

引用格式: DONG Xue, CHENG Peng, GUO Peiyao, et al. Ion Migration in Perovskite Field-effect Transistors (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(10):1016002
董雪,程鹏,郭佩瑶,等. 钙钛矿场效应晶体管中的离子迁移(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50(10):1016002

钙钛矿场效应晶体管中的离子迁移(特邀)

董雪¹, 程鹏¹, 郭佩瑶¹, 刘国桦², 李逸群², 吴忠彬¹, 陈永华², 黄维^{1,2}

(1 西北工业大学 柔性电子研究院, 西安 710072)

(2 南京工业大学 先进材料研究院, 南京 210037)

摘要: 场效应晶体管是一种通过电压控制电路的电子开关, 是现代电子技术的关键元件。随着新型半导体材料的发展, 场效应晶体管沟道材料的选择更加多样化。近年来, 钙钛矿材料作为一种新型的有机无机杂化半导体材料在光伏和发光领域发展迅速, 但由于其本身具有离子迁移的特性, 限制了其在场效应晶体管领域的发展。钙钛矿材料中的离子迁移能够引起栅极电场的部分屏蔽, 影响栅极的调制作用, 降低场效应晶体管的迁移率。本文系统阐释了离子迁移现象的产生机理, 总结了抑制离子迁移的方法, 最后展望了钙钛矿晶体管的应用前景。

关键词: 晶体管; 离子迁移; 钙钛矿材料; 界面钝化; 维度; 组分调控

中图分类号: TN32

文献标识码: A

doi:10.3788/gzxb20215010.1016002

Ion Migration in Perovskite Field-effect Transistors (Invited)

DONG Xue¹, CHENG Peng¹, GUO Peiyao¹, LIU Guohua², LI Yiqun², WU Zhongbin¹,
CHEN Yonghua², HUANG Wei^{1,2}

(1 Institute of Flexible Electronics (IFE), Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2 Institution of Advanced Materials (IAM), Nanjing Tech University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Field-effect transistors are the key component of modern electronic technology, which can control the on/off states of circuit by varying voltages. With the emergence of more new semiconductor materials, the selection of channel materials for field-effect transistors is much more diversified. In recent years, perovskite materials, as a new type of organic-inorganic hybrid semiconductor material, has developed rapidly in the fields of photovoltaic devices and light-emitting diodes, but their development in field-effect transistors have been restricted due to the serious intrinsic ion migration. Ion migration in perovskite materials can lead to partial shielding of grid electric field, which greatly affects the modulation of grid and reduces the field-effect mobility. Here, we systematic elaborate the mechanism of ion migration, and then summarize several methods that can inhibit the ion migration. Finally, the development of perovskite transistors is also prospected.

Key words: Transistor; Ion migration; Perovskite materials; Interfacial passivation; Dimension; Component regulation

OCIS Codes: 160.6000; 000.2170; 310.6845

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 51972172, 61705102, 91833304, 51802253), 陕西省重点研发计划(No. 2019JM-326), 中央高校基本科研业务费, 海外高层次人才计划, 江苏省特聘教授项目

第一作者: 董雪(1988—), 女, 博士后, 主要研究方向为钙钛矿光电器件。Email: iamxdong@nwpu.edu.cn

导师(通讯作者): 吴忠彬(1990—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为半导体光电器件。Email: iamzwbwu@nwpu.edu.cn

陈永华(1982—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为半导体光电器件。Email: iamychen@njtech.edu.cn

黄维(1963—), 男, 中科院院士, 教授, 博士, 主要研究方向为柔性电子。Email: vc@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2021-07-19; 录用日期: 2021-08-18

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

场效应晶体管作为现代电子技术的关键元件,已广泛应用于各种电子产品中。鉴于人们对电子产品微型化的需求,场效应晶体管的尺寸不断缩小。然而,作为目前应用最广泛的无机金属氧化物场效应晶体管,其进一步微型化面临巨大挑战,一方面制备成本昂贵,另一方面,当栅极电介质的厚度降低到2 nm以下会造成量子隧穿^[1],导致较大的漏电流,严重影响晶体管的性能。有机材料具有廉价、加工工艺简单、性能易于调制等优点,有望成为场效应晶体管沟道材料的新选择,与此同时,钙钛矿材料作为一种新兴的有机无机杂化半导体材料,由于其优异的光电性能、较低的成本以及多样化的制造工艺,在太阳能电池、探测器、发光二极管等领域发展迅速^[2-4]。然而,制造室温下稳定的钙钛矿场效应晶体管仍存在巨大挑战,这主要是因为钙钛矿中的离子迁移导致栅极电场的部分屏蔽,影响器件工作稳定性。SENANAYAK S P等^[5]通过阳离子掺杂和界面钝化制备了较小迟滞现象的钙钛矿场效应晶体管。KIM H P等^[6]通过分子交联和界面钝化的方法制造出几乎无迟滞的钙钛矿场效应晶体管。目前对于钙钛矿晶体管的离子迁移还没有进行系统深入地讨论和探究,本文对离子迁移的机理进行了系统阐述,对抑制离子迁移的方法进行了总结。

1 场效应晶体管及钙钛矿

场效应晶体管是一种三端器件,可以通过电压控制电路的开关,是电子产品中应用最多最广的元器件,目前已经应用在传感器、显示器、集成电路、计算机的微处理器等^[7-10]领域中(图1)。场效应晶体管由三个电极、一个绝缘层和一个半导体层组成。与半导体层直接接触的两个电极为源极和漏极,与绝缘层接触,通过绝缘层与半导体层和其它两个电极分开的电极为栅极。施加在源极和漏极之间的电压称为源漏电压,相应的电流称为源漏电流,也称为沟道电流。施加在栅极上的电压称为栅电压,栅电压在半导体表面引入一个垂直电场,使能带按多数载流子密度升高的方式弯曲,形成导电沟道。因此,通过改变栅电压的大小,可以控制源电极和漏电极之间导电沟道的电流。

根据层沉积的顺序,场效应晶体管通常分为四种类型,分别为底栅底接触、底栅顶接触、顶栅底接触和顶栅顶接触,其中最常见底栅顶接触场式效应晶体管如图2所示。不同的结构有不同的优缺点,底接触式

