金属卤化物钙钛矿材料与器件中的光学存储、开关与神经形态功能

Gaurav Vats,[1,2] Brett Hodges,[1] Andrew J. Ferguson,[1*] Lance Wheeler,[1*] Jeffrey L. Blackburn[1*]*

1. 美国国家可再生能源实验室，科罗拉多州戈尔登，邮编 *80401 2.* 鲁汶天主教大学物理与天文学系，*Celestijnenlaan 200D*，*B-3001* 鲁汶，比利时

摘要

过去几十年来，金属卤化物钙钛矿基材料已崭露头角，成为具有诸多引人入胜的特性和潜在应用的杰出可溶液加工的光电材料。近来，人们开始关注这类新兴材料在低能耗存储器和信息处理应用中的潜力。具体而言，它们具有较大的光学截面、高光电导对比度、较长的载流子扩散长度以及混合电子/离子传输机制，因此适用于开发在光学域中写入和/或读取的存储元件与神经形态器件。本文回顾了金属卤化物钙钛矿材料与器件在实现存储和神经形态功能方面的最新进展，其中光子被用作开关、存储和神经形态功能的关键自由度。

1. 引言

到2030[1]，信息与通信技术的能耗可能增长至全球能源消耗的 20%，到 2050 年则可能达到 50%。数据量不断增加、信息筛选需求上升以及对信息快速访问的要求，促使计算范式从传统的冯·诺依曼架构转向能效更高的系统。在此背景下，类脑系统（复制神经元和突触的功能），也称为神经形态技术，已成为一种潜在的解决方案。神经形态材料与器件为应对即将到来的挑战提供了契机，这些挑战涉及收集、处理、存储和传输未来计算需求所预示的海量复杂

数据。其中一个尤具吸引力、但相对尚未充分探索的方向，是模拟感觉神经元功能，例如视觉或视觉感知（图 1）。光寻址神经形态器件与系统已被提出，可用于下一代视觉感知应用，取代传统的图像采集／处理策略；这些策略依赖高保真数码相机和传统的互补金属氧化物半导体（CMOS）计算架构，速度缓慢且能效低下。[2] 低功耗环境传感器（例如音频／视频／触觉／运动传感器）[2–4] 也是分布式物联网（IoT）应用的关键组成部分，在此类应用中，实时处理、感觉融合、在线分类和学习至关重要。这些技术需求推动了相关材料与器件的研究和开发；此类材料与器件中，光、电荷载流子和离子之间具有强耦合，可集成至光寻址神经形态系统中。这类系统既可实现多级状态或模拟可调状态之间受光刺激的开关，并通过各种电学方式（例如电导、电容）读出，也可实现以特定光谱区域（例如可见光、红外、吉赫兹、太赫兹）进行光学读出的状态。

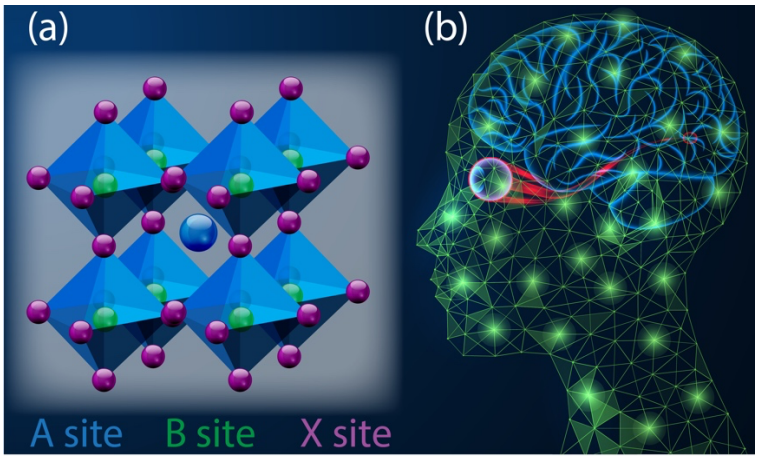

图 1： **(a)** 构成基础的 ABX_3 钙钛矿晶体结构。本综述探讨的金属卤化物半导体系统以此为基础，用于模拟**(b)**视觉感觉系统和人脑所展现的光学存储器、开关和神经形态功能。(b) 中的图像采用知识共享署名 2.0，并对配色方案进行了修改。

混合金属卤化物钙钛矿（MHP）材料近来对光电子学领域产生了迅速而深远的影响，[5–7] 其崛起为下一代光伏（PV）器件领域的前沿材料，便是这一影响的主要体现。[8,9] 钙钛矿指的是 ABX_3晶体结构（图 1a），其中 A 和 B 为阳离子，X 为阴离子；该结构通常由相互连接的 $[BX_6]$ 八面体和与之配套的 A 位阳离子组成。在 MHP 中，A 为有机或无机阳离子，B 为金属阳离子（例如 铅$^{2+}$、锡$^{2+}$），X 则为卤化物（I^-、溴$^-$或 Cl^-）。MHP 材料的一项关键技术优势是能够通过简单且经济高效的溶液加工路线进行沉积。尽管加工简便，它们的性能也可媲美甚至超过传统半导体（例如 GaAs 等 III-V 族材料），而后者的生产成本相对较高。

除在光伏领域的影响之外，金属卤化物钙钛矿还具有独特且极具吸引力的神经形态信息处理特性[10–12]，这与迄今为止一直是神经形态研究重点的过渡金属氧化物不同。这些离子-电子混合导电材料[13] 对外部刺激（电压、温度、光、应变）表现出显著的离子动态响应。[14,15] 尽管金属卤化物钙钛矿中相对容易发生的离子迁移一直是光伏领域需要克服的挑战，[16–19] 但直到最近才被探索作为实现神经形态功能的促进因素。[10,12,20–22] 离子迁移可用于诱导忆阻或忆容开关；若加以适当利用，离子动力学还可通过生物启发的方式编码时间信息，从而实现高保真的人工突触——这是先进神经形态计算算法所需的一个关键要素。近期研究已在一些三维[20,23] 和二维[21,24]基于MHP的人工突触中展示了阻变和电容式存储器，部分系统表现出显著较低的（fJ）切换能量。重要的是，已有研究表明，光激发可显著降低金属卤化物钙钛矿中的离子扩散/迁移势垒。[19,25] 由于其强烈的光学响应，以及光刺激下离子和电子输运之间的耦合，光子能量和强度是

调控离子迁移活化能和时间动力学的有力工具，推动了对金属卤化物钙钛矿在光驱动存储器和神经形态应用中应用的探索。

金属卤化物钙钛矿的“类液体”物理性质也为金属卤化物钙钛矿薄膜和器件中的光学开关提供了巨大机遇。[26–28] 在这种情况下，低能量相变，以及各种分子物种的插层与脱嵌，可通过形成氢键、电荷转移键、离子键、范德华键和π堆积键，引发可逆的结构转变。这些转变通常伴随着光吸收的大幅变化，其范围可以从光学暗态与光学透明态之间的可逆二元转变[28]，扩展到覆盖可见光谱大部分范围的、可广泛调谐的色彩调色板。[27] 与相对较低的离子迁移势垒类似，金属卤化物钙钛矿薄膜较低的生成焓能够实现有利的开关热力学。例如，某些金属卤化物钙钛矿可通过仅低至10 ℃的温度变化，在光学透明态和彩色态之间切换；相比之下，原型相变材料$Ge_2Sb_2Te_5$ 则需要200 °C才能完成切换，而该材料已被广泛探索用于光学存储应用。

本文综述了利用金属卤化物钙钛矿实现光学开关、存储器和神经形态功能的研究进展。我们首先简要讨论对光学读写神经形态材料与器件的需求及其潜在优势，随后介绍MHP的有益特性及其在此类应用中的其他优势。接着，我们回顾基于MHP的光突触及人工视网膜、视觉传感器等相关器件的实现进展。然后，我们综述MHP中可引发大型且可调谐的光电性质（如光密度或发射）开关的结构转变研究。尽管在神经形态功能这一特定背景下，对MHP中这些结构转变的研究尚不充分，

这一新兴研究领域仍蕴藏着巨大的潜力。最后，我们展望基于MHP材料与器件的光学神经形态功能在未来研究和技术发展中尚待挖掘的广阔机遇，并提出相关观点。

2. 开关、存储与神经形态功能的光学策略优势

复杂非线性计算是神经形态系统在速度、效率和准确率方面能够胜过传统系统的典型例子。[29,30] 光学神经形态系统或许能进一步优于电学系统，因为光学激发可以通过超快脉冲/脉冲串实现，从而以极低的单次脉冲事件能耗实现更快的开关。[31,32] 由光信号调制的光子突触能够有效利用光的独特且前景广阔的特性，构建具备高速、高带宽和低串扰能力的计算设备与架构。光学激发/探测具有非接触特性，加之能够在电磁波谱的宽广范围内调节主要神经形态材料的光学响应，为光学和光子无线应用（尤其是可见光通信（Li-Fi））提供了大量机遇。神经形态元件可通过光进行寻址（写入和/或读取），并集成到片上平台中，开启快速、节能应用的新时代，而此类应用正日益普及。

此外，还可以将光学神经形态元件与其他下一代计算平台集成，例如依赖自旋-光子转换进行信息处理、存储或传输的量子计算范式。此外，具有存储功能的光子突触有望用于对神经形态元件进行编程，或用于实时图像处理和模式识别。[33–38] 《研究》

这一方向的研究还受益于针对片上集成激光器和光源技术瓶颈的新兴解决方案，这些方案促使科学界考量从全电子器件转向光电和光子器件的优势。[39–41] 下文将介绍光学写入/读取方法（图2）所支持的神经形态数据处理策略的独特优势及其潜在应用，其中包括若干潜在的现实应用示例。关于用于神经形态应用的光子和光电材料及器件的更详细、广泛讨论，读者可参阅近期发表的几篇综述文章。[42–44]

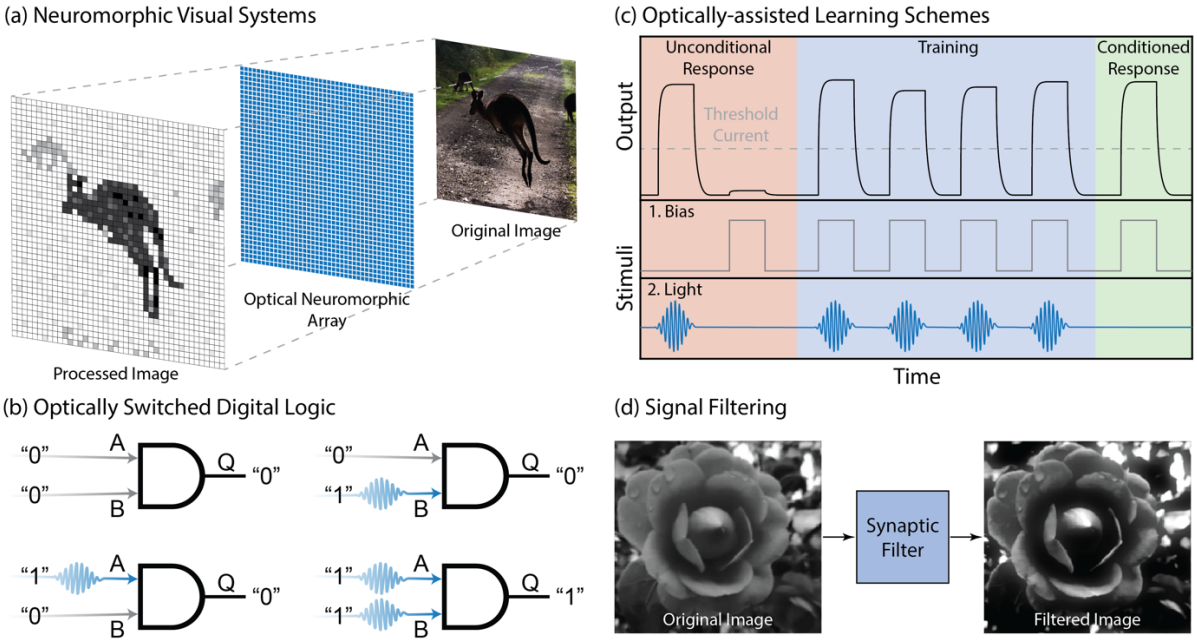

图2： 光寻址神经形态器件、突触器件及系统的潜在应用示例。**(a)**图像识别与处理，例如在自动驾驶汽车中用于避开障碍物。图片“袋鼠出没”由ghatamos创作，采用知识共享署名 2.0许可 / 原图经过裁剪、镜像和旋转处理。**(b)**对光输入脉冲执行数字运算，例如与逻辑门执行的运算。(c) 神经功能，例如经典条件作用或应答性条件作用，其中同步的电压脉冲和光脉冲可用于训练神经形态器件，使其对先前的中性刺激作出响应。(d) 信号滤波，例如从图像中去除低频噪声（经参考文献[35]许可转载；版权归爱思唯尔有限公司所有，2020年）。

2.1 神经形态视觉系统

神经形态视觉系统最显而易见的应用之一是图像或模式识别（图 2a），这通常由人工神经网络（ANN）执行，而光学突触器件可用于 ANN 的突触权重组件。使用

光学或光电子突触进行模式识别，目前已成为神经形态研究界日益受到关注的领域，许多研究工作聚焦于识别和开发合适的材料，并将其集成到所需的传感与处理架构中。[42–44] 图像/模式识别系统的训练和评估通常使用美国国家标准与技术研究院修改版（MNIST）手写数字数据库进行。

一个特别令人振奋的机遇，是模拟生物视觉，使集成自适应神经形态视觉平台能够更高效地实现实时视觉传感、数据关联与处理以及动态响应。生物视觉，尤其是人类视觉，是来自周围环境的感官信息的主要来源。[45] 在生物系统中，光信号由眼睛的视网膜电路感知并进行预处理，随后视神经将由此产生的光学信息传送至视觉皮层，在那里进行处理，从而实现视觉识别与感知。因此，要模拟生物视觉，集成人工视觉系统必须具备光探测、图像处理和记忆能力。 与对电磁波谱可见光区域最为敏感的人类视觉不同，人工系统可以具备探测和处理更宽波长范围内光学信息的能力，使神经形态视觉系统能够以适合特定应用的波长感知环境（例如，利用红外探测实现夜视）。理想的人工神经形态视觉系统将具有可调谐光谱响应（例如宽带或窄带）和高光敏度，并能够适应入射光信号的强度。

光学神经形态器件和架构的一项关键灵感源于实时空时图像处理（例如图 2a），一个提供灵感的典型系统是全模拟 人工视网膜系统。这些仿生光传感器

能够直接将不同强度（亮度）和波长（颜色）的入射光转换为模拟电导调制，从而在需要“看见”周围环境并做出反应的应用中实现实时自适应学习，例如物联网传感器和自动驾驶车辆。现有的传统视觉检测和感知系统由复杂的集成组件构成，使用高保真数码相机捕捉图像，并通过独立的基于互补金属氧化物半导体的存储器和处理硬件运行算法来处理图像，因此能耗/功耗较高。为解决这一问题，研究开始聚焦于以光电突触器件为基础构建神经形态视觉系统。[42–44,46]

作为光学神经形态视觉系统能源效益的一个具体例子，当所有动态驾驶功能实现全自动化（L5级）时，预计自动驾驶汽车将显著节能。[47,48] 然而，这要求各类传感、处理和响应功能的执行效率高于传统的高能耗数据处理系统。有人提出，可将光突触与例如脉冲神经网络结合，实现全模拟视觉感知与处理。这种架构能够增强实时视觉传感与处理能力，为显著提升驾驶性能（准确率和效率）提供了契机，使其优于有时会出错的人类驾驶员。这将有助于推动交通运输行业实现全面电气化和完全自动驾驶，大幅降低能耗和燃料消耗，并提高车辆里程，从而减少人员和货物运输所产生的成本与碳足迹。只有通过设计和开发定制化的光学神经形态材料与器件，才能实现这些目标。

2.2 逻辑功能

现代计算仍基于冯·诺依曼计算架构，并以数字位运算逻辑和算术运算为基础。[49,50] 光寻址

用于神经网络应用、并与互补金属氧化物半导体（CMOS）工艺集成的突触逻辑器件，三十多年来一直受到关注。[51] 近年来，人们开始致力于利用神经形态元件和系统执行此类运算，以克服存储器与处理组件在物理上相互分离，以及二者之间必须传输信息所带来的问题（即冯·诺依曼瓶颈和存储墙问题）。[52,53] 此外，也有研究展示了利用光电突触器件实现多种逻辑运算（图 2b），[36,54–56] 其中包括制备与非门（NAND）和或非门（NOR）这两种通用逻辑门，它们可用于构建网络，以实现所有可能的逻辑门。

2.3 神经活动模拟

忆阻器代表了一类通过对外部刺激执行存内计算来模拟突触加权的器件，因为器件存储保持在可调物理状态（例如电导）中。这一特性使其能够模拟生物感觉记忆（SM）、短期记忆（STM）和长期记忆（LTM）过程，以及多种突触行为：兴奋性突触后电流（EPSC）、抑制性突触后电流（IPSC）、成对脉冲易化（PPF）、尖峰电压依赖性可塑性（SVDP）、尖峰时序依赖性可塑性（STDP）、尖峰数量依赖性可塑性（SNDP）、尖峰频率依赖性可塑性（SFDP），以及从感觉记忆（SM）向短期记忆（STM）的转变。各种突触功能的概述可参见相关文献。[30,57] 尽管大多数存储功能（学习和遗忘）的实例都是通过电刺激器件得到验证的，但实现光学神经形态记忆和神经模拟是一个颇具前景的方向（图2c）。多项研究表明，记忆和遗忘均可由脉冲序列刺激，其效果（记忆水平和保持时间）与脉冲的强度、持续时间和数量相关。[58–61] 然而，生物系统中的最佳学习和信息处理依赖于更复杂的神经机制；若将这些机制应用于人工系统，还有望满足节能深度学习和先进神经形态功能的需求。这些机制包括多因素学习、树突计算和复合可塑性。

满足节能深度学习和先进神经形态功能的需求。这些机制包括多因素学习、树突计算和复合可塑性。

已有若干实例利用输入刺激的特性，通过联想学习或厌恶学习方案训练神经形态元件/器件。例如，二维过渡金属二硫族化物晶体管器件的输出电流起初只有在施加光脉冲时才能提高到阈值以上，而电脉冲并不会引起同样的电导增强。[36] 用同步的光脉冲和电脉冲训练器件后，器件经过条件化，能够仅用电脉冲就实现超过电导阈值的开关，从而模拟经典条件作用或应答性条件作用。在硅纳米晶光电晶体管中，也通过结合电压脉冲与光脉冲模拟了厌恶学习。[56] 单独施加电压脉冲会引起电流振荡，并使器件电导略微增加；而同步施加电压脉冲和光脉冲则会使器件电导逐渐降低，从而模拟厌恶学习。

随后，利用晶体管沟道中有机金属卤化物钙钛矿与硅纳米晶层之间异质结所产生的光栅控效应，促进了对生物突触可塑性的模拟。[37] 这种突触可塑性使偏置相关随机游走（BCRW）的学习成为可能，不过，要实现完整的硬件实现，还需要制备由钙钛矿增强型硅纳米晶突触器件构成、并与神经元器件互连的人工神经网络。

2.4 信号滤波

生物系统中的另一种突触功能是脉冲频率依赖可塑性（SRDP），它能够实现信号滤波功能（图 2d），并将成为人工神经网络的重要组成部分。电刺激和光刺激器件均已表现出 SRDP，甚至已有基于输入

频率特性的信号处理演示。例如，利用电化学 MoS_2 场效应晶体管中光照的频率，演示了突触权重的增强（即增强，在频率高于约 10 Hz 时）和突触权重的抑制（即降低，在频率低于约 10 Hz 时）。[62] 研究人员分别使用沟道由印刷半导体单壁碳纳米管[63]和旋涂共轭聚合物/无机卤化物钙钛矿量子点共混物构成的晶体管，实现了低通和高通光学滤波器。[64] 最近，一种有源层由硅纳米晶与甲基铵碘化铅（MAPI）共混物构成的光电子器件实现了高通信号滤波，通过去除低于 4.8 Hz 截止频率的低频噪声，实现了图像增强（图 2d）。[35] 尽管这些令人印象深刻的演示凸显了有效信息处理和传输的潜力，但这些器件的工作频率仍然相当低。这一观察表明，有必要进一步研究频率依赖信号滤波的极限，以及其性能特征可能带来的潜在应用。

3. 金属卤化物钙钛矿在光学开关、存储器和神经形态器件方面的优势

推动 MHPs 研究及其在光伏领域应用的一个关键特性，是其较大的光吸收系数和陡峭的光吸收起始。例如，典型的 MHP $CH_3NH_3PbI_3$ （通常缩写为 $MAPbI_3$ 或 MAPI）在略高于光学带隙（~1.57 eV 或 789 nm）的能量下，光吸收系数为 $> 5 \times 10^4$ cm^{-1} ，在高于 ~2.1 eV（590 nm）时则为 $>1 \times 10^5$ cm^{-1} 。[65] 这种对太阳光谱可见光区域的强吸收，使得太阳能电池可以采用非常薄的 MHPs 层制备，即 < 500 nm。通过调节多个参数，可以大范围调控 MHPs 的吸收光谱。改变卤素种类（X 位点）会显著影响带隙，其数值从碘化物到溴化物再到氯化物逐渐增大。金属种类（B 位点）的影响较小，

但仍不可忽略，例如 Sn 化合物的带隙小于 Pb 化合物。有机组分（A 位点）的轨道通常不会对带边态和光学跃迁产生显著贡献，但在轨道具有杂化特征（即电荷转移）的情况下可能会产生显著贡献。

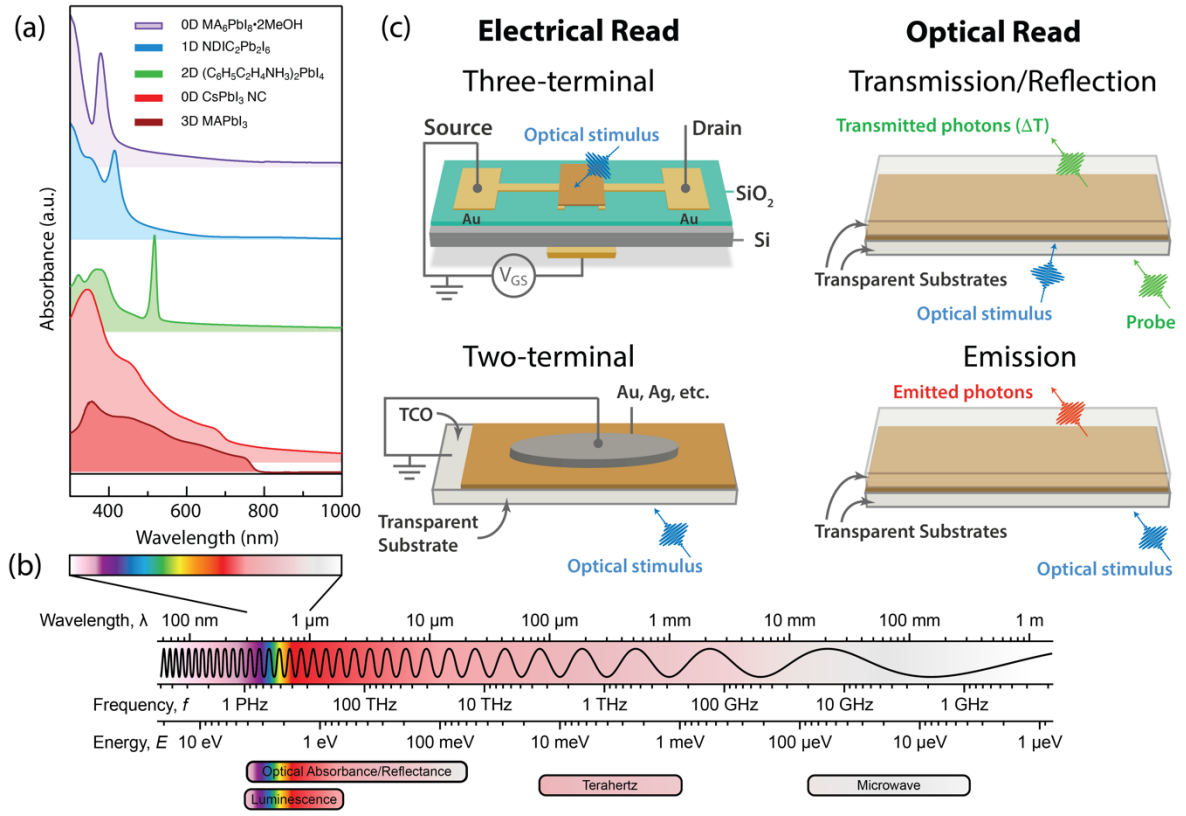

图 3： **(a)** 通过 A 位阳离子驱动的碘化铅八面体维度和连接性调控，改变碘化物基金属卤化物半导体的吸收光谱；同时展示一个材料层面的示例（0D $CsPbI_3$ NC），其吸收光谱通过量子限域进行调谐（此处为 0D 纳米晶体或量子点）。（MA = 甲胺）。**(b)** 电磁波谱示意图，以及光学神经形态/存储元件可通过光学手段进行刺激或探测的不同波段。**(c)** 光刺激元件示意图：读取方式可以是电学（左）或光学（右）。对于“光学读取”元件，刺激可以是光学、电学或热学的，为简便起见，此处仅展示光学刺激。电刺激的“光学读取”器件需要使用透明基底，例如透明导电氧化物（TCO）。

