

2023 年新型光电半导体材料热点回眸

马伟, 凡群平, 刘宇航, 闫晗, 周科, 王艺林, 赵超, 毕召召, 吴强, 王炳俊, 白海瑞

西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049

摘要 第三代光电半导体具有可溶液低成本加工, 透明轻薄, 柔韧性好, 可大面积成膜以及具有光电响应和离子传输能力等独特优势。聚焦此类半导体材料所制备的器件, 回顾了有机光伏以及有机/无机杂化钙钛矿光伏的最新进展, 探讨了其在柔性自供电、建筑光伏一体化等应用场景下的显著优势, 讨论了第三代发光器件在材料选择和结构设计等方面的发展及其在照明和显示领域的应用前景; 盘点了第三代半导体材料在人工光电突触方面的最新进展, 主要聚焦于新机理、新器件结构、新功能, 同时介绍了人工突触器件在感存算一体芯片、神经网络、智能仿生器件方面的最新应用。凝练了该领域所面临的重点科学问题, 并展望了未来的科研及应用趋势。

关键词 第三代光电半导体; 有机光伏; 钙钛矿光伏; 第三代发光器件; 人工光电突触

半导体材料具有介于导体和绝缘体之间的禁带宽度和一系列独特的光电性质, 是构筑光电半导体器件和集成电路的关键材料, 构成了现代半导体工业的基础。近几十年来, 以硅为代表的半导体材料及其器件促进了现代社会的飞速发展。然而, 外延生长等制备工艺限制了传统半导体在大面积器件制备和柔性器件制备中的应用。第三代光电半导体是指有机物半导体或有机/无机杂化半导体材料。相比于传统硅基半导体或 III-VII 主族化合物半导体, 第三代光电半导体具有可溶液低成本加工, 透明轻薄, 柔韧性好, 可大面积成膜以及具有光

电响应和离子传输能力等独特优势。因此, 基于此类材料制备的器件在柔性可穿戴器件、光伏建筑一体化、人工智能类脑计算等方面呈现光明的应用前景。本文盘点基于第三代半导体材料的光伏器件、第三代发光器件及人工光电突触等方面的最新进展和重大突破。

1 新型光伏材料及其器件应用

发展新型光伏技术是应对全球气候变暖、满足绿色能源需求和实现“双碳”目标的重要策略。第

收稿日期: 2023-12-29; 修回日期: 2024-01-05

基金项目: 科技部重点研发计划国际交流合作项目(2022YFE0132400); 陕西省科技创新团队项目(2020TD-002)

作者简介: 马伟, 长江学者特聘教授, 研究方向为有机光电子材料形貌表征和同步辐射 X 射线散射技术开发, 电子信箱: mswma@xjtu.edu.cn

引用格式: 马伟, 凡群平, 刘宇航, 等. 2023 年新型光电半导体材料热点回眸[J]. 科技导报, 2024, 42(1): 188-203; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2024.01.012

三代光伏器件具有便携、质轻、可溶液法大面积加工、半透明等独特优势,使其成为与能源驱动、光伏建筑一体化等新兴领域交叉融合的重要薄膜光伏技术。该技术的突破能够合理补充传统光伏的应用场景,同时,第三代光伏器件在高性能、低成本大尺寸模组呈现光明的应用前景,这些独特应用为我国抢占新型光伏器件技术制高点、为提升可再生能源自主创新能力奠定了坚实基础。

1.1 柔性光伏及其应用

有机光伏的活性层是由有机聚合物和/或小分子材料组成的,其较长的分子链和良好的光学可调性使有机光伏器件具有易实现柔性、半透明的特点,并作为供电模块驱动可穿戴设备,从而与现有的硅基光伏形成功能互补,展现出广阔的应用前景。经过 20 多年的发展,中外研究者从给体/受体材料的设计与合成、活性层形貌的调控与优化、器件光电转化物理过程的分析、大面积加工工艺的优化、模组的设计与制备等方面展开深入的研究,使得有机光伏的能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)由最初的不足 1% 逐渐提升近 20%,同时器件的稳定性也得到了显著提升,为有机光伏的产业化奠定了坚实基础。

硅光伏作为现有比较成熟的薄膜光伏技术,通常是在硬质基底上制备其组件,难以实现柔性组件的加工。相比之下,有机光伏的活性层是由共轭聚合物和/或小分子材料制备的,共轭聚合物材料具有半结晶性的特点,溶液法加工的薄膜中同时存在结晶相区和非晶相区,一方面,共轭聚合物较长的分子链可以有效连接不同的结晶相区;另一方面,非晶相区的存在使得薄膜可以耗散弯曲或者拉伸过程的应力,因此有机光伏的活性层具有本征柔性。传统的有机光伏器件通常由一个顶电极、含有电子给体和电子受体材料的活性层、界面层以及透明底部电极组成(图 1(a))^[1]。柔性有机光伏器件需要考虑器件的整体柔韧性,因此,包括电极、界面层和活性层在内的所有组成部分均应具有良好的柔韧性。其中,底电极作为光伏器件的主要支撑部分,应具有柔韧性好、光学透过率高、表面平整度好、热稳定性好等特点。目前,通常采用银纳米线

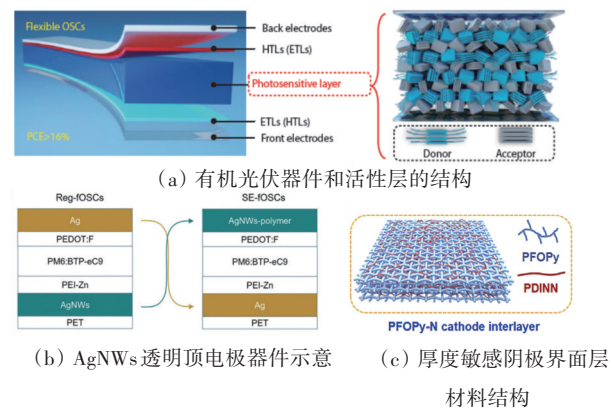


图 1 柔性有机光伏进展

或网格、超薄金属层、碳基材料等制备柔性透明底电极。柔性界面层通常采用聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)和聚电解质制备,以确保器件具有良好的空穴和电子收集能力。对于器件的活性层而言,目前常采用 *p*-型共轭聚合物作为给体, *n*-型共轭聚合物或非富勒烯小分子作为受体,通过溶液法制备成百纳米厚度的薄膜。当前,柔性有机光伏的 PCE 已超过 18%,达到了商业化的初步标准。为进一步实现兼具高效率 and 良好柔性的有机光伏器件,需要从上述电极、界面层和活性层等多个方面进行协同优化。

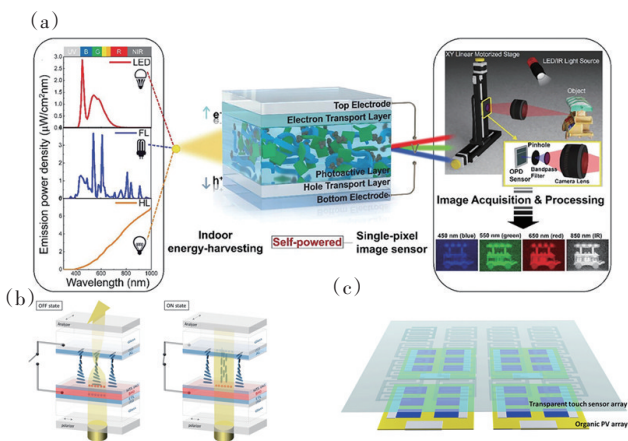
在柔性透明电极研究方面,银纳米线(AgNWs)由于具有透光率高、柔性好、可溶液加工等特点,成为有机光伏器件中可以取代氧化锡(ITO)基底的主要柔性透明电极候选材料。尽管基于 AgNWs 的透明底电极对于制备柔性有机光伏具有众多优势,但是 AgNWs 表面粗糙度较大,在其上层制备的大面积活性层中会形成电荷传输陷阱,显著提升漏电流,从而降低器件性能。近期,华中科技大学周印华等^[2]发现,通过将 AgNWs 底电极与金属顶电极互换位置,可以有效避免 AgNWs 的粗糙表面对器件性能的不利影响,如图 1(b)所示。该策略将 Ag 金属薄膜电极沉积在聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基底上,将 AgNWs 通过水转印的方式沉积到活性层和界面层之上,提升了大面积器件中活性层形貌的均匀性,从而在 21 cm² 的柔性模组器件中获得了 12.3% 的 PCE。在柔性界面层材料研究方面, PEDOT 类材料是目前较为常用的适用于制备柔性

