawasaki M 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **117** 20411
- [12] Wu J, Yang D, Liang J, Werner M, Ostroumov E, Xiao Y, Watanabe K, Taniguchi T, Dadap J I, Jones D, Ye Z 2022 *Sci. Adv.* **8** 3759
- [13] Chynoweth A G 1956 *Phys. Rev.* **102** 705
- [14] Fridkin V M, Grekov A A, Kosonogov N A, Volk T R 2011 *Ferroelectrics* **4** 169
- [15] Dubovik E, Fridkin V, Dimos D 2006 *Integr. Ferroelectr.* **8** 285
- [16] Glass A M, von der Linde D, Negran T J 1974 *Appl. Phys. Lett.* **25** 233
- [17] Ichiki M, Maeda R, Morikawa Y, Mabune Y, Nakada T, Nonaka K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 395
- [18] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **324** 63
- [19] Ji W, Yao K, Liang Y C 2010 *Adv. Mater.* **22** 1763
- [20] Cai T Y, Ju S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157801 (in Chinese) [蔡田怡, 睢胜 2018 物理学报 **67** 157801]
- [21] Wu L, Yang Y 2022 *Adv. Mater. Interfaces* **9** 2201415
- [22] Grinberg I, West D V, Torres M, Gou G, Stein D M, Wu L, Chen G, Gallo E M, Akbashev A R, Davies P K, Spanier J E, Rappe A M 2013 *Nature* **503** 509
- [23] Kim D, Han H, Lee J H, Choi J W, Grossman J C, Jang H M, Kim D 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115** 6566
- [24] Huang P J, Taniguchi K, Miyasaka H 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 14520
- [25] Nakamura M, Horiuchi S, Kagawa F, Ogawa N, Kurumaji T, Tokura Y, Kawasaki M 2017 *Nat. Commun.* **8** 281
- [26] Sun Z H, Liu X T, Khan T, Ji C M, Asghar M A, Zhao S G, Li L N, Hong M C, Luo J H 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 6545
- [27] Xiao Z G, Yuan Y B, Shao Y C, Wang Q, Dong Q F, Bi C, Sharma P, Gruverman A, Huang J S 2014 *Nat. Mater.* **14** 193
- [28] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [29] Cheng J B, Wang C L, Zou X M, Liao L 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1800441
- [30] Paul J T, Singh A K, Dong Z, Zhuang H, Revard B C, Rijal B, Ashton M, Linscheid A, Blonsky M, Gluhovic D, Guo J, Hennig R G 2017 *J. Phys. Condens. Matter* **29** 473001
- [31] Hu W D, Li Q, Chen X S, Lu W 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 120701 (in Chinese) [胡伟达, 李庆, 陈效双, 陆卫 2019 物理学报 **68** 120701]
- [32] Qiu Q X, Huang Z M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2008126
- [33] Dai Z H, Liu L Q, Zhang Z 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805417
- [34] Wang Y M, Ding K, Sun B Q, Lee S T, Jie J S 2016 *Nano Res.* **9** 72
- [35] Ahn E C 2020 *Npj 2d Mater. Appl.* **4** 17
- [36] von Baltz R, Kraut W 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5590
- [37] Fridkin V M 2001 *Crystallogr. Rep.* **46** 654
- [38] Glass A M, von der Linde D, Auston D H, Negran T J 1975 *J. Electron. Mater.* **4** 915
- [39] Dai Z, Rappe A M 2023 *Chem. Soc. Rev.* **4** 011303
- [40] Dang Y, Tao X 2022 *Matter* **5** 2659
- [41] Kim D J, Jo J Y, Kim Y S, Chang Y J, Lee J S, Yoon J G, Song T K, Noh T W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 237602
- [42] Mehta R R, Silverman B D, Jacobs J T 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 3379
- [43] Belinicher V I, Ivchenko E L, Sturman B I 1982 *Physics T* **56** 359
- [44] Jiang J, Chen Z H, Hu Y, Xiang Y, Zhang L F, Wang Y P, Wang G C, Shi J 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 894
- [45] Hornung D, von Baltz R 2021 *Phys. Rev. B* **103** 195203
- [46] Koch W T H, Munser R, Ruppel W, Würfel P 1975 *Solid*