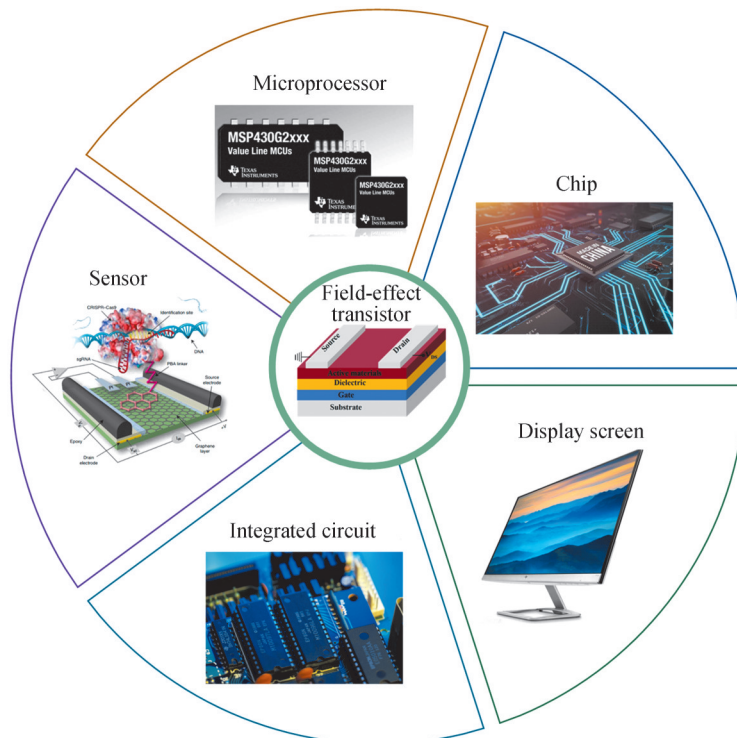


图1 场效应晶体管应用于传感器^[10]、集成电路、微处理器、芯片和显示器等
Fig. 1 Field-effect transistors are used in sensors^[10], integrated circuits, microprocessors, chips and display screens

器件的源漏电极直接与绝缘层接触,制作较为方便,此外,由于半导体层的制备是最后进行的,所以不易在制备过程中被破坏。顶接触式器件虽然对制备工艺要求较高,但接触电阻一般较小,因此器件的载流子迁移率较高。

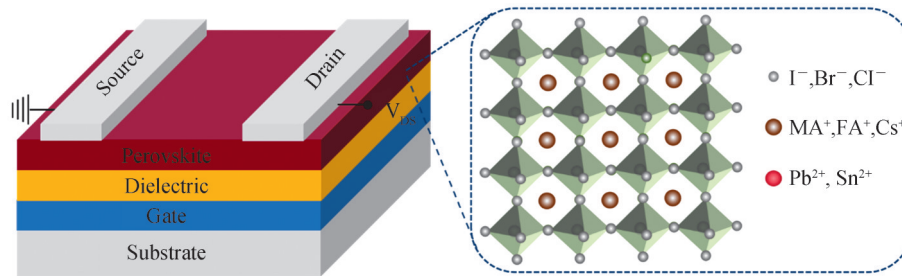


图2 底栅顶接触式场效应晶体管及三维钙钛矿晶体的结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of bottom-gate top-contact field-effect transistor and three-dimensional perovskite crystal structure

通过电流电压测量,可以得到场效应晶体管的转移特性和输出特性。器件的转移特性曲线指的是漏电压一定时,漏电流随着栅电压变化而变化的曲线,输出特性曲线指的是栅电压一定时,漏电流随着漏电压变化而变化的曲线。从电流电压曲线可以推算出表征晶体管性能的各种参数,包括场效应迁移率、阈值电压、电流开关比和迟滞等。场效应迁移率是评价晶体管性能极为重要的参数,描述了在电场作用下,半导体活性层中载流子移动的难易程度。当不断增加栅电压时,电流会突然增加,这时的电压称为阈值电压,表明器件从关状态到开状态的转变。施加一定的栅电压时,饱和电流对应的电流大小称为开状态电流,阈值电压对应的电流大小称为关状态电流,两者的比值叫作电流开关比,其大小受到半导体层掺杂状态的影响。晶体管的迟滞现象是转移特性曲线和输出特性曲线的正向和反向扫描之间不重合的现象,其产生原因有半导体材料中的离子迁移、电介质的极化、电介质与半导体界面处的电荷俘获等。本文主要讨论钙钛矿半导体材料中的离子迁移对场效应晶体管迟滞现象的影响。

有机无机杂化钙钛矿是极具发展前景的半导体材料之一,三维钙钛矿的通式为 ABX_3 ,A位是一价阳离子,常见的有机阳离子有 $CH_3NH_3^+$ (MA^+)、 $HC(NH_2)_2^+$ (FA^+),无机阳离子有 Cs^+ 和 Rb^+ 等。B位是二价金属阳离子,通常是 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ge^{2+} 等。X位是一价卤化物阴离子,通常是 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ,其中A位阳离子位于 $[BX_6]^{4-}$ 八面体的间隙,如图2所示。离子的相对大小影响着晶格的稳定性,而无机骨架中B-X键决定钙钛矿的电子性质。A位阳离子的大小可以间接扭曲B-X键,从而影响钙钛矿的晶体结构和电子性质,因此A位阳离子掺杂对钙钛矿的性能有很大影响。虽然钙钛矿材料具有优异的性质,如电荷载流子扩散长度较长^[11],电荷载流子有效质量较低^[12]、能带结构匹配较好^[13],但由于钙钛矿组分复杂,晶体内部存在大量的晶界,并且晶界处可能存在着高密度的晶格位错及无序的晶粒生长取向,从而导致钙钛矿内部存在大量的缺陷和可移动的离子。在栅极电场的作用下,钙钛矿中可移动的离子会朝着特定方向发生迁移,并在一定区域聚集,导致局部化学掺杂效应,改变聚集区域费米能级的位置,影响了电荷载流子的传输。此外,离子迁移会导致钙钛矿薄膜相的不稳定,造成薄膜分解和器件失效。因此,对钙钛矿离子迁移进行深入研究有重要意义。

2 离子迁移机理

钙钛矿晶体中容易存在许多缺陷,包括离子空位和离子间隙等。在钙钛矿场效应晶体管中,带电离子会向相反极性的电极漂移,这一过程被称为离子迁移。离子迁移发生的几率取决于该离子在晶体中跃迁一次需要克服的能垒,即活化能。EAMES C等^[14]基于第一性原理计算,模拟了晶胞中存在空位时,A位、B位和X位离子迁移的活化能。通过研究 $MAPbI_3$ 体系的离子沿不同路径迁移时的活化能,提出了钙钛矿中 MA^+ 和 I^- 的移动路径的示意图(图3)。同时,可以利用能斯特-爱因斯坦方程计算活化能,即