有机光伏器件的空穴传输界面层材料。然而,其本征吸湿特性可能导致稳定性出现问题。为解决这一问题,研究人员通过向 PEDOT:PSS 中引入光交联剂形成交联薄膜,有效避免了 PEDOT:PSS 的吸水特点,从而提升柔性器件的稳定性;此外,PFN-Br、PDINO、PDINN 等共轭聚合物材料可以采用溶液法加工,成为常用柔性有机光伏器件的电子传输界面层材料。然而,此类材料的电子传输性能对于厚度非常敏感,在大面积加工过程中精确控制此类材料的膜厚成为目前亟需解决的难题。近期,江汉大学阳仁强等^[3]发现将 PDINN 与可交联界面层 PFOPy 共混(图 1(c)),可以得到对厚度不敏感的电子传输界面层,这是因为 PDINN 与 PFOPy 之间存在的电荷转移有效降低了 ITO 的功函数,从而提升了在不同厚度界面层中电子的传输和收集能力。在活性层调控方面,开发设计新型共轭聚合物材料,优化薄膜中相区分布及界面形貌成为实现高效柔性有机光伏器件的关键。例如,韩国科学技术院 Kim 等^[4]研究发现,通过在 PM6 主链中引入 PDMS 链段形成嵌段共聚物,可以有效增加薄膜相区的连接性,从而增大了活性层薄膜的力学可拉伸程度,显著提高了柔性器件的性能。综上所述,要实现高效柔性有机光伏的制备,需要综合优化柔性透明电极、界面层以及活性层的材料及加工工艺。

由于有机光伏具有本征柔性的显著优势,能够在柔性基底与刚性基底上都有效实现能量收集及输出功能,为能源驱动装置的应用提供新的可能性。现有的能源驱动装置,如锂离子电池等化学电源,通常面临能量密度相对较低、难以制备成柔性器件的问题,且这些装置很难实现能源的自动收集。因此,在物联网、电子皮肤等应用场景中,难以满足便捷性、微型化及低维护成本的应用需求。目前,有机光伏室内光条件下的 PCE 已超过 31%^[5],展现出低照明条件下为设备提供能源驱动的巨大潜力;同时由于其质轻、本征柔性及半透明等独特优势,有机光伏能够黏附在可移动且结构复杂的小型设备表面,极大增加设备便捷性并降低维护成本。作为自供能技术的重要组成部分,有机光伏的主要工作方式是与传感器等设备的集成,通过光电效应

产生光电流并输出能量,从而驱动传感装置工作。

近期,韩国高丽大学 Shim 等^[6]制备了同时具有光伏与光电探测器功能的自供能传感装置,显著降低了有机光伏与传感装置的工艺集成成本。在工作条件下,该装置能够吸收 400~1000 nm 波段的室内光并产生光电子,实现约 5 mm 像素尺寸的图像传感。器件经过优化后,在 1000 lx LED 5200 K 的室内光照条件下,其输出功率最高可达 $81 \mu\text{W}/\text{cm}^2$,满足图像传感器工作所需的功率要求,证明了在单一器件中兼具自供能及传感功能的可行性,有望降低有机光伏与有机光电探测器的集成成本,并为室内物联网设备的自供能方案提供了新的思路。斯特拉斯堡大学 Heiser 等^[7]报道了一种垂直型集成结构:将不含顶部金属电极的有机光伏与具有扭曲结构的向列型液晶制成叠层器件,随后夹在透明 ITO 玻璃板之间,使高阻值的液晶层与有机光伏串联工作(图 2(a))。光照条件下,该集成器件能够利用有机光伏光电效应产生的电场改变液晶的分子取向,进而自动调节器件的光透过率,无需外部电源。进一步,通过筛选有机光伏光吸收材料及吸光范围,能够实现可见光和近红外区域的透过率调节。这一特性对于智能窗户尤其重要,有望应用于未来建筑中以减少太阳能热效应并提高建筑物的能源利用率。在实际应用中,有机光伏作为能源驱



(a) 不同室内光源条件下,有机光伏驱动光电探测器进行图像传感的实验装置示意;(b) 有机光伏器件与向列型液晶的集成结构示意及工作状态;(c) 有机光伏器件与透明触摸传感器阵列的集成结构示意

图2 有机光伏作为能源驱动进展

动工作时,其输出参数受光照强度与辐照面积的影响较大。基于这一特性,Dahiya等^[8]通过在常规有机光伏器件顶部电极上集成透明的触摸传感器阵列,实现了非接触式的阴影感应与接触式的压力传感(图2(b))。在利用有机光伏器件产生能量驱动传感器阵列的同时,利用有机光伏光电压受辐照面积影响的特性使其充当阴影传感器,用于监测物体在集成器件表面投影面积的变化。通过有机光伏与传感材料以及集成方式的进一步优化,有望实现具有“视觉”“感觉”与“触觉”的自供能电子皮肤。由此可见,有机光伏与传感等设备的集成能够在室内光等弱光环境下有效工作并提供能源驱动,在供能设备的微型化及低成本运行方面具有独特的优势。因此,有机光伏在物联网、自供能电子皮肤等领域的能源驱动方面具有重要应用前景。

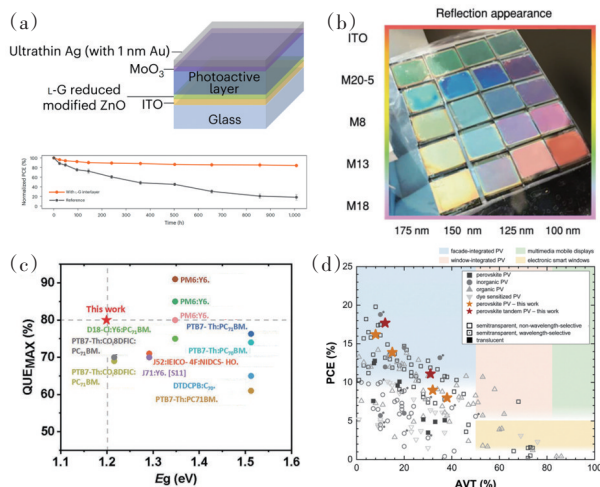
1.2 透明光伏及其应用

随着“双碳”战略的推进,发展绿色建筑也成为实现“碳中和”的重要一环,是双碳行动布局的重点。据相关资料统计,中国在建材生产、建筑构造和建筑使用过程中消耗的能源占到社会终端能耗的46.7%,这与可持续发展的理念相悖。因此,发展低能耗的绿色建筑,改变当前高投入、高消耗、高污染、低效率的模式,已成为发展的必然趋势。光伏建筑一体化(building integrated PV, BIPV, PV即Photovoltaic)既能满足发电功能,又可以兼顾建筑的基本功能及美学要求,因此受到研究人员的青睐。BIPV是一种将太阳能发电(光伏)产品集成到建筑上的技术,二者的结合不占用额外的地面空间,是光伏发电系统在城市中广泛应用的最佳方式。BIPV的应用形式包括光伏屋顶、光伏幕墙、光伏遮阳板、光伏车棚、光伏站台等,其中光伏屋顶和光伏幕墙是两大主要细分场景。BIPV的优点包括:(1) 满足建筑美学的要求;(2) 满足建筑物的采光需求;(3) 安全性高;(4) 安装方便;(5) 使用寿命长;(6) 绿色环保等。虽然BIPV有高效、经济、环保等诸多优点,并已在世博场馆和示范工程上得以应用,但还存在几大问题:(1) BIPV建筑物造价较高;(2) 太阳能发电的成本高;(3) 稳定性相对较差,容易受天气影响。在应用方面,尽管随

着晶体硅太阳能电池的价格下降,晶硅光伏占据了当前全球BIPV市场的主导地位,但由于其刚性和不透明性限制了BIPV应用的美观性。铜铟镓硒(CIGS)光伏是目前领先的薄膜太阳能技术,具有强光收集能力、高稳定性和可柔性制备等几个关键优点。然而,该技术的主要缺点是铟的稀缺性和昂贵的真空制造成本。染料敏化电池(DSSC)由于半透明、颜色可调、质量轻和柔性已经实现在试点建筑中安装,但由于转化效率低和使用寿命问题,目前尚未达到大规模生产条件。此外,其化学降解、使用液体电解质时的泄漏问题阻碍了这类技术的进一步应用。

有机光伏由于其柔性,波长依赖的透射率/反射率、优异的紫外线防护、可大面积生产和全溶液加工的优势,完美符合建筑一体化光伏窗的建筑美学和保护特性的概念,因此吸引了众多科研工作者的关注。其中,器件的长时间稳定运行是半透明光伏器件推广应用的基本条件,加州大学洛杉矶分校Yang等^[9]开发了半透明有机光伏的还原性夹层结构,提高了温室持续光照下的器件运行稳定性。光照下传输层中会产生化学性质较活泼的自由基,可能在有机薄膜中发生掺杂,不利于器件的稳定运行。该研究开发的夹层结构有效地抑制了自由基的产生,防止了活性层在运行期间的结构分解。此外,作为电荷载流子复合位点的缺陷被还原分子的供电子官能团抵消,从而提高了光伏性能。半透明有机光伏的PCE为13.5%,平均可见光透射率(AVT)为21.5%,在连续光照下具有良好的运行稳定性,1008 h后保持率为84.8%。温室测试结果表明,半透明有机光伏屋顶有利于作物的存活率和生长,表明该方法在应对粮食和能源挑战方面具有重要意义(图3(a))。国家纳米科学中心周惠琼课题组^[10]在半透明有机光伏电池中引入了一种无氧化铟锡(ITO-free)的光学微腔结构,可通过改变器件中不同层的厚度来实现器件透射高均匀和反射颜色的可控调节。与ITO阵列相比,光学微腔结构阵列具有更丰富多彩的反射外观和更均匀的透过率。针对电极厚度对器件光场强度影响的研究表明,顶部和底部电极反射系数的适当乘积可以实现更好