*State Commun.* **17** 847

- [47] Young S M, Rappe A M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 116601
- [48] Young S M, Zheng F, Rappe A M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 236601
- [49] Xu H W, Wang H, Zhou J, Li J 2021 *Nat. Commun.* **12** 4330
- [50] Zhang Y, Holder T, Ishizuka H, de Juan F, Nagaosa N, Felser C, Yan B 2019 *Nat. Commun.* **10** 3783
- [51] Su X, Huang T Y, Wang J Z, Liu Y, Zheng Y L, Shi Y, Wang X M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 138501 (in Chinese) [苏欣, 黄天焯, 王军转, 刘媛, 郑有焯, 施毅, 王肖沐 2021 *物理学报* **70** 138501]
- [52] Du L, Hasan T, Castellanos-Gomez A, Liu G B, Yao Y, Lau C N, Sun Z 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 193
- [53] Kaner N T, Wei Y D, Jiang Y J, Li W Q, Xu X D, Pang K J, Li X J, Yang J Q, Jiang Y Y, Zhang G L, Tian W Q 2020 *ACS Omega* **5** 17207
- [54] Rangel T, Fregoso B M, Mendoza B S, Morimoto T, Moore J E, Neaton J B 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 067402
- [55] Tiwari R P, Birajdar B, Ghosh R K 2020 *Phys. Rev. B* **101** 235448
- [56] Zhang Y J, Ideue T, Onga M, Qin F, Suzuki R, Zak A, Tenne R, Smet J H, Iwasa Y 2019 *Nature* **570** 349
- [57] Li Y, Fu J, Mao X Y, Chen C, Liu H, Gong M, Zeng H L 2021 *Nat. Commun.* **12** 5896
- [58] Xu S Y, Ma Q, Shen H, Fatemi V, Wu S, Chang T R, Chang G, Valdivia A M M, Chan C K, Gibson Q D, Zhou J, Liu Z, Watanabe K, Taniguchi T, Lin H, Cava R J, Fu L, Gedik N, Jarillo-Herrero P 2018 *Nat. Phys.* **14** 900
- [59] Li L N, Liu X T, Li Y B, Xu Z Y, Wu Z Y, Han S G, Tao K W, Hong M C, Luo J H, Sun Z H 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 2623
- [60] Yang L, Ding S P, Gao J H, Wu M H 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 096801
- [61] Deng B C, Ma C, Wang Q Y, Yuan S F, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang F, Xia F N 2020 *Nat. Photonics* **14** 549
- [62] Ma C, Yuan S, Cheung P, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang F, Xia F N 2022 *Nature* **604** 266
- [63] Yang D Y, Wu J D, Zhou B T, Liang J, Ideue T, Siu T, Awan K M, Watanabe K, Taniguchi T, Iwasa Y, Franz M, Ye Z L 2022 *Nat. Photonics* **16** 469
- [64] Akamatsu T, Ideue T, Zhou L, Dong Y, Kitamura S, Yoshii M, Yang D, Onga M, Nakagawa Y, Watanabe K, Taniguchi T, Laurienzo J, Huang J, Ye Z L, Morimoto T, Yuan H, Iwasa Y 2021 *Science* **372** 68
- [65] Song T, Anderson E, Tu M W Y, Seyler K, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Li X, Cao T, Xiao D, Yao W, Xu X D 2021 *Sci. Adv.* **7** 8094
- [66] Yang M M, Kim D J, Alexe M 2018 *Science* **360** 904
- [67] Liu Y C, Chen J D, Wang C, Deng H Y, Zhu D M, Hu G J, Chen X S, Dai N 2016 *APL Mater.* **4** 126104

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

## Research progress of bulk photovoltaic effect in two-dimensional materials\*

Chen Xiao-Juan<sup>1)</sup> Xu Kang<sup>2)</sup> Zhang Xiu<sup>1)</sup>

Liu Hai-Yun<sup>1)†</sup> Xiong Qi-Hua<sup>2)1)3)4)‡</sup>

1) (*Beijing Academy of Quantum Information Sciences, Beijing 100193, China*)

2) (*State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

3) (*Frontier Science Center for Quantum Information, Beijing 100084, China*)

4) (*Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100084, China*)

( Received 11 November 2023; revised manuscript received 13 December 2023 )

### Abstract

The bulk photovoltaic effect is a second-order nonlinear photoelectric response, which refers to a phenomenon that non-centrosymmetric structural material generates a steady-state photocurrent under uniform light irradiation. The bulk photovoltaic effect has attracted widespread attention due to its open-circuit voltage is not limited by the semiconductor bandgap and power conversion efficiency breaks through the Shockley-Queisser limit. In addition, the bulk photovoltaic effect is closely related to the quantum geometric properties (such as Berry curvature and quantum metric) of solids, thus making it an effective means to study crystal polarization, orbital magnetization, and quantum Hall effects. Two-dimensional (2D) materials are rich in electrical, optical, magnetic, topological properties and their interactions, which can effectively improve the performances of bulk photovoltaic devices (such as expanding response range of bulk photovoltaic effect) and have important research value for exploring basic physical problems. This paper reviews the development process of bulk photovoltaic effect and its physical mechanism. The research progress of bulk photovoltaic effect in 2D materials is discussed in detail, including single component 2D materials, 2D material stacking engineering (such as 2D material homojunctions and heterojunctions), and other factors (such as magnetic field, strain engineering) to generate or regulate the bulk photovoltaic effect response. Finally, the development prospect of two-dimensional bulk photovoltaic effect is prospected.

**Keywords:** bulk photovoltaic effect, spatial inversion symmetry, two-dimensional materials, stacking engineering

**PACS:** 72.25.Fe, 77.84.-s, 78.56.-a, 84.60.Jt

**DOI:** 10.7498/aps.72.20231786

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12250710126, 92056204), the State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, China, the Tsinghua University Initiative Scientific Research Program, China, and the Startup Grant from Tsinghua University, China.

† Corresponding author. E-mail: [liuhy@baqis.ac.cn](mailto:liuhy@baqis.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [qihua\\_xiong@tsinghua.edu.cn](mailto:qihua_xiong@tsinghua.edu.cn)



## 二维材料体光伏效应研究进展

陈晓娟 徐康 张秀 刘海云 熊启华

### Research progress of bulk photovoltaic effect in two-dimensional materials

Chen Xiao-Juan Xu Kang Zhang Xiu Liu Hai-Yun Xiong Qi-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 237201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231786

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231786>

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

#### 二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

#### 二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

#### 基于二维材料的自旋-轨道矩研究进展

Research progress of spin-orbit torques based on two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(12): 127501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210004>

#### 二维材料解理技术新进展及展望

New progress and prospects of mechanical exfoliation technology of two-dimensional materials

物理学报. 2022, 71(10): 108201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220030>

#### 二维材料的转移方法

Methods of transferring two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201425>

#### 新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials

物理学报. 2018, 67(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636>