MHP维度是另一种强大的结构调控手段，可用于调节光学、电学、离子和磁性（图3a）。低维金属卤化物钙钛矿可通过限制材料尺寸或调整化学计量比来实现，从而形成二维、一维或零维的铅卤化物骨架排列。根据材料维度（下文详述）、温度和光子通量，对金属卤化物钙钛矿进行光激发既可产生不相关联的（自由）电子

和空穴，也可产生库仑束缚电子-空穴对（激子）。在大多数块体（三维）金属卤化物钙钛矿中，介电屏蔽使激子结合能通常低于室温下的热能（kT），因此占主导地位的光生物种是自由电荷载流子。低维金属卤化物钙钛矿中较大的激子结合能使吸收起始可调，并通常呈现为尖锐的光学跃迁（图3a）。这些体系中的激子在室温下通常稳定，必须先解离才能产生自由电荷载流子。在神经形态功能方面，金属卤化物钙钛矿强且高度可调的光子吸收特性，为在电磁波谱的不同区域通过光学方式调制和/或读取突触权重提供了良好前景（图3b和3c）。文献中最常见的是电学读取方案。然而，随着切换能量降低，光学读取方案更具吸引力，因为它可以减少可能影响器件状态的电热效应（焦耳热）。相比之下，与电流切换可实现的纳米级细丝不同，通常需要更大的材料体积，才能确保光学域中的稳定读出。金属卤化物钙钛矿材料具有极高的吸收系数，为实现器件微型化和更高密度的光学读取存储器件提供了更大的灵活性。

金属卤化物钙钛矿中的电荷载流子（电子和空穴）具有较高的迁移率。未受光激发的金属卤化物钙钛矿（即“暗态”）中的电荷载流子迁移率通常较低至中等。场效应晶体管（FET）中的栅极电场可能受到离子迁移的屏蔽，因此，$MAPbI_3$ 在室温下的场效应晶体管迁移率通常为10^{-5} – 10^{-4} $cm^2V^{-1}s^{-1}$，[66] 不过，改善薄膜形貌和源漏接触可使迁移率提高至约 0.5 $cm^2V^{-1}s^{-1}$。[67] 与铅基对应物相比，锡化合物的迁移率通常较高。早期研究发现，3D $CH_3NH_3SnI_3$[68] 压制颗粒的室温霍尔迁移率约为 50 $cm^2V^{-1}s^{-1}$，而旋涂制备的 2D $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2SnI_4$ 的场效应晶体管迁移率约为 0.1–0.6 $cm^2V^{-1}s^{-1}$，这得益于层状结构中良好的面内传输

化合物。[69] 与暗态迁移率相比，光激发金属卤化物钙钛矿在激发态测得的载流子迁移率通常要高得多，但报告值因测量技术不同而差异很大；在许多情况下，究竟应将测得的数值归因于电子、空穴还是二者，仍存在重大争议。[70] 高载流子迁移率和长载流子寿命使许多金属卤化物钙钛矿具有极长的载流子扩散长度，甚至可超过 1 μm。对于光学开关和存储器而言，暗态与光激发金属卤化物钙钛矿分别具有较低和较高的载流子迁移率，这一特性十分有利，因为这种差异可带来较低的暗电流和较大的光致电导开关比。

电荷载流子输运往往与金属卤化物钙钛矿中的离子迁移密不可分。许多研究表明，在多种外加场作用下，金属卤化物钙钛矿中会发生本征和外源离子迁移。[71–73] A位阳离子和X位卤化物阴离子都可能发生迁移，尤其是在外加电场作用下（图4a）；卤化物阴离子迁移率在接近室温时尤为重要。与体相迁移相比，表面和晶界处卤化物迁移的活化能E_A显著较低，且在光照下会大幅降低（图4b）。且 [14] A、B和X位的变化可调节决定卤素空位浓度、进而影响卤化物运动的金属卤化物键能，也为调节E_A提供了另一种手段。许多外源性物种也能扩散或迁移进入金属卤化物钙钛矿，包括来自电极的金属原子、来自相邻电子或空穴传输层的掺杂剂，以及来自环境的气相物种（下文详述）。金属卤化物钙钛矿中的光刺激离子迁移已被用于实现新颖的功能和器件，包括可切换光伏窗、[26]电子棘轮、[74] 以及光学突触。[75]

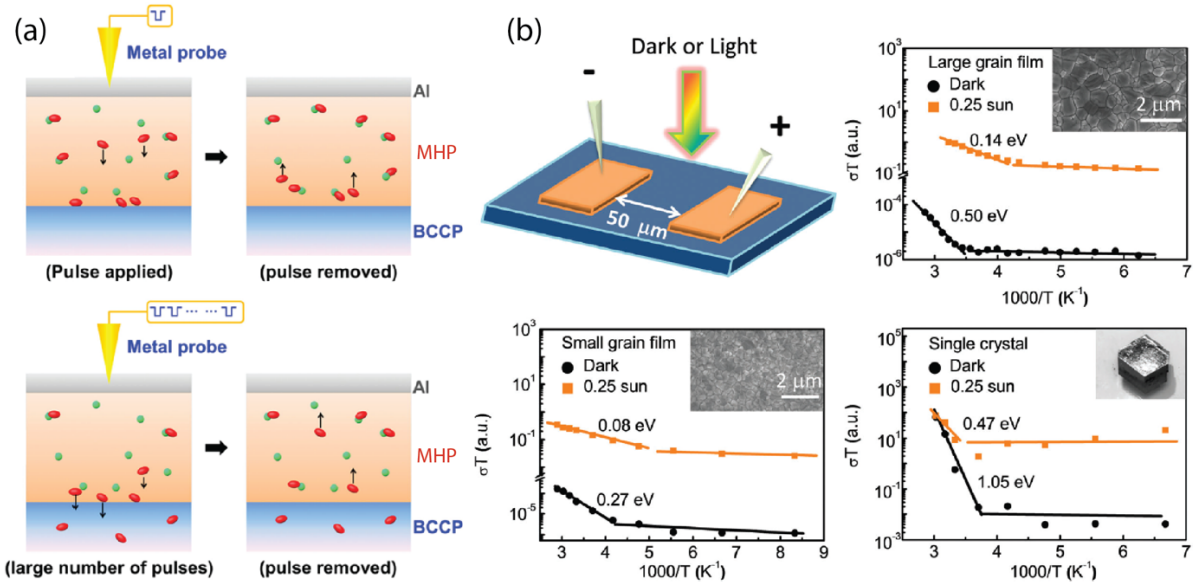

图 4： (a) 示意图展示了施加脉冲引发的离子迁移，以及施加多个脉冲后发生的离子迁移和扩散（及俘获）；移除施加的脉冲后，电荷载流子（阴离子，红色）和空位（绿色）在受限状态下回归。经许可改编自参考文献 [76]。(b) $MAPbI_3$, 大晶粒薄膜、小晶粒薄膜和单晶在黑暗中或 0.25 个太阳光照下的温度依赖的离子传导测量示意图及实验结果。经许可转载自参考文献 [77]。

最后，金属卤化物钙钛矿材料的形成能接近于零，并且会在某些温度下呈现多晶型，其特征更接近有机材料而非无机材料。[78] 低能结构性质使人们能够通过多种方式控制光密度的大幅变化和可调谐光发射，包括离子运动、离子交换、晶体转变、晶体析出以及多种嵌入化学。这些结构转变通常是可逆的，并可通过光、热或电场等外部刺激加以控制。这些低能转变令光伏研究人员头疼，[79] 因为他们希望材料性质能够长期保持稳定，并能适应严苛环境。然而，利用这些转变开发新技术正日益引起人们的兴趣，[80] 包括热致变色窗[81–83] 和可切换光伏器件。[26,84] 这类转变对于光学存储器或神经形态功能也颇具潜力，但目前尚未得到充分探索。

有关神经形态突触器件的信息，也可在近期相关综述[11,61,85,86] 及其中引用的参考文献中找到。尽管已有数篇关于基于金属卤化物钙钛矿、由电驱动和光辅助器件运行的突触

器件的报道，但相关研究仍处于起步阶段，距离部署到实际应用中还相距甚远。其部署面临的主要障碍之一，是若干广为人知的金属卤化物钙钛矿的环境和化学稳定性。通过采用防潮层、封装以及化学钝化途径，可以解决这一稳定性问题。以下文章对此进行了详细讨论。[87–89]需要关注的其他重要参数包括较低的耐久性和保持时间，以及为与现有CMOS平台竞争而必须具备的可扩展性（受限于光学衍射极限）。

4. 金属卤化物钙钛矿中的光学开关与存储器机制

形貌、异质结构和开关机制的广泛多样性，加之通过光实现的可调控性，使基于钙钛矿的系统成为理想的神经形态候选材料，具有多个内禀状态变量和类似于生物系统的丰富动力学。根据输入刺激及其产生的输出（例如电流、光学变化等），我们将用于神经形态应用的光学写入/读取型MHP突触与存储器件分为两大类：（a）光刺激、电读取型器件；（b）光读取器件（图3c）。就突触元件的光触发*initiation*而言，带隙以上光子通常能够产生光电导响应，[90] 尤其是在没有显著激子效应的弱屏蔽半导体中（但在许多情况下，在激子半导体中[91]也同样如此），且该响应可通过多种机制进行调制。光能还可诱导结构变化，[92,93] 晶格弛豫，[94] 元素/离子及空位扩散[95]，甚至可逆化学反应。[96] 就突触元件的光介导*read-out*而言，主要有两种调控手段：材料的光学复折射率或介电常数（可*via*介质对光的吸收、透射和/或反射进行检测），以及材料发射的光子；二者均可通过多种机制受到各种刺激的调制。下面我们简要讨论光学开关、存储器和

MHP-based系统中的神经形态行为背后若干已观察到和假设的机制，然后在第5节和第6节中分别综述这两类材料/器件的研究进展。

4.1 电阻式开关

材料中的电阻式开关机制可能包括热化学反应、离子迁移、电荷俘获与去俘获、界面反应、电荷转移、电化学氧化还原反应和/或构象变化。[97] 突触的功能和工作模式取决于电阻式开关机制，以及控制刺激（例如施加的电脉冲或光照）对材料/界面结构及其性质的影响。介电常数（决定电阻态）和电荷输运（驱动电导输出信号的因素）在光学和电学触发的器件中发挥着重要作用。介电常数取决于表面电荷、离子位移、偶极场和电子贡献。电荷输运特性受材料内部电子云的分布和化学键的影响，[98,99] 这些因素会影响迁移率、寿命、扩散长度和载流子有效质量。[98] 同时响应电子和光子输入的MHP电阻式开关器件可能受到表面/界面偶极效应、界面能带偏移、离子位移/迁移以及电荷俘获/去俘获的影响。在一定程度上，可通过设计器件几何结构来控制任何一种机制的影响。器件通常进一步分为二端器件和三端器件（图3c，详见第5节）；此外，材料组成、维度和质量也会产生影响（详见第6节）。

4.1.1 电荷俘获

一种重要的电阻式开关机制是电荷俘获，它可能由局部结构畸变和悬挂键引起的缺陷、[21,100] 半导体/介电质或 MHP/聚合物界面处的缺陷[100] 以及异质结两侧设计的势阱所导致。[64] 在电子驱动系统中，俘获和去俘获由

施加和撤去电场来控制。起初，离子或空位缺陷在外加电场作用下被俘获；撤去外加电场或反转其方向并经过一定延迟后，这一过程便会逆转。在光驱动器件中，利用光能触发光生电荷的俘获[100]和/或离子的漂移与扩散，这通常是对被俘获电荷产生的光生电场的响应，[59]随后发生电致脱陷。

4.1.2 离子迁移

离子迁移是响应外部刺激（如外加电场、温度变化或光照）而调控突触器件输出的一种重要策略。[24,101–103] 在某些情况下，可通过额外的中间半导体层调节离子迁移（图 4a），[20,76,104] 离子迁移还可能导致导电细丝的形成。[105,106] 外加刺激能量（电势、热传递或电荷注入）的幅度决定离子迁移的程度以及导电细丝的厚度。[96] 根据材料的相平衡与外加刺激能量之间的权衡，迁移可能是可逆的（完全或部分）或不可逆的。这种可逆性范围有助于实现短时程可塑性（STP）或长时程可塑性（LTP），并可根据刺激频率、能量或持续时间实现STP/LTP之间的转换。离子迁移是金属卤化物钙钛矿中公认的作用机制，且研究表明光照能够增强离子迁移。[14][74] 在一项开创性研究中，Xing等人证明，光照显著降低了横向双端$CH_3NH_3PbI_3$（也称为$MAPbI_3$）器件中的离子迁移活化能（图4b）。[14] 研究还发现，随着晶粒尺寸减小，卤化物迁移的活化能也会降低。*4.2* 结构重构

有多种机制可对钙钛矿材料进行结构性重构，从而使其光密度或发射特性发生显著变化，可将这些变化用于光学存储器和神经形态器件。[80] 这种转变机制所需的能量显著

低于传统半导体材料。光学性质的动态开关源于金属卤化物八面体网络连接性的变化。扩展的三维 AMX_3 钙钛矿材料具有各向同性，其八面体以角共享方式连接（图 5a）；其中，八面体金属（通常为 Pb 或 Sn）中心与相邻金属中心共享卤化物配体。这些材料具有连续的能带结构。扩展的三维钙钛矿的带隙范围从锡铅碘化物合金的 <1.2 eV（引文）到氯化铅类似物中的 > 3 eV。[107]

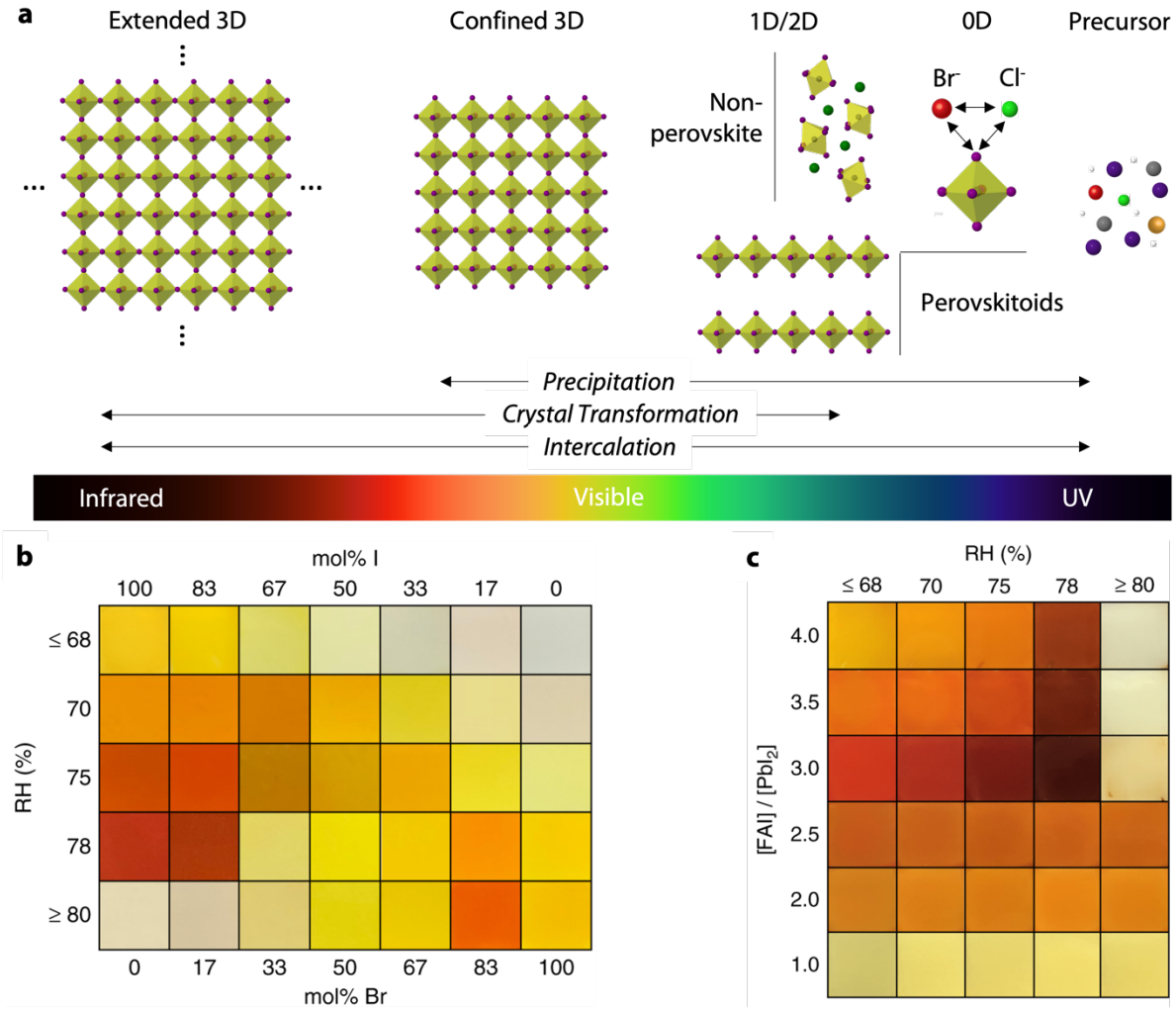

图5： (a) 如第6节所述，可改变金属卤化物八面体网络连接性的结构转变概览，以及单一卤化物家族材料的三种不同转变机制和近似动态范围。(b,c) 在湿度或醇环境刺激下，$FA_{n+1}Pb_nX_{3n+1}$ (FA = 甲脒，X = I、溴；n = 层数 = 1、2、3..... ∞)薄膜发生室温可逆转变的照片，其中I与溴的比例发生变化（b），以及薄膜前驱体（FAI/PbI_2）的比例发生变化（c）。改编自[108]

在卤化物家族中，可以通过将材料缩小到小于德布罗意波长的尺寸，使其带隙增大，并使电子结构从类能带转变为离散的类分子结构；在这种情况下，量子限域和介电限域会影响其结构，[109,110] 也可以通过降低八面体的连接性来实现这一转变。[111] 从三维钙钛矿相逐步转变为二维片层、一维线材和零维孤立八面体，会形成具有更离散能级的材料，并使光学跃迁逐渐向更高能量移动（图5a）。这些材料较低的形成能使其光学性质具有高度可调性和多样性（图5b和5c）。第6节回顾了三种能够显著调控金属卤化物钙钛矿光学性质的主要结构变化：晶体转变、沉淀和插层。

5. 光学写入/电学读取金属卤化物钙钛矿材料与器件综述

5.1 双端光学写入/电学读取材料与器件

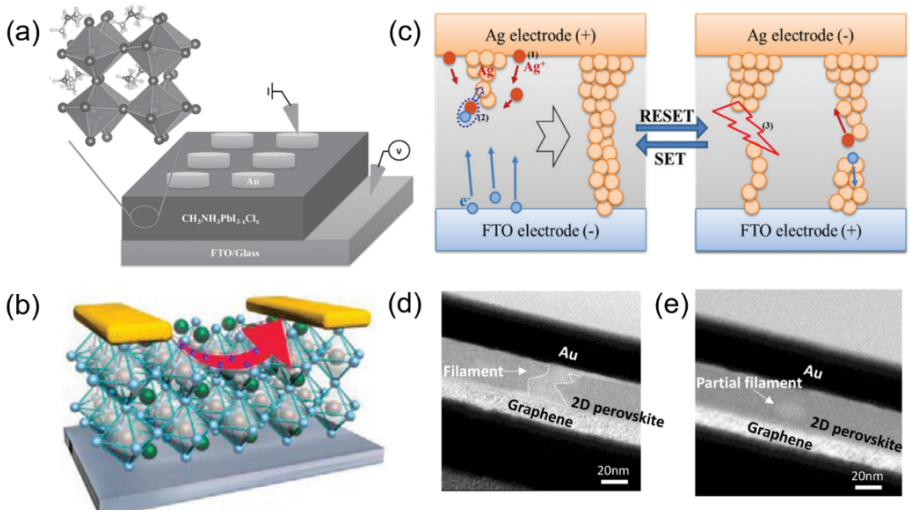

图 6： (a) Yoo等人[105] 报道的用于阻变的 Au/$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$/FTO 金属-半导体-金属结构。(b) Gong等人[112] 报道的横向 $MAPbBr_3$ 突触器件示意图，经许可转载自参考文献[112]。(c) 活性金属（Ag）参与阻变置位与复位时导电细丝断裂和形成的机制，经许可转载自参考文献[106]。施加电脉冲后形成的 (d) 完整和 (e) 部分细丝通道的 TEM图像，改编自参考文献[21]。

我们首先简要概述早期关于全电学金属卤化物钙钛矿电阻式开关（RS）器件的研究

为光刺激器件奠定了基础。两端器件可以 be

采用层状金属-半导体-金属（MSM）结构（图6a）或横向器件几何结构（图 6b）。早期的一种全电学 Au/$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$/氟掺杂氧化锡（FTO）MSM结构（图6a）[105] 表现出与电荷陷阱控制的空间电荷限制传导（SCLC）机制相符的电阻开关行为。[105] 器件的耐久性（失效前的写入和擦除循环次数）和保持性（即使在没有电源的情况下仍能保持信息状态）分别达到100次循环和10^4 秒。[105]

通过将金电极（被认为是“惰性”的）替换为“活性”银电极，进一步提升了这一性能。[106] 在银电极上施加正偏压会形成导电银^0 细丝，而负偏压则会通过焦耳热使细丝断裂（图 6c）。虽然这种细丝机制提高了器件的导通电流，但电化学反应可能损害金属卤化物钙钛矿（MHP）的稳定性并缩短器件寿命。[113] 这些稳定性问题可通过引入 MoO_3 中间层来缓解。[104] 与细丝形成机制不同，钙钛矿/MoO_3/Ag 突触器件的工作机制依赖于 Ag^+ 和 I^-的迁移，从而在钙钛矿/MoO_3 界面可逆地形成/消除 AgI 层。[114] Xu等人[76] 的另一项研究采用了 Al/$CH_3NH_3PbBr_3$/缓冲层封盖导电聚合物（BCCP）结构，且没有活性顶部电极。低电压短脉冲控制可逆离子迁移，而高能脉冲则导致离子在 MHP/BCCP 界面积累，从而实现神经形态功能。其他几种基于 MHP 的器件也报道了类似的结果和机制。[24,101–103]

混合离子-电子电导率以及显著的结构和电子各向异性，使二维 MHP 成为突触模拟的理想候选材料。Tian 等人[21] 提出了一种细丝机制，用于在石墨烯/（苯乙胺）$_2$铅溴$_3$/金突触器件中实现工作电流极低（10 pA）的阻变存储器；该器件集成了从单晶中剥离的二维 MHP 层。图 6d 和 6e 展示了由溴$^-$ 空位形成的完整细丝和部分细丝（白色虚线）。他们将相关机制概括为三个阶段：（a）在金电极处施加正电场，促使

溴$^-$离子发生迁移；（b）细丝形成，产生导电沟道；（c）高电导导致焦耳热，最终使细丝厚度减小。该器件的能耗值（400 fJ/脉冲）以及近期其他类似二维器件的能耗值（例如（苯乙胺）$_2$（甲胺）$_{n-1}$铅$_n$溴$_{3n+1}$，0.7 fJ/脉冲）[24] 都相当低，接近生物突触的能耗范围（1–10 fJ/事件）。

