中国科学: 技术科学 2023 年 第 53 卷 第 6 期: 949 ~ 952
SCIENTIA SINICA Technologica techcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 北京纳米能源与系统研究所专辑

交流光伏效应

朱来攀[1*], 邹海洋[2*], 王中林[1,3*]

1. 中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 北京 100140;
2. 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064;
3. 佐治亚理工学院材料科学与工程学院, 亚特兰大 30332-0245, 美国
*E-mail: zhulaipan@binn.cas.cn; zhy@scu.edu.cn; zlwang@binn.cas.cn

收稿日期: 2023-01-16; 接受日期: 2023-03-15; 网络版发表日期: 2023-04-13
国家自然科学基金(批准号: 52192610, 52192613)资助项目

摘要 以p-n结为代表的传统光伏效应产生直流电. 除了直流光伏效应, 本文介绍了自然界还存在另一种新型的遵循麦克斯韦位移电流模型的光伏效应, 该效应被命名为交流光伏效应. 在该效应中, 当光周期性地照射在两种材料的界面或结区时, 邻近界面或结区的材料的准费米能级会发生相对移动和重新排列, 为了平衡准费米能级移动造成的电势失衡, 电子将通过外电路流动, 从而产生交流电. 高开关频率下的交流峰值光电流可以比来自普通光伏机制的光电流高得多. 交流光伏效应不仅可以用于远程无线电源, 还可为高灵敏的宽光谱检测提供一种新方法. 该效应是王中林团队于2020年首次发现的.

关键词 交流电, 光伏, 准费米能级, 非平衡态, 异质结

1 引言

为了人类文明的绿色可持续发展, 促进人与自然和谐共生, 寻找可再生和清洁能源迫在眉睫[1~3]. 光伏技术是众多可持续能源技术中极具前景的技术之一, 在化石燃料替代品中占有极其重要的地位[4~6]. 目前, 可作为太阳电池的材料包括单晶硅、多晶硅、非晶硅、GaAs、GaAlAs、InP、CdS、CdTe、有机无机钙钛矿等[4,7]. 传统的光伏效应主要通过光诱导的电子-空穴对的产生、分离、传输和复合等过程将光能转化为电能. 以最常见的p-n结为例, 得益于界面耗尽层中内建电场的存在, 光伏效应在太阳光照射下产生定向直流电, 其中空穴流向p型材料, 电子流向n型材料. 除了p-n结光伏, 以及与其类似的肖特基结光伏技术, 还存在其他类型的光伏机制. 例如, 光生非平衡载流子扩散速度的差异, 会引起光照和非光照方向的电场和电势差, 该效应于1919年被观测到, 称为丹倍效应[8,9]. 此外, 由于缺少中心对称性, 在均匀光照下, 一些非中心对称结构的单晶材料中也存在显著的体光伏效应[10]. 铁电单晶材料的电极化也被报道可以将光转化为电信号[11,12]. 光电流也可以通过光子牵引效应产生, 即光子携带的动量在带间或带内能量跃迁期间转移到光生载流子, 导致光生载流子在光传播方向上的有序运动[13,14]. 利用贝克勒尔光伏效应也可在半导体-电解质界面上发生光-电转换[15]. 最近, 应变梯度引起的挠曲电效应也被用于产生光电流[16]. 由王中林教授在2010

引用格式: 朱来攀, 邹海洋, 王中林. 交流光伏效应. 中国科学: 技术科学, 2023, 53: 949–952
Zhu L P, Zou H Y, Wang Z L. Alternating current photovoltaic effect (in Chinese). Sci Sin Tech, 2023, 53: 949–952, doi: 10.1360/SST-2023-0021

© 2023 《中国科学》杂志社

年首次提出的压电光电子学效应也被证明可以有效提高光伏效率[17~20]. 以上这些光伏效应虽然物理机制不同, 但它们电学输出的共同点均是直流电.