的彩色反射与器件光伏性能。光学模拟表明,通过优化器件活性层及光耦合层的厚度,可以实现器件反射的颜色从红色到蓝色的可控调节,同时还能够保持较为均匀的透过率。这项发现对于推进智能建筑光伏窗实现多功能及多场景的应用有重要意义(图3(b))。在实现器件的光电多功能集成方面,中国科学院化学研究所侯剑辉等^[11]为彩色多功能集成半透明有机光伏器件设计了动态透射和反射结构颜色可控滤光片。这种滤光片具有不对称金属-绝缘体-金属结构(20 nm-Ag-HATCN-30 nm-Ag),使得集成器件实现了约5%的PCE提升,透明紫色、蓝色、绿色和红色器件的紫外(300~400 nm)阻隔率高达93.5%、94.1%、90.2%和94.5%。最重要的是,得益于微腔共振波长以外的光子回收效应,首次报道了具有超窄带隙(1.2 eV)的透明绿色有机光伏,其量子利用效率高达80%。这些不对称的Fabry-Pérot透射和反射结构滤色片也可以扩展到基于硅和钙钛矿的光电器件,使得先进光学功能集成于多用途光电器件成为可能(图3(c))。



(a) 还原性夹层结构半透明器件结构图及器件的光照稳定性;

(b) 光学微腔结构的反射图;(c) 半透明有机光伏器件的

量子利用效率总结;(d) 基于不同技术方法的透明

光伏电池的PCE与AVT的关系

图3 透明光伏及其应用进展

与有机太阳能电池相比,钙钛矿太阳能电池由于具有高器件效率和高载流子迁移率,可调节的透明度和经济高效的印刷加工等特点,在BIPV应

用中显示出巨大的前景。

在制备大面积均匀薄膜方面,武汉理工大学钟杰等提出了一种原位中间相变(IPT)辅助刮涂成膜来制造高效稳定的FAPbBr₃太阳能电池的方法。采用共溶剂和添加剂策略,解决了结晶不均匀的问题,实现了高质量FAPbBr₃薄膜的大面积印刷。该方法制备的未封装器件在空气中75°C退火1000 h后仍可保持90%的初始PCE,器件稳定性得到了提升。印刷半透明钙钛矿太阳能电池的AVT超过45%,在10 cm×10 cm大面积模组中实现了5.55%的PCE。同时,通过定制FAPbBr₃钙钛矿太阳能电池的颜色和透明度等特性可以实现BIPV的多场景应用^[12]。为进一步提高器件的PCE和美观性,卡尔斯鲁厄理工学院Paetzold团队^[13]报道了一种高效微图案半透明钙钛矿太阳能电池用于建筑集成,通过优化光刻透明区域(25 μm),实现了具有44% AVT的钙钛矿太阳能电池。最后,作者将这种策略应用于串联钙钛矿太阳能电池,在12% AVT下获得17.7%的PCE,在31% AVT下获得11.1%的PCE(图3(d))。

对于实际部署半透明光伏应用于BIPV,还需要考虑以下因素:(1) 环境对PCE的影响;(2) 地理位置对太阳辐射的影响;(3) 阴影影响。这些因素都会影响光伏器件的PCE和长期运行稳定性。虽然半透明光伏在BIPV上的应用还处于起步阶段,但目前的研究进展表明,半透明光伏在BIPV上的应用具有巨大的潜力。

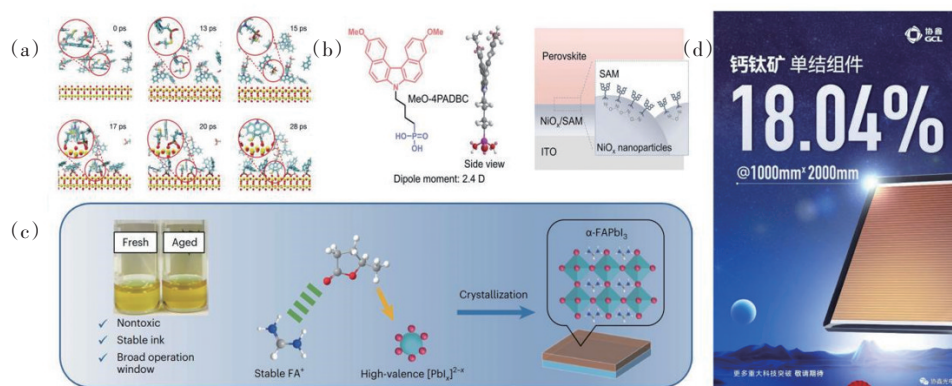
1.3 高性能钙钛矿光伏及其大尺寸模组的应用

钙钛矿光伏作为第三代光伏的典型代表,具有PCE高、加工成本及能耗低、加工污染小、能源回报周期短等突出优势,有潜力替代现有晶硅光伏,作为电站光伏、屋顶光伏等大规模应用的候选新兴技术方案。2023年,钙钛矿太阳能电池的PCE不断被突破,至今认证的最高效率已达到26.1%,可与晶硅光伏性能相媲美。其中,Sargent等^[14]在《Science》上发文,系统性研究了低反应活性的胺基配体实现高性能界面钝化以及晶界渗透钝化,并基于该方法实现了倒置结构的钙钛矿太阳能电池准稳态PCE的当时最高值。随后,同一课题组^[15]在《Nature》上发

文,将共掺杂的自组装单分子层(SAM)作为非平面高效光利用基底上的空穴传输层材料。该共掺杂吸附策略可有效分解高阶分子团簇使得SAM分子均匀分布,降低界面复合,实现了24.6%的准稳态认证效率,打破了同一课题组的认证效率记录(图4(a))。中国科学院半导体研究所游经碧等^[16]引入溶液法制备的p型氧化镍(NiO_x)纳米颗粒,显著增强了SAM的自组装能力,同时实现了在均匀致密 NiO_x 薄膜表面上SAM的大面积均匀可控制备,获得了25.2%准稳态认证效率突破。值得注意的是,该效率为目前反式钙钛矿太阳能电池认证的最高准稳态效率记录。进一步,香港城市大学朱宗龙等^[17]报道了一种由氧化镍(NiO_x)纳米颗粒膜和表面锚定的SAM组成的耐高温稳定的空穴传输层,该层可有效改善和稳定埋底界面并降低电压损失,实现了25.6%的反扫PCE,进一步刷新了反式钙钛矿光伏的效率记录(图4(b))。

除PCE之外,稳定性和大尺寸加工优化对钙钛矿光伏的产业化应用同等重要。为提高反式钙钛矿光伏的稳定性,武汉大学王植平团队^[18]提出固定电荷钝化法,实现了反式太阳能电池在AM1.5 G(地球表面的标准光谱)、温度为 85°C 下工作2000 h后效率未见明显衰减。上海交通大学赵一新等^[19]报道了一种含有 γ -戊内酯(GVL)和醋酸正丁酯的绿色溶剂加工大尺寸钙钛矿光伏的方式,克服了在使用DMF和DMSO时 FA^+ 阳离子的不稳定性,其所加工的太阳能电池的PCE高达25.09%。

除科研领域,钙钛矿大尺寸模组的产业化发展也取得重要进展。2023年11月,昆山协鑫光电材料有限公司再度打破世界纪录,推出的 $1000\text{ mm}\times 2000\text{ mm}$ 钙钛矿单结组件光电转化效率达18.04%,中国计量科学研究院认证并出具正式测试报告。这一成绩标志着协鑫光电成功跨过18%的转换效率门槛,是钙钛矿光伏迈向产业化的重大突破(图4(d))。



(a) 分子动力学模拟的高性能均匀化共吸附;(b) 基于全新的MeO-4PADBC SAM以及 NiO_x 中间层的新型反式钙钛矿光伏;(c) 绿色溶剂加工的高性能钙钛矿光伏;(d) 协鑫科技有限公司公示的18.04%的钙钛矿光伏模组

图4 高效钙钛矿光伏及其模组应用进展

2 第三代发光器件及其应用

发光二极管(light emitting diode, LED)光源可高效地将电能转化为光能,由于其具有光效高、光色全、寿命长、环保、尺寸小等特点,在现代社会具有广泛的用途。第三代光电半导体具有溶液法大面积制备、带隙可调、载流子迁移率高等优点,因此,基于第三代光电半导体材料的LED相较于传

统发光二极管具有诸多优势。随着对材料和制备工艺的进一步优化,第三代发光器件有望实现更高的发光效率和稳定性,成为新一代显示与照明行业中的有力竞争者。

2.1 有机发光二极管(OLED)