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right)$$

式中, σ_0 和 k 为常量, σ 为电导率, T 为温度, E_A 为离子迁移的活化能。

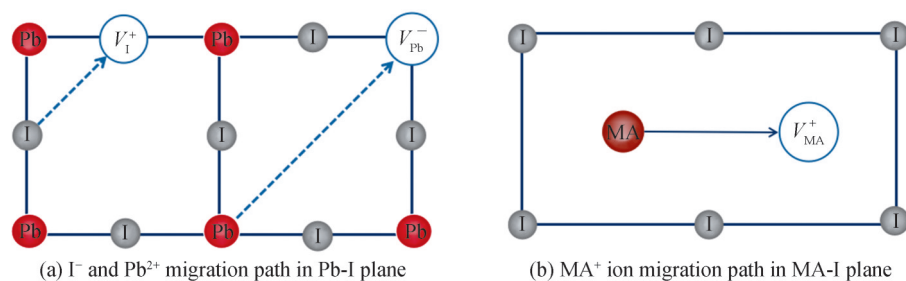


图3 钙钛矿中离子的移动路径
Fig. 3 Ion migration path in perovskite

在场效应晶体管中,迟滞指的是转移特性曲线和输出特性曲线正向和反向扫描之间不重合的现象。科研人员通过对迟滞产生原因的研究,排除了极化^[15]、载流子的复合与分离^[16]、电荷的俘获与去俘获^[14]等因素的影响,最终将迟滞归因于电荷传输层与钙钛矿之间的能垒调制^[17]。这种调制是由外部偏压驱动卤素离子或者卤素空位形成的,可见,离子迁移是解释迟滞现象产生的关键。

离子迁移可以修复部分缺陷^[18],也可能会导致钙钛矿中的相分离与电荷缺陷等不可逆变化。并且离子迁移会引起界面掺杂,从而导致载流子传输层的降解退化,极大地影响了载流子的传输。在固态薄膜中,离子迁移必须通过缺陷态进行,更多的缺陷态意味着更高的离子迁移可能性。此外,离子迁移也可以发生在晶界处,这是由于晶界处存在高密度的晶格位错、无序的晶粒生长取向、晶粒表面的杂质和未成键的孤对电子。目前大部分钙钛矿是通过低温溶液工艺($< 150\text{ }^\circ\text{C}$)制备的,制备的薄膜具有大量的晶界。尽管位于晶界处的缺陷态不能作为深能级陷阱,但仍然可以促进其它方式的离子迁移^[18]。MCGOVERN L等^[19]通过调控 MAPbBr_3 晶粒大小观察溴离子的活化能变化。如图4(a),在晶粒大小从 $2\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $11\text{ }\mu\text{m}$ 的过程中,溴离子的活化能从 0.17 eV 增加到 0.28 eV ,表明在一定程度上抑制了溴离子的迁移。晶格应力对活化能具有一定的影响,进而影响到离子迁移。ZHAO Jingjing等^[20]发现,钙钛矿受力应变加速降解的机理与离子迁移有关。通过将薄膜弯曲到不同的应变状态,可以增强或减少晶格应变,其中凹面的晶格应变最小,凸面的晶格应变最大。从与温度相关的电导率测量结果来看,凸面、平面、凹面 MAPbI_3 薄膜表现出逐渐增大的活化能。图4(b)表示了活化能与晶格应力之间的关系,在没有光照时,三种条件下的活化能分别是 0.29 eV 、 0.39 eV 、 0.53 eV ;在 25 mW cm^{-2} 光照下,三种条件下的活化能是 0.046 eV 、 0.074 eV 、 0.083 eV ,说明晶格应变越大,活化能越小,越容易发生离子迁移。

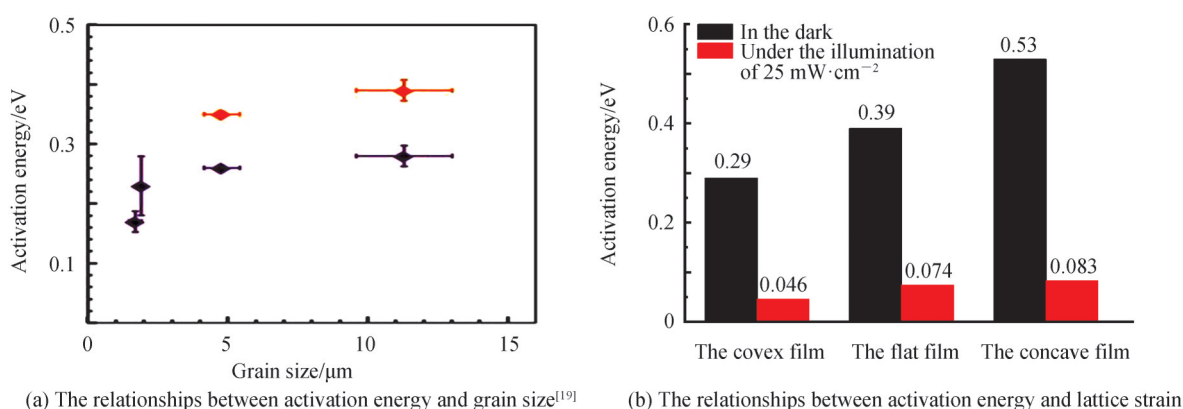


图4 活化能与晶粒尺寸、晶格应力的关系
Fig. 4 The relationships between activation energy and grain size and lattice strain

此外,钙钛矿晶体管测试过程中施加的栅极电压、湿度、光照都会影响离子迁移。钙钛矿中存在空位和其它缺陷,晶体结构比较松散,同时还具有离子导体的性质,因此,离子迁移是钙钛矿材料的一种固有性质。在室温下,A位阳离子与 $[BX_6]^{4-}$ 八面体之间存在的相互作用较弱,在电场作用下,A位阳离子可能会发生迁移^[21]。对于X位卤素离子,通过定量分析电极化前后器件中I-Pb比例的分布情况,发现施加电极化后,阳极附近的I-Pb比例更高。撤去极化电压后,I-Pb比例分布情况与施加极化电压之前接近,验证了I在电场作用下发生迁移的过程^[17]。当水分子吸附在钙钛矿表面时,水分子与钙钛矿中的有机阳离子形成氢键,从而降低有机阳离子与金属卤化物八面体之间的相互作用,最终降低了有机阳离子迁移的能垒^[22]。在光照条件下,钙钛矿中产生大量电子空穴对,其中,空穴与钙钛矿组分中的I⁻的相互作用增强,形成中性的单质碘,由于中性的单质碘原子半径为0.15 nm,小于I⁻的半径0.21 nm,因此,形成的中性碘单质很容易从碘离子的位置移动到晶格间隙位置,碘离子的原始位置就会形成碘空位^[23]。在钙钛矿晶体管的栅极电压影响下,除了钙钛矿本身的有机阳离子和卤素离子会发生迁移,碘空位也会发生迁移,从而影响栅极电压对沟道的形成,降低载流子迁移率,最终导致器件性能的降低。