2 交流光伏效应的工作原理与基本特点

2020年, 中国科学院北京纳米能源与系统研究所王中林教授[21]团队报道了一种新型光伏机制, 并将其命名为交流光伏效应(alternating current photovoltaic effect). 该效应的原理是当入射光周期性地照射到两种材料的界面或结区时, 在非平衡状态下, 器件会产生交流电, 这与传统的光伏效应或热电效应是不同的. 即使是在中心对称的材料界面中, 如异质结(p-Si/TiO_2)、肖特基结(MIS, Al/p-Si/ITO)、欧姆接触结(ITO/p-Si/ITO)、金属-绝缘体-半导体结(MIS, p-Si/AlO_x/ITO)、半导体-绝缘体-半导体结(PIN, p-Si/AlO_x/ZnO), 该效应也是普遍存在的[21~23]. 此外, 该效应所产生的电学输出并不遵循欧姆定律, 而是遵循麦克斯韦位移电流模型[24]. 位移电流是指穿过某曲面的电位移通量的时间变化率, 并不是移动的电荷所形成的电流. 在非平衡条件下, 由于光激发和热效应, 邻近界面或结区的材料的准费米能级会发生相对移动, 这种移动会使p-n结内部电位移通量发生变化, 从而在p-n结内部产生位移电流, 而外电路的电子流动是为了平衡准费米能级移动造成的电势失衡(图1), 这跟摩擦纳米发电机的输出模型相似[21~23]. 以p-Si和n-TiO_2组成的p-n结为例, 无光照时, 异质结处于热平衡状态下, p型和n型半导体具有统一的费米能级(图1(a)). 当光突然照射到半导体上时, 由于光激发产生过剩载流子, 扰乱了原始的平衡条件. 在这种非平衡状态下, 过剩电子和空穴成对产生, 载流子的产生速率大于复合速率, 电子和空穴开始积累, 这导致两种半导体的电荷不平衡, 费米能级分别劈裂成电子和空穴的准费米能级(图1(b)). 准费米能级与费米能级的偏差说明了半导体与原热平衡状态的偏差, 偏差越大, 不平衡越严重. 由于势垒障碍, 电子只能通过外电路负载流动来平衡材料的多数载流子的费米能级, 从而产生电流(图1(c)). 经过一段时间的照射后, 系统中过量电子和空穴的浓度达到稳定状态, 载