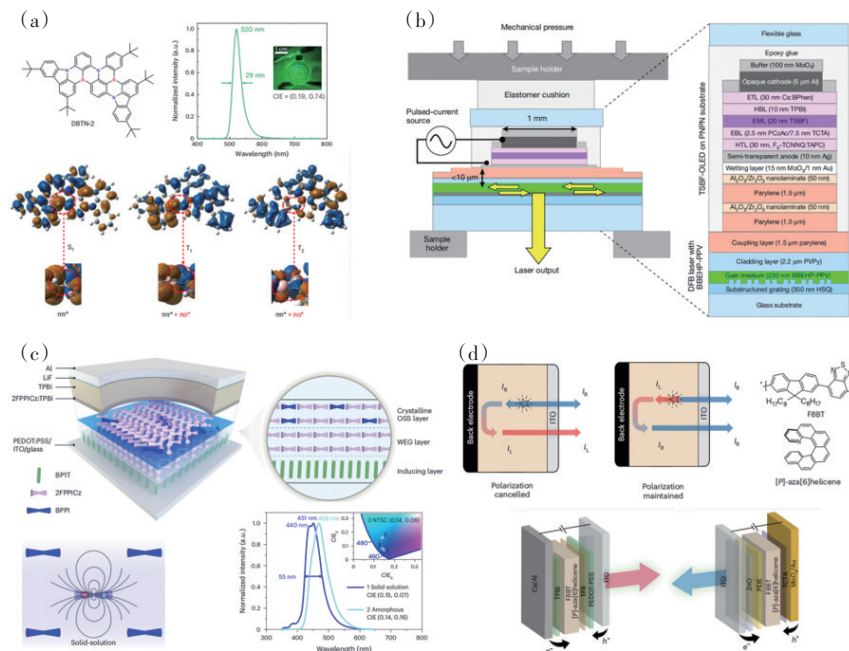
有机发光二极管(OLED)是一种利用多层有机薄膜结构产生电致发光的器件。自1987年首次被报道以来,OLED因其制作简单、驱动电压低、质量

轻、厚度薄、能耗低、亮度高、响应快、清晰度高、柔性好等特性,在固态照明和全色显示等领域展现了巨大的应用潜力。目前,基于 OLED 的照明和显示屏已走入日常生活,应用于家电和交通工具等领域。

尽管 OLED 在商业化应用上已经取得巨大成功,但在超高清显示领域,特别是三原色(红、绿、蓝)的发光效率和发光色纯度方面,仍有提升空间。其中,绿光位于可见光谱的中间位置,细微的光谱展宽或肩峰存在都会导致 OLED 器件 CIE_y (Commission Internationale de L'Eclairage) 值降低,影响绿光色纯度。针对此问题,近期,苏州大学张晓宏团队^[20]与合作者发展了一种高度扭曲稠环 π 共轭的分子设计策略,设计合成了含硼有机发光材料 DBTN-2。上述策略有效抑制了分子激发态下的振动弛豫过程,因此,DBTN-2 的发光光谱的半峰宽 (FWHM) 仅为 20 nm,展现出极高的色纯度。此外,临近苯环上氢原子间的空间位阻效应使 DNTN-2 表现出高度扭曲的分子结构,导致分子单重态和三重态具有不同的轨道跃迁效应 ($\pi\pi^*$ 跃迁和杂化 $\pi\pi^*/\pi\sigma^*$ 跃迁),显著增强了两种激发态间的自旋-轨道

耦合作用;与此同时,引入多吡啶基团诱导了三重态形成电荷共振型激发特征,进一步打开了分子高能级三重态向单重态转化的通道。DBTN-2 最终获得了优异的系间窜跃速率 ($1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) 和高效的热激活延迟荧光特性。DBTN-2 基 OLED 器件在 520 nm 发光峰值处实现了超纯绿光发光,FWHM 仅为 29 nm, CIE 坐标为 (0.19, 0.74), 能够满足目前商业化显示对色纯度的要求。由于具有 100% 的荧光量子产率和 95% 的水平偶极取向,器件也获得了 35.2% 的最大外量子效率。以上结果表明,该工作不仅提供了一种高性能、高色纯度的绿光 MR-TADF 发光材料,也为未来具有高效率、高色纯度的多共振诱导热激活延迟荧光发光材料的开发提供了可行的分子设计策略(图 5(a))。

有机半导体材料已成功用于制造 OLEDs, 并广泛应用于移动电话和电视显示屏中的各种电子器件。然而,制造电驱动的有机半导体激光器非常具有挑战性。这主要是由于有机半导体材料中的电流密度通常较低,会因注入电荷、三重态吸收、接触等产生额外损耗。英国圣安德鲁斯大学 Turnbull



(a) DBTN-2 的化学结构式、高精度理论计算结果和 OLED 器件性能; (b) 电驱动激光器的横截面示意, 其中黄色箭头表示激光反馈和输出; (c) C-OLED 器件结构示意图和固体-溶液 C-OLED 器件的光致发光光谱; (d) 器件正常圆偏振效应与异常圆偏振效应的示意, 以及传统和倒置 CP-OLED 的器件结构

图 5 有机发光二极管器件进展

等^[21]提出了一种替代方法,即通过开发一种集成器件结构来实现电荷注入和激光发射在空间上的分离,极大减小了损耗。该器件结构能够将具有异常高内部光生成的 OLED 与聚合物分布式反馈激光器有效耦合。在集成结构电驱动下,观察到光输出与驱动电流之间的阈值,并且形成具有窄的发射光谱和阈值以上的极化光束,这证明器件成功实现了有机半导体的电驱动激光行为。该研究结果提供了一种以前未曾展示过的有机电子器件,同时表明集成式 OLED 的间接电泵浦是一种实现电驱动有机半导体激光器的有效途径。该激光器可在塑料基底上制造并形成大面积阵列,这将有可能实现在传统激光器理想的光谱学、成像和传感等方面的应用(图 5(b))。

产业化 OLED 技术通常采用非晶态有机薄膜路线。虽然晶态材料具备多种优点,却难以进行实际应用。主要原因在于难以实现厚度可控的大尺寸制备以及与多种材料和多个工序间的集成加工。为解决以上难题,中国科学院长春应用化学研究所朱峰课题组^[22]提出一种利用“有机固溶体”构建高性能、深蓝光发射晶态 OLED 的新方法,并发明了一种新型晶态有机发光二极管 C-OLED (crystalline organic semiconductor-based, C-OLED)。由于晶态有机固溶体薄膜中的主体晶格可以对客体发光分子起到取向作用,C-OLED 可以获得大幅增强的光耦合输出。在低驱动电压下,C-OLED 能够实现高亮度的深蓝光发射。C-OLED 具有强大的光子输出能力,外量子效率高达 6.5%, CIE 色坐标约为(0.15, 0.07)。同时,C-OLED 驱动电压(4.0 V@1000 cd/m²)、功率效率(3.9 lm W⁻¹@1000 cd/m²)和串联电阻焦耳热损失率(11.1%@1000 cd/m²)优于深蓝色非晶 OLED (CIE_y≤0.08),具有成为下一代 OLED 技术的巨大潜力。对比 A-OLED (Amorphous OLED) 领域的一些研究结果,C-OLED 在低驱动电压下具有显著提高的器件功率效率和数倍高的光子发射能力,这表明单层 C-OLED 就能满足显示终端对于发光器件亮度和驱动电压的要求^[22](图 5(c))。

手性圆偏振(CP)光是许多光子技术的核心,如自旋信息的光通信、显示和成像技术。目前,研

究者已经在开发手性发光材料方面做出了许多努力,使 OLED 能够发射强烈不对称的 CP 光。通常而言,活性层的分子手性决定了此类器件中 CP 发射的偏向性。最近,瑞典林雪平大学 Yan 等与合作者^[23]研究出了轨道动量锁定在 OLED 中引起的异常圆偏振光发射。研究发现,相反传播的 CP 光表现出相反的手性,而逆转 OLED 中的电流也会切换所发射 CP 光的手性。这种方向依赖的 CP 发射通过解决 CP-OLEDs 的既定问题,将净极化率提高了几个数量级。通过详细的理论分析,研究团队将这种异常 CP 发射归因于手性材料中普遍存在的拓扑电子性质,即轨道动量锁定。该工作为设计新的手性电子器件铺平了道路,并探索了手性材料、拓扑电子和 CP 光在量子体系中的密切联系(图 5(d))。

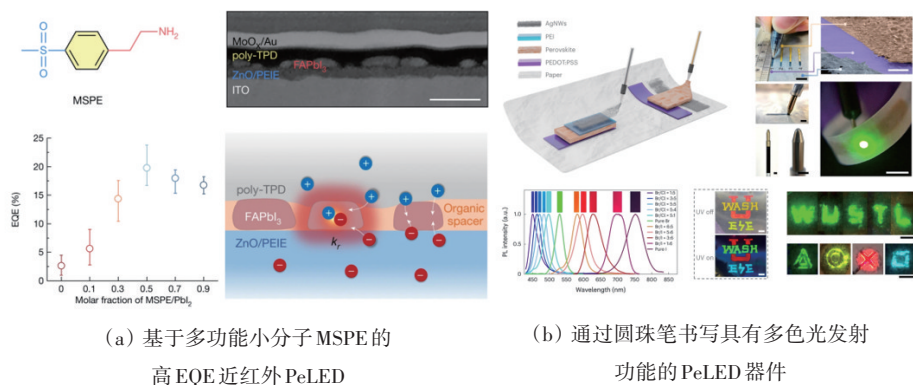
2.2 钙钛矿发光二极管(PeLED)