早期的钙钛矿晶体管大多是在低温条件下测试性能的,多个实验研究结果表明离子迁移在低温条件下能极大地被抑制。基于迟滞现象的主要原因是离子迁移这一观点,WANG Junzhan等^[24]在研究 $CH_3NH_3PbBr_3$ (MAPbBr₃)钙钛矿场效应晶体管过程中发现,在240 K下,器件的转移特性曲线不仅表现出比较强的迟滞,而且器件表现出比较弱的场效应,导致整个器件的开关比小于 10^2 。在80 K的温度下,器件的迟滞现象不仅得到了明显的改善,而且器件表现出高于 10^6 的开关比。在 $(PEA)_2CsSn_2I_7$ 体系中,CHEN D等^[25]对比了从100 K到290 K的温度梯度下的转移特性曲线,发现温度在140 K以下时,器件表现出来的迟滞比较小。STOUMPOS C C等^[26]在研究最常见的MAPbI₃体系时,也观察到了从77 K到220 K温度梯度变化下的迟滞现象的改变。在其它体系的钙钛矿场效应晶体管中,均有报道指出离子迁移现象受温度影响^[5, 27]。同时,晶体结构的变化对于离子迁移具有一定的影响,以MAPbI₃中的MA⁺为例,随着温度的变化,钙钛矿晶体在高于330 K时,为立方晶系,MA⁺活化能约为0.39 eV,钙钛矿晶体管器件表现出的迟滞现象最为明显;在160~330 K为四方晶系,MA⁺活化能约为0.90 eV,钙钛矿晶体管器件表现出的迟滞相比于330 K温度下有所改善^[27];在低于160 K为正交晶系,钙钛矿晶体管器件表现出几乎可以忽略的迟滞^[28]。虽然低温可以较好地抑制离子迁移,但是低温环境不适用于实际应用。因此,下节讨论了抑制离子迁移的三种比较实际的方法。

3 抑制离子迁移的方法

根据目前钙钛矿场效应晶体管的研究成果,制备性能好、迟滞小的器件方法大体上可以分为三种,分别是界面钝化、维度调控和组分调控。

3.1 界面钝化

离子迁移是钙钛矿器件中不可避免的问题之一,通过改善薄膜质量可以有效抑制离子迁移。界面钝化可以改善薄膜质量,是抑制离子迁移的一种有效方法,对提高器件的性能至关重要。对于多晶钙钛矿薄膜,其离子迁移的通道主要在晶界处,SHAO Yuchuan等^[29]通过使用微观和宏观水平测量结合的方法证明了这一结果。如图5(a)和(b)所示,晶界上的电流迟滞现象比晶粒内部的迟滞现象要大得多,这是由于离子在晶界处迁移会更快。ZHU H等^[30]在研究中也发现在晶粒内部和晶界区域测量的电流是不均匀的。晶界处明显增强的离子迁移会导致极化后的离子沿晶界重新分布,与完整的晶粒内部区域相比,晶界处会表现出较强的电流迟滞现象,从无晶界的钙钛矿单晶器件中表现出的可忽略的离子迁移信号和电流迟滞也可以看出这一点。富勒烯衍生物([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM)可以有效钝化晶界,抑制离子迁移并且减少迟滞现象^[29]。对于富勒烯及其衍生物(包括PCBM)来说,较大的分子很难融入到晶格中。然而,在钙钛矿薄膜表面直接旋涂PCBM,然后进行高温退火,可以使PCBM扩散到晶界中来实现钝化的作用,从而抑制离子迁移。除了富勒烯,也可以使用表面处理材料和用一些宽带隙材料或是疏水材料覆盖钙钛矿表面进行钝化,也可以物理阻断移动的离子,从而阻碍离子在晶界处的迁移。SENANAYAK S P等^[31]通过在钙钛矿表面旋涂乙氧基化的聚乙烯亚胺(Polyethylenimine Ethoxylated, PEIE)实现了近乎无迟滞的

晶体管器件。通过扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM),可以直观看到沟道内钙钛矿晶粒尺寸的增大,如图5(c)和(d)。室温下,通过PEIE修饰,钙钛矿场效应晶体管的电子迁移率可以从 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 提高到 $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。KIM H P等也通过旋涂PEIE实现了无迟滞且稳定的晶体管^[6],得到了比较平衡的钙钛矿晶体管的双极传输特性曲线,其电子和空穴的迁移率分别为 $3.35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $4.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。通过对沟道区进行扫描电镜成像,发现器件性能的改善可能是由接触诱导的钙钛矿成核增强及其结晶进入受限通道区域引起的。PEIE中的氨基具有良好的钝化能力,可以降低钙钛矿表面的缺陷态和自由基的密度。此外,PEIE还可以通过与表面缺陷形成强烈的氢键相互作用来有效地修饰钙钛矿薄膜的表面,从而抑制离子迁移^[6]。

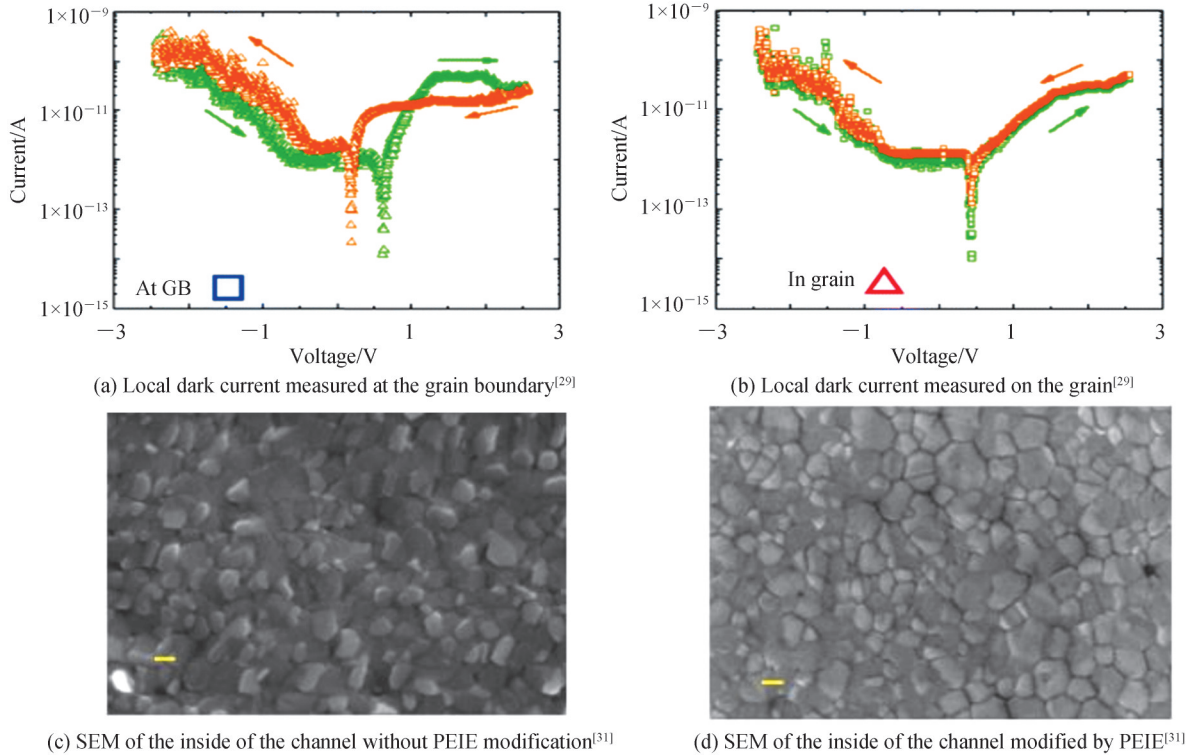


图5 晶界和晶粒内局部暗电流及PEIE处理前后的钙钛矿薄膜形貌

Fig. 5 Local dark current in grain boundary and grain and morphology of perovskite films before and after PEIE treatment