尽管单晶剥离可能制备出高质量的金属卤化物钙钛矿突触，但最终可能难以实现规模化。为解决这一问题，Gong 等[112] 开发了一种厚度受限的表面活性剂辅助自组装方法，用于制备厚度和横向尺寸可控的单晶 $CH_3NH_3PbBr_3$片晶。横向两端器件结构（图 6b）使导电通道长度具有灵活可调性，从而能够调控电荷载流子输运的时间尺度及器件输出。所得器件展现出低于 pA 的工作电流，以及丰富多样的突触行为。

迄今讨论的所有两端器件均为纯电子器件，而 Ham 等人.[115] 研究了光激发调控 Ag/$CH_3NH_3PbI_3$/ITO/玻璃器件电阻开关行为的能力（图 7a）。光照加速了电场驱动的碘空位迁移和细丝形成，从而实现了低于 0.1 V 的突触操作。存在活性金属 Ag 电极，表明其工作机制基于细丝形成（图 7b 和 7c）；光生电荷载流子有助于降低离子迁移和细丝形成的活化能（图 7d）。光生电场（E_{ph}）可能对器件中的外加电场（E_{Ext}）起到辅助作用，使活化能（E_a）降低 zeE/2。这里，z是离子电荷，e是电子所带电荷（1.60×10^{-23} C），E（$E_{ph}+E_{Ext}$）是总外加电场。如果还存在光诱导相变、晶界处电荷积累或肖特基势垒降低等其他机制，E_a 可能会进一步降低。若存在铁电性，进而产生铁电光伏效应，这种影响可能会更加显著

存在。[99] 随后，Ham 等人.[115] 通过使用美国国家标准与技术研究院修改版（MNIST）数据库模拟模式识别，研究了其光辅助金属卤化物钙钛矿器件的 28 × 28 像素阵列（784 个输入神经元）的学习能力。在经过 2000 个学习阶段后，他们通过光辅助修订突触权重（基于突触器件的长时程增强或抑制），实现了 82.7% 的准确率。他们的光辅助器件功耗比仅在电子输入下工作的器件低 2600 倍。

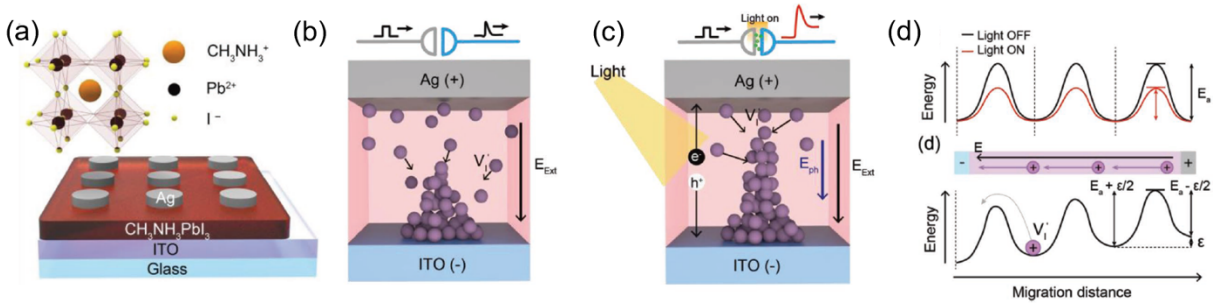

图 7： (a) Ham 等[115] 用于光辅助突触操作的器件设计，以及 (b)-(c) 其机制。(b) 暗态下和 (c) 光照下细丝形成的机制。E_{Ext} 为外加电场，E_{ph} 为光生电场。(d) 细丝形成活化能（E_a）的变化（上图）以及碘空位的迁移距离。经许可转载自[115]。

5.2 三端光写入/电读取材料与器件

同时实现信号传输和学习过程，是人工工程化突触实现神经形态计算的先决条件。两端器件通常难以满足这些要求，但由栅极、源极和漏极连接构成的三端器件则有助于实现这些功能。Kagan等[69] 在 IBM 报道了首个基于 MHP 的传统三端场效应晶体管（FET）的开创性研究。他们研究了一种二维钙钛矿（$(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2SnI_4$, ，亦称为 $(PEA)_2SnI_4$），并展示了较高的开关比（10^4）。近年来，围绕金属卤化物钙钛矿场效应晶体管器件[116–118] 及其相关电荷传输机制[119] 开展了大量研究。在三端光寻址器件中，传统电栅极和光学/光电刺激可以调制源极/漏极电极之间的导电沟道。一个早期实例是

对一种三维金属卤化物钙钛矿（$CH_3NH_3PbI_3$）光电晶体管的演示，其光响应时间小于 10 μs，光敏度为 320 AW^{-1}.[120] 这种结构为光刺激神经形态器件奠定了基础；这类器件不仅能够同时实现信号传输和学习，还为并行数据处理的三维扩展提供了可能性。[121–124] 二维 MHP 中的各向异性电子电导率有利于面内传输而非面外传输，这表明此类 MHP 非常适用于三端器件。在这类器件中，金属卤化物钙钛矿层既可用作有源沟道，也可用作浮栅[125]，下文将对此进行详细讨论。

5.2.1. 具有金属卤化物钙钛矿有源沟道的三端器件

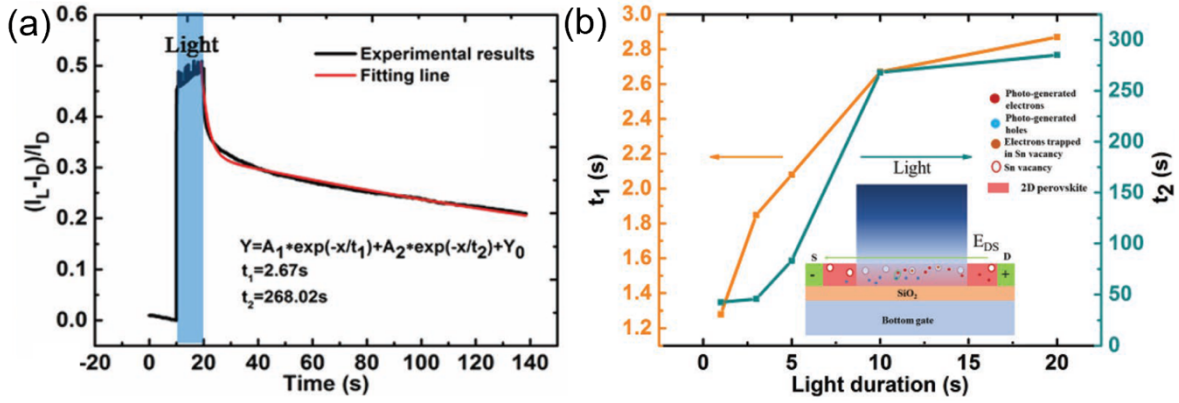

图 8： (a) 基于 $(PEA)_2SnI_4$ 的 LSST 实验数据中光电流衰减常数（t_1 和 t_2）的观测结果；(b) Sn 空位导致电荷俘获的机制及其与脉冲持续时间函数关系下的时间衰减常数之间的关系。随 SnF_2 添加量变化的时间常数（t_1 和 t_2）表明 Sn 空位受到抑制，并说明 t_2 与较深陷阱相关，而 t_1 与浅陷阱相关。经参考文献授权转载。[126]

Zhu 和 Lu 展示了双端 Ag/$CH_3NH_3PbI_3$/Ag 横向器件中的可调谐突触功能，该器件将具有可变波长和强度的光照作为栅极。[127] 该器件在纯电输入、纯光输入以及光电组合输入下运行。器件实现了突触同时性检测，即区分同时发生的光学输出和电学输出。Sun 等人[126] 报道了一种仅基于（PEA）$_2SnI_4$ 导电/有源沟道的光辅助突触器件。对光电流衰减（图 8a）进行简单的指数拟合 表明存在两个

衰减常数 t_1 和 t_2 ，它们还取决于光照持续时间（图 8b）。作者推测，Sn空位可能导致电荷俘获（图 8b 插图），两个衰减常数分别对应两类俘获态，即位于近表面区域的（浅）陷阱或体相中的（深）陷阱。通过将器件暴露于 SnF_2, ，对这一假设进行了验证；该处理抑制了近表面 Sn空位。经 SnF_2 处理后，t_2 的减小表明其与较深陷阱有关，而t_1 则与浅陷阱有关。该器件表现出 PPF、STP、LTP，以及可由入射脉冲频率控制的 STP 向 LTP 的转变。[118]

5.2.2. 带有金属卤化物钙钛矿浮栅的三端器件

三端光学突触的另一种有效策略是利用异质结构，这些异质结构有望将实现突触行为所需的各个步骤解耦，例如高吸收率、电荷俘获与释放、良好的横向迁移率和电导等。Wang等人[61] 较早展示了这种异质结光电晶体管方案，用于$CsPbBr_3$ 金属卤化物钙钛矿量子点（QDs）。图9a展示了其光子闪存或光刺激突触晶体管（LSST）器件结构：（Si/SiO_2/$CsPbBr_3$ QDs/聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）/并五苯/金）。在这一结构中，$CsPbBr_3$ 中的强光吸收与并五苯半导体层良好的横向电导相结合，从而促进了存储器件的光学编程和电擦除。$CsPbBr_3$ 层与并五苯层之间的II型能带对齐使光生激子在界面处分离，而量子点层与并五苯层之间极薄的PMMA层则阻碍了电荷复合。据推测，俘获的电荷可通过电极释放，其原因在于电输入。图9b借助示意性能带图阐释了编程与擦除操作的机制。图9c-e展示了利用可变输入光波长、强度和脉冲持续时间实现的光子增强。值得注意的是，施加-50 V脉冲1 s后，该器件能够恢复至初始状态。通过结合光学

输入和电擦除，他们展示了短时程可塑性（STP）、长时程可塑性（LTP）、成对脉冲易化（PPF）、成对脉冲抑制（PPD）以及尖峰率依赖可塑性（SRDP）。他们声称实现了低至1.4 nJ/事件的能耗。有趣的是，光照控制／辅助操作取决于入射波长所吸收的能量，这表明能够吸收更长波长的材料将具有相对更高的能效。

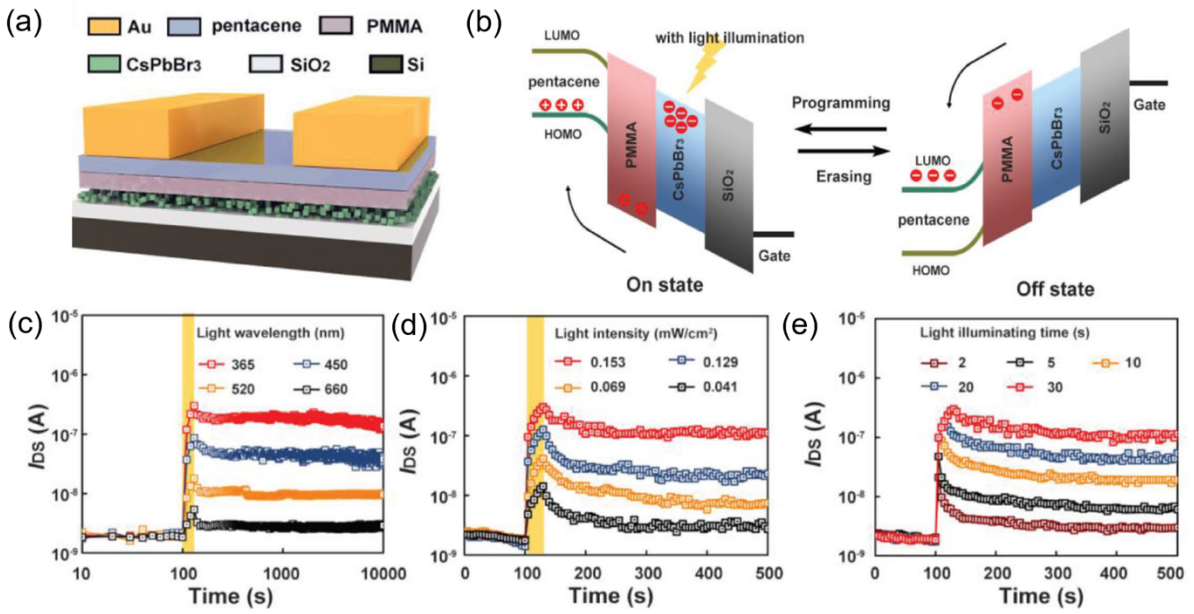

图9： (a) Wang 等人[61]报道的光子闪存示意图。(b) 电荷的光学俘获和电释放机制。源漏电流（I_{DS}）随以下因素的变化关系：(c) 在固定光强为0.153 mW cm^{-2}时，波长为输入变量的光脉冲（30 s）；(d) 在固定波长为365 nm时，每个脉冲持续30 s的光强；(e) 在强度为. mW cm^{-2}、固定波长为nm时对应的脉冲持续时间。黄色阴影表示光脉冲的持续时间。经参考文献[61]许可转载。

Wang及其同事[64] 采用了类似的异质结方法，将$CsPbBr_3$ 量子点与有机半导体（聚（3,3-双十二烷基四噻吩），PQT-12）共混，以实现光诱导电荷分离和延迟的光电流衰减。据推测，这种延迟仅可能源于PQT-12共混物，而在纯$CsPbBr_3$ 量子点中并不存在。延迟衰减现象与人脑的遗忘过程相同。他们的LSST器件还展示了兴奋性突触后电流、高通动态滤波器、成对脉冲易化、存储器和学习行为。Hao等人[128] 采用有机半导体聚[2,5-(2-辛基十二烷基)-3,6-二酮吡咯并吡咯-alt-5,5-(2,5-二（噻吩-2-基）噻吩 [3,2-b]噻吩)] （DPPDTT）与$CsPbBr_3$ 量子点，模拟了兴奋性突触后电流、成对脉冲易化以及从

短时程可塑性到长时程可塑性的转变和学习行为体验。随着光脉冲数量增加，他们的器件显示出漏极电流（2-15 nA）的变化。未施加栅极电压（仅施加强度为0.26 $mWcm^{-2}$的光照），且源漏电压保持在-0.2 V. 此外，还展示了在低能量下的微弱响应操作（在V_G = 0 V、V_{S-D} = -0.0005 V、λ = 450 nm（0.05 $mWcm^{-2}$）下，0.5 fJ/尖峰）。此外，将器件置于手套箱中存放超过1年后再次测试，兴奋性突触后电流响应的幅度几乎没有衰减。他们还通过调节输入突触参数，实现了“与”和“或”逻辑功能。

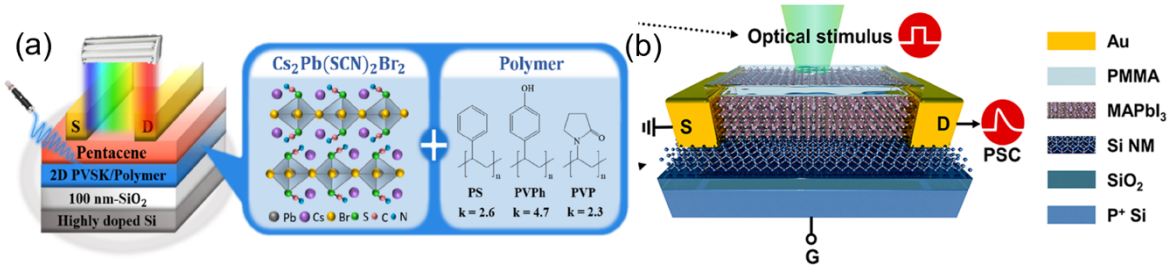

图 10： (a) 基于 $Cs_2Pb(SCN)_2Br_2$ 和主体聚合物（聚苯乙烯、聚(4-乙烯基苯酚)和聚乙烯吡咯烷酮）的光存储器器件结构。转载自参考文献[129]。(b) 基于硅纳米薄膜和 $MAPbI_3$ 的突触晶体管设计示意图。改编自参考文献[130]。

最近，Liao 等[129] 展示了一种光刺激异质结存储器件，该器件采用并五苯导电沟道，并与绝缘（大带隙）聚合物基体中的二维金属卤化物钙钛矿 $Cs_2Pb(SCN)_2Br_2$纳米晶体混合物接触（图 10a）。研究比较了三种用于器件的聚合物基体——聚苯乙烯（PS）、聚(4-乙烯基苯酚)（PVPh）和聚乙烯吡咯烷酮（PVP）。这些器件完全由光控制，其设想机制基于金属卤化物钙钛矿/聚合物层中的电荷俘获与去俘获。具体而言，白光照射（主要激发金属卤化物钙钛矿）可用于在并五苯沟道中写入空穴光电流，而 450 nm 蓝色激光（主要激发并五苯）则会擦除光电流。尽管该研究未展示特定的突触功能，但其推动了对基于聚合物层中金属卤化物钙钛矿的器件开展研究，以实现全光神经形态运行，尤其应关注惰性聚合物基体所发挥的作用。

最近，Yin 等[130] 报道了一种背栅器件设计。栅电极上覆盖有硅纳米薄膜，其上依次为 $MAPbI_3$ 层和顶部源极/漏极接触（图 10b）。源漏电流优先流经高迁移率的硅纳米薄膜，而光子吸收则主要发生在 $MAPbI_3$ 层中，这是由于后者具有大得多的吸收系数。$MAPbI_3$ 中的光生电荷载流子控制硅纳米薄膜中的内建电势，进而决定漏极处的突触后响应。栅极电压为突触权重提供了额外的自由度，使作者能够模拟不同情绪状态下的视觉学习与记忆。该器件在 0.1 V 的低漏极电压和 1 $\mu W/cm^2$, 的光功率密度下运行，并能够模拟兴奋性突触后电流、成对脉冲易化以及短时程可塑性向长时程可塑性的转变。

Hao 等人制备了基于钙钛矿纳米晶（$CsPbBr_3$, $FAPbBr_3$, 和 $CsPbI_3$）与高富集度半导体单壁碳纳米管（半导体单壁碳纳米管）之间异质结的光晶体管器件，其中半导体单壁碳纳米管以(6,5)手性为主（图 11a）。[59]在这些器件中，沟道电流由高迁移率的半导体单壁碳纳米管传输，而金属卤化物钙钛矿纳米晶（纳米晶）则作为主要光吸收体。光电流主要由空穴从纳米晶经II型界面向半导体单壁碳纳米管的光诱导转移驱动。在室温下，以 405 nm 或 532 nm 光照射器件（主要激发金属卤化物钙钛矿纳米晶），会产生由瞬时和延迟源漏光电流共同构成的响应。无论连续激发还是脉冲激发，光电流都会缓慢衰减，持续数百至数千秒。研究人员结合光谱、温度依赖光电流和飞行时间二次离子质谱法（飞行时间二次离子质谱法）测量，分析了导致所观察到的瞬时和持续光电导的机制。作者认为，纳米晶层中的电荷俘获和离子迁移共同作用，并受到光生电场（与传输沟道正交方向）的促进，造成了半导体单壁碳纳米管传输沟道中的长寿命光电流。低

注量测量表明，在未施加栅极电压（V_G = 0 V）的情况下，光学存储器具有极低的切换能量，约为 84 pJ/脉冲（输送至器件的总脉冲能量）或 75 fJ/脉冲（入射到器件面积上的脉冲能量）。通过施加小幅、持续 300 ms 的 10 V 栅极电压脉冲（图 11b），可以系统地调节光刺激突触权重；施加更大的 20 V 栅极脉冲则可将其完全擦除。研究还展示了 30 μs、405 nm 脉冲在 0.1–100 Hz 频率范围内的尖峰频率依赖可塑性（图 11c）。

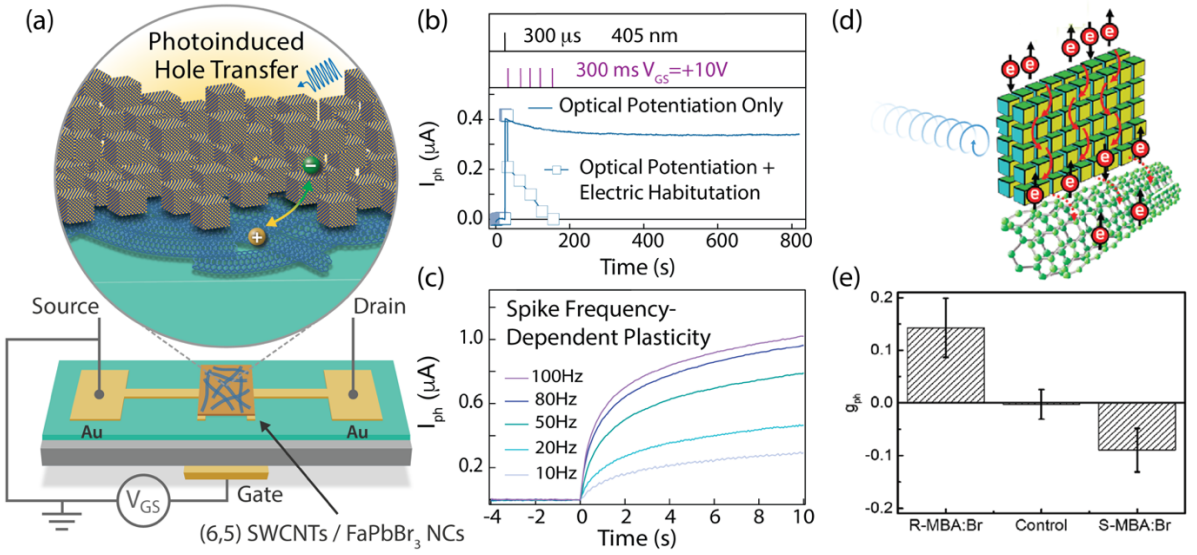

图 11. (a) 三端光学突触示意图，该突触通过光诱导空穴从金属卤化物钙钛矿纳米晶转移至半导体单壁碳纳米管网络传输沟道，产生持久光电流。**(b)** 展示使用 300 μs、405 nm 脉冲对 (a) 中器件进行光学增强。可通过一系列 300 ms 栅极电压脉冲（V_{GS} = +10V）调节光电流“权重”。(c) 展示 (a) 中器件的尖峰频率依赖可塑性。经许可改编自参考文献 *[59]* **(d)** 类似的三端器件，其中 $CsPbBr_3$ NCs 经手性配体修饰，可产生取决于入射光子圆偏振的突触加权。**(e)** 使用手性 R-或 S-MBA 配体或非手性辛基铵配体制备的器件的光电流各向异性（g因子，g_{ph}，公式 1）。经许可改编自参考文献 *[60]*

同一批作者随后证明，入射光子的偏振可以为这些异质结光学突触提供另一种自由度。[60] 研究对象仍是相同的纳米晶/s-单壁碳纳米管三端器件，但此次将 $CsPbBr_3$ 金属卤化物钙钛矿纳米晶上的标准辛基铵配体替换为手性配体（R-和S-甲基苄基铵，MBA）。用右旋圆偏振（RCP）脉冲激发由R-MBA封端的纳米晶，产生的光电流（$I_{ph,R}$）大于由

左旋圆偏振（LCP）脉冲产生的光电流（$I_{ph,\ R}$），而由S-MBA封端的纳米晶则呈现相反的各向异性。这类器件的光电流各向异性通常用所谓的g因子来量化：

$$g_{ph} = 2 \times \frac{I_{ph,R} - I_{ph,L}}{I_{ph,R} + I_{ph,L}} \qquad \text{Equation 1}$$

这些MHP纳米晶/s-SWCNT光突触的g因子较高，R-MBA器件为+0.14，s-MBA器件为−0.1，与类似零维碘化铜基异质结中发现的各向异性一致。[131]