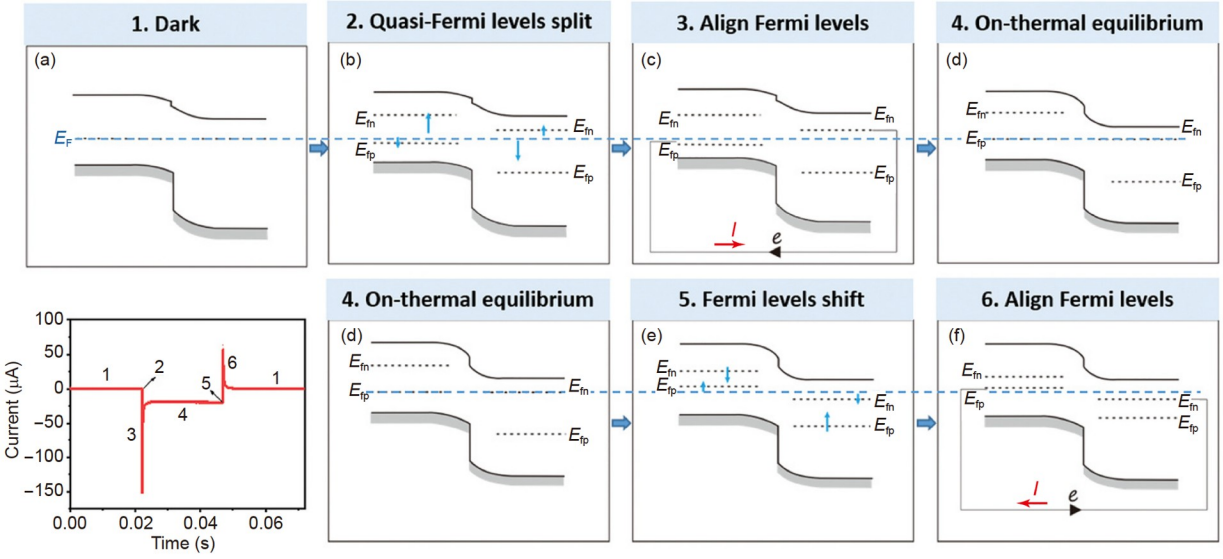


图 1 p-n结中交流光伏效应的产生机制. (a) 黑暗条件下的p-n结能带图, E_F代表费米能级; (b) 当光被打开, 半导体中电子和空穴的准费米能级(E_{fn}和E_{fp})的移动; (c) 为了平衡费米能级, 电子将在外电路发生流动; (d) 在稳定光照下, 系统达到新的热平衡态, 准费米能级在一个新的统一水平线上(蓝色虚线); (e) 当光照停止时, 准费米能级反向移动; (f) 为了达到平衡状态, 外电路电子反向流动, 并产生正的交流电脉冲. 图片引自文献[21]

Figure 1 The mechanism of the alternating current photovoltaic effect based on a p-n junction. (a) Schematic diagram of energy band structure of a p-n junction, where E_F denotes the Fermi level; (b) the shift of quasi-Fermi levels of electron and hole when a light is turned on; (c) illustration of electrons flowing in the external circuit due to the unbalanced Fermi levels; (d) the quasi-Fermi levels are aligned under a steady light illumination; (e) quasi-Fermi levels shift oppositely when the light is turned off; (f) to achieve an equilibrium state, a positive pulse current is produced duo to the opposite flow of electrons in the external circuit. Reprinted with permission from Ref. [21]. Copyright©2020, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

流子生成速率和复合速率相等, 且与时间无关. 在这种新的平衡状态下, 外电路将不会产生平衡位移电流的交流传导电流, 器件在耗尽层内建电场的帮助下仅产生我们熟知的直流电流(图1(d)). 当光被关闭时, 光诱导的过剩载流子的产生率立即降低, 但在此瞬间, 复合率保持不变. 电子费米能级将逐渐下降, 同时空穴费米能级逐渐上升(图1(e)), 在此过程中, 电荷载流子的复合速率大于产生速率. 为了平衡费米能级, 电子将通过外部负载流动, 从而产生反向的交流电输出(图1(f)). 当空穴和电子的浓度降低到低于这个新的热平衡值时, 复合速率开始降低, 最终当复合速率等于生成速率时, 系统返回到初始热平衡状态(图1(a)). 交流光伏效应中的输出电流高度依赖于光强度, 较高的光强产生更多的电子-空穴对, 准费米能级的偏差和电荷分布的不平衡更为显著, 电极之间转移的电荷更多, 从而产生更高的交流电流. 同时, 交流光伏输出电流还与材料的光吸收、光开关频率、照明面积和半导体的表面态密度等物理参量密切相关.

3　结论

与传统光伏效应不同, 交流光伏效应需经历6个不同的状态, 并且遵循位移电流模型. 传统的光伏效应是由耗尽区中的电场驱动的, 产生直流电; 而交流光伏效应中, 光或其他方式激发的过量载流子, 导致费米能级移动和电荷分布不平衡, 内部电位移的变化导致p-n结内部产生位移电流, 这将驱动电子从外电路流动以使费米能级平衡. 值得注意的是, 除了光照, 为了建立非热平衡状态, 也可以利用其他的外场, 如电场、磁场、力场等. 基于交流光伏效应的光电器件对激发光表现出较宽的波长响应, 即使当激发光子能量低于带隙时, 也会产生交流电流. 因此, 交流光伏效应不仅为宽光谱的检测提供了一种新方法, 并且即使在超低光强下, 也具有超高的光检测灵敏度. 此外, 交流光伏效应还可以用于远程无线电源, 为小型电子器件供电. 基于交流光伏效应的器件不仅工艺简单、成本低廉、易于制备, 而且可以容易地集成到硅基电路中, 在微电子和光电子领域具有潜在的应用价值.