锡基钙钛矿晶体管的钝化也有相关的研究。不良的薄膜形貌和结晶度会加快锡基钙钛矿薄膜的氧化,目前已经提出一些有效的策略来解决锡基钙钛矿器件的问题,包括溶剂工程、结晶工程、前驱体浓度调整、退火处理和添加剂工程等方法^[32-35]。其中,自掺杂或加入添加剂可有效改善钙钛矿层的结晶质量。ZHU Huihui等^[36]通过在前驱体溶液中加入过量的碘苯乙胺(Phenylethanamine iodide, PEAI)实现晶界的自钝化,实验证实,PEAI可以填充晶界,如图6(a)。此外,将溶剂N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF)替换成DMF与二甲基亚砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)的混合溶剂,通过研究不同溶剂结晶动力学,发现DMSO可以改善 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ 的结晶,进而使薄膜质量得到了明显的改善^[36],如图6(b)和(c)所示。加入合适的阳离子掺杂剂也可显著提高薄膜质量和器件性能。阳离子掺杂剂的选择需要以其离子半径为主要考虑因素,以避免引起主体晶格的畸变。在 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ 前驱体溶液中分别加入亚铜离子(Cu^+)、银离子(Ag^+)和钠离子(Na^+)后,发现 Cu^+ 的加入对于器件性能的提升有很大的影响^[37]。初步猜测 Cu^+ 可能会通过替代 Sn^{2+} 发生作用,通过密度泛函理论计算分析,由于键合环境的改变和随之而来的结构失稳,单价阳离子很难在 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ 中发生替代,且如果发生了阳离子取代,不稳定的钙钛矿结构很难解释场效应晶体管性能的改善。通过测量不同 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ 薄膜的X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD),发现不同阳离子的加入对于峰位并未产生影响,说明这些一价阳离子没有取代钙钛矿晶格中的 Sn^{2+} ,而是可能分布在晶界处。 Cu^+ 离子的作用之所以比其他阳离子的效果更好,是因为CuI优异的空穴传输特性,它可以有效地减少主要来源

于晶界的陷阱态,钝化晶界处的空位缺陷,并且可以促进空穴通过薄膜的传输,如图6(d)。实验表明,加入3%的CuI,钙钛矿场效应晶体管的空穴迁移率可以达到 $2.61 \pm 0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。路易斯碱对薄膜的结晶速度及晶界缺陷的钝化也有一定程度的影响^[30]。在前驱体溶液中加入双功能添加剂——尿素,所得晶体管特性曲线得到明显的改善。通过导电探针原子力显微镜对未添加尿素和添加尿素的薄膜的电流信号进行分析,添加尿素的薄膜的电流比未添加的薄膜高了3个数量级,证明了尿素属于一种路易斯碱,具有延缓结晶、钝化晶界的作用,由于薄膜质量变好,晶体管的整体性能也得到了改善。芳香族高分子聚合物,与 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ 之间会产生氢键、 π - π 相互作用或配位作用,可以作为一种添加剂来改善钙钛矿薄膜与介电层界面的质量,进而提高锡基器件的稳定性^[38-42]。目前,钙钛矿光电器件的钝化主要集中在钙钛矿太阳能电池这一领域,关于钙钛矿晶体管的钝化较少。随着钝化方法的逐渐优化,相信未来在钙钛矿晶体管方向的钝化会越来越多。

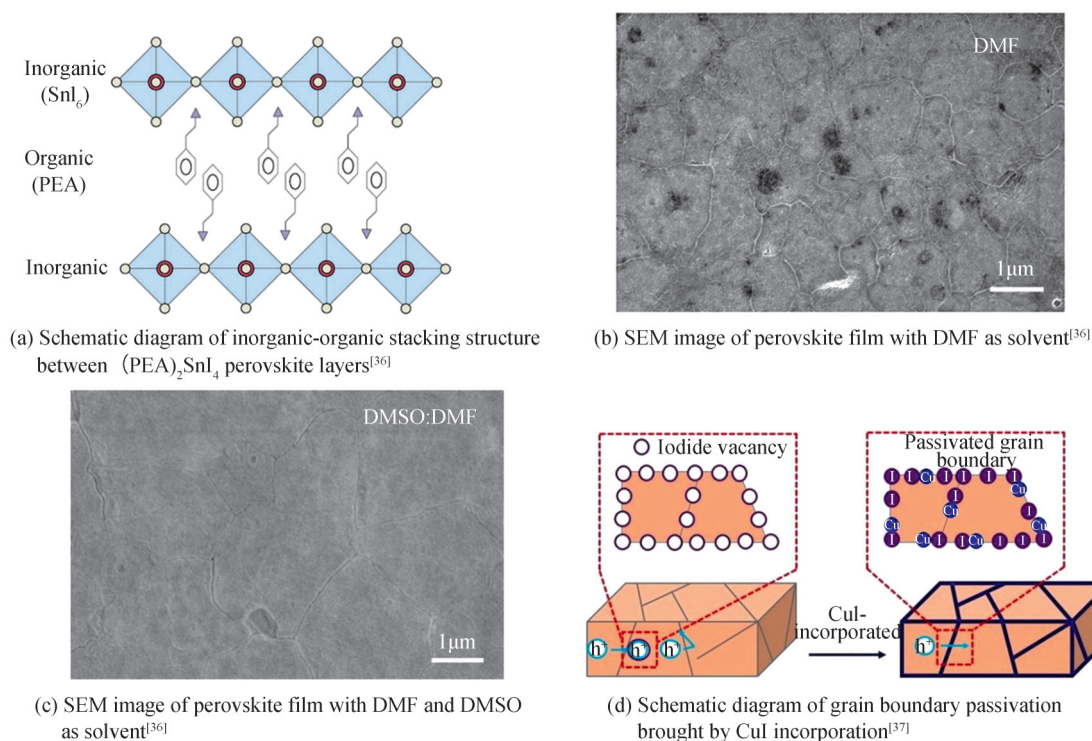


图6 锡基钙钛矿的掺杂钝化和晶界钝化

Fig. 6 Doping passivation and grain boundary passivation of tin-based perovskite

3.2 维度调控

三维杂化钙钛矿由于其优异的光电性能得到了广泛的关注,然而在三维杂化钙钛矿器件中,离子迁移现象严重,阻碍了载流子的有效运输。FUTSCHER M H等^[28]用瞬态离子漂移测试方法快速准确地测量出钙钛矿中的离子迁移程度,结果表明三维杂化钙钛矿 MAPbI_3 中存在明显的离子迁移现象,其中 MA^+ 和 I^- 迁移较多, MA^+ 占主导地位。