在类似的研究中，Liu 等人[132] 研究了双钙钛矿$CsBi_3I_{10}$ 晶体管，并报告了较高的响应度（（6.0×10^4 A W^{-1}））和探测率（2.5×10^{14} 琼斯）。然而，其开关比仅达到10^2。Cs_2NaBiI_6 [133] 也有研究报告了相近的开关比；通过在单晶双钙钛矿$Cs_2AgBiBr_6$与铟镓锌氧化物（IGZO）之间构建异质结构，开关比显著提升至10^7 。[134]$Cs_2AgBiBr_6$ 与IGZO界面对可见光谱的吸收更强，且电荷转移更有效，[134] 因此其光响应和可塑性均优于仅由IGZO层构成的器件。[134] $Cs_2AgBiBr_6$/IGZO器件展现出多种突触行为，包括兴奋性突触后电流（EPSC）、成对脉冲易化（PPF）、短时程可塑性（STP）和长时程可塑性（LTP），模式识别准确率达到83.8±1.4%。Cao 等人[135] 采用$CsPbI_2Br$钙钛矿纳米晶与IGZO，并使用相同的浮栅结构，报告了较高的光响应度（4.18×10^5 AW^{-1}）和探测率（1.97×10^{17} 琼斯）。据记载，其器件每个可检测的ΔEPSC光脉冲仅消耗2.6 pJ。 Periyal 等人[136] 的一项研究使用$CsPbBr_3$ 量子点和IGZO半导体有源层，实现了一种双端器件，其中光照充当栅极，用于控制突触权重。他们还展示了由电光栅控的电导状态。

5.3 具有神经形态功能的高阶阵列

充分了解并建立器件特性的模型后，即可集成器件阵列来执行计算任务。在此背景下，John 等人.[101] 首次展示了基于 $CH_3NH_3PbBr_3$, $CH(NH_2)_2PbBr_3$, 和 $CsPbBr_3$ 金属卤化物钙钛矿层的双端忆阻突触器件，可用于实现全电学漂移扩散突触，执行神经形态计算。载流子注入以及阴离子和阳离子空位迁移对电子和空穴传输层（电子传输层和空穴传输层）界面处载流子注入势垒的影响，会调制器件的响应。研究人员利用对这种离子效应行为的理解，制备了一个由 4 x 4 个器件组成的阵列，以表示 16 个像素；该阵列经过训练后，能够识别、保留和/或遗忘字母，例如“N”“U”和“T”。研究人员还提出了一种双层神经网络模型，用于识别手写数字。

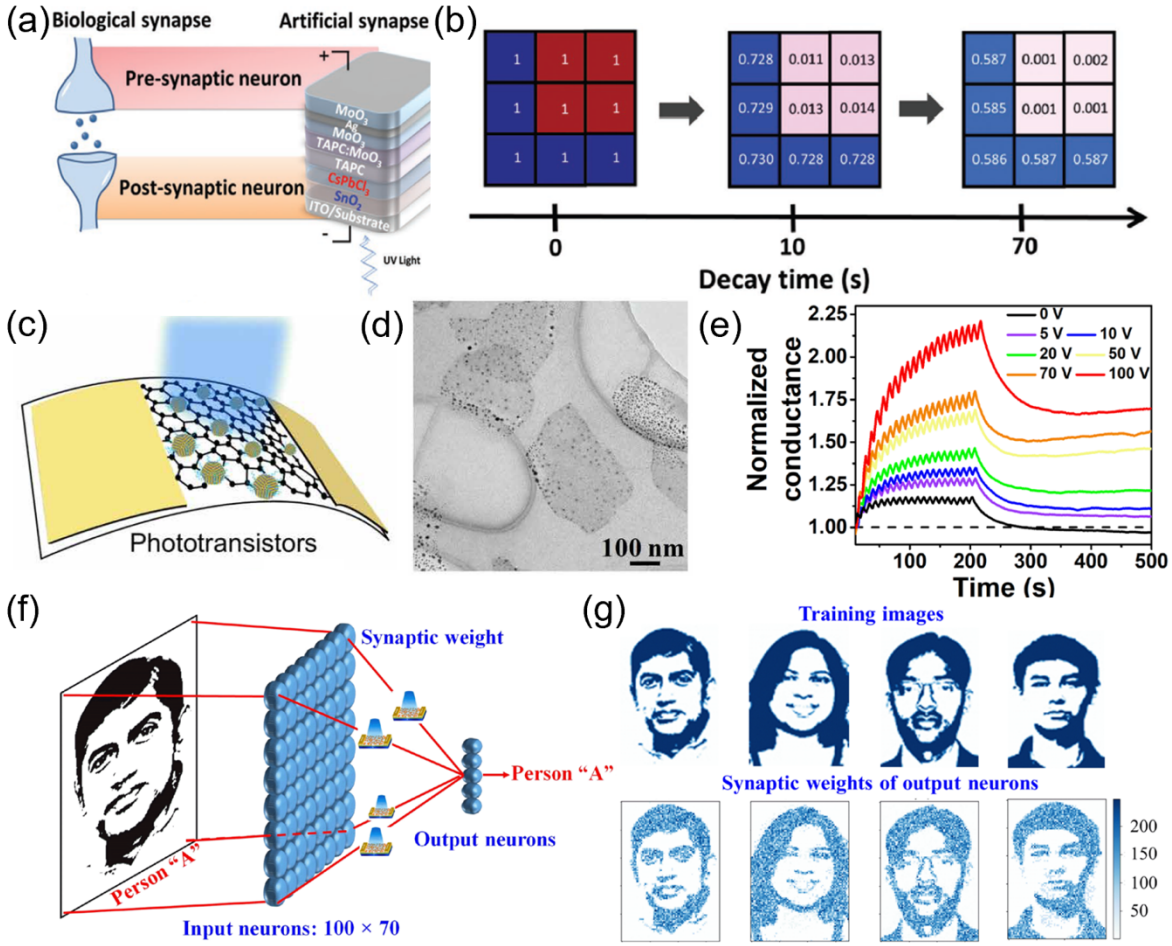

图12： (a) 突触前和突触后神经元器件层示意图。改编自参考文献 [137]。(b) 像素在 10 s 和 70 s 后的衰减测量（注意色彩对比度的差异）。方框中的数字为归一化的突触后电流值。经许可转载自参考文献 [137]。(c) 石墨烯超结构光晶体管上的金属卤化物钙钛矿量子点示意图。(d) 生长在……上的金属卤化物钙钛矿量子点 TEM图像

单层石墨烯片。（e）施加20个光脉冲后器件的栅极依赖的瞬态特性。（f）用于人脸识别的100 x 70神经元网络结构。（g）用于训练的图像（上），以及识别出的图像和对应于输出神经元的突触权重（下）。改编自参考文献[58]。

Yang及其同事[137] 介绍了透明、柔性的无机钙钛矿双端光子突触，其响应基于 SnO_2-$CsPbCI_3$ 界面中光照诱导的电荷俘获与去俘获（图12a）。这些器件被集成为3 x 3阵列，用于识别字母“U”和“L”。图12b显示了“L”形像素（以蓝色和红色书写）在10 s和70 s后的衰减情况。方框中的数字为归一化的突触后电流值。类似地，Ma 等人[138] 研究了无机$CsPbBr_3$ 钙钛矿纳米片，并将其用于双端ITO/PEDOT:PSS/CuSCN/$CsPbBr_3$/Au层压结构。PEDOT:PSS/CuSCN界面处电荷的俘获与去俘获被认为是电导变化的原因，而光学响应则归因于$CsPbBr_3$ 钙钛矿纳米片。这些器件被排列成3 x 2图案阵列，并采用不同能量的紫外光源进行写入。利用这些阵列，研究人员演示了光写入图案的学习、遗忘和回溯，所用电压分别低至0.1V、0.25 V和0.5 V。

在近期的一项研究中，Pradhan及其同事[58] 探索了在单层石墨烯导电沟道上生长的光活性 CH_3NH_3PbBr 量子点，并将其配置为光电晶体管（图12c-d）。20个波长为430 nm的光照脉冲调节了器件的电导状态；若施加栅极电压，移除光照后该状态仍可保持（图12e）。据观察，这些三端器件中的光子突触每个脉冲的运行能耗低至36.56 pJ（入射到器件面积上的光子能量）。研究人员利用这些特性设计了一个用于人脸识别的100 x 70神经元网络（图12f-g），并提出这一策略可推广至其他二维材料，以实现节能且相对快速的计算。在另一项较新的研究中，Lee 等人[139] 探索了在自组装嵌段共聚物中模板化的 $CH_3NH_3Br_3$ 金属卤化物钙钛矿纳米锥。

他们利用偏心旋涂工艺，实现了空间分布的金属卤化物钙钛矿锥体，以模拟人类视网膜的功能。作者构建了一个60 x 12的阵列，以展示器件位置依赖的受体和突触功能。这些器件的MNIST模式识别效率达到90%。

6. 光学读取：金属卤化物钙钛矿中的相变及其在光学开关和存储中的应用

在存储应用中，光学读取无需电光转换，也不会产生不必要的焦耳热，从而避免了电存储器所面临的速度和散热问题。自由空间、片上和光纤集成光学存储器通常依赖相变材料；材料经光热加热后，会从高吸光度/反射率状态转变为低吸光度/反射率状态。对于典型的相变硫属化物（$Ge_2Sb_2Te_5$），晶态到非晶态转变可实现状态调节。[140] 神经形态突触器件需要两个以上不同的光学态。传统相变材料已通过改变光脉冲能量实现多级操作[141]，并且在片上光子突触中将多个相变材料串联配置时，也展现出多级突触行为。[142] 这两个例子都说明，如何利用具有两种离散光学态的材料实现突触行为。在具有两种状态的材料中，也观察到了神经元“积分发放”行为：每次激励事件（例如光脉冲）都会引发部分状态转变，而一系列此类事件最终会导致结晶和完全的状态转变。[143]

下一节介绍 MHP材料中两种或多种光学态之间的开关。尽管我们重点介绍了一些存储应用实例，但本节旨在展示 MHP材料作为光学存储器和神经形态材料的潜在应用，这些材料基于可切换的光学性质。我们将介绍三种不同的调控金属卤化物钙钛矿八面体连接性及其由此产生的光学性质的机制：晶体转变、沉淀和插层。每种机制都会引入对以下方面的调控：

根据具体化学组成，光学性质可覆盖电磁波谱中从紫外到近红外波段的范围（图5）。本节重点讨论符合以下标准的机制：（1）光密度或发射发生显著变化；（2）具有可逆性；（3）依赖一种或更少的化学刺激。例如，尽管离子交换是可逆调控钙钛矿材料光学性质的常见方法，[144] 尤其是纳米材料中的X位阴离子交换，[145] 但通常需要两种不同的化学刺激才能实现正向和反向离子交换反应。Cs-Pb-Br纳米晶体系的转变也同样如此，[146] 其中两种化学刺激可使三维$CsPbX_3$材料可逆地转变为零维Cs_4PbX_6。[147][148]

我们注意到，“钙钛矿”的定义往往已从其作为三维角共享金属卤化物八面体网络的原始定义中抽象出来。[149]此处所讨论的每种转变均至少具有一种状态，该状态为具有角共享八面体的二维类钙钛矿或三维钙钛矿，但可能转变为其他非钙钛矿结构。鉴于文献中基于铅和锡的材料最为常见，且发现了多样的开关机制，本节重点讨论这类材料。对于非基于铅或锡的材料的可切换性讨论，则纳入未来展望与观点部分（第7节）。

6.1 晶体转变

两类晶体转变会导致光密度大幅变化：晶相转变和晶态-非晶态转变。低维铅基或锡基卤化物钙钛矿或类钙钛矿材料会因压力或温度变化诱发的可逆晶相转变而表现出光学性质变化。例如，1D PbI_4·4-MAPY（4-MAPY = 吡啶-4-基甲胺）在加热至 420 K 以上时会出现可逆的可见光吸收红移。[150] 在施加压力时，2D $(MA)_2[PbI_2(SCN)_2]$ 也会出现类似的吸收位移。[151] 2D [甲基肼鎓]$_2PbI_4$ 具有

2.2 eV 的带隙（室温下），但随着温度降低，吸收和发射会发生蓝移。[152] 在上述每个例子中，八面体的连接性均保持不变。光学性质的变化源于八面体倾斜和键畸变，这些变化会改变八面体之间的耦合，但不会导致八面体连接性发生变化。

三维钙钛矿材料中的八面体倾斜和畸变受到更多限制，其光学性质的变化幅度不及低维类似物。研究最广泛的三维金属卤化物钙钛矿是 $MAPbI_3$。在温度为 >327 K 时，$MAPbI_3$ 的结构由立方空间群 $Pm\bar{3}m$ 表示；低于 327 K 时，则存在于四方空间群 $I4/mcm$ 中。立方-四方相变为二阶连续相变，发生在 165–327 K 范围内。[153] 该相变源于八面体倾斜，并不会导致光学性质发生显著变化，因为两种结构均保持碘化铅晶格中的三维角共享连接性。

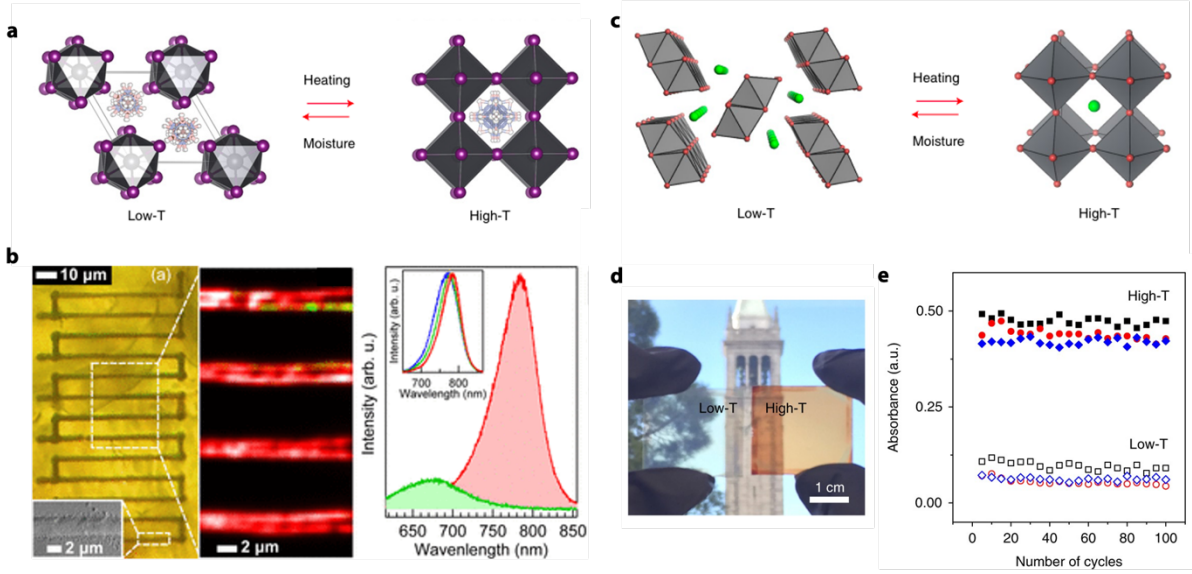

图13： (a) 甲脒碘化铅中从 δ 相到 α 相的相变，使吸收和发射特性发生 0.4 eV 的位移。改编自参考文献 [154]。(b) δ 相 FAPI 到 α 相 FAPI 的可逆直接激光写入 [155]。(c) 碘化铯铅中由热和水分引起的从 δ 相到 α 相的相变。(d) 显示 δ 相（漂白态）和 α 相（着色态）的图像。(e) $CsPbI_2Br$ 薄膜的吸光度随漂白-着色循环次数的变化。改编自参考文献 [84]。

当八面体连接性发生改变时，光学性质会出现更大的变化。用甲脒替代甲胺会生成热力学上更有利的非-

钙钛矿 δ-$FAPbI_3$ 六方相，其具有一维面共享八面体和 1.9 eV 的带隙。[156][154] 带隙为 1.5 eV 的 α- 相在较高温度（ ~170 °C ）下稳定，而在室温下处于亚稳态（图 13a ）；暴露于湿度后会恢复为 δ-相。这种亚稳态可用于制备两种非易失性、光学性质不同的状态。早期研究表明，将样品置于 170 °C 的热板上，随后暴露于潮湿空气中，可以实现 α-相到 δ-相的可逆相变。[157] 近期研究表明，利用 458 nm 连续波激光进行直接激光写入，可在 δ-$FAPbI_3$ 基体中形成 α-相区域（图 13b）。[155] 不同晶态区域的特征尺寸为 <2μm，且 α-相表现出近红外发射，在暴露于水分之前始终保持稳定（图 13b）。应变会改变相图，使 α-相在室温下更为有利；[156] 而在氧化物基体中生长应变纳米晶会显著降低转变温度，这一效应只需在室温下改变晶体周围的蒸气环境即可实现。[108]

与甲脒体系类似，用铯取代甲胺会生成热力学上更有利的非钙钛矿 δ-$CsPbI_3$ 正交相。[158] 有关更多详情，读者可参阅一篇关于$CsPbX_3$材料晶相转变的综述。[145] 与 $FAPbI_3$ 类似物相似，高温相在室温下处于亚稳态。暴露于水分或醇类也会使$CsPbX_3$ 材料恢复为正交δ-相（图13c）。这一效应已被用于制备热致变色光伏窗（图13d），其在>100 次漂白-着色循环中表现出可切换性（图13e）。[84] 纯甲脒和基于铯的碘化铅材料处于容忍因子的两个极端；容忍因子是离子半径之间的一种现象学关系，与卤化物钙钛矿处于立方相或拟立方相时的热力学稳定性相关。[159] 稳定钙钛矿材料拟立方相的一种常见策略是对A位阳离子（如甲脒或铯）进行合金化，以获得热力学稳定相。[159] 不同于$FAPbI_3$, 较小的X位阴离子

使$CsPbX_3$材料在立方相或拟立方相中更加稳定。采用溴进行X位合金化可有效调节δ-至α-相变。对于$CsPbI_{3-x}Br_x$（$0 \le x \le 3$），随着x增加（$0 \le x \le 2.5$），相变温度几乎呈线性下降，从320 °C降至105 °C。[84] 量子尺寸效应也被用于稳定室温下的$CsPbI_3$。[109,160]

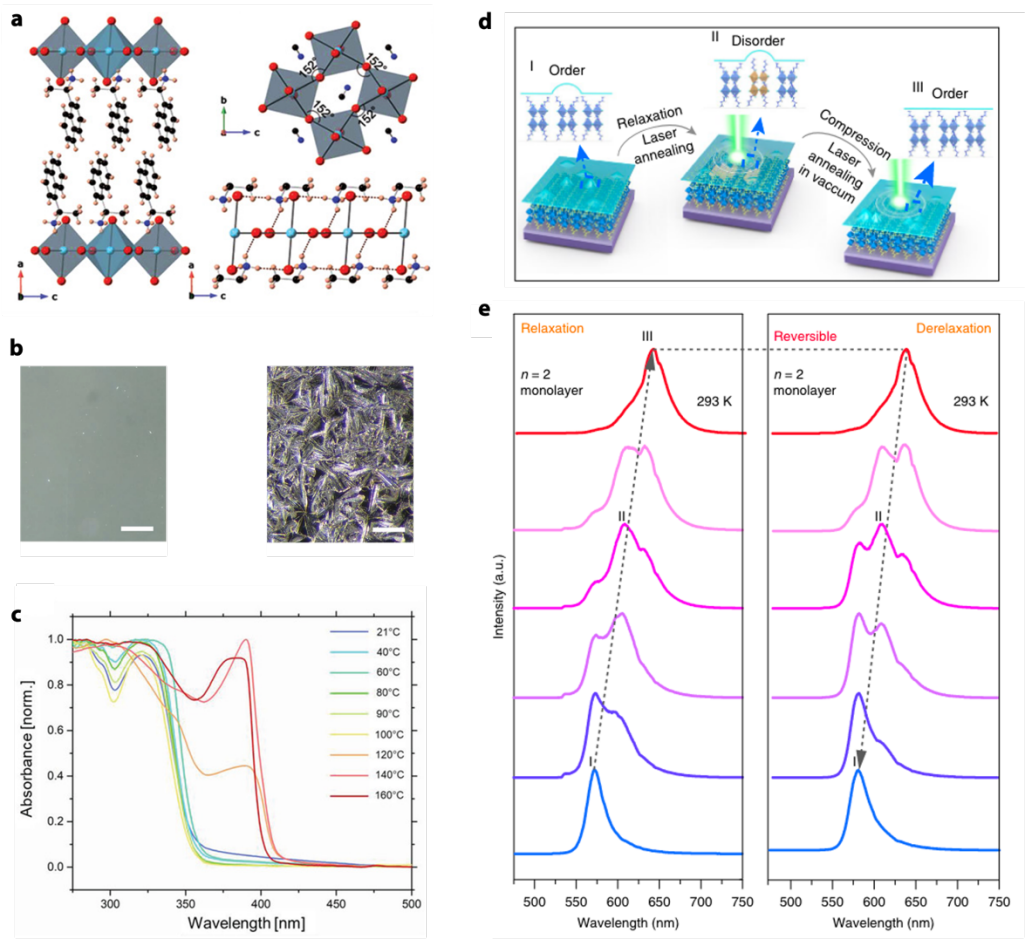

图 14： (a) [*S*-(−)-1-(1-萘基）乙基铵]$_2PbBr_4$ (*S*-NPB) 晶体示意图。(b) 非晶态（左）和晶态（右）的光学图像。比例尺为 250 μm。(c) 随温度升高对应的归一化吸光度光谱。(d) $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$（其中 n=2）中单层钙钛矿有序-无序转变示意图。(e) 单层 $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$（其中 n=2 [161]）的光致发光光谱。

数十年来，晶态到非晶态相变一直被用于光学存储器，[140] 其中具有代表性的是Ge–Sb–Te系列材料。这类材料具有通过快速熔体淬火获得的亚稳非晶态。[162] 2由手性间隔分子组成的 D 类钙钛矿材料，[*S*-(−)-1-(1-

萘基）乙基铵]$_2$PbBr$_4$（*S*-NPB）表现出类似的相变，其熔化温度低于传统材料，为T_m = 175 °C（图14a、b）。该相变导致吸收起始发生近50 nm的位移（图14c）。[163] 该材料经过设计，使其熔化温度低于有机间隔配体的分解或挥发温度。近期研究合成了纯相单晶（$CH_3(CH_2)_3NH_3$）$_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n = 1–4)类钙钛矿材料，并剥离出单层量子阱层。[161] 激光退火诱导形成了无序态，该状态可通过真空中的激光退火逆转为晶态（图14d）。与晶态发射相比，非晶态的光致发光峰发生了约100 nm的红移。在该案例中，剥离层由二维六方氮化硼单层封装，以防止丁铵间隔分子的降解或挥发，这表明基于金属卤化物钙钛矿的异质结构构筑是开发新功能的强大方法。

6.2 沉淀

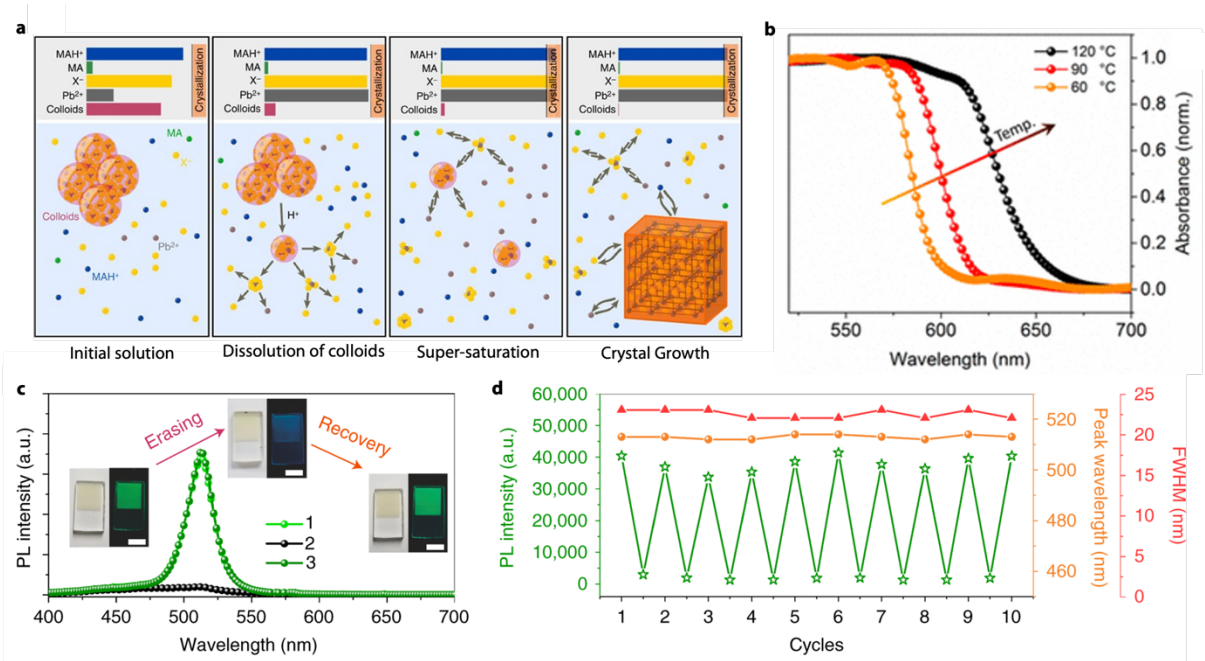

图15：(a) 由于前驱体溶液中酸碱平衡而发生逆温结晶的机制示意图 [164]。(b) 逆温结晶在制备热致变色墨水中的应用 [82]。(c) 玻璃基质中$CsPbBr_3$纳米晶体的激光写入和擦除。(d) 光致发光强度、峰值波长和半峰全宽随激光写入/擦除循环次数的变化 [165]。