参考文献

1 Akella A K, Saini R P, Sharma M P. Social, economical and environmental impacts of renewable energy systems. Renew Energy, 2009, 34: 390–396
2 Chen J, Huang Y, Zhang N, et al. Micro-cable structured textile for simultaneously harvesting solar and mechanical energy. Nat Energy, 2016, 1: 16138
3 Hussain A, Arif S M, Aslam M. Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art. Renew Sustain Energy Rev, 2017, 71: 12–28
4 Polman A, Knight M, Garnett E C, et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. Science, 2016, 352: aad4424
5 Parida B, Iniyan S, Goic R. A review of solar photovoltaic technologies. Renew Sustain Energy Rev, 2011, 15: 1625–1636
6 Tyagi V V, Rahim N A A, Rahim N A, et al. Progress in solar PV technology: Research and achievement. Renew Sustain Energy Rev, 2013, 20: 443–461
7 Yoo J J, Seo G, Chua M R, et al. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management. Nature, 2021, 590: 587–593
8 Frenkel J. Conduction in poor electronic conductors. Nature, 1933, 132: 312–313
9 Gurevich Y G, Meriuts A V. Dember effect: Problems and solutions. Phys Lett A, 2013, 377: 2673–2675
10 Dang Y, Tao X. Recent progress of bulk photovoltaic effect in acentric single crystals and optoelectronic devices. Matter, 2022, 5: 2659–2684
11 Choi T, Lee S, Choi Y J, et al. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in $BiFeO_3$. Science, 2009, 324: 63–66
12 Huang H. Ferroelectric photovoltaics. Nat Photonics, 2010, 4: 134–135
13 Danishevskii A, Kastalskii A, Ryvkin S, et al. Dragging of free carriers by photons in direct interband transitions in semiconductors. Sov Phys JETP, 1970, 31: 292–295
14 Brevik I. Experiments in phenomenological electrodynamics and the electromagnetic energy-momentum tensor. Phys Rep, 1979, 52: 133–201
15 Anderson W W, Chai Y G. Becquerel effect solar cell. Energy Convers, 1976, 15: 85–94
16 Jiang J, Chen Z, Hu Y, et al. Flexo-photovoltaic effect in MoS_2. Nat Nanotechnol, 2021, 16: 894–901
17 Zhu L, Wang Z L. Recent progress in piezo-phototronic effect enhanced solar cells. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1808214

18 Zhu L, Wang L, Pan C, et al. Enhancing the efficiency of silicon-based solar cells by the piezo-phototronic effect. ACS Nano, 2017, 11: 1894–1900
19 Zou H, Li X, Peng W, et al. Piezo-phototronic effect on selective electron or hole transport through depletion region of vis-NIR broadband photodiode. Adv Mater, 2017, 29: 1701412
20 Zou H, Li X, Dai G, et al. Dramatically enhanced broadband photodetection by dual inversion layers and fowler-nordheim tunneling. ACS Nano, 2019, 13: 2289–2297
21 Zou H, Dai G, Wang A C, et al. Alternating current photovoltaic effect. Adv Mater, 2020, 32: 1907249
22 Kumar M, Choi H, Lim J, et al. Broadband alternating current photovoltaic effect: An application for high-performance sensing and imaging body aches. Nano Energy, 2020, 77: 105240
23 Kumar M, Park J Y, Seo H. High-performance and self-powered alternating current ultraviolet photodetector for digital communication. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13: 12241–12249
24 Wang Z L. On the first principle theory of nanogenerators from Maxwell's equations. Nano Energy, 2020, 68: 104272

Alternating current photovoltaic effect

ZHU LaiPan[1], ZOU HaiYang[2] & WANG ZhongLin[1,3]

[1] *Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China;*
[2] *School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China;*
[3] *School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta 30332-0245, USA*

The traditional photovoltaic effect represented by p-n junctions generates direct current (DC). This paper proposes that in addition to the DC photovoltaic effect, there exists another new photovoltaic effect that follows the Maxwell displacement current model, which is named the alternating current (AC) photovoltaic effect. The effect is explained as follows: when light is periodically irradiated at the interface or junction of two semiconductor materials, the quasi-Fermi levels of the materials adjacent to the interface or junction will shift and rearrange relative to each other. To balance the potential imbalance caused by the shifting quasi-Fermi levels, electrons will flow through the external electric circuit to generate an AC. The peak AC photocurrent at high switching frequencies can be much higher than that from ordinary photovoltaic mechanisms. The AC photovoltaic effect can be used in remote wireless power supplies and allows for highly sensitive wide-spectrum detection. This effect was first discovered in 2020 by Zhong Lin Wang's group.

alternating current, photovoltaic, quasi-Fermi level, non-equilibrium state, heterojunction

doi: 10.1360/SST-2023-0021