金属卤化钙钛矿材料具有宽色域、高发光量子效率、发光半峰宽窄、低合成成本以及可溶液合成与加工等优势,已成为新一代发光二极管应用材料的最佳候选者之一。2014年, Friend 团队^[24]首次报道了室温发射的钙钛矿发光二极管(PeLED),其外量子效率(external quantum efficiency, EQE)低于 1%。最近, PeLED 的 EQE 已超过 20%,性能接近商用 OLED,在照明和显示领域表现出巨大应用前景。近年来,通过国内外科研工作者的共同努力, PeLED 在材料选择和结构设计、界面工程、形貌调控、大面积制备以及柔性器件制备等方面取得了巨大进展,加快了 PeLED 显示的商业化步伐。

钙钛矿薄膜的生长调控相对复杂且困难,影响钙钛矿晶体的结晶程度,从而影响钙钛矿薄膜量子产率,也进一步影响其制备的 PeLED 性能。在众多优化策略中,分子添加剂的合理设计已经成为一种广泛开发和采用的方法,不仅可以实现高光致发光量子产率的 PeLED,而且能够有效控制钙钛矿晶粒的生长,提高发射光子的耦合输出效率。尽管近期报道 PeLED 的 EQE 已提高至 20%,但在高电流密度(>1000 mA/cm²)下保持稳定性仍具有挑战性,这主要是由于焦耳热导致钙钛矿发射体不可避免地发生退化。因此, Greenham 和 Cui^[25]共同报道了通过引入多功能小分子 2-(4-甲基磺酰基-苯基)

乙胺 (MSPE) 来改善 FAPbI₃ 钙钛矿薄膜的光电性能、结晶和形貌等特性, 实现了高效且运行稳定的高亮度近红外 (NIR) PeLED。MSPE 作为一个多功能分子, 不但可以有效提高薄膜结晶度和光致发光 (PL) 效率以及消除非辐射暗区, 而且还为电荷传输层界面处的钙钛矿发光提供了猝灭屏障。此外, MSPE 器件的焦耳热减少可以在超高电流密度下保持高 EQE, 并减少热降解。最终, 基于 MSPE 的 PeLED 器件在 33 mA/cm² 下显示出 23.8% 的峰值

EQE, 并在高达 1000 mA/cm² 的高电流密度下仍可保持超过 10% 的 EQE (图 6(a))。近期, 宁志军和高峰等^[26] 在铅基钙钛矿前驱体溶液中加入冠醚和三氟乙酸小分子, 成功调控钙钛矿组成和形貌, 实现了 23.9% 的外量子效率的小面积 (5 mm²) PeLED 器件; 同时 1 cm² 的 PeLED 器件也获得了 21.6% 的超高外量子效率。结合半透明电极制备高透 PeLED, 也获得了 13.6% 的 EQE 和 >50% 的透光率, 为新一代显示器的发展带来了新的突破思路。



(a) 基于多功能小分子 MSPE 的高 EQE 近红外 PeLED

(b) 通过圆珠笔书写具有多色光发射功能的 PeLED 器件

图 6 钙钛矿发光二极管器件进展

尽管铅基钙钛矿材料 PeLED 已经表现出优异的 EQE, 但含铅钙钛矿材料的应用将对人体和环境产生不可预期的破坏, 制约了铅基 PeLED 的商业化应用。为克服上述问题, 科研工作者发展了光电性能良好的环境友好型锡基钙钛矿材料, 有望成为替代铅基 PeLED 的发光材料之一。然而, 锡基 PeLED 的综合性能低于铅基 PeLED, 这主要由于锡基钙钛矿薄膜的结晶速度相对较快, 导致薄膜不均匀、Sn²⁺ 易被氧化为 Sn⁴⁺ 形成较多缺陷等问题。因此, 开发高性能锡基 PeLED 成为新的研究热点与难点。近期, 黄维院士团队^[27] 使用原位光谱揭示了锡基钙钛矿效率低的原因, 初始生长过程中微晶的快速聚集导致薄膜高密度的缺陷, 从而造成严重的发光猝灭。进而发现, 与前驱体溶液中的 SnI₂ 形成强化学相互作用的添加剂可以有效地抑制团簇的快速聚集, 避免荧光猝灭剂的形成。基于此, 添加剂处理获得了 EQE 为 8.3% 的高效近红外无铅 PeLED。与此同时, 吉林大学王宁与合作者^[28] 报道了一种互变异构混合物配位诱导的电子局域化策

略, 可以通过添加氰尿酸 (CA) 提高 TEA₂SnI₄ 钙钛矿薄膜的稳定性。这种电子局域化策略缓解了 Anderson 局域化的不利影响和改善了 TEA₂SnI₄ 晶体结构的有序性, 使非辐射复合捕获系数降低了 2 个数量级, 激子结合能提高了近 2 倍。最终, 修饰后的 TEA₂SnI₄ 钙钛矿薄膜 PeLED 实现了 20.29% 的高 EQE, 可与最先进的含铅 PeLED 媲美。

除了形貌调控, 进一步提升 PeLED 性能还需重点关注器件的电学性能。器件的电学性能在很大程度上由器件界面特性决定。在 PeLED 中, NiO_x/PVK 和 PEDOT:PSS 常被用作空穴注入层。然而, 由于准二维蓝色发光 PeLED 的空穴注入层和钙钛矿膜之间存在电荷注入势垒和大量非辐射复合, 导致其性能往往低于绿色和红色发光器件。为了改善 NiO_x/PVK 界面层的侵蚀问题, 叶轩立团队与合作者^[29] 提出了引入 2PACz 自组装单分子层作为桥接层, 构建了 NiO_x/2PACz/PVK 的 3 层空穴传输/注入层。插入 2PACz 不仅提高了 NiO_x 和 PVK 层间的稳健性和能级匹配, 而且有效减低了 NiO_x 的表

面缺陷。最终实现了EQE为14.5%的蓝光PeLED(最大亮度为10392 cd/m²)和EQE为26.0%的绿光PeLED(最大亮度为83561 cd/m²)。游经碧团队^[30]研究表明在空穴注入层(PEDOT:PSS)中添加碱金属盐(氯化铯)可以改善注入层的载流子传输,并产生更好的能带排列,从而提高电荷注入效率。在掺有氯化铯的基底上生长钙钛矿层也会导致相分布重新排列,从而降低非辐射复合并增强电荷传输,最终制备了准二维蓝色发光PeLED,在486 nm发射峰值处获得16.07%的EQE,并且具有良好的运行稳定性。

目前,高EQE的PeLED主要基于旋涂工艺加工制备而成,一方面器件面积相对较小(≤ 1 cm²),难以满足商业大面积照明需求,这主要是由于活性层面积的增大会导致薄膜不均匀性的增加;另一方面,大多数PeLED研究集中在具有单一发射像素的原型设备上,高分辨率、全彩钙钛矿材料阵列图案化策略和器件集成技术相对滞后,这影响了PeLED显示的商业化。同时,柔性基底的润湿性和加工复杂程度也限制了PeLED在柔性领域的应用。美国圣路易斯华盛顿大学Wang等^[31]开发了一种高度通用、可扩展和环保的印刷方法,成功制备了大面积PeLED。研究人员将导电聚合物、金属纳米线和多种钙钛矿溶液填充于普通圆珠笔里,在不同基底上书写即可制备PeLED。该手写PeLED的亮度高达15225 cd/m²、电流效率为6.65 cd/A、导通电压为2.4 V(图6(b))。中国科学技术大学肖正国等^[32]通过溶剂工程调控钙钛矿湿层的流体和蒸发动力学,成功抑制了咖啡环效应。通过喷墨打印技术在柔性基底上获得了均匀薄膜,其PeLED器件EQE达到14.3%。唐江和罗家俊团队^[33]开发了一种三源共蒸发策略,将多功能路易斯碱添加剂(TPPO)引入到CsPbBr₃中,成功调控了钙钛矿薄膜的原位结晶过程并减小了钙钛矿晶粒尺寸,钝化了表面缺陷,最终原位形成了高质量的CsPbBr₃-TPPO纳米晶体薄膜,其荧光量子产率PLQY获得~80%的创纪录值。基于优化后的钙钛矿纳米晶薄膜,研究人员构筑了首个全热蒸发器件结构的绿光PeLED,实现16.4%的EQE,比已报道热蒸发