我们将沉淀反应定义为：MHP材料可逆地从非结构化前驱体基质中形成并溶解的反应。当前驱体在基质中过饱和时，就会发生沉淀。对于MHP材料，有人提出，过饱和源于酸碱平衡：温度升高会改变酸碱平衡，使胶体物种溶解并生成MHP晶体，从而提高溶质物种的浓度（图15a）。[164] 这种效应被称为逆温结晶[166]，并被用于制备具有温度依赖性吸收起始的热致变色墨水（图15b）。温度升高时，纳米晶体会在溶液中沉淀，并随着温度升高而长大，[82] 而温度降低时，纳米晶体则重新溶解到周围的溶剂中。

在玻璃态硼硅酸盐基固体基质中，也已实现了$CsPbBr_3$ 前驱体的可逆沉淀。[165][167][168] 飞秒激光辐照会使$CsPbBr_3$纳米晶体沉淀，这些纳米晶体具有强且稳定的光致发光（图15c），并可通过连续的低温退火重新溶解到基质中。利用三轴平移台，该方法被用于展示十次写入/擦除循环，以及在玻璃基质中写入二维线条、点和图案，甚至三维结构的方案。[167]

6.3 插层

这种可逆机制在化学组成最多样的金属卤化物钙钛矿中，展现出光学性质最大的动态范围。这里我们按插层物种组织讨论，并按照化学复杂性由低到高的顺序讨论插层剂：(1) 中性分子、(2) 离子、(3) 盐对和 (4) 溶剂化盐对。

6.3.1 中性分子插层

中性分子插层剂通过分子间相互作用得以稳定，而这种相互作用明显弱于电化学离子嵌入所涉及的离子键。在二维类钙钛矿材料中，金属卤化物

八面体片层之间铵阳离子的官能团可以调整，以容纳中性分子。早期研究表明，氟芳基键足够强，能够形成稳定的插层化合物 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2SnI_4$，其中六氟苯位于脂肪族层之间（图 16a）。[169] 或者，全氟化类似物 $((C_6F_5C_2F_4NH_3)_2SnI_4)$ 会吸收苯分子，在室温下形成稳定化合物。其他由氟化或未氟化间隔分子或插层剂构成的组合均未形成稳定化合物，这表明氟芳基键具有独特性质。与母体类钙钛矿光谱相比，每种插层化合物均呈现微小且可逆的蓝移，波长从 608 nm（2.04 eV）移至 595 nm（2.08 eV）（图 16b）。这种光谱位移被认为是插层分子引起碘化锡(II)片层细微结构变化所致。[169]

当调节间隔分子以吸收更多极化性分子时，可实现更显著的光吸收位移。Smith 等人证明，含有末端碘原子的间隔分子的（$IC_6H_{12}NH_3$）$_2[PbI_4]$, 将很容易吸收 I_2 ，形成（$IC_6H_{12}NH_3$）$_2[PbI_4]\cdot 2I_2$ （图16c）。[170] 作者认为，I_2分子的极化性降低了卤化铅层之间的激子限域，从而导致近20 nm的可逆光学吸光度位移（图16d）。

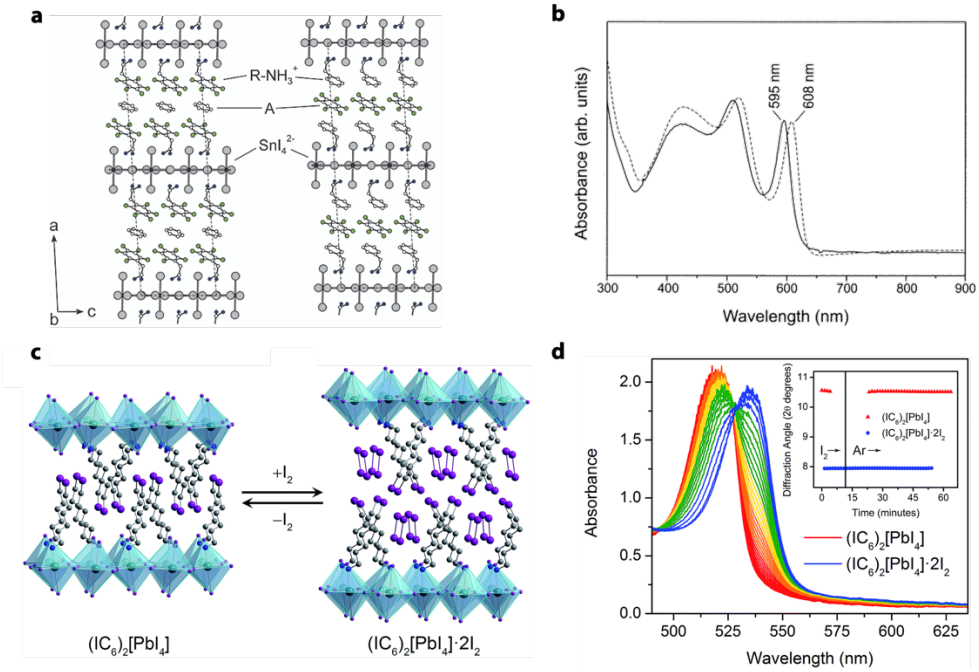

图 16： (a) 与 C_6F_6插层后的$(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2SnI_4$ 晶体结构。(b) $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2SnI_4$ 与 C_6F_6插层前后的吸光度光谱。改编自 [169] (c) $(IC_6H_{12}NH_3)_2[PbI_4]$ （记作 $(IC_6)_2[PbI_4]$）晶体结构，其可逆地插入 I_2 分子。(d) 随 I_2 插层变化而产生的吸光度光谱。改编自 [170]。

由与间隔配体的相互作用驱动的插层，与能够和卤化铅子晶格配位的分子发生的插层相比，仅引起光学性质的小幅变化。甲胺（MA^0）将很容易插入$MAPbI_3$ 中，形成多种结构，从而显著破坏八面体网络。[171] 其结果是非晶态或液态物质，以及多种固态化合物，包括：$(MA^0)_4PbI_2$, $[Pb(MA^0)_6]I_2$, $(MA)_5(MA^0)_2Pb_2I_9$ （图17a）。在每种化合物中，MHPs所特有的卤化铅八面体不再存在，因为碘化物配体被甲胺取代，后者作为L型配体结合在Pb中心上。

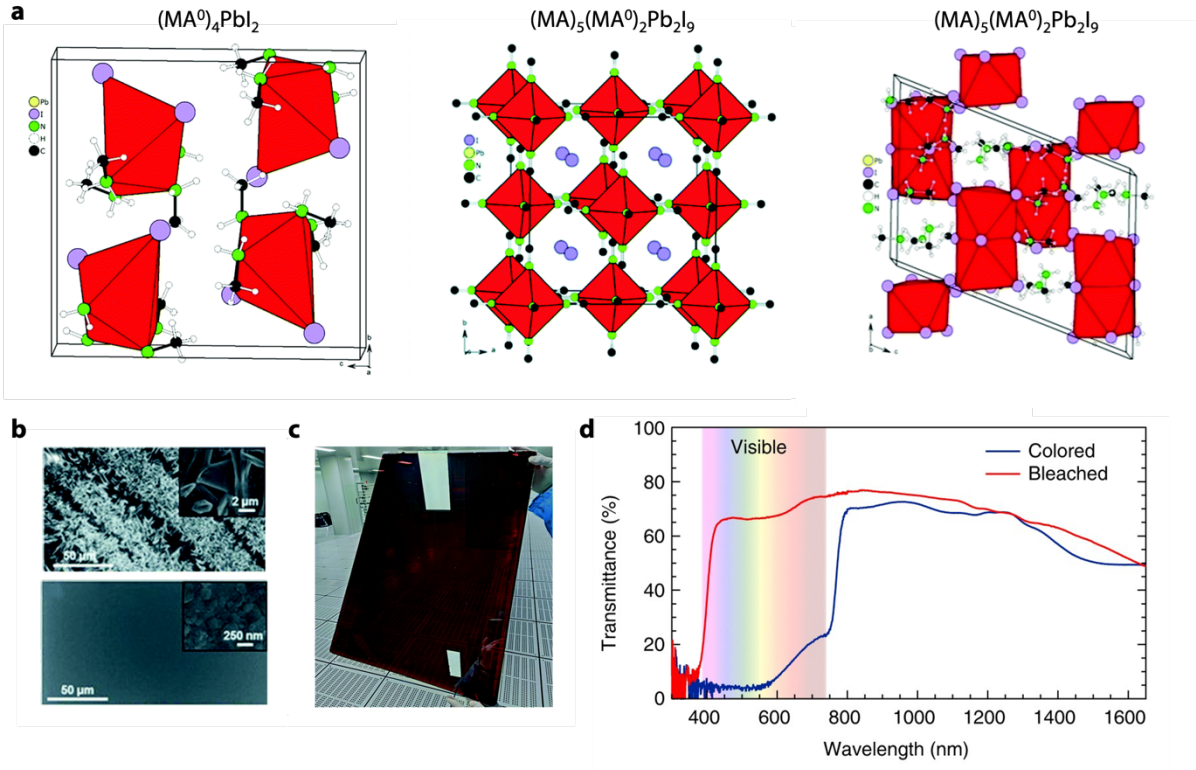

图 17： (a) 沿(010)方向的$(MA^0)_4PbI_2$, $[Pb(MA^0)_6]I_2$, 和$(MA)_5(MA^0)_2Pb_2I_9$ 晶体结构。甲胺处理前（上图）和处理后（下图）的 $MAPbI_3$ 薄膜。(c) 大面积 $MAPbI_3$ 薄膜的照片。改编自 [171]。(d) 该转变使可切换光伏器件的光学透射发生显著变化。改编自 [26]。

甲胺因能使 $MAPbI_3$ 薄膜液化并“修复”薄膜、降低粗糙度并增大晶粒尺寸而受到广泛研究（图 17b）。[172] 研究表明，这一过程能够

在大面积范围内有效进行（图 17c）。插层会显著漂白光学性质，这一效应也促成了首项可切换光伏窗技术的报道；该技术利用这一效应，使可见光波长范围内的光密度发生显著变化（图 17d）。[26] 研究还表明，氨及其他长链胺也能可逆地插入 $MAPbI_3$并使其漂白。[173][174] 推测该反应会形成与甲胺体系类似的铅配位，但氨和长链胺会与甲胺自由交换，从而限制 $MAPbI_3$ 的可逆再形成。

6.3.2 离子嵌入

外源离子迁移已在细丝形成和电荷载流子性质改变的背景下进行过讨论。本节将重点介绍内源和外源离子运动，这些运动会导致金属卤化物钙钛矿的光吸收发生显著变化，或使其发射性质可调，从而用于光学写入/读取应用。

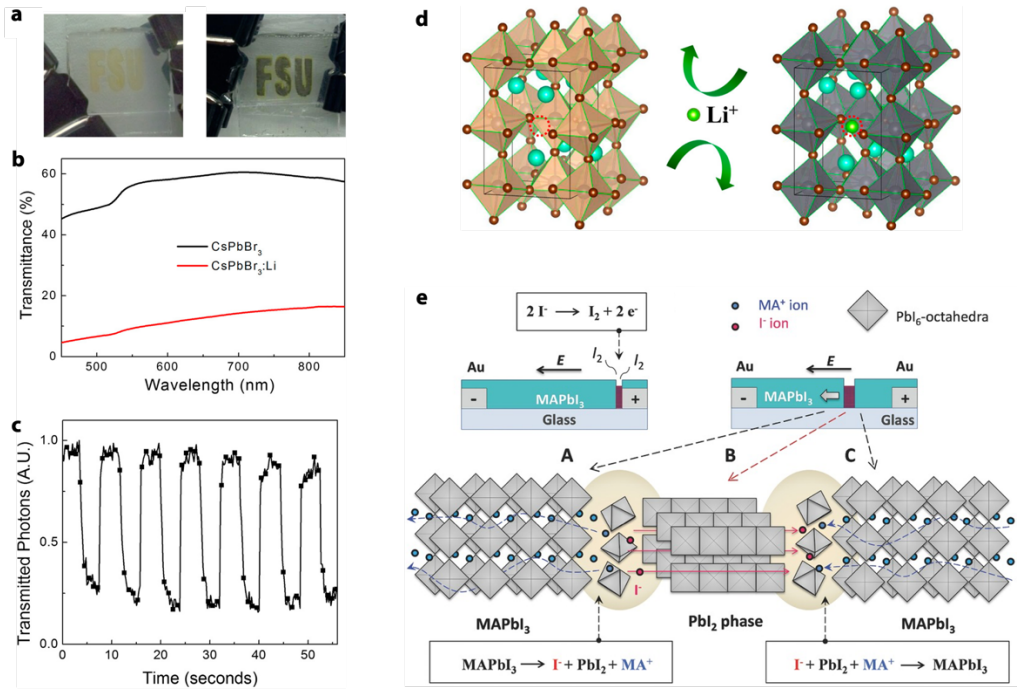

图 18： (a) $CsPbBr_3$ 薄膜在锂离子嵌入前后的照片。(b) $CsPbBr_3$ 薄膜对应的透射光谱。(c) 多次离子嵌入循环中的透射率。(d) 锂离子嵌入 $CsPbBr_3$的示意图。改编自参考文献 [175] (d) 碘化物和甲胺离子从 $MAPbI_3$ 迁移导致 PbI_2 电场驱动形成的示意图。改编自参考文献 [176]。

金属卤化物钙钛矿材料中，多数插层实例在插层后都不会改变金属卤化物钙钛矿组成成分的氧化还原态。然而，在大多数化学体系中，最常见的插层形式是向宿主材料中进行电化学离子嵌入，这是电化学储能的基础。[177] 已有初步研究尝试将金属卤化物钙钛矿材料用于锂离子电池的电化学储能。[178] $MAPbBr_3$ 的锂化经历了三个阶段：[179] (1) 少量锂离子通过嵌入机制进入卤化物钙钛矿晶格；(2) 纯粹的转化机制生成微量金属铅^0, ；(3) 形成 Li–Pb 合金。阶段 1 和阶段 2 可逆，而阶段 3 则不可逆。早期研究在透明封装中展示了这一现象，其中金属铅^0 导致薄膜的光密度发生显著变化（图 18a 、 b ）。这一过程可重复进行多个循环（图 18c 、 d ）。[175]

MHP材料中的可逆离子交换通常需要两种化学刺激。然而，近期研究表明，由碘化物和溴化物组成的混合卤化物MHP薄膜在光照[180]或施加电场时会发生相分离，形成富碘区和富溴区。[181] 这种效应会产生明显不同的光致或电致发光信号，可用于存储应用。由于该效应发生在载流子注入阈值以下，因此研究者得出结论：电场足以断开 Pb- 卤化物键。已观察到高温下发生电场驱动的相变，此时 $MAPbI_3$ 晶格中的碘离子迁移至阴极，而甲铵阳离子迁移至阳极。离子迁出后留下的区域具有宏观尺度，并形成光学性质不同的 PbI_2 区域，该区域夹在富含碘或甲铵的 $MAPbI_3$ 之间（图 18e）。[176] 移除偏压或施加相反偏压可逆转这一效应，但电极界面处的电化学反应最终可能降低循环稳定性。

6.3.3 盐对嵌入

盐对很容易加入金属卤化物钙钛矿中现有的金属卤化物八面体晶格，也可从中脱离，从而调节结构的维度和连接性。这一现象很好地体现了维度降低原理：根据盐对向金属-阴离子骨架中的拓扑化学加成或移除，可预测材料稳定性。[182] 溶液化学中有许多实例，其中盐对嵌入 PbX_2 晶格，生成三维金属卤化物钙钛矿材料[183] 或更高阶的零维材料，例如 Cs_4PbBr_6。[146]

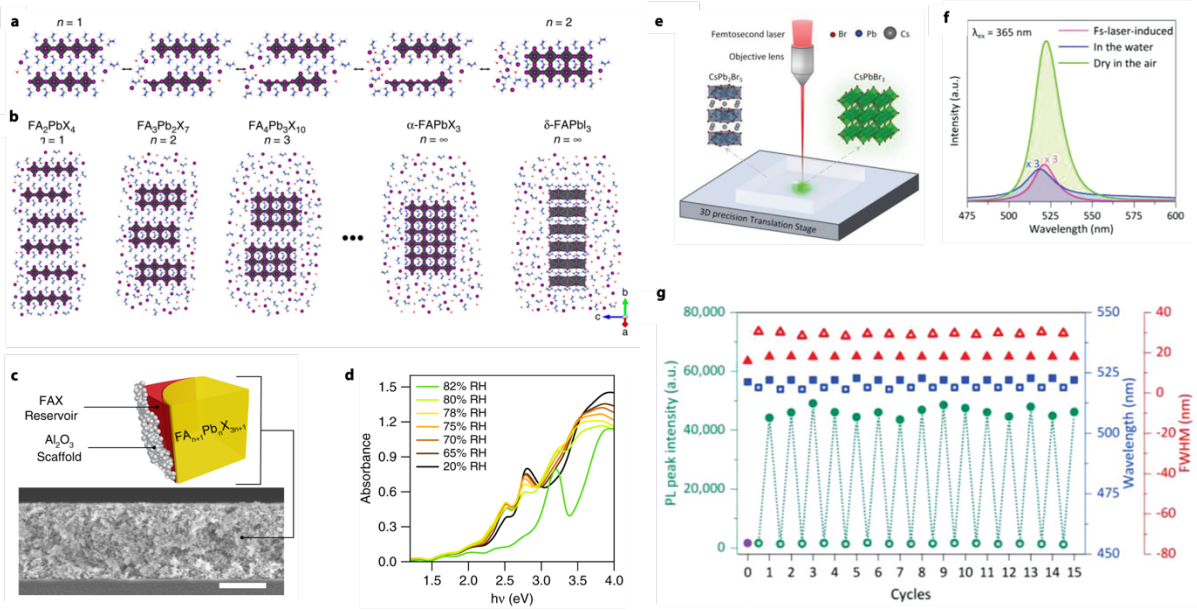

图 19： (a) 两个 n=1 层并合形成一个 n=2 层。(b) 提高循环稳定性的支架策略示意图。(c) 相对湿度控制下，处于不同层状状态的 $FA_{n+1}Pb_nI_{3n+1}$ 的吸收光谱；相对湿度会诱导盐对嵌入。(d) $FA_{n+1}Pb_nI_{3n+1}$ 的维度从 n=1 增加至 n= 3，最终发生晶相转变，从 α-$FAPI_3$ 转变为 δ-$FAPbI_3$。改编自 [108]。(e) 飞秒激光写入 $CsPb_2Br_5$ 薄膜以生成 $CsPbBr_3$ 相的示意图。(f) 激光照射前后 $CsPb_2Br_5$/$CsPbBr_3$ 薄膜的光致发光。(g) 经历十五次写入/擦除循环后的光致发光（PL）峰值强度、峰值波长和半峰全宽（FWHM）。改编自参考文献 [184]

固态维度降低化学的一个近期实例，是 $FA_{n+1}Pb_nX_{3n+1}$ （FA = 甲脒，X = I、Br；*n* = 层数 = 1,2,3... ∞）材料在湿度或醇环境作用下发生转变。[108] FAX分子从单层（n=1）二维 FA_2PbX_4 中移除，直至生成更厚的 n=2 类钙钛矿（$FA_3Pb_2X_7$）（图19a）。该机制持续演变，形成更高 n 值的层状结构，直至合成三维 α相 $FAPbX_3$ （n=∞）（图19b）。当 α相 $FAPbX_3$ 区域达到临界尺寸时，就会形成热力学上更有利的 δ相。加热可逆转这一效应。通过采用光学惰性支架（图19c），可增强光学态反复循环的耐久性；该支架容纳 $FA_{n+1}Pb_nX_{3n+1}$ ，并提供一个“储库”，其中的 FAX分子可在 FA= Pb= X区域中嵌入和脱嵌。

$FA_{n+1}Pb_nX_{3n+1}$ 薄膜具有多色变色特性；薄膜中含有多个不同的 n 层，在湿度或醇环境变化时会发生演变，产生近乎连续的一系列光学上各异的状态，可用于存储器或光学读写方案（图19d）。通过将水或醇蒸气封存在薄膜上方的空间中，可形成封闭系统。在该封闭系统中，只需施加加热或冷却刺激，即可实现盐对插层机制。近期还在 $FAPbBr_3$ 系统中采用了类似策略，实现了可逆光致变色传感器，使其能够自动适应光照。[185]

已有许多通过可逆重构 Cs-Pb-Br 体系来调控发射和吸收特性的实例。将 Cs_4PbBr_6 薄膜暴露于水中，会析出 $CsPbBr_3$纳米晶体，使薄膜从暗色转变为高亮度发光状态。[186][187] 纳米晶体的形成源于从薄膜中的 Cs_4PbBr_6 区域脱插层出三当量的 CsBr 盐对。将嵌入 Cs_4PbBr_6 体系中的 $CsPbBr_3$ 纳米晶体复合薄膜暴露于水中，会因析出更高密度的 $CsPbBr_3$ 纳米晶体而淬灭发射；这些纳米晶体会相互耦合或具有降低的表面钝化，从而形成另一种发射调控机制。[188] 将含有过量 $PbBr_2$ 的三维钙钛矿 $CsPbBr_3$薄膜暴露于水中时，也会发生类似转变，生成稳定的二维类钙钛矿 $CsPb_2Br_5$。[186] 水会引发 $PbBr_2$ 插层进入 $CsPbBr_3$ 晶格。该转变伴随着可见光谱范围内吸光度的增强以及明亮的光致发光；通过使用 Cl 进行阴离子合金化，其发光波长可调节近 100 nm。$PbBr_2 + CsPbBr_3 \leftrightharpoons CsPb_2Br_5$转变已被应用于利用飞秒激光辐照将 $CsPb_2Br_5$ 图案直写入 $CsPbBr_3$ 中（图 19e）。[184] 如先前研究所示，$CsPb_2Br_5$ 吸收

相较于 $CsPbBr_3$ （图 19f），其吸收发生红移，并表现出更强的光致发光。将薄膜暴露于水中即可逆转这一转变，并且能够重复进行许多循环（图 19g）。作者通过实现具有空间和时间分辨率的光学加密，将光存储机制扩展到了三维和四维。

6.3.4 溶剂化盐对共插层

我们将共插层与其他机制区分开来，因为中性配位分子会与盐对一起插入三维钙钛矿或二维类钙钛矿中，或从其中脱出，从而形成具有（较低）较高维度的热力学稳定结构。共插层或许是金属卤化物钙钛矿文献中报道的第一种开关机制。甲基铵碘化铅单晶的二水合物于1987年被报道，远早于围绕$MAPbI_3$ 作为光伏材料所掀起的热潮。原始论文报道了$MA_4PbI_6•2H_2O$的脱水过程，该过程产生了具有不同光学性质的 $MAPbI_3$ 晶体（图20a）。[189] 为了将$MAPbX_3$ 转化为二水合物，必须向晶体中加入 $3MAX•2H_2O$。在光伏文献中讨论这一过程时，通常将其写成缺少MAX的反应，该反应会在薄膜中生成PbI_2 ，以强调水对降解机制的影响（例如$MAPbI_3 \leftrightharpoons MA_4PbI_6•2H_2O + PbI_2$）。[190]