相对于三维钙钛矿,二维杂化钙钛矿有更好的稳定性,尤其是有机无机交替叠层的结构可以有效抑制离子迁移。LIN Yun等^[43]最先分析了二维结构抑制钙钛矿层离子迁移的机理,如图7(a)和(b)所示,通过测量电导率的大小来表示离子迁移的程度,并分别对比了三维 MAPbI_3 和 $n=4$ 的二维层状钙钛矿 $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 在黑暗和光照下温度对离子迁移的影响。在三维钙钛矿中,温度升高到260 K时,离子电导率开始主导总电导率,低温时电子主导电导率并抑制了离子迁移。而在二维钙钛矿中无论光照还是黑暗条件,温度达到330 K都几乎没有离子迁移的出现,这是由于二维结构中大尺寸的有机阳离子提高了离子迁移的活化能,使离子迁移更难发生。近期,JIANG Fangyuan等^[44]用开尔文探针显微镜分析比较了二维钙钛矿 $\text{BA}_2\text{PbI}_4(n=1)$ 和准二维钙钛矿 $\text{BA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}(n=4)$ 中的离子迁移,研究结果表明两种钙钛矿在充电过程

中电势分布和弛豫动力学均不相同,如图7(c)和(d)所示,其中,纯二维钙钛矿中离子运动由成对的卤化物
和卤化物空位决定,而准二维钙钛矿的离子运动是由成对卤化物/空位和甲基铵/空位的相互作用引起的。
CHO J等^[45]研究了二维钙钛矿维度($n=1\sim 10$)对卤素离子迁移的抑制程度,进一步丰富了维度对离子迁移
抑制的机理。

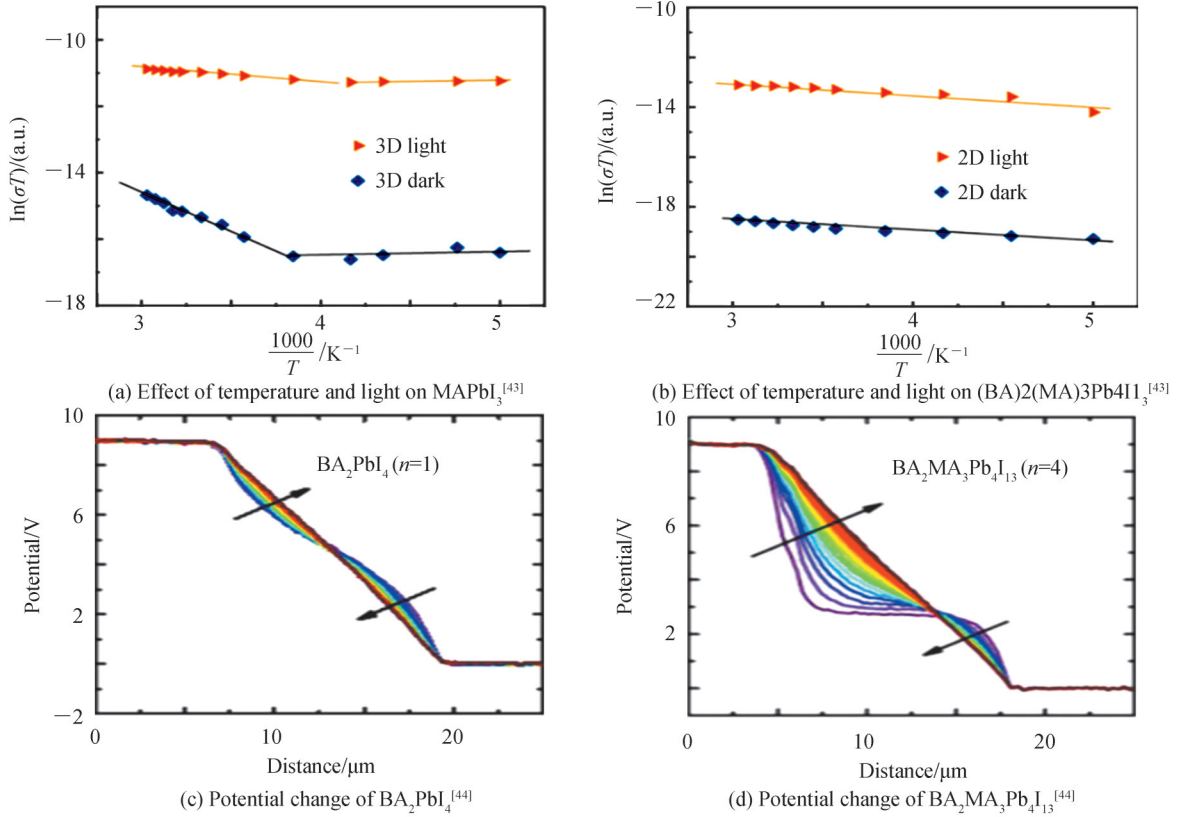


图7 不同维度钙钛矿的电学表征

Fig. 7 Electrical characterization of perovskite with different dimensions

在低维钙钛矿中,较大的有机胺基团能在垂直方向上屏蔽离子迁移,使更多的载流子能在横向通道中
传输,提高载流子迁移率。除了在垂直方向抑制离子迁移,XIAO Xun等^[46]发现低维层状钙钛矿会沿面内方
向抑制离子迁移,因为低维钙钛矿中的甲基铵空位和碘空位形成能较高,导致空位更难形成,离子沿电通道
的迁移受到了抑制。

尽管二维的独特结构对离子迁移有较好的抑制作用,但二维材料的迁移率仍旧不如三维材料,近期研
究表明,可以用大 n 值的准二维材料或者二维三维混合结构,在保证迁移率较高的情况下有效抑制离子迁
移。SHAO Shuyan等^[47]通过在3D的锡基钙钛矿中加入少量的2D层状钙钛矿材料,实现了较为对称的双极
性曲线的输出。由时间分辨光致发光光谱发现2D/3D混合薄膜的载流子寿命(8.15 ns)远高于纯3D薄膜
(1.54 ns),表明2D/3D混合薄膜的陷阱密度比3D薄膜要低得多,说明通过维度调控可以得到质量更好的薄
膜,从而改善器件性能。HUANG Z等^[48]发现添加烯丙基铵(Allylammonium, ALA)配体可以形成2.5D钙
钛矿,进而有效抑制了离子迁移,如图8(a)所示,用这种钙钛矿制备的器件能够阻碍水分和氧气诱导的降
解,实现器件稳定性的提高。CHEN Jiangzhao等^[49]通过在MAPbI₃中加入少量二维材料PEA₂PbI₄,如图8
(b)所示,这种二维三维混合结构制备的器件的银电极迟滞显著降低,从而改善了化学稳定性。SUTANTO A A等^[50]用块状阳离子2-TMAI和3-TMAI与三维[(FAPbI₃)_{0.87}(MAPbBr₃)_{0.13}]_{0.92}(CsPbI₃)_{0.08}
形成了二维三维动态混合结构,在老化或者热应力的作用下会转化为准二维梯度界面,具有离子清除作用,
阻碍了离子迁移,并且提高器件的稳定性。近期CHEN Jiangzhao等^[49]提出一种质子诱导3D/2D混合钙钛
矿材料,用显性三维MAPbBr₃和少量二维BnA₂PbBr₄组成的质子转移诱导二维三维杂化结构的钙钛矿发光
体,利用芳香环中的 $\pi-\pi$ 相互作用阻碍晶格中阳离子的重新定向,抑制了离子迁移,获得了高性能高稳定性