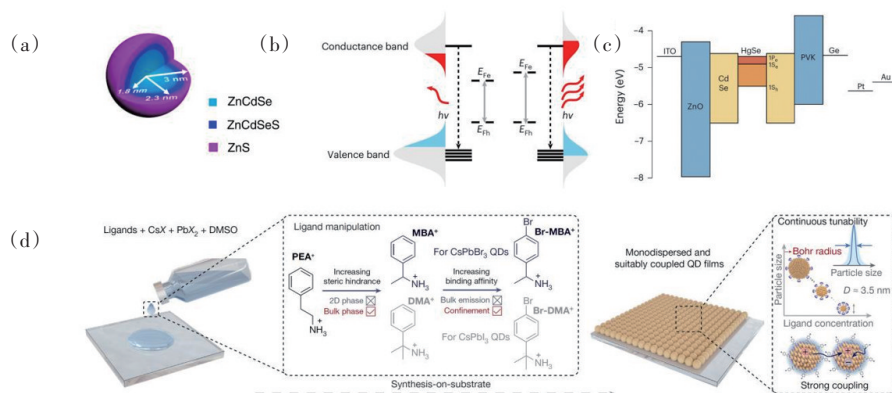
PeLED最高性能提升了近1倍。通过在6.67英寸(约16.9418 cm)薄膜晶体管背板上集成顶部发光的PeLED,实现了首款有源驱动的钙钛矿单色显示面板,其显示分辨率为1080×2400像素。

2.3 量子点发光二极管(QD-LEDs)

自从在纳米尺度半导体材料中成功观测到量子限域效应起,量子点材料即引起了科学界和工业界的广泛关注。伴随着胶体法合成量子点材料技术的成熟,量子点材料在显示、生物传感、太阳能电池等诸多领域均展现出了重要的应用前景。在显示领域,量子点材料可通过尺寸和组成控制,实现带隙调控;量子点材料在带边处具有高的态密度,能够实现直接能量转移;量子点材料还具有窄发光谱、可见光区低散射效应及低成本大面积合成等特点。基于量子点发光二极管的电视已成功在2013年推向市场,并逐步走进普通居民家中。与其他类发光二极管器件相同,量子点发光二极管在蓝光稳定性、近/中红外发光效率及新兴材料的大面积可控制备上仍存在挑战。2023年,国内外科学家在以上领域取得了一些重要进展。

相较于红光量子点发光二极管,蓝光器件对量子点中的电荷积累更敏感。目前,红光和绿光器件在1000 cd/m²下的 T_{95} 寿命已超过5000 h,而天蓝色器件的 T_{95} 寿命仅为57 h^[34]。苏州大学陈崧团队^[35]对蓝光量子点发光二极管的工作寿命进行深入机理研究,研究发现量子点表面和体相的电子耦合,放大了量子点中电荷积累对器件寿命的副作用。据此,该团队在蓝光量子点核-壳结构ZnCdSe/ZnS中间引入了ZnCdSeS的过渡层(图7(a))。这三级结构能有效降低蓝光器件中的热效应,团队在1000 cd/m²下,将器件的 T_{95} 寿命提升至破记录的106 h。

制约量子点发光二极管工作稳定性的另一影响来源于发光产热。尽管相较于热辐射发光器件,量子点发光二极管的热生成较低,但在高电压驱使的高亮度发光下,由于材料本身的热导率较低,器件的工作稳定性仍然会因热效应下降。针对这一挑战,河南大学杜祖亮团队^[36]提出通过增大费米能级间距,进而增加导带和价带态密度策略(图7



(a) 具有高蓝光寿命的3层量子点结构;(b) 费米能级间距调控,实现低电压驱动高发光亮度的设计策略;(c) 利用核-壳带内能量转移,提升发射波长为 $5 \mu\text{m}$ 的器件的发光量子效率;(d) 单分散 CsPbBr_3 量子点合成的配体设计思路

图7 量子点发光二极管器件进展

(b)), 实现在低电压下驱动高电荷密度, 进而降低热效应对器件工作稳定性的破坏。利用这一设计思路, 团队在低驱动电压下实现了器件的高亮度发光; 在 1000 cd/m^2 下, 绿光器件寿命达到 13800 h, 而蓝光器件寿命达到 63 h。

发展中红外光源对实现机器视觉和分子传感具有重要意义, 然而量子点发光二极管的量子效率通常随波长增大而急剧减小。尽管器件在可见光区域的发光效率已超过 20%, 但在 $5 \mu\text{m}$ 的中红外处, 发光效率仅为 0.1%, 这一现象源于激发态电子和空穴间的俄歇复合。美国芝加哥大学 Sionnest 团队^[37]提出设计具有级联能级的 CdSe/HgSe 核-壳结构(图 7(c)), 借助核-壳间的带内能量转移减少量子点核引起的配体振动弛豫, 进而达到提升中红外区量子效率的目标。作者在 $5 \mu\text{m}$ 中红外处实现了破记录的 4.5% 的外量子效率。

无机钙钛矿量子点是近年来出现的新兴量子点发光材料。南开大学袁明鉴团队^[38]通过设计新型配体, 成功实现了 CsPbBr_3 蓝光量子点在基底上的规模制备。该团队设计的配体头端具有高静电势, 提供位阻作用而避免形成量子点聚集; 配体尾端具有低静电势, 限制量子点晶粒生长, 以保持量子限域效应(图 7(d))。团队制备的单分散材料在 478 nm 的发光中心处, 半峰宽仅 23 nm; 在 480 nm 发光处的外量子效率为 18%; 在 465 nm 处的外量子效率仍保持 10%。

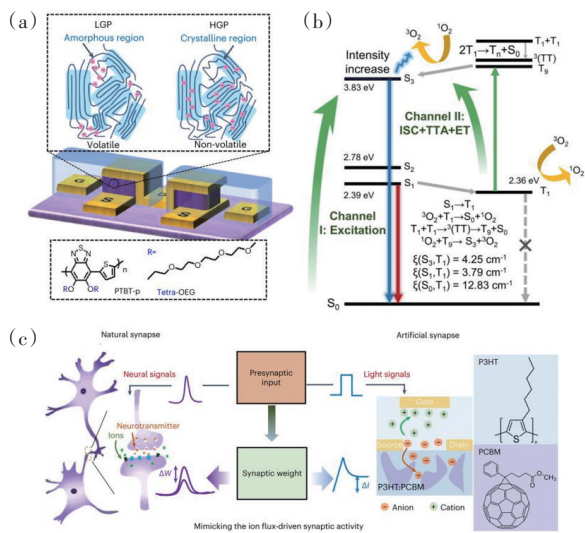
3 人工光电突触器件及其应用

人脑是自然界中最完美的信息处理系统, 它可以执行各种各样的复杂任务, 其计算效能比现有基于冯·诺依曼架构的数字计算系统高出几个数量级, 被认为是目前唯一的“通用智能体”。人脑的高效性和复杂性主要基于大脑中庞大的神经网络, 包含约 10^{11} 个神经元和 10^{15} 个突触。其中, 突触是前后神经元之间的连接部分, 是神经系统中调控信号传递的基本单元, 以及大脑实现学习与记忆功能的基础。通过材料的光电特性和器件的物理机理模拟生物神经突触的信息感知和处理特性, 是构建类脑神经形态系统和智能计算的关键。

3.1 有机半导体与钙钛矿光电突触

基于有机半导体和钙钛矿的人工突触器件具有可液相加工、生物相容性好、力学性能与生物体接近、光电性质易通过分子结构设计进行调控等特点, 且具有较好的离子和载流子传输效率, 与生物神经元之间离子交换和电荷极化进行电信号传递的机制十分接近。西安交通大学马伟团队^[39]报道了一种沟道高度结晶的、全贯穿垂直结构的有机电化学晶体管, 可使器件在传感的易失性与类脑计算的非易失性模式间切换; 作为人工感受器, 实现了对电、光、热、化学等信号的多模态感知, 拓展了信息维度; 作为非易失性人工突触, 实现了 10 比特的模拟电导态、超低编程随机性、长电导保持时间和

低电导漂移。基于垂直结构电化学晶体管的均质化脉冲神经网络硬件和储蓄池计算系统可以进行实时高效的图像分类、条件反射、实时心脏疾病诊断等应用(图8(a))。上海交通大学刘钢团队^[40]设计了一种具有有序结构的半结晶聚合物 PBF-CL₁₀, 可有效诱导有机两端忆阻器中形成致密均匀的纳米导电丝, 实现了尺寸为 50 nm 的有机突触, 并且可以在 32 个电导状态之间线性切换, 具有 98.89% 的多轮循环均一性和 99.71% 的器件均一性。基于 PBFCL₁₀ 的有机突触矩阵和 FPGA 控制器的混合神经形态硬件系统, 可从物理层面实现尖峰可塑性算法, 用于执行决策任务。埃因霍芬理工大学 Burgt 团队^[41]报告了一种模块化神经形态生物传感器芯片, 权重更新步骤全部在硬件中完成, 无需外部计算机和软件辅助芯片训练。该芯片可对汗液中的氯离子和钾离子浓度进行检测, 并将检测结果作为硬件神经网络的输入, 对受试者是否患有肺囊性纤维化疾病进行判断。此外, 该芯片具有可重复训练的特点, 可按照需要执行新的二分类或逻辑门运算任务。