为利用共插层实现存储或可重复开关，金属卤化物钙钛矿薄膜中会加入过量AX盐，并且通常采用氧化物支架来提高切换耐久性。在这种情况下，可逆反应为：$MAPbX_3 + 3MAX•2H_2O \leftrightharpoons MA_4PX_6•2H_2O$。Halder等人首次展示了$MAPbI_3$ 太阳能电池中用于热致变色的可逆反应，[191] 此后已有许多采用类似化学体系并将其应用于热致变色窗的报告。[81,83,192–194] 最近也有研究显示，水合MAI可在$MAPbI_3$ 的层状二维类似物中发生可逆共插层，并表现出稳定的循环性能。[193] 与甲胺相关的演示类似，可将水蒸气与钙钛矿复合薄膜一同密封在容器中，形成封闭系统，并仅以热作为刺激实现切换。

有趣的是，有报告指出，富含MAX的$MAPbX_3$ 薄膜在将相对湿度提高至>60%后转化为$MA_4PbX_6•2H_2O$，随后若相对湿度进一步升高，薄膜会发生响应，脱插层释放$3MAX•2H_2O$，从而在薄膜中生成$MAPbX_3$晶体。[195] 这一结果表明，热力学有利相与氢键环境的影响之间存在复杂关系。

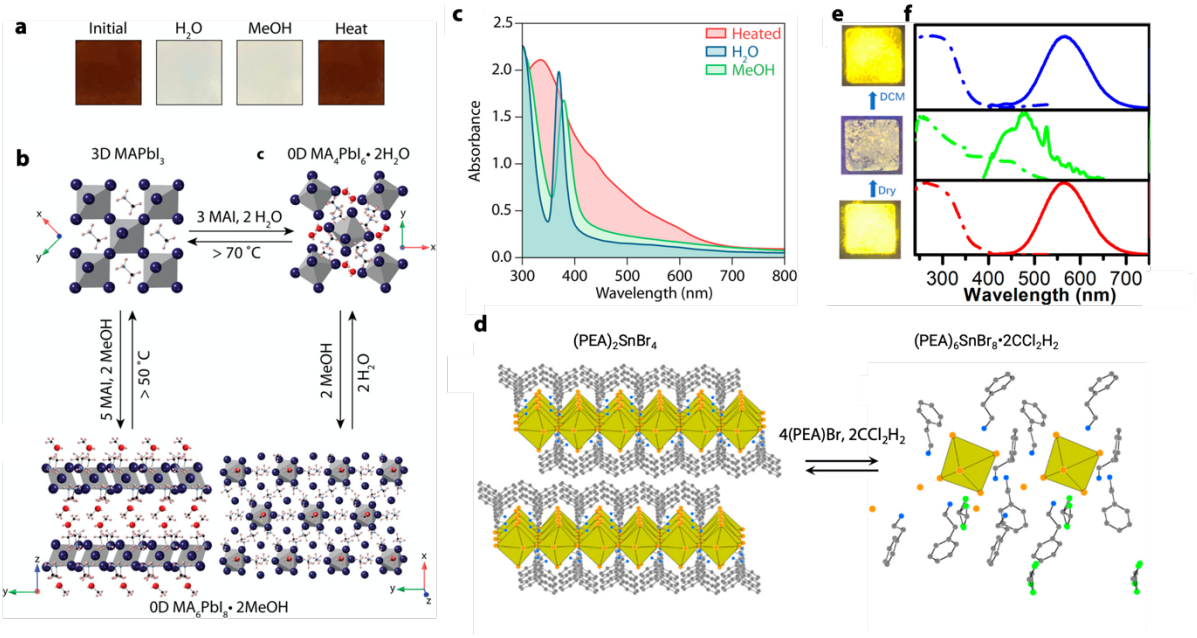

图20： (a) $MAPI_3$ 复合薄膜在暴露于 H_2O 或甲醇之前的图像；通过共插层 MAI 和 H_2O 或甲醇制备漂白薄膜。加热可使薄膜恢复至原始状态。(b) 3D $MAPbI_3$, 0D $MA_4PbI_6·2H_2O$ 水合物复合物与 0D $MA_6PbI_8·2MeOH$ 甲醇化物复合物晶体结构的对比示意图。3D $MAPbI_3$, 0D $MA_4PbI_6·2H_2O$ 水合物复合物与 0D $MA_6PbI_8·2MeOH$ 甲醇化物复合物的吸收光谱。(d) 由于 4(PEA)Br 和 $2CCl_2H_2$. 的共插层，$(PEA)_2SnBr_4•2CCl_2H_2$ 转变为 $(PEA)_6SnBr_8•2CCl_2H_2$ 的可逆转变示意图。(e–f) 插层 (PEA)Br 和 CCl_2H_2 前后的图像 (e) 以及归一化吸收率和发射光谱 (f)。改编自 [196]。

近期有报道称，水合物体系存在其他可替代的共插层化学方法。与水合物形成类似，研究人员最近发现，甲醇可形成 $MA_6PbX_8•2MeOH$ 结构的稳定结构（图20b）。[28] 甲醇与 MAI 盐对共同插层，生成一种零维钙钛矿，其中碘化铅八面体在晶体平面内彼此空间隔离，而不像二水合物材料那样呈各向同性分布（图19b）。甲醇化材料在紫外线区域呈现一个吸收带，与水合物类似物相比略微红移（图20c）。金属卤化物八面体的相对晶体学位置

MA_6PbX_8•2MeOH 结构与 $(PEA)_6SnBr_8$•$2CCl_2H_2$ 相同（图19d）。[196]$(PEA)_6SnBr_8$•$2CCl_2H_2$ 薄膜呈现黄色发射，且相对于紫外吸收起始具有较大的斯托克斯位移。4(PEA)Br•$2CCl_2H_2$ 脱插层后，会形成发射蓝移、吸收红移的薄膜，从而显著减小插层材料的斯托克斯位移（图20 e、f）。

7. 未来展望与观点

7.1 正确核算并优化能效

神经形态架构的最终目标，是以传统互补金属氧化物半导体范式所需能耗的一小部分来处理信息，因此，考量光刺激神经形态元件的能耗很有意义。首先，需要考虑器件是用于充当神经形态传感器、执行计算，还是兼具两者。在用于传感外部光刺激的平台中，传递到器件的光子基本上可视为“免费”刺激，因为它们无需由发光二极管或激光器等受控源极发出。而在用于计算的平台中，由于需要采用高度受控的脉冲序列来编程和／或操控突触权重，因此必须将光子传递源极的能耗纳入考量。

光刺激器件的能耗（DE）通常通过考量直接传递至器件的光脉冲能量来计算：

$$E = P \times \Delta t \times A_d \quad \text{方程2}$$

其中P和 Dt分别表示入射光脉冲的功率密度（W/cm^2）和持续时间（s），而A_d 表示器件的面积（cm^2）。但需要注意的是，这只是DE的下限，因为它没有考虑器件面积之外未被吸收并转化为光电流的光子。如果光子并非“免费”，而必须通过发光二极管或激光器脉冲以受控方式输送，那么必须将脉冲中输送的所有光子都计入能耗，方法是将器件面积（A_d）替换为脉冲面积（A_P）。归根结底，

准确的核算还应考虑照明光源的总电能消耗，以计入脉冲光源的能效损失。

电读取神经形态元件在刺激脉冲期间的电能耗通常按以下公式计算：

$$\Delta E = V \times I \times \Delta t \quad \text{公式 3}$$

其中，*V*和*I*分别是器件的电压和电流，D*t* 是刺激脉冲持续时间。然而，值得注意的是，某些三端器件需要施加较大的栅极电压（通常需要持续施加），而公式 3 并未将其纳入计算。归根结底，对于光刺激、电读取的元件，应同时考虑光能耗和电能耗，才能与传统互补金属氧化物半导体方案进行准确比较。因此，需要考虑以下几点：(1) 面向高密度元件的器件微型化；(2) 采用波导和/或其他光学工程策略，最大限度地提高光子传输至小型突触元件的效率；(3) 节能脉冲光源；以及 (4) 低工作电压（三端器件还包括低源极/漏极和栅极电压）。

Table 1. 光学存储器、开关和神经形态器件已报告指标汇总 **s**

	有源层材料	尺寸（D 或 W × L）(μm²)	Area (μm²)	λ (nm)	光脉冲强度 (μW cm⁻²)	光学脉冲宽度 (ms)	能量消耗 (μJ)	Ref.
Metal Halide Perovskites	(苯乙胺)₂锡I₄	1800 x 800	1440000	470	39.2	200	1.129E-01	[100]
	(苯乙胺)₂锡I₄	1800 x 800	1440000	470	39.2	10	5.645E-03	[100]
	(苯乙胺)₂锡I₄	1800 x 800	1440000	470	3.4	10	4.896E-04	[100]
	(苯乙胺)₂锡I₄	1800 x 800	1440000	470	39.2	1	5.645E-04	[100]
	Cs铅溴₃	50 x 1000	50000	365	41	1000	2.050E-02	[61]
	MAPbI₃	直径 银 100 μm	7854	-	3750	400	1.178E-01	[33]
	CsPbBr₃	直径为 银 100 μm	7854	-	8160	300	1.923E-01	[33]
	CsPbBr₃	30 x 1000	30000	500	100	50	1.500E-03	[197]
	(苯乙胺)₂锡I₄	7 x 50	350	470	5	20	3.500E-07	[198]
	Cs铅Br₃	7 x 50	350	470	11.6	20	8.120E-07	[198]

	(苯乙胺)$_2$锡I$_4$	7 x 50	350	470	5	20	3.500E-07	[198]
	MA铅I$_3$	25 × 500	12500	532	1	200	2.500E-05	[130]
	Cs$_2$铅(SCN)$_2$溴$_2$	50 x 1000	50000	450	180	60000	5.400E+00	[199]
	Cs$_2$铅(SCN)$_2$溴$_2$	50 x 1000	50000	450	180	60000	5.400E+00	[199]
	Cs铅溴$_3$	30 x 1000	30000	450	260	50	3.900E-03	[128]
	Cs铅溴$_3$	30 x 1000	30000	450	50	50	7.500E-04	[128]
	甲脒铅I$_3$	5 × 1000	5000	405	50	0.03	7.500E-08	[75]
	甲脒铅I$_3$	0.1 × 1000	0.1	405	7400	1	7.400E-09	[75]
	Cs$_2$银Bi溴$_6$	300 x 100	30000	365	12700	30000	1.143E+02	[134]
	Cs$_2$银Bi溴$_6$	300 x 100	30000	455	12700	30000	1.143E+02	[134]
	Cs$_2$银Bi溴$_6$	300 x 100	30000	505	12700	30000	1.143E+02	[134]
	Cs$_2$银Bi溴$_6$	300 x 100	30000	660	12700	30000	1.143E+02	[134]
	Cs$_2$银Bi溴$_6$	300 x 100	30000	455	12700	1000	3.810E+00	[134]
	Cs$_2$银Bi溴$_6$	300 x 100	30000	455	3200	30000	2.880E+01	[134]
Metal Oxides	IGZO	10 x 10	100	405	7230	50	3.615E-04	[200]
	IGZO	800 × 500	400000	450	15	500	3.000E-02	[201]
	IGZO	100 x 20	2000	465, 525, 620	22	50	2.200E-05	[202]
	IGZO	10 x100	1000	254	200	1000	2.000E-03	[203]
	铟镓锌氧化物/Al$_2$O$_3$	20 x40	800	365	3000	100	2.400E-03	[204]
	IGZO, ISZO, 铟锡氧化物，铟锌氧化物	180 x 70 (100 x 10)	1000	380-385	600	500	3.000E-03	[205]
	IGZO	80 x1600	128000	275, 365, 405	18.23	100	2.333E-03	[206]
	铟镓锌氧化物/壳聚糖	80 x1000	80000	405	176000	20	2.816E+00	[207]
	氧化铟锡/壳聚糖	80 x1000	80000	405	45	500	1.800E-02	[208]
	MoO$_x$	直径为 250 um	49087	365	220	200	2.160E-02	[34]
	In$_2$O$_3$	80 x1600	128000	365	910	80	9.318E-02	[209]
	CeO$_{2-x}$	直径为 100 μm	7853	600	60	4000	1.885E-02	[210]
	CeO$_{2-x}$	200 μm	31415	499, 560, 638	0.3	10000	9.425E-04	[211]
	ZnO$_{1-x}$	直径为 100 μm	7854	310	72	1000	5.655E-03	[212]
	ZnO	6 x 10^7 μm^2	60000000	365	1000	1000	6.00E-04	[213]
	La$_{1.875}$Sr$_{0.125}$NiO$_4$	90000 μm^2	90000	365, 450, 520, 730	20000	5000	9.000E+01	[214]
	铌掺杂: SrTiO$_3$	100 微米	7854	459, 528, 630	10000000	500	3.927E+02	[215]

	$BiFeO_3/SrRuO_3$	25 × 25	625	405, 532, 1064	10000	60000	3.750E+00	[216]
Metal Chalcogenides	MoS_2	15 × 10	150	473, 532, 655	50000	100	7.500E-03	[217]
	MoS_2	9 × 20	180	445	52.5	10000	9.450E-04	[36]
	MoS_2	直径 50 μm	1963.5	310	110	1000	2.160E-03	[218]
	CdS	2.5×10^4	25000	365, 465, 525	100000	500	1.250E+01	[219]
	MoS_2/ PTCDA	2 x 5.3	10.6	532	127000	10000	1.346E-01	[220]
Organic Semiconductor	C8-BTBT	40 x 20	800	365	9	50	3.600E-06	[221]
	DPPDTT/ $CsPbBr_3$	30 x 1000	30000	450	260	1000	7.800E-02	[128]
	Sol-PDI , BPE-PDI	50 x 1000	50000	405, 530, 640	10000	3000	1.500E+01	[222]
	C8-BTBT/ 聚丙烯腈	200 x 6000	1200000	360	900	200	2.160E+00	[223]
	BP	9.2 ± 1.1	9.2	280	400	100	3.680E-06	[224]
	黑磷-氧化锌杂化物纳米颗粒/ 并五苯	50 x1000	50000	365/ 520/ 660	150000	1000	7.500E+01	[225]
Nanocarbon	石墨烯/ 单壁碳纳米管	30 x 90	2700	405/ 532	70735	5	9.549E-03	[54]
Silicon Nanocrystals	硅纳米晶	2000 x 2000	4000000	375, 532, 1342, 1870	18000	2000	1.440E+03	[226]
	硅纳米晶	10 x120	1200	375, 532, 1342	1300	200	3.120E-03	[56]

表1和图21总结了目前基于金属卤化物钙钛矿以及其他若干材料类别和异质结的光刺激突触器件研究现状。图21a中的光能耗根据方程2计算，并按器件面积归一化。图21a表明，基于金属卤化物钙钛矿的器件已展现出一些最低的光能耗值，并且在目前研究的所有材料类别中，其运行时采用的光脉冲宽度也属于最短之列。这些低值为基于金属卤化物钙钛矿的光突触带来了良好前景，因为低能耗运行和快速切换时间是光神经形态应用的两个重要目标。此外，由于金属卤化物钙钛矿能够响应远短于目前光学突触器件已展示的光脉冲，

因此有望实现快速切换时间（亚纳秒级），超越电子刺激乃至其生物对应物所能达到的水平。图21b显示，突触器件通常会响应电磁波谱可见光区域（约380–700 nm）的光刺激，只有少数材料体系的示例表现出对更长波长的响应。图21b表明，亟需探索能够响应可见光长波段和/或近红外区域波长的基于金属卤化物钙钛矿的器件，因为迄今为止，大多数研究展示的器件都在相对较短的波长下运行。在这方面，图3a-b展示了金属卤化物钙钛矿在可调谐光学开关行为方面的潜力；通过改变组成和维度，可以调节光吸收。例如，利用低带隙金属卤化物钙钛矿（如混合锡铅杂化有机-无机钙钛矿）制备的高效光电器件日益增多，其在近红外区域具有吸光度和发射特性。关于基于光子的能耗效率、信息处理和神经形态架构，读者可参阅近期的若干分析与综述。
[227–229]

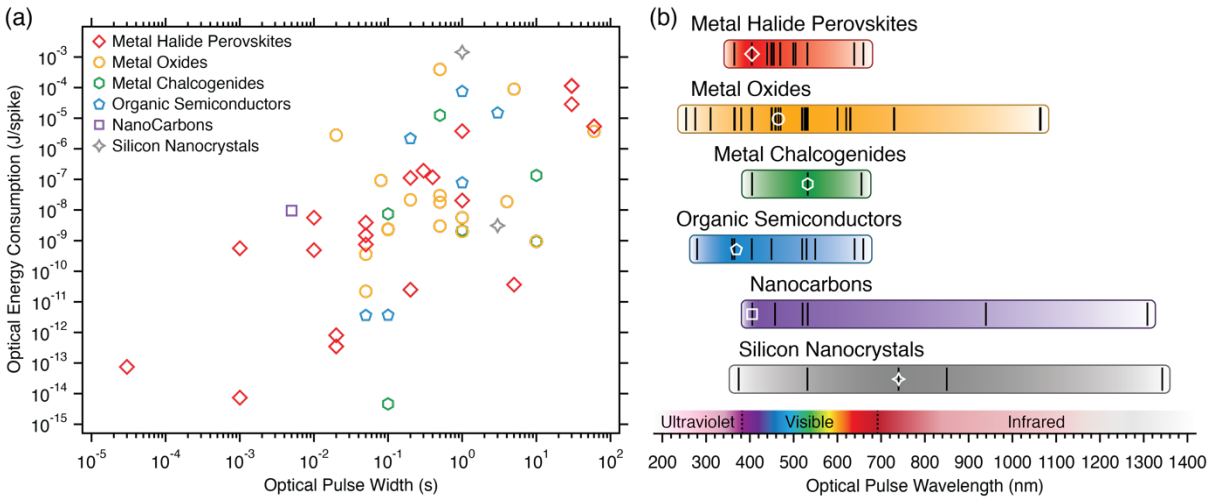

图21。 **(a)** 各类材料/异质结构成的光刺激类突触器件的光能耗（J/脉冲）与用于刺激器件的光脉冲宽度之间的关系汇总。**(b)** 对比 (a) 图所汇总器件所采用的波长范围。彩色条表示这些材料中使用的光刺激的完整波长范围。黑色竖线表示各项研究中采用的波长，符号则表示每种材料类别中器件所采用的波长

其表现出的光能耗为所有测量值中最低。用于生成这些图表的所有单项指标也汇总于表1中。

7.2 理解并利用新机制

尽管基于MHP的人工突触已取得一些早期成果，但仍存在一些关键的知识空白，包括：(i) 光、MHP维度和关键界面在控制和调节电荷俘获与离子迁移动力学方面所起的作用；(ii) 精确的离子/电荷传输机制及其原子级路径；(iii) 实现可重复、随机性极低的电阻-电容调制，以及对时间动力学进行控制的策略。对于可用于MHP光学存储器件的独特异质结构的广泛可能性，该领域也才刚刚开始探索。此类异质结构可以由金属卤化物钙钛矿与其他半导体、半金属、金属或简并半导体构成。一个可能很有前景的方向是构建由两层或更多层金属卤化物钙钛矿构成的异质结构，这些层具有不同的组成、维度、带隙等。这类异质结构难以合成和稳定，主要原因是离子容易在界面间混合，但此类界面有望实现多功能的神经形态器件。

除了加深对现有实现机制的理解之外，利用独特机制的MHP神经形态材料与器件也蕴含着新的机遇。一些关于$MAPbI_3$ 的研究表明，离子迁移会导致化学偏析和铁弹性畴。[230,231] 尽管已有多种MHP被证实具有铁电性，但有时会将某些非铁电MHP中的离子迁移误认为铁电性。[99] Yuan及其同事[72] 报告称，多晶MHP晶界处的离子积累可提高带隙以上光电流，这是由于多晶薄膜晶界处形成了随机分布的隧穿结。由此产生的光电压类似于反常光伏效应[99]，后者常见于铁电体中。这类现象对于

超快光子神经形态应用可能非常有用。因此，探究MHP中存在铁电性或类似现象能够实现什么，颇有意义。[98,99]

尽管我们讨论了多种有效策略，可用于调控金属卤化物钙钛矿吸收体的光学性质或发射变化，并将其读出为突触权重，但将这些机制和器件整合到存储与神经形态架构中仍处于非常早期的阶段。我们指出，这些结构变化也应会显著调制电学性质，不过这方面的研究甚至不如光学性质切换研究成熟，因而是一个很有潜力的未来研究方向。

此外，考虑光子在光刺激和/或读取基于金属卤化物钙钛矿的神经形态元件时所具有的额外自由度，也颇为有趣。在图 11 中，我们简要提到过利用手性有机A位阳离子或配体将手性引入金属卤化物钙钛矿晶格。这一策略能够实现光刺激神经形态元件，其中入射光子的手性为调控突触权重提供了另一种灵敏手段。对于光学读取的突触元件而言，还必须考虑到，透射率的变化并不是读取突触权重的唯一方式。发射光子的光子能量、强度、空间分布、光学偏振和频率，也可用于调控和处理信息。利用光子发射的存储元件的有趣概念，已在其他材料体系中得到展示，包括激子开关[232–234] 和电致发光突触。[55] 金属卤化物钙钛矿已被应用于高效发光器件[235–237]，而且已有研究表明，手性金属卤化物钙钛矿甚至能够使发射右旋或左旋光子的器件产生显著的各向异性，例如“自旋发光二极管”。[238] 鉴于光通信比电传输更节能、速度更快，并且是广泛认可且成熟的信息处理策略，双向（吸收和发射）神经形态器件的需求十分迫切。然而，金属卤化物钙钛矿在这一方向上仍有待探索。

虽然上述讨论的光学透射和发射策略自然主要围绕电磁波谱的紫外、可见光和近红外波段展开，但在其他频率范围内，例如 GHz 和 THz 波段，也存在调控和读取金属卤化物钙钛矿神经形态器件突触权重的额外机会。Hao 等人展示了：在三端 MHP 纳米晶异质结突触中，由 4 ns 光脉冲编程的突触权重，可以通过连续波微波（9 GHz）探针读取。[75] 这种微波探测方案可能采用透射或反射几何结构，并且由于存在多种片上微波谐振器选择，因此有望扩展到能够高速运行的微型化器件。还可以在 THz 频率范围内探测光学电导率，正如在原型 Ge_2SbTe_5（GST）相变材料上的概念验证演示中所实现的那样。[239] 更令人鼓舞的是，已有研究在 THz 频域的有机-无机杂化钙钛矿半导体中展示了全光开关。[240]

7.3 面向复杂阵列和神经网络

在大规模阵列中集成由光照辅助的基于 MHP 的三端神经形态器件，仍是一项技术挑战，亟待关注。John 等人[96] 近期提供了一个有说服力的实例：利用离子电子扩散和漂移，在高阶 MHP 阵列中通过电刺激突触行为实现储备池计算[101]，其材料为 $CsPbBr_3$ NC。研究人员利用器件特性运行了基于储备池计算的网络仿真。该研究表明，不同的计算方法（如储备池计算、脉冲神经网络和人工神经网络）依赖于易失性、非易失性或这两类组件的组合。 作者通过调控限流电流，在同一个忆阻器中实现了易失性扩散动力学和多状态非易失性漂移动力学。研究人员通过仿真展示了采用全忆阻型储备池计算架构的可重构性特征所带来的优势

。该框架采用动态配置的虚拟易失性忆阻器层（储备池节点），并以带有非易失性权重的人工神经网络层作为读出层。结果显示，该储备池框架在 2–5 个训练轮次内的训练准确率和测试准确率分别达到 86.75% 和 85.14%。

许多混合离子/电子导电神经形态元件都面临速度-保持困境：较低的离子活化能有利于提高开关速度、降低能耗，但也可能导致编程状态的保持性较差，因为撤去刺激后，离子可能发生热再平衡。光能有望以可预测、可控的方式对MHP神经形态元件阵列进行编程，从而有助于克服这一传统的速度-保持困境。