的发光材料,这种方法也有利于真正实现高稳定性的器件。

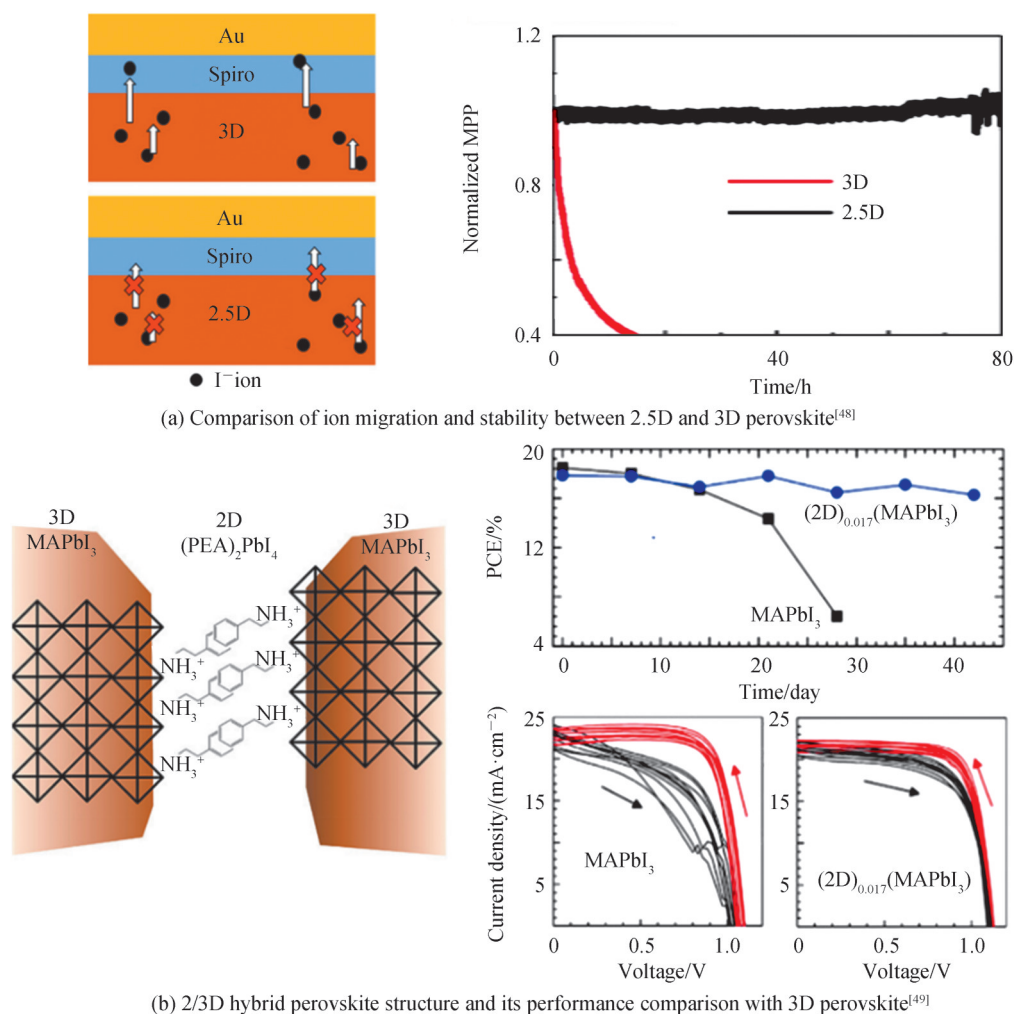


图8 维度调控前后钙钛矿的性能对比
Fig. 8 Performance comparison of perovskite before and after dimension regulation

与三维钙钛矿相比,二维钙钛矿由于其优良的稳定性和额外的功能性应用在许多光电器件中,在不同器件中应用的二维结构都一定程度抑制了离子迁移,尤其在发光器件^[51-55]、晶体管^[31, 36, 56]、太阳能电池^[45, 49, 57]和探测器^[58]中。如何在保证迁移率的情况下减少离子迁移,还需要进一步探索。

3.3 组分调控

MAPbI₃是最常用的钙钛矿材料,但室温下由MAPbI₃制成的钙钛矿场效应晶体管通常具有较低的场效应迁移率,同时存在明显的迟滞现象。SENANAYAK S P等^[5]发现由MAPbI₃制成的场效应晶体管在室温工作时,表现出很大的迟滞现象,如图9(a)。当用CH(NH₂)₂PbI₃(FAPbI₃)取代MAPbI₃后,器件在300 K测得的转移特性曲线几乎没有迟滞现象。通过阻抗谱来表征阳离子的偶极矩,用电容测量估测其介电常数,并估计了MAPbI₃和FAPbI₃的偶极矩,计算结果分别为1.94 D和0.45 D (1 D=3.335 64×10⁻³⁰ C·m)。FAPbI₃较小的偶极矩减弱了离子迁移,从而导致更小的迟滞。然而,纯FAPbI₃钙钛矿在室温下更易形成钙钛矿非活性δ相,仅在160℃以上形成稳定的α相。室温下稳定的α相,可以通过掺杂部分MA⁺来获得,MA⁺具有较小的离子半径,可以稳定FAPbI₃钙钛矿的晶体结构。研究发现,掺杂部分MA⁺可以改善FAPbI₃钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。SENANAYAK S P等^[5]以FA_{0.2}MA_{0.8}PbI₃为通道材料,制备的器件性能较差,室温下的场效应迁移率仅为5×10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹。由于这种MAFAPbI₃二元阳离子钙钛矿场效应迁移率低,在实际应用中很少用于晶体管的制造。

近年来,由三元混合阳离子Cs⁺、FA⁺、MA⁺制成的晶体管具有比较好的器件性能,而且迟滞很小。

KIM H P等使用三元阳离子 $\text{Cs}_x(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{1-x}\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})_3$ 钙钛矿制备了场效应晶体管,该器件在室温下显示出双极性,并且电子空穴迁移率较高。通过后期实验优化,包括在钙钛矿前体溶液中加入分子交联剂以及用PEIE修饰钙钛矿与电极之间的界面,得到了几乎无迟滞现象的场效应晶体管^[6]。SENANAYAK S P等^[5]认为,将 Cs^+ 这种缓解应变的阳离子掺杂到钙钛矿中,是降低钙钛矿场效应晶体管中空位浓度和改善离子迁移的有效策略。在三阳离子的基础上,进一步掺杂5%的Rb离子,所得器件在室温下展现出极低的迟滞,说明多阳离子组分调控是减小钙钛矿晶体管迟滞的有效方式,如图9(b)。