(a) 垂直结构有机电化学晶体管示意; (b) 基于反 Stokes 发光机制的有机全光突触机理; (c) 生物突触和光调制的有机电化学突触示意

图 8 有机光电突触进展

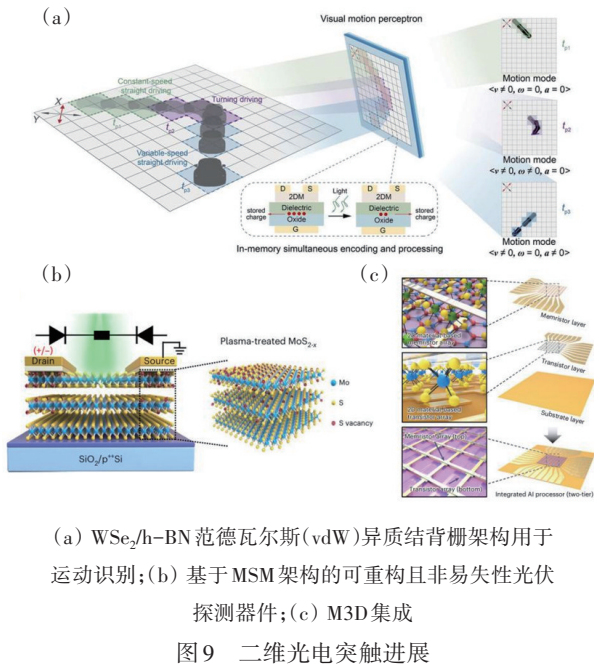
在全光信号突触方面, 中国科学院大学黄辉团队^[42]设计合成了一种具有反 Stokes 发光机制的有

机半导体小分子 S₂OC, 其较高激发态(S₃)的荧光发光强度表现出类似突触的特性。基于系间窜跃、三线态湮灭、能量转移机理, 荧光强度随光照时间不断增加, 实现有机全光突触器件, 在非接触式多级防伪和图像识别等应用中均展示出优异的性能(图8(b))。香港理工大学李明杰团队^[43]报道了一种基于螺旋手性钙钛矿/单壁碳纳米管异质结构的光子人工突触, 其光响应特性表现出高度的圆偏振光依赖性, 可以区分左旋和右旋圆偏振光, 并能模拟突触特性。在尖峰神经网络模拟中, 可实现对不同的圆偏振图像的可视化、区分和记忆, 识别准确率高达 93%。

光电混合的物理机制有助于实现跨模态/多模态的突触可塑性。美国普渡大学梅建国团队^[44]报道了一种基于光调制的有机电化学晶体管, 其沟道由 P3HT:PCBM 本体异质结构构成。基于光调控活性层离子注入机制, 实现了器件的高密度、多电导调制, 模拟生物系统中离子流驱动的突触活动。单层突触阵列可以作为人工视网膜实现面部识别, 其识别准确率可达 91%(图8(c)), 无需复杂的人工神经网络。中国科学院福建物质结构研究所黄伟国团队^[45]合成了一种瓶刷型有机半导体 p-NDI, 具有高激子解离效率和全空间电荷传输的特性。p-NDI 有机场效应晶体管不仅表现出典型的突触行为, 其光响应具有光照时间持续增加、去掉光后非线性持续下降的特点, 可用于传感器内的多任务储蓄池计算, 达到 98.62% 的分类准确率, 也用于模拟人类视网膜感光器, 降低数据处理成本。

3.2 二维材料光电突触

低维材料具有可通过外部电场或光刺激精确调制载流子输运的特性, 且具有出色的静电控制和无悬挂键的特点, 可用于制造多功能异质结构和具有可重构电路元件的微型设备。南京大学缪峰团队^[46]报道了 WSe₂/h-BN 范德瓦尔斯(vdW)异质结构背栅架构, 展现出优异的光调制非易失性存储效应(图9(a))。该器件可同时对运动中的空间和时间视觉信息进行编码和计算, 实现利用异质结构阵列作为单个视觉运动感知元素, 以感知多种与目标运动模式相关的信息, 如方向、速度、加速度和角速



度。这种架构不仅显著降低了动态视觉系统的像素复杂性,而且实现了运动识别的硬件级单层感知元件。中国科学院上海技术物理研究所胡伟达团队^[47]提出了一种基于简单双端金属-二维金属硫化物半导体-金属(MSM)架构的可重构且非易失性光伏探测器件,通过调节器件内部肖特基势垒,实现了可调节和非易失性的光响应能力(图9(b))。这一特性在构建智能感知神经形态硬件方面具有重要意义。此外,这种结构还具备良好的可扩展性,理论上可以将神经形态硬件扩展到更大尺寸,为神经形态视觉应用提供了广泛的训练可能性。福州大学陈惠鹏团队^[48]报道了采用逐层堆叠策略构建二维分子晶体 p - n 异质结构,实现了高效的双向光电突触行为,且在微弱光照条件下也具有较高的光响应度。基于该器件的运动检测网络可用于检测和识别道路交通中的典型运动车辆,准确率超过90%,为高对比度双向光电突触的发展提供了有效策略,并且在智能仿生设备和未来人工视觉领域展现了巨大的应用潜力。

将逻辑开关和神经形态功能共集成可用于创建具有低功耗和新颖功能的新型计算架构,但二维(2D)材料的原子级厚度具有本质上极低的刚度和几乎为零的内部应力,难以三维堆叠。洛桑联邦理

工学院 Ionescu 团队^[49]报道了二维半导体 WSe₂ 和 WSe₂/SnSe₂ 的 2D/2D 异质结构,与掺杂的高介电常数铁电材料和高介电常数介电栅堆叠集成,实现 4 种类型的逻辑开关——2D 金属-氧化物-半导体场效应晶体管(FETs)、2D/2D 隧道 FETs、负电容 2D FETs 和负电容 2D/2D 隧道 FETs,具有低于 60 mV/dec 的亚阈值摆幅,并展示了可重构的时序依赖性可塑性(STDP)和脉冲可调节的突触增强/抑制,实现用于神经形态计算的共集成人工突触。圣路易斯华盛顿大学 Bae 团队^[50]报道了基于 2D 材料晶体管和忆阻器的单片 3D(M3D)集成方案,用于模拟逻辑和存储的垂直异质集成(图9(c))。将 M3D 集成技术与基于非冯·诺依曼的近/内传感器计算架构相结合,可以直接处理相邻层的数据,最小化冗余数据传输,实现高效的边缘计算。

4 结论

2023 年,基于新型半导体材料所制备的新型光伏器件、发光器件和人工光电突触器件在各个前沿方向,包括可穿戴器件、透明光伏、人工智能类脑计算等应用场景下都有着长足进展,这些进展将为中国抢占新型光电器件技术制高点,提升自主创新能力奠定坚实基础。虽然目前主流舞台依旧属于传统半导体,但在某些特殊应用场景已经有新型半导体材料的身影。因此,结合新型半导体材料的独特优势,朝着低成本、高效率、大面积柔性制备以及仿生性能方向发展,成为未来半导体器件技术进步和产业化发展的必由之路。

参考文献(References)

- [1] Meng X, Xing Z, Hu X, et al. Large-area flexible organic solar cells: Printing technologies and modular design[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2022, 40(12): 1522-1566.
- [2] Xie C, Liu Y, Wei W, et al. Large-area flexible organic solar cells with a robust silver nanowire-polymer composite as transparent top electrode[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 33(1): 2210675.
- [3] Cai P, Song C, Lei S, et al. A robust and thickness-insen-