基于MHPs（实际上是基于任何活性材料类别）的神经形态计算架构要得到广泛应用，可能需要开展专注于材料尺度扩展和器件微型化的工作。与其他材料相比，MHPs在光学存储器和神经形态应用中的微型化更具优势，这是由于其具有较高的吸收系数，从而允许采用更小的材料体积。尽管迄今展示的许多概念验证型MHP神经形态器件的面积相当大，但已有许多实例表明，这种微型化是可行的[241]。例如，研究人员已通过制备由$FAPbBr_3$ NC/(6,5) SWCNT异质结[75] 构成的短沟道（长度为≲300 nm），实现了MHP光学存储器件；此外，MHP活性层也已被集成到采用常规光刻技术[242] 和更具可扩展性的技术[243]加工的光伏架构中。与任何光学技术一样，微型化最终受到远场中的衍射极限约束（$\lambda/2NA$，其中NA为数值孔径），因此，尺寸小于~l/2的器件需要采用近场技术，才能充分利用入射光脉冲中的能量密度。

7.4 非铅基金属卤化物材料

铅基金属卤化物钙钛矿受到了最多的研究关注，这得益于其作为光伏吸收材料所取得的成功。完全去除铅的努力导致了较差的光伏性能。然而，光学存储器、开关和神经形态功能可能并不需要那些使铅基化合物在光伏领域区别于其他替代材料的相同光电子特性。如今，已有许多关于Cu-、[244–247] Bi-、[248] Sb卤化物、[249,250] 以及双钙钛矿化合物[251] （例如$Cs_2AgBiBr_6$）中光学开关行为的实例，这些化合物具有两个金属中心。[252][253] 每个金属中心都有多种稳定的氧化态，这表明，与本文评述的趋向于Pb^0 或Pb^{2+} 态的铅卤化物体系相比，其开关化学可能具有更加丰富的多样性。迄今为止，大多数可逆的结构驱动型开关行为源于低维化合物（1D或2D）中的晶相转变，其中八面体倾斜和键畸变是光学状态发生变化的机制。金属卤化物多面体的连接性保持不变。本文概述的其他机制（导致连接性变化的晶相变化、晶态到非晶态转变、沉淀以及各种类型的插层）在很大程度上仍未得到探索，并表明，针对这些材料在光学存储器、开关和神经形态行为方面开展大量研究具有广阔机遇。

致谢

本研究由美国国家可再生能源实验室（NREL）撰写。该实验室由可持续能源联盟有限责任公司运营，并根据合同编号 DE-AC36-08GO28308 为美国能源部（DOE）开展工作。本研究得到了美国国家可再生能源实验室实验室定向研究与开发（LDRD）计划的支持。本文所表达的观点不一定代表美国能源部或美国政府的观点。Gaurav Vats 感谢欧盟地平线2020研究与创新计划通过玛丽·斯克沃多夫斯卡-居里资助协议（编号892669）提供的经费支持。

参考文献

[1] N. Jones, 《自然》2018, 561, 163。[2] M. Martini, N. Khan, Y. Bi, Y. Andreopoulos, H. Saki, M. Shikh-Bahaei, 载于《国际声学、语音与信号处理会议》2020——2020 IEEE国际声学、语音与信号处理会议（ICASSP）, 2020, 第8539–8543页。[3] Minglu Zhu, Tianyiyi He, Chengkuo Lee, 《应用物理评论》2020, 7, 031305。[4] X. Liu, G. Chen, X. Sun, A. Knoll, 《IEEE物联网期刊》2020, 7, 9026。[5] B. R. Sutherland, E. H. Sargent, 《自然·光子学》2016, 10, 295。[6] K. S. Schanze, P. V. Kamat, P. Yang, ACS Energy Letters 2020, 5, 2602。[7] Kim Young-Hoon, Cho Himchan, Lee Tae-Woo, 《美国国家科学院院刊》2016, 113, 11694。[8] M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, 《自然·光子学》2014, 8, 506。[9] H. S. Jung, N.-G. Park, 《Small》2015, 11, 10。[10] J. Choi, J. S. Han, K. Hong, S. Y. Kim, H. W. Jang, 《先进材料》2018, 30, 1704002。[11] S. Chen, J. Huang, 《ACS应用电子材料》2020, 2, 1815。[12] C. Zhang, Y. Li, C. Ma, Q. Zhang, 《Small Science》2022, 2, 2100086。[13] W. Tress, 《物理化学快报》2017, 8, 3106。[14] J. Xing, Q. Wang, Q. Dong, Y. Yuan, Y. Fang, J. Huang, Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, 18, 30484。[15] Jingjing Zhao, Yehao Deng, Haotong Wei, Xiaopeng Zheng, Zhenhua Yu, Yuchuan Shao, Jeffrey E. Shield, Jinsong Huang, 《科学进展》2017, 3, eaao5616。[16] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O'regan, A. Walsh, M. S. Islam, 《自然·通讯》2015, 6, 1。[17] Y. Yuan, J. Huang, 《化学研究述评》2016, 49, 286。[18] G. F. Samu, C. Janáky, P. V. Kamat, ACS Energy Letters 2017, 2, 1860。[19] A. Walsh, S. D. Stranks, ACS Energy Letters 2018, 3, 1983。[20] Z. Xiao, J. Huang, 《先进电子材料》2016, 2, 1600100。[21] H. Tian, L. Zhao, X. Wang, Y.-W. Yeh, N. Yao, B. P. Rand, T.-L. Ren, 《ACS纳米》2017, 11, 12247。[22] S. Chen, J. Huang, 《ACS应用电子材料》2020, 2, 1815。[23] R. A. John, N. Yantara, S. E. Ng, M. I. B. Patdillah, M. R. Kulkarni, N. F. Jamaludin, J. Basu, Ankit, S. G. Mhaisalkar, A. Basu, N. Mathews, 《先进材料》2021, 33, 2007851。[24] S.-I. Kim, Y. Lee, M.-H. Park, G.-T. Go, Y.-H. Kim, W. Xu, H.-D. Lee, H. Kim, D.-G. Seo, W. Lee, 《先进电子材料》2019, 5, 1900008。[25] T. Elmelund, B. Seger, M. Kuno, P. V. Kamat, ACS Energy Letters 2019, 5, 56。[26] L. M. Wheeler, D. T. Moore, R. Ihly, N. J. Stanton, E. M. Miller, R. C. Tenent, J. L. Blackburn, N. R. Neale, 《自然·通讯》2017, 8, 1722。[27] B. A. Rosales, L. E. Mundt, T. G. Allen, D. T. Moore, K. J. Prince, C. A. Wolden, G. Rumbles, L. T. Schelhas, L. M. Wheeler, 《自然·通讯》2020, 11, 5234。[28] B. A. Rosales, L. E. Mundt, L. T. Schelhas, L. M. Wheeler, 《美国化学会志》2022, 144, 667。[29] C. D. Schuman, S. R. Kulkarni, M. Parsa, J. P. Mitchell, P. Date, B. Kay, 《自然·计算科学》2022, 2, 10。[30] S. Kumar, X. Wang, J. P. Strachan, Y. Yang, W. D. Lu, 《自然·材料综述》2022, 7, 575。[31] G. W. Burr, 《自然》2019, 569, 199。[32] A. Emboras, A. Alabastri, P. Lehmann, K. Portner, C. Weilenmann, P. Ma, B. Cheng, M. Lewerenz, E. Passerini, U. Koch, J. Aeschlimann, F. Ducry, J. Leuthold, M. Luisier, 《应用物理快报》2020, 117, 230502。[33] S. Ham, S. Choi, H. Cho, S.-I. Na, G. Wang, 《先进功能材料》2019, 29, 1806646。

[34] F. Zhou, Z. Zhou, J. Chen, T. H. Choy, J. Wang, N. Zhang, Z. Lin, S. Yu, J. Kang, H.-S. P. Wong, 《自然·纳米技术》2019年, 14, 776. [35] W. Huang, P. Hang, Y. Wang, K. Wang, S. Han, Z. Chen, W. Peng, Y. Zhu, M. Xu, Y. Zhang, Y. Fang, X. Yu, D. Yang, X. Pi, 《纳米能源》2020年, 73, 104790. [36] R. A. John, F. Liu, N. A. Chien, M. R. Kulkarni, C. Zhu, Q. Fu, A. Basu, Z. Liu, N. Mathews, 《先进材料》2018年, 30, 1800220. [37] Y. Zhu, W. Huang, Y. He, L. Yin, Y. Zhang, D. Yang, X. Pi, 《研究》2020年, 2020. [38] S. G. Sarwat, T. Moraitis, C. D. Wright, H. Bhaskaran, 《自然·通讯》2022年, 13, 2247. [39] P. R. Prucnal, B. J. Shastri, T. F. de Lima, M. A. Nahmias, A. N. Tait, 《先进光学与光子学》2016年, 8, 228. [40] K. A. Clark, D. Cletheroe, T. Gerard, I. Haller, K. Jozwik, K. Shi, B. Thomsen, H. Williams, G. Zervas, H. Ballani, P. Bayvel, P. Costa, Z. Liu, 《自然·电子学》2020年, 3, 426. [41] A. S. Raja, S. Lange, M. Karpov, K. Shi, X. Fu, R. Behrendt, D. Cletheroe, A. Lukashchuk, I. Haller, F. Karinou, B. Thomsen, K. Jozwik, J. Liu, P. Costa, T. J. Kippenberg, H. Ballani, 《自然·通讯》2021年, 12, 5867. [42] X. Zhuge, J. Wang, F. Zhuge, 《固态物理学报：快速研究快报》2019年, 13, 1900082. [43] J. Zhang, S. Dai, Y. Zhao, J. Zhang, J. Huang, 《先进智能系统》2020年, 2, 1900136. [44] Y. Wang, L. Yin, W. Huang, Y. Li, S. Huang, Y. Zhu, D. Yang, X. Pi, 《先进智能系统》2021年, 3, 2000099. [45] G. Wang, R. Wang, W. Kong, J. Zhang, 《认知神经动力学》2018年, 12, 615. [46] F. Zhou, J. Chen, X. Tao, X. Wang, Y. Chai, 《研究》2019年, 2019, 9490413. [47] G. Chen, H. Cao, J. Conradt, H. Tang, F. Rohrbein, A. Knoll, 《IEEE信号处理杂志》2020年, 37, 34. [48] 道路机动车辆驾驶自动化系统相关术语的分类与定义 - 国际汽车工程师学会，2021 年。[49] J. von Neumann, 《 IEEE 计算史年刊》 1993 年 , 15, 27. [50] L. Null, J. Lobur, 计算机组织与体系结构基础，Jones & Bartlett Learning，2014年。[51] G. D. Boyd, 《应用光学》1987年, 26, 2712. [52] P. A. Merolla, J. V. Arthur, R. Alvarez-Icaza, A. S. Cassidy, J. Sawada, F. Akopyan, B. L. Jackson, N. Imam, C. Guo, Y. Nakamura, B. Brezzo, I. Vo, S. K. Esser, R. Appuswamy, B. Taba, A. Amir, M. D. Flickner, W. P. Risk, R. Manohar, D. S. Modha, Science 2014年, 345, 668.[53] M. M. Waldrop, 《自然新闻》2016年, 530, 144. [54] S. Qin, F. Wang, Y. Liu, Q. Wan, X. Wang, Y. Xu, Y. Shi, X. Wang, R. Zhang, 《二维材料》2017年, 4, 035022. [55] S. Zhao, Z. Ni, H. Tan, Y. Wang, H. Jin, T. Nie, M. Xu, X. Pi, D. Yang, 《纳米能源》2018年, 54, 383. [56] L. Yin, C. Han, Q. Zhang, Z. Ni, S. Zhao, K. Wang, D. Li, M. Xu, H. Wu, X. Pi, D. Yang, 《纳米能源》2019年, 63, 103859. [57] Y.-T. Yang, H.-C. Tien, C.-C. Chueh, W.-Y. Lee, 《材料化学与物理》2022年, 287, 126263. [58] B. Pradhan, S. Das, J. Li, F. Chowdhury, J. Cherusseri, D. Pandey, D. Dev, A. Krishnaprasad, E. Barrios, A. Towers, 《科学进展》2020年, 6, eaay5225. [59] J. Hao, Y.-H. Kim, S. N. Habisreutinger, S. P. Harvey, E. M. Miller, S. M. Foradori, M. S. Arnold, Z. Song, Y. Yan, J. M. Luther, J. L. Blackburn, 《科学进展》2021年, 7, eabf1959. [60] Y.-H. Kim, R. Song, J. Hao, Y. Zhai, L. Yan, T. Moot, A. F. Palmstrom, R. Brunecky, W. You, J. J. Berry, J. L. Blackburn, M. C. Beard, V. Blum, J. M. Luther, 《先进功能材料》2022年, n/a, 2200454. [61] Y. Wang, Z. Lv, J. Chen, Z. Wang, Y. Zhou, L. Zhou, X. Chen, S.-T. Han, 《先进材料》2018年, 30, 1802883.

[62] J. Jiang, W. Hu, D. Xie, J. Yang, J. He, Y. Gao, Q. Wan, Nanoscale 2019年, 11, 1360. [63] L. Shao, H. Wang, Y. Yang, Y. He, Y. Tang, H. Fang, J. Zhao, H. Xiao, K. Liang, M. Wei, W. Xu, M. Luo, Q. Wan, W. Hu, T. Gao, Z. Cui, ACS Applied Materials & Interfaces 2019年, 11, 12161. [64] K. Wang, S. Dai, Y. Zhao, Y. Wang, C. Liu, J. Huang, 《Small》2019年, 15, 1900010. [65] S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, C. Ballif, 《物理化学快报》2014年, 5, 1035. [66] X. Y. Chin, D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, C. Soci, 《自然·通讯》2015年, 6, 7383. [67] Satyaprasad P. Senanayak, Bingyan Yang, Tudor H. Thomas, Nadja Giesbrecht, Wenchao Huang, Eliot Gann, Bhaskaran Nair, Karl Goedel, Suchi Guha, Xavier Moya, Christopher R. McNeill, Pablo Docampo, Aditya Sadhanala, Richard H. Friend, Henning Sirringhaus, 《科学进展》2017年, 3, e1601935. [68] Y. Repelin, C. Proust, E. Husson, J. M. Beny, J. of Solid State Chem, 已投稿, 1995. [69] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, Science 1999, 286, 945. [70] L. M. Herz, ACS Energy Letters 2017年, 2, 1539. [71] Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, J. Huang, 《自然·材料》2015年, 14, 193. [72] Y. Yuan, T. Li, Q. Wang, J. Xing, A. Gruverman, J. Huang, 《科学进展》2017年, 3, e1602164. [73] Ross A. Kerner, Philip Schulz, Jeffrey A. Christians, Sean P. Dunfield, Benjia Dou, Lianfeng Zhao, Glenn Teeter, Joseph J. Berry, Barry P. Rand, APL Mater. 2019, 7, 041103. [74] J. Hao, H. Lu, S. U. Nanayakkara, S. P. Harvey, J. L. Blackburn, A. J. Ferguson, 《先进电子材料》2020年, 6, 2000831. [75] J. Hao, Y.-H. Kim, S. N. Habisreutinger, S. P. Harvey, E. M. Miller, S. M. Foradori, M. S. Arnold, Z. Song, Y. Yan, J. M. Luther, J. L. Blackburn, 《科学进展》2021年, 7, eabf1959. [76] W. Xu, H. Cho, Y.-H. Kim, Y.-T. Kim, C. Wolf, C.-G. Park, T.-W. Lee, 《先进材料》2016年, 28, 5916. [77] J. Xing, Q. Wang, Q. Dong, Y. Yuan, Y. Fang, J. Huang, Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, 18, 30484.[78] Rosales, Bryan A, Schutt, Kelly, Berry, Joseph J, Wheeler, Lance M, 已投稿 2022年. [79] Y. Cheng, L. Ding, 《能源与环境科学》2021年, 14, 3233. [80] A. A. Zhumekenov, M. I. Saidaminov, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, Joule 2021年, 5, 2027. [81] Y. Du, S. Liu, Z. Zhou, H. H. Lee, T. C. Ho, S.-P. Feng, C. Y. Tso, Mater. Today Phys. 2022, 23, 100624. [82] M. De Bastiani, M. I. Saidaminov, I. Dursun, L. Sinatra, W. Peng, U. Buttner, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, Chemistry of Materials 2017年, 29, 3367. [83] Y. Zhang, C. Y. Tso, J. S. Iñigo, S. Liu, H. Miyazaki, C. Y. H. Chao, K. M. Yu, Appl. Energy 2019, 254, 113690. [84] J. Lin, M. Lai, L. Dou, C. S. Kley, H. Chen, F. Peng, J. Sun, D. Lu, S. A. Hawks, C. Xie, F. Cui, A. P. Alivisatos, D. T. Limmer, P. Yang, 《自然·材料》2018年, 17, 261. [85] J. Zhang, S. Dai, Y. Zhao, J. Zhang, J. Huang, 《先进智能系统》2020年, 2, 1900136. [86] I. Raifuku, Y.-P. Chao, H.-H. Chen, C.-F. Lin, P.-E. Lin, L.-C. Shih, K.-T. Chen, J.-Y. Chen, J.-S. Chen, P. Chen, EcoMat 2021年, 3, e12142. [87] T. A. Berhe, W.-N. Su, C.-H. Chen, C.-J. Pan, J.-H. Cheng, H.-M. Chen, M.-C. Tsai, L.-Y. Chen, A. A. Dubale, B.-J. Hwang, 《能源与环境科学》2016年, 9, 323. [88] T. Leijtens, G. E. Eperon, N. K. Noel, S. N. Habisreutinger, A. Petrozza, H. J. Snaith, Advanced Energy Materials 2015, 5, 1500963. [89] L. Shi, M. P. Bucknall, T. L. Young, M. Zhang, L. Hu, J. Bing, D. S. Lee, J. Kim, T. Wu, N. Takamure, D. R. McKenzie, S. Huang, M. A. Green, A. W. Y. Ho-Baillie, Science 2020年, 368, eaba2412.

[90] G. Vats, J. Perantie, J. Palosaari, J. Juuti, J. Seidel, Y. Bai, 《ACS应用电子材料》2020, 2, 2829. [91] J. Park, O. G. Reid, J. L. Blackburn, G. Rumbles, 《自然·通讯》2015, 6, 8809. [92] F. Rubio-Marcos, D. A. Ochoa, A. Del Campo, M. A. García, G. R. Castro, J. F. Fernandez, J. E. García, 《自然·光子学》2018, 12, 29. [93] G. Vats, Y. Bai, J. Seidel, Adv. Photonics Res. 2021, 2, 2100050. [94] H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, C. C. Stoumpos, O. Durand, J. W. Strzalka, B. Chen, R. Verduzco, P. M. Ajayan, S. Tretiak, Science 2018, 360, 67. [95] G. Vats, Y. Bai, D. Zhang, J. Juuti, J. Seidel, 《先进光学材料》2019, 7, 1800858. [96] R. A. John, Y. Demirağ, Y. Shynkarenko, Y. Berezovska, N. Ohannessian, M. Payvand, P. Zeng, M. I. Bodnarchuk, F. Krumeich, G. Kara, 《自然·通讯》2022, 13, 1. [97] S. Gao, X. Yi, J. Shang, G. Liu, R.-W. Li, Chem. Soc. Rev. 2019, 48, 1531. [98] Z. Fan, K. Sun, J. Wang, 《材料化学杂志A》2015, 3, 18809. [99] R. Pandey, G. Vats, J. Yun, C. R. Bowen, A. W. Ho-Baillie, J. Seidel, K. T. Butler, S. I. Seok, 《先进材料》2019, 31, 1807376. [100] L. Qian, Y. Sun, M. Wu, C. Li, D. Xie, L. Ding, G. Shi, Nanoscale 2018, 10, 6837. [101] R. A. John, N. Yantara, Y. F. Ng, G. Narasimman, E. Mosconi, D. Meggiolaro, M. R. Kulkarni, P. K. Gopalakrishnan, C. A. Nguyen, F. De Angelis, 《先进材料》2018, 30, 1805454.[102] S. G. Kim, Q. Van Le, J. S. Han, H. Kim, M.-J. Choi, S. A. Lee, T. L. Kim, S. B. Kim, S. Y. Kim, H. W. Jang, 《先进功能材料》2019, 29, 1906686. [103] H. Yu, J. Gong, H. Wei, W. Huang, W. Xu, Mater. Chem. Front. 2019, 3, 941. [104] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, K. A. Bush, R. Prasanna, T. Leijtens, M. D. McGehee, ACS Energy Letters 2018, 3, 1772. [105] E. J. Yoo, M. Lyu, J.-H. Yun, C. J. Kang, Y. J. Choi, L. Wang, 《先进材料》2015, 27, 6170. [106] E. Yoo, M. Lyu, J.-H. Yun, C. Kang, Y. Choi, L. Wang, Journal of Materials Chemistry C 2016, 4, 7824. [107] S. Gholipour, M. Saliba, 收录于《钙钛矿太阳能电池材料的表征技术》（编者：Pazoki, M.; Hagfeldt, A.; Edvinsson, T.），爱思唯尔，2020年，第1–22页。 [108] B. A. Rosales, L. E. Mundt, T. G. Allen, D. T. Moore, K. J. Prince, C. A. Wolden, G. Rumbles, L. T. Schelhas, L. M. Wheeler, 《自然·通讯》2020, 11, 5234. [109] A. Swarnkar, A. R. Marshall, E. M. Sanehira, B. D. Chernomordik, D. T. Moore, J. A. Christians, T. Chakrabarti, J. M. Luther, Science 2016, 354, 92. [110] Y. Dong, T. Qiao, D. Kim, D. Parobek, D. Rossi, D. H. Son, Nano Lett. 2018, 18, 3716. [111] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, A. Nakao, Phys. Rev. B 2003, 67, 155405. [112] J. Gong, H. Yu, X. Zhou, H. Wei, M. Ma, H. Han, S. Zhang, Y. Ni, Y. Li, W. Xu, 《先进功能材料》2020, 30, 2005413. [113] J. Li, Q. Dong, N. Li, L. Wang, Advanced Energy Materials 2017, 7, 1602922. [114] L.-W. Chen, W.-C. Wang, S.-H. Ko, C.-Y. Chen, C.-T. Hsu, F.-C. Chiao, T.-W. Chen, K.-C. Wu, H.-W. Lin, 《先进智能系统》2021, 3, 2000196. [115] S. Ham, S. Choi, H. Cho, S.-I. Na, G. Wang, 《先进功能材料》2019, 29, 1806646. [116] T. Matsushima, S. Hwang, A. S. Sandanayaka, C. Qin, S. Terakawa, T. Fujihara, M. Yahiro, C. Adachi, 《先进材料》2016, 28, 10275. [117] W. Yu, F. Li, L. Yu, M. R. Niazi, Y. Zou, D. Corzo, A. Basu, C. Ma, S. Dey, M. L. Tietze, 《自然·通讯》2018, 9, 1. [118] Y. Gao, Z. Wei, P. Yoo, E. Shi, M. Zeller, C. Zhu, P. Liao, L. Dou, 《美国化学会志》2019, 141, 15577. [119] S. Zhou, G. Zhou, Y. Li, X. Xu, Y.-J. Hsu, J. Xu, N. Zhao, X. Lu, ACS Energy Letters 2020, 5, 2614.[120] F. Li, C. Ma, H. Wang, W. Hu, W. Yu, A. D. Sheikh, T. Wu, 《自然·通讯》2015, 6, 1. [121] S. G. Sarwat, T. Moraitis, C. D. Wright, H. Bhaskaran, 《自然·通讯》2022, 13, 2247.

[122] J. Feldmann, N. Youngblood, M. Karpov, H. Gehring, X. Li, M. Stappers, M. Le Gallo, X. Fu, A. Lukashchuk, A. S. Raja, J. Liu, C. D. Wright, A. Sebastian, T. J. Kippenberg, W. H. P. Pernice, H. Bhaskaran, 《自然》2021, 589, 52. [123] J. Riemensberger, A. Lukashchuk, M. Karpov, W. Weng, E. Lucas, J. Liu, T. J. Kippenberg, 《自然》2020年, 581, 164. [124] A. S. Raja, S. Lange, M. Karpov, K. Shi, X. Fu, R. Behrendt, D. Cletheroe, A. Lukashchuk, I. Haller, F. Karinou, B. Thomsen, K. Jozwik, J. Liu, P. Costa, T. J. Kippenberg, H. Ballani, 《自然·通讯》2021, 12, 5867. [125] S. Dai, Y. Zhao, Y. Wang, J. Zhang, L. Fang, S. Jin, Y. Shao, J. Huang, 《先进功能材料》2019, 29, 1903700. [126] Y. Sun, L. Qian, D. Xie, Y. Lin, M. Sun, W. Li, L. Ding, T. Ren, T. Palacios, 《先进功能材料》2019, 29, 1902538. [127] X. Zhu, W. D. Lu, 《ACS纳米》2018, 12, 1242. [128] D. Hao, J. Zhang, S. Dai, J. Zhang, J. Huang, ACS Applied Materials & Interfaces 2020, 12, 39487. [129] M.-Y. Liao, Y.-C. Chiang, C.-H. Chen, W.-C. Chen, C.-C. Chueh, ACS Applied Materials & Interfaces 2020, 12, 36398. [130] L. Yin, W. Huang, R. Xiao, W. Peng, Y. Zhu, Y. Zhang, X. Pi, D. Yang, Nano Lett. 2020, 20, 3378.[131] J. Hao, H. Lu, L. Mao, X. Chen, M. C. Beard, J. L. Blackburn, 《ACS纳米》2021, 15, 7608. [132] Z. Liu, S. Dai, Y. Wang, B. Yang, D. Hao, D. Liu, Y. Zhao, L. Fang, Q. Ou, S. Jin, J. Zhao, J. Huang, 《先进功能材料》2020, 30, 1906335. [133] Y. Zheng, F. Luo, L. Ruan, J. Tong, L. Yan, C. Sun, X. Zhang, J. Alloys Compd. 2022, 909, 164613.[134] F. Huang, F. Fang, Y. Zheng, Q. You, H. Li, S. Fang, X. Cong, K. Jiang, Y. Wang, C. Han, W. Chen, Y. Shi, Nano Res. 44. [135] Y. Cao, X. Sha, X. Bai, Y. Shao, Y. Gao, Y.-M. Wei, L. Meng, N. Zhou, J. Liu, B. Li, X.-F. Yu, J. Li, 《先进电子材料》2022年, 8, 2100902. [136] S. Subramanian Periyal, M. Jagadeeswararao, S. E. Ng, R. A. John, N. Mathews, Advanced Materials Technologies 2020, 5, 2000514. [137] L. Yang, M. Singh, S.-W. Shen, K.-Y. Chih, S.-W. Liu, C.-I. Wu, C.-W. Chu, H.-W. Lin, 《先进功能材料》2021, 31, 2008259. [138] F. Ma, Y. Zhu, Z. Xu, Y. Liu, X. Zheng, S. Ju, Q. Li, Z. Ni, H. Hu, Y. Chai, 《先进功能材料》2020, 30, 1908901. [139] K. Lee, H. Han, Y. Kim, J. Park, S. Jang, H. Lee, S. W. Lee, H. Kim, Y. Kim, T. Kim, D. Kim, G. Wang, C. Park, 《先进功能材料》2021, 31, 2105596. [140] T. Alexoudi, G. T. Kanellos, N. Pleros, Light Sci. Appl. 2020, 9, 91. [141] C. Ríos, M. Stegmaier, P. Hosseini, D. Wang, T. Scherer, C. D. Wright, H. Bhaskaran, W. H. P. Pernice, 《自然·光子学》2015, 9, 725. [142] Z. Cheng, C. Ríos, W. H. P. Pernice, C. David Wright, H. Bhaskaran, 《科学进展》2017, 3, e1700160.[143] C. Lian, C. Vagionas, T. Alexoudi, N. Pleros, N. Youngblood, C. Ríos, 《纳米光子学》2022. [144] H. Jiang, S. Cui, Y. Chen, H. Zhong, Nano Sel. 2021, 2, 2040. [145] J. A. Steele, M. Lai, Y. Zhang, Z. Lin, J. Hofkens, M. B. J. Roeffaers, P. Yang, Acc. Mater. Res. 2020, 1, 3. [146] F. Palazon, G. Almeida, Q. A. Akkerman, L. De Trizio, Z. Dang, M. Prato, L. Manna, Chemistry of Materials 2017, 29, 4167. [147] S. Toso, D. Baranov, L. Manna, 《化学研究述评》2021, 54, 498. [148] J. C. Dahl, X. Wang, X. Huang, E. M. Chan, A. P. Alivisatos, 《美国化学会志》2020, 142, 11915.[149] Q. A. Akkerman, L. Manna, ACS Energy Letters 2020, 5, 604.

[150] Q.-Q. Jia, Q.-F. Luo, H.-F. Ni, C.-Y. Su, D.-W. Fu, L.-Y. Xie, H.-F. Lu, 《物理化学杂志C》2022年, 126, 1552。[151] D. Umeyama, Y. Lin, H. I. Karunadasa, 《材料化学》2016年, 28, 3241。[152] M. Mączka, M. Ptak, A. Gągor, D. Stefańska, A. Sieradzki, 《材料化学》2019年, 31, 8563。[153] J. M. Frost, A. Walsh, 《化学研究述评》2016年, 49, 528。[154] O. J. Weber, D. Ghosh, S. Gaines, P. F. Henry, A. B. Walker, M. S. Islam, M. T. Weller, 《材料化学》2018年, 30, 3768。[155] J. A. Steele, H. Yuan, C. Y. X. Tan, M. Keshavarz, C. Steuwe, M. B. J. Roeffaers, J. Hofkens, 《ACS纳米》2017年, 11, 8072。[156] Y. Chen, Y. Lei, Y. Li, Y. Yu, J. Cai, M.-H. Chiu, R. Rao, Y. Gu, C. Wang, W. Choi, H. Hu, C. Wang, Y. Li, J. Song, J. Zhang, B. Qi, M. Lin, Z. Zhang, A. E. Isla m, B. Maruyama, S. Dayeh, L.-J. Li, K. Yang, Y.-H. Lo, S. Xu, 《自然》2020年, 577, 209。[157] F. Fu, S. Pisoni, Q. Jeangros, J. Sastre-Pellicer, M. Kawecki, A. Paracchino, T. Moser, J. Werner, C. Andres, L. Duchêne, P. Fiala, M. Rawlence, S. Nicolay, C. Ballif, A. N. Tiwari, S. Buecheler, 《能源与环境科学》2019年, 12, 3074。[158] Steele Julian A., Jin Handong, Dovgaliuk Iurii, Berger Robert F., Braeckevelt Tom, Yuan Haifeng, Martin Cristina, Solano Eduardo, Lejaeghere Kurt, Rogge Sven M. J., Notebaert Charlotte, Vandezande Wouter, Janssen Kris P. F., Goderis Bart, Debroye Elke, Wang Ya- Kun, Dong Yitong, Ma Dongxin, Saidaminov Makhsud, Tan Hairen, Lu Zhenghong, Dyadkin Vadim, Chernyshov Dmitry, Van Speybroeck Veronique, Sargent Edward H., Hofkens Johan, Roeffaers Maarten B. J., Science 2019年, 365, 679。[159] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, K. Zhu, 《材料化学》2016年, 28, 284。[160] E. M. Sanehira, A. R. Marshall, J. A. Christians, S. P. Harvey, P. N. Ciesielski, L. M. Wheeler, P. Schulz, L. Y. Lin, M. C. Beard, J. M. Luther, 《科学进展》2017年, 3, eaao4204。[161] K. Leng, I. Abdelwahab, I. Verzhbitskiy, M. Telychko, L. Chu, W. Fu, X. Chi, N. Guo, Z. Chen, Z. Chen, C. Zhang, Q.-H. Xu, J. Lu, M. Chhowalla, G. Eda, K. P. Loh, 《自然·材料》2018年, 17, 908。[162] J. Hegedüs, S. R. Elliott, 《自然·材料》2008年, 7, 399。[163] A. Singh, M. K. Jana, D. B. Mitzi, 《先进材料》2021年, 33, 2005868。[164] P. K. Nayak, D. T. Moore, B. Wenger, S. Nayak, A. A. Haghighirad, A. Fineberg, N. K. Noel, O. G. Reid, G. Rumbles, P. Kukura, K. A. Vincent, H. J. Snaith, 《自然·通讯》2016年, 7, 13303。[165] X. Huang, Q. Guo, D. Yang, X. Xiao, X. Liu, Z. Xia, F. Fan, J. Qiu, G. Dong, 《自然·光子学》2020年, 14, 82。[166] M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, B. Murali, E. Alarousu, V. M. Burlakov, W. Peng, I. Dursun, L. Wang, Y. He, G. Maculan, A. Goriely, T. Wu, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, 《自然·通讯》2015年, 6, 7586。[167] Z. Yang, H. Zhang, Z. Fang, J. Yi, P. Song, X. Yu, D. Zhou, J. Qiu, X. Xu, 《化学工程杂志》2022年, 427, 131379。[168] B. Ya ng, F. Zheng, S. Mei, Z. Chen, Y. Xie, H. Dai, X. Wei, W. Zhang, F. Xie, J. Ju, Y. Chu, J. Zou, R. Guo, 《应用表面科学》2020年, 512, 145655。[169] D. B. Mitzi, D. R. Medeiros, P. R. L. Malenfant, 《无机化学》2002年, 41, 2134。[170] M. D. Smith, L. Pedesseau, M. Kepenekian, I. C. Smith, C. Katan, J. Even, H. I. Karunadasa, 《化学科学》2017年, 8, 1960。[171] D. Bogachuk, L. Wagner, S. Mastroianni, M. Daub, H. Hillebrecht, A. Hinsch, 《材料化学杂志A》2020年, 8, 9788。[172] L. Hao, Q. Zhao, X. Wang, S. Pang, G. Cui, Journal of Materials Chemistry C 2022年, 10, 2390。[173] Y. Zhao, K. Zhu, 《化学通讯》2014年, 50, 1605。[174] Z. Zhou, Z. Wang, Y. Zhou, S. Pang, D. Wang, H. Xu, Z. Liu, N. P. Padture, G. Cui, 《德国应用化学国际版》2015年, 54, 9705。

[175] Q. Jiang, M. Chen, J. Li, M. Wang, X. Zeng, T. Besara, J. Lu, Y. Xin, X. Shan, B. Pan, C. Wang, S. Lin, T. Siegrist, Q. Xiao, Z. Yu, 《ACS纳米》2017年，11，1073。[176] Y. Yuan, Q. Wang, Y. Shao, H. Lu, T. Li, A. Gruverman, J. Huang, Advanced Energy Materials 2016年，6，1501803。[177] M. S. Whittingham, Science 1976，192，1126。[178] S. Narayanan, N. Parikh, M. M. Tavakoli, M. Pandey, M. Kumar, A. Kalam, S. Trivedi, D. Prochowicz, P. Yadav, European Journal of Inorganic Chemistry 2021年，2021年，1201。[179] J. A. Dawson, A. J. Naylor, C. Eames, M. Roberts, W. Zhang, H. J. Snaith, P. G. Bruce, M. S. Islam, 《ACS能源快报》2017年，2，1818。[180] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, M. D. McGehee, 《化学科学》2015年，6，613。[181] H. Zhang, X. Fu, Y. Tang, H. Wang, C. Zhang, W. W. Yu, X. Wang, Y. Zhang, M. Xiao, 《自然·通讯》2019年，10，1088。[182] E. G. Tulsky, J. R. Long, 《材料化学》2001年，13，1149。[183] L. M. Wheeler, N. C. Anderson, T. S. Bliss, M. P. Hautzinger, N. R. Neale, 《物理化学杂志C》2018年，122，14029。[184] M. Li, D. Yang, X. Huang, H. Zhang, Y. Zhao, B. Yin, Q. Pan, J. Kang, N. Zheng, X. Liu, J. Qiu, Z. Yang, G. Dong, 《先进材料》34，2201413。[185] A. Kanwat, B. Ghosh, S. E. Ng, P. J. S. Rana, Y. Lekina, T. J. N. Hooper, N. Yantara, M. Kovalev, B. Chaudhary, P. Kajal, B. Febriansyah, Q. Y. Tan, M. Klein, Z. X. Shen, J. W. Ager, S. G. Mhaisalkar, N. Mathews, 《ACS纳米》2022年，16，2942。[186] H. Zhao, T. Lin, S. Shi, W. Bai, T. Xuan, T. Zhou, R.-J. Xie, Journal of Materials Chemistry C 2022年，10，7552。[187] P. Ma, Y. Hou, Y. Zheng, J. Su, L. Li, N. Liu, Z. Zhang, Y. Ma, Y. Gao, 《化学工程杂志》2022年，436，135077。[188] Z. Wang, Y. Zhang, X. Liu, Y. Yu, F. Xu, J. Ding, X. Liang, K. Yang, W. Xiang, Advanced Materials Technologies 2021年，6，2100654。[189] B. R. Vincent, K. N. Robertson, T. S. Cameron, O. Knop, Canadian Journal of Chemistry 1987年，65，1042。[190] C. Zheng, O. Rubel, 《物理化学杂志C》2019年，123，19385。[191] A. Halder, D. Choudhury, S. Ghosh, A. S. Subbiah, S. K. Sarkar, 《物理化学快报》2015年，6，3180。[192] S. Liu, Y. W. Du, C. Y. Tso, H. H. Lee, R. Cheng, S. Feng, K. M. Yu, 《先进功能材料》2021年，31，2010426。[193] Y. Zhang, Z. Wang, S. Hu, P. Yan, H. Li, C. Sheng, 《ACS应用材料与界面》2021年，13，12042。[194] S. Liu, Y. Li, Y. Wang, K. M. Yu, B. Huang, C. Y. Tso, 《先进科学》2022年，n/a，2106090。[195] S. K. Sharma, C. Phadnis, T. K. Das, A. Kumar, B. Kavaipatti, A. Chowdhury, A. Yella, 《材料化学》2019年，31，3111。[196] L.-J. Xu, H. Lin, S. Lee, C. Zhou, M. Worku, M. Chaaban, Q. He, A. Plaviak, X. Lin, B. Chen, M.-H. Du, B. Ma, 《材料化学》2020年，32，4692。[197] K. Wang, S. Dai, Y. Zhao, Y. Wang, C. Liu, J. Huang, 《Small》2019年，15，1900010。[198] Y. Sun, L. Qian, D. Xie, Y. Lin, M. Sun, W. Li, L. Ding, T. Ren, T. Palacios, 《先进功能材料》2019年，29，1902538。[199] M.-Y. Liao, Y.-C. Chiang, C.-H. Chen, W.-C. Chen, C.-C. Chueh, 《ACS应用材料与界面》2020年，12，36398。[200] J. Sun, S. Oh, Y. Choi, S. Seo, M. J. Oh, M. Lee, W. B. Lee, P. J. Yoo, J. H. Cho, J.-H. Park, 《先进功能材料》2018年，28，1804397。[201] J. J. Yu, L. Y. Liang, L. X. Hu, H. X. Duan, W. H. Wu, H. L. Zhang, J. H. Gao, F. Zhuge, T. C. Chang, H. T. Cao, 《纳米能源》2019年，62，772。

[202] S. M. Kwon, S. W. Cho, M. Kim, J. S. Heo, Y.-H. Kim, S. K. Park, 《先进材料》2019年, 31, 1906433.[203] Q. Wu, J. Wang, J. Cao, C. Lu, G. Yang, X. Shi, X. Chuai, Y. Gong, Y. Su, Y. Zhao, N. Lu, D. Geng, H. Wang, L. Li, M. Liu, 《先进电子材料》2018年, 4, 1800556. [204] H. K. Li, T. P. Chen, P. Liu, S. G. Hu, Y. Liu, Q. Zhang, P. S. Lee, 《应用物理学杂志》2016年, 119, 244505.[205] M. Lee, W. Lee, S. Choi, J.-W. Jo, J. Kim, S. K. Park, Y.-H. Kim, 《先进材料》2017年, 29, 1700951.[206] J. Wang, Y. Chen, L.-A. Kong, Y. Fu, Y. Gao, J. Sun, 《应用物理快报》2018年, 113, 151101. [207] Y. Yang, Y. He, S. Nie, Y. Shi, Q. Wan, 《IEEE电子器件快报》2018年, 39, 897. [208] Y. B. Guo, L. Q. Zhu, W. T. Gao, Z. Y. Ren, H. Xiao, Z. Y. Ge, 《有机电子学》2019年, 71, 31. [209] W. Alquraishi, Y. Fu, W. Qiu, J. Wang, Y. Chen, L.-A. Kong, J. Sun, Y. Gao, 《有机电子学》2019年, 71, 72. [210] H. Tan, G. Liu, H. Yang, X. Yi, L. Pan, J. Shang, S. Long, M. Liu, Y. Wu, R.-W. Li, 《ACS纳米》2017年, 11, 11298. [211] H. Tan, G. Liu, X. Zhu, H. Yang, B. Chen, X. Chen, J. Shang, W. D. Lu, Y. Wu, R.-W. Li, 《先进材料》2015, 27, 2797. [212] D.-C. Hu, R. Yang, L. Jiang, X. Guo, 《ACS应用材料与界面》2018年, 10, 6463. [213] M. Kumar, J. Kim, C.-P. Wong, 《纳米能源》2019年, 63, 103843. [214] L. Zhao, Z. Fan, S. Cheng, L. Hong, Y. Li, G. Tian, D. Chen, Z. Hou, M. Qin, M. Zeng, X. Lu, G. Zhou, X. Gao, J.-M. Liu, 《先进电子材料》2020年, 6, 1900858. [215] S. Gao, G. Liu, H. Yang, C. Hu, Q. Chen, G. Gong, W. Xue, X. Yi, J. Shang, R.-W. Li, 《ACS纳米》2019年, 13, 2634. [216] N. Yang, C.-Z. Hu, Z.-Q. Ren, S.-Y. Bao, B.-B. Tian, F.-Y. Yue, P.-H. Xiang, N. Zhong, C.- G. Duan, J.-H. Chu, 《ACS应用电子材料》2020年, 2, 1035. [217] S. Wang, X. Hou, L. Liu, J. Li, Y. Shan, S. Wu, D. W. Zhang, P. Zhou, 《研究》2019年, 2019. [218] H.-K. He, R. Yang, W. Zhou, H.-M. Huang, J. Xiong, L. Gan, T.-Y. Zhai, X. Guo, 《Small》2018年, 14, 1800079. [219] S. W. Cho, S. M. Kwon, M. Lee, J.-W. Jo, J. S. Heo, Y.-H. Kim, H. K. Cho, S. K. Park, 《纳米能源》2019年, 66, 104097. [220] S. Wang, C. Chen, Z. Yu, Y. He, X. Chen, Q. Wan, Y. Shi, D. W. Zhang, H. Zhou, X. Wang, 《先进材料》2019年, 31, 1806227. [221] C. Yang, J. Qian, S. Jiang, H. Wang, Q. Wang, Q. Wan, P. K. L. Chan, Y. Shi, Y. Li, 《先进光学材料》2020年, 8, 2000153. [222] Y.-C. Chiang, C.-C. Hung, Y.-C. Lin, Y.-C. Chiu, T. Isono, T. Satoh, W.-C. Chen, 《先进材料》2020年, 32, 2002638. [223] S. Dai, X. Wu, D. Liu, Y. Chu, K. Wang, B. Yang, J. Huang, 《ACS应用材料与界面》2018年, 10, 21472. [224] T. Ahmed, S. Kuriakose, E. L. H. Mayes, R. Ramanathan, V. Bansal, M. Bhaskaran, S. Sriram, S. Walia, 《Small》2019年, 15, 1900966. [225] J.-Y. Mao, L. Hu, S.-R. Zhang, Y. Ren, J.-Q. Yang, L. Zhou, Y.-J. Zeng, Y. Zhou, S.-T. Han, Journal of Materials Chemistry C 2018年, 7, 48. [226] H. Tan, Z. Ni, W. Peng, S. Du, X. Liu, S. Zhao, W. Li, Z. Ye, M. Xu, Y. Xu, X. Pi, D. Yang, 《纳米能源》2018年, 52, 422. [227] A. N. Tait, T. F. de Lima, E. Zhou, A. X. Wu, M. A. Nahmias, B. J. Shastri, P. R. Prucnal, 《科学报告》2017年, 7, 7430. [228] D. A. B. Miller, 《光波技术杂志》2017年, 35, 346. [229] C. Ríos, N. Youngblood, Z. Cheng, M. L. Gallo, W. H. P. Pernice, C. D. Wright, A. Sabastian, H. Bhaskaran, 《科学进展》5, eaau575.

[230] E. Strelcov, Q. Dong, T. Li, J. Chae, Y. Shao, Y. Deng, A. Gruverman, J. Huang, A. Centrone, 《科学进展》2017年, 3, e1602165. [231] Y. Liu, L. Collins, R. Proksch, S. Kim, B. R. Watson, B. Doughty, T. R. Calhoun, M. Ahmadi, A. V. Ievlev, S. Jesse, 《自然·材料》2018年, 17, 1013. [232] G. Grosso, J. Graves, A. T. Hammack, A. A. High, L. V. Butov, M. Hanson, A. C. Gossard, 《自然·光子学》2009年, 3, 577. [233] Y. Liu, K. Dini, Q. Tan, T. Liew, K. S. Novoselov, W. Gao, 《科学进展》2020年, 6, eaba1830. [234] D. Unuchek, A. Ciarrocchi, A. Avsar, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Kis, 《自然》2018年, 560, 340.[235] S. D. Stranks, H. J. Snaith, 《自然·纳米技术》2015, 10, 391. [236] M. D. Smith, H. I. Karunadasa, 《化学研究述评》2018年, 51, 619. [237] X.-K. Liu, W. Xu, S. Bai, Y. Jin, J. Wang, R. H. Friend, F. Gao, 《自然·材料》2021年, 20, 10. [238] Y.-H. Kim, Y. Zhai, H. Lu, X. Pan, C. Xiao, E. A. Gaulding, S. P. Harvey, J. J. Berry, Z. V. Vardeny, J. M. Luther, M. C. Beard, Science 2021年, 371, 1129. [239] H. Zhu, J. Li, X. Lu, Q. Shi, L. Du, Z. Zhai, S. Zhong, W. Wang, W. Huang, L. Zhu, 《物理化学快报》2022年, 947. [240] K.-S. Lee, R. Kang, B. Son, D.-Y. Kim, N. E. Yu, D.-K. Ko, 《科学报告》2016年, 6, 37912. [241] Y. Zou, L. Cai, T. Song, B. Sun, 《Small Science》2021年, 1, 2000050. [242] K. J. Prince, M. Nardone, S. P. Dunfield, G. Teeter, M. Mirzokarimov, E. L. Warren, D. T. Moore, J. J. Berry, C. A. Wolden, L. M. Wheeler, 《细胞报告物理科学》2021年, 2, 100363. [243] K. J. Prince, C. P. Muzzillo, M. Mirzokarimov, C. A. Wolden, L. M. Wheeler, 《美国化学会应用能源材料》2022年. [244] A. Jaffe, Y. Lin, W. L. Mao, H. I. Karunadasa, 《美国化学会志》2015年, 137, 1673. [245] A. Elattar, H. Suzuki, R. Mishima, K. Nakao, H. Ota, T. Nishikawa, H. Inoue, A. K. K. Kyaw, Y. Hayashi, Journal of Materials Chemistry C 2021年, 9, 3264. [246] J. Feng, J. Wang, D. Wang, M. Han, G. Qian, F. Wu, Q. Lin, Z. Hu, 《ACS应用电子材料》2022年, 4, 225. [247] C. Pareja-Rivera, D. Solis-Ibarra, 《先进光学材料》2021年, 9, 2100633. [248] A. García-Fernández, I. Marcos-Cives, C. Platas-Iglesias, S. Castro-García, D. Vázquez- García, A. Fernández, M. Sánchez-Andújar, 《无机化学》2018年, 57, 7655. [249] A. Singh, S. Satapathi, 《先进光学材料》2021年, 9, 2101062. [250] W. Zhang, Z. Sun, J. Zhang, S. Han, C. Ji, L. Li, M. Hong, J. Luo, Journal of Materials Chemistry C 2017年, 5, 9967. [251] F. Igbari, Z.-K. Wang, L.-S. Liao, Advanced Energy Materials 2019年, 9, 1803150. [252] W. Ning, X.-G. Zhao, J. Klarbring, S. Bai, F. Ji, F. Wang, S. I. Simak, Y. Tao, X.-M. Ren, L. Zhang, W. Huang, I. A. Abrikosov, F. Gao, 《先进功能材料》2019年, 29, 1807375. [253] W. Li, N. U. Rahman, Y. Xian, H. Yin, Y. Bao, Y. Long, S. Yuan, Y. Zhang, Y. Yuan, J. Fan, 《半导体学报》2021年, 42, 072202.