- sitive hybrid cathode interlayer for high-efficiency and stable inverted organic solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(35): 18723–18732.
- [4] Seo S, Lee J W, Kim D J, et al. Poly(dimethylsiloxane)-block-PM6 polymer donors for high-performance and mechanically robust polymer solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(24): e2300230.
- [5] Zhou X, Wu H, Bothra U, et al. Over 31% efficient indoor organic photovoltaics enabled by simultaneously reduced trap-assisted recombination and non-radiative recombination voltage loss[J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(2): 566–575.
- [6] Kim T H, Yu B S, Ko H W, et al. Self-powering sensory device with multi-spectrum image realization for smart indoor environments[J]. *Advanced Materials*, 2023, doi: 10.1002/adma.202307523.
- [7] Fall S, Wang J, Regrettier T, et al. Self-powered dynamic glazing based on nematic liquid crystals and organic photovoltaic layers for smart window applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(3): 4267–4274.
- [8] Nair N M, Shakthivel D, Panidhara K M, et al. Self-powered e-skin based on integrated flexible organic photovoltaics and transparent touch sensors[J]. *Advanced Intelligent Systems*, 2023, 15(3): 4267–4274.
- [9] Zhao Y P, Li Z Q, Deger C, et al. Achieving sustainability of greenhouses by integrating stable semi-transparent organic photovoltaics[J]. *Nature Sustainability*, 2023, 6(5): 539–548.
- [10] Xiao L, Li Y, Zhang H, et al. Semitransparent organic solar cells with homogeneous transmission and colorful reflection enabled by an ITO-free microcavity architecture[J]. *Advanced Materials*, 2023, doi:10.1002/adma.202303844.
- [11] Liang N, Tian R, Xu Y, et al. Trans-reflective structural color filters assisting multifunctional-Integrated semi-transparent photovoltaic window[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(22): 2300360.
- [12] Yue W, Yang H, Cai H, et al. Printable high-efficiency and stable FAPbBr₃ perovskite solar cells for multifunctional building-integrated photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(36): 2301548.
- [13] Ritzer D B, Abdollahi N B, Ruiz-Preciado M A, et al. Translucent perovskite photovoltaics for building integration[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(5): 2212–2225.
- [14] Park S M, Wei M, Xu J, et al. Engineering ligand reactivity enables high-temperature operation of stable perovskite solar cells[J]. *Science*, 2023, 381(6654): 209–215.
- [15] Park S M, Wei M, Lempesis N, et al. Low-loss contacts on textured substrates for inverted perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2023, 624(7991): 289–294.
- [16] Yu S, Xiong Z, Zhou H, et al. Homogenized NiO_x nanoparticles for improved hole transport in inverted perovskite solar cells[J]. *Science*, 2023, 382(6677): 1399–1404.
- [17] Li Z, Sun X, Zheng X, et al. Stabilized hole-selective layer for high-performance inverted p-i-n perovskite solar cells[J]. *Science*, 2023, 382(6668): 284–289.
- [18] Yang Y, Cheng S, Zhu X, et al. Inverted perovskite solar cells with over 2,000 h operational stability at 85°C using fixed charge passivation[J]. *Nature Energy*, 2023, doi: 10.1038/s41560-023-01377-7.
- [19] Miao Y, Ren M, Chen Y, et al. Green solvent enabled scalable processing of perovskite solar cells with high efficiency[J]. *Nature Sustainability*, 2023, 6(11): 1465–1473.
- [20] Fan X C, Wang K, Shi Y Z, et al. Ultrapure green organic light-emitting diodes based on highly distorted fused π -conjugated molecular design[J]. *Nature Photonics*, 2023, 17(3): 280–285.
- [21] Yoshida K, Gong J, Kanibolotsky A L, et al. Electrically driven organic laser using integrated OLED pumping[J]. *Nature*, 2023, 621(7980): 746–752.
- [22] Sun P, Liu D, Zhu F, et al. An efficient solid-solution crystalline organic light-emitting diode with deep-blue emission[J]. *Nature Photonics*, 2023, 17(3): 264–272.
- [23] Wan L, Liu Y, Fuchter M J, et al. Anomalous circularly polarized light emission in organic light-emitting diodes caused by orbital-momentum locking[J]. *Nature Photonics*, 2022, 17(2): 193–199.
- [24] Tan Z-K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 687–692.
- [25] Sun Y, Ge L, Dai L, et al. Bright and stable perovskite light-emitting diodes in the near-infrared range[J]. *Nature*, 2023, 615(7954): 830–835.
- [26] Wang H, Xu W, Wei Q, et al. In-situ growth of low-dimensional perovskite-based insular nanocrystals for highly efficient light emitting diodes[J]. *Light: Science & Applications*, 2023, 12(1): 62.
- [27] Min H, Chang J, Tong Y, et al. Additive treatment yields high-performance lead-free perovskite light-emitting diodes[J]. *Nature Photonics*, 2023, 17(3): 280–285.

- ting diodes[J]. *Nature Photonics*, 2023, 17(9): 755–760.
- [28] Han D, Wang J, Agosta L, et al. Tautomeric mixture coordination enables efficient lead-free perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2023, 622(7983): 493–498.
- [29] Li Z, Chen Z, Shi Z, et al. Charge injection engineering at organic/inorganic heterointerfaces for high-efficiency and fast-response perovskite light-emitting diodes[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 6441.
- [30] Chu Z, Zhang W, Jiang J, et al. Blue light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional perovskite with efficient charge injection and optimized phase distribution via an alkali metal salt[J]. *Nature Electronics*, 2023, 6(5): 360–369.
- [31] Zhao J, Lo L-W, Yu Z, et al. Handwriting of perovskite optoelectronic devices on diverse substrates[J]. *Nature Photonics*, 2023, 17(11): 964–971.
- [32] Liu H, Shi G, Khan R, et al. Large-area flexible perovskite light-emitting diodes enabled by inkjet printing[J]. *Advanced Materials*, 2023, doi: 10.1002/adma.202309921.
- [33] Li J, Du P, Guo Q, et al. Efficient all-thermally evaporated perovskite light-emitting diodes for active-matrix displays[J]. *Nature Photonics*, 2023, 17(5): 435–441.
- [34] Kim T, Kim K-H, Kim S, et al. Efficient and stable blue quantum dot light-emitting diode[J]. *Nature*, 2020, 586(7829): 385–389.
- [35] Chen X, Lin X, Zhou L, et al. Blue light-emitting diodes based on colloidal quantum dots with reduced surface-bulk coupling[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 284.
- [36] Gao Y, Li B, Liu X, et al. Minimizing heat generation in quantum dot light-emitting diodes by increasing quasi-Fermi-level splitting[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(10): 1168–1174.
- [37] Shen X, Kamath A, Guyot-Sionnest P. Mid-infrared cascade intraband electroluminescence with HgSe-CdSe core-shell colloidal quantum dots[J]. *Nature Photonics*, 2023, 17(12): 1042–1046.
- [38] Jiang Y, Sun C, Xu J, et al. Synthesis-on-substrate of quantum dot solids[J]. *Nature*, 2022, 612(7941): 679–684.
- [39] Wang S, Chen X, Zhao C, et al. An organic electrochemical transistor for multi-modal sensing, memory and processing[J]. *Nature Electronics*, 2023, 6(4): 281–291.
- [40] Liu S, Zeng J, Wu Z, et al. An ultrasmall organic synapse for neuromorphic computing[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 7655.
- [41] Van Doremaele E R W, Ji X, Rivnay J, et al. A retrainable neuromorphic biosensor for on-chip learning and classification[J]. *Nature Electronics*, 2023, 6(10): 765–770.
- [42] Chen H, Hou Y, Shi Y, et al. Organic all-photon artificial synapses enabled by anti-stokes photoluminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(22): 11988–11996.
- [43] Liu Q, Wei Q, Ren H, et al. Circular polarization-resolved ultraviolet photonic artificial synapse based on chiral perovskite[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1), doi:10.1038/s41467-023-43034-3.
- [44] Chen K, Hu H, Song I, et al. Organic optoelectronic synapse based on photon-modulated electrochemical doping [J]. *Nature Photonics*, 2023, 17(7): 629–637.
- [45] Wu X, Wang S, Huang W, et al. Wearable in-sensor reservoir computing using optoelectronic polymers with through-space charge-transport characteristics for multi-task learning[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 468.
- [46] Pan X, Shi J, Wang P, et al. Parallel perception of visual motion using light-tunable memory matrix[J]. *Science Advances*, 2023, 9(39): 1–8.
- [47] Li T, Miao J, Fu X, et al. Reconfigurable, non-volatile neuromorphic photovoltaics[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(11): 1303–1310.
- [48] Zhu X, Gao C, Ren Y, et al. High-contrast bidirectional optoelectronic synapses based on 2D molecular crystal heterojunctions for motion detection[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(24): 2301468.
- [49] Kamaei S, Liu X, Saeidi A, et al. Ferroelectric gating of two-dimensional semiconductors for the integration of steep-slope logic and neuromorphic devices[J]. *Nature Electronics*, 2023, 6(9): 658–668.
- [50] Kang J-H, Shin H, Kim K S, et al. Monolithic 3D integration of 2D materials-based electronics towards ultimate edge computing solutions[J]. *Nature Materials*, 2023, 22(12): 1470–1477.

Hot spots review for new photovoltaic semiconductor materials in 2023

MA Wei, FAN Qunping, LIU Yuhang, YAN Han, ZHOU Ke, WANG Yilin, ZHAO Chao, BI Zhaozhao, WU Qiang, WANG Bingjun, BAI Hairui

State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Abstract Third-generation photovoltaic semiconductors have the unique advantages of solution-compatible low-cost processing, transparency, flexibility, large-area film formation, photo-responsive and ion-transport capabilities. Focusing on devices prepared from such semiconductor materials, this paper reviews recent advances in organic photovoltaic as well as organic/inorganic hybrid perovskite photovoltaic, and explores their significant advantages in application scenarios such as flexible self-powered electricity supply and building integrated photovoltaic. At the same time, the development of third-generation light-emitting diode in terms of material selection and structural design, and their application prospects in the field of lighting and display are discussed. In addition, the latest advances of third-generation semiconductor materials in artificial optoelectronic synapses are discussed, mainly focusing on new mechanisms, new device structures, and new functions. The latest applications of artificial synaptic devices in integrated sensing-memory-computing chips, neural networks, and intelligent bionic devices are also introduced. The key scientific issues for the field are briefly summarized, and an outlook for future scientific research and application breakthroughs is presented.

Keywords the third-generation photovoltaic semiconductors; organic photovoltaic; perovskite photovoltaic; the third generation of light emitting diodes; artificial optoelectronic synapse ●



(责任编辑 赵庆圆)