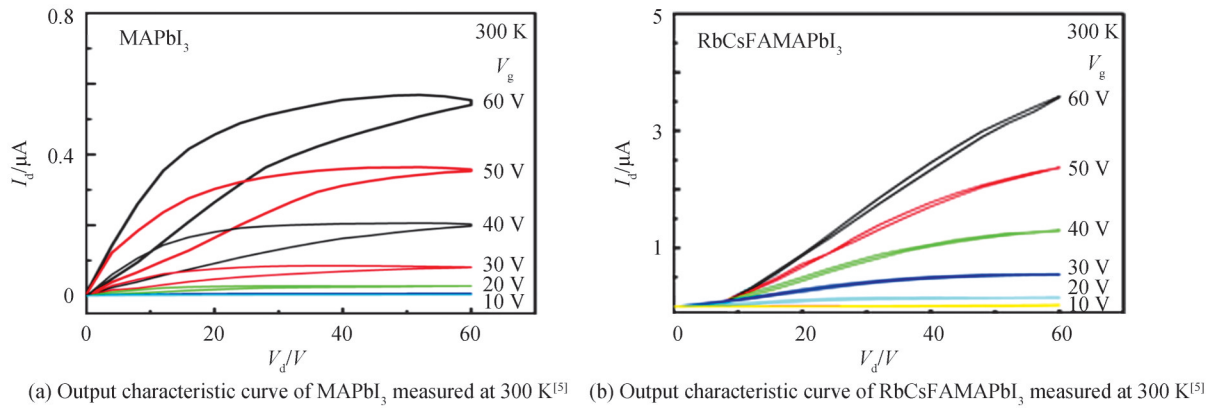


图9 MAPbI₃和RbCsFAMAPbI₃在300 K测得的输出特性曲线
Fig. 9 Output characteristic curves of MAPbI₃ and RbCsFAMAPbI₃ measured at 300 K

对于组分调控来减小钙钛矿场效应晶体管迟滞的原因,可以总结为几点:1)Cs⁺比FA⁺和MA⁺的离子半径小,掺杂少量的Cs⁺可以减小钙钛矿的容忍因子,使晶体结构从六方结构向立方结构转变,有利于稳定晶体结构^[59-60]。若Cs⁺过量掺杂,由于离子尺寸差异较大,会引起相分离,导致更差的器件性能。2)相关研究表明,加入Cs⁺可以抑制FAPbI₃非钙钛矿 δ 相和立方PbI₂的形成^[60-61]。图10(a)表示Cs⁺掺杂含量对

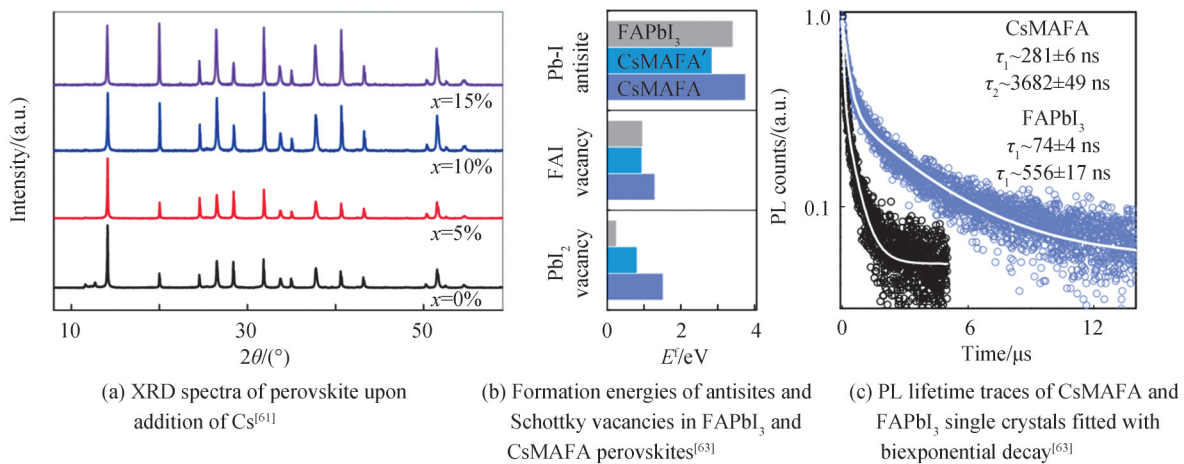


图10 Cs⁺离子掺杂对钙钛矿晶格、生成相、空位形成能及载流子寿命的影响
Fig. 10 Effects of Cs⁺ doping on perovskite lattice, formation phase, vacancy formation energy and carrier lifetime^[63]

应的钙钛矿薄膜的XRD(其中 x 代表 Cs^+ 掺杂的量),所有的体系都在 14° 衍射角处显示典型的钙钛矿峰,而在 11.6° 和 12.7° 衍射角所处的峰位分别对应了非钙钛矿 δ 相和立方 PbI_2 的峰位,从XRD可以发现,掺杂一定量的 Cs^+ 有助于形成稳定的钙钛矿相,而减少了杂质相的生成;3)晶格应变对于钙钛矿的晶体结构有较大影响^[62],SAIDAMINOV M I等^[63]通过密度泛函理论计算了 FAPbI_3 和 CsFAMA 的Pb-I反位形成能和肖特基空位形成能,如图10(b),Pb-I反位形成能和FAI空位形成能相差不大,而掺杂少量 Cs^+ 离子可以使 PbI_2 的空位形成能增加3倍以上,相当于将空位浓度降低了 10^9 。通过光致发光寿命测量,发现 CsFAMA 的载流子寿命更长,表明钙钛矿的陷阱态显著减少,如图10(c)所示。图10(d)描述了晶格应变弛豫的途径,钙钛矿中阳离子与卤化铅之间的离子尺寸失配,导致晶格应变的产生,这种应变通常以点缺陷的形成来缓解,若掺杂离子半径较小的 Cs^+ ,同样可以减小晶格应变,因此减少了空位等点缺陷的形成。

总之,多阳离子掺杂有利于稳定晶体结构,减小晶格应变,同时降低空位浓度,抑制 FAPbI_3 非钙钛矿 δ 相和立方 PbI_2 的形成。相信在今后,多阳离子钙钛矿在钙钛矿场效应晶体管中的发展会更好。

4 结论

钙钛矿场效应晶体管近年来取得了很大进展,但目前的研究成果还远远达不到市场要求的商业化水平,限制其发展的关键因素之一是离子迁移。本文对离子迁移的机理进行了讨论,从迟滞现象出发,总结了晶界、晶格应力、栅极电压、水分和温度对离子迁移的影响,对三种抑制离子迁移的有效方法进行深入讨论。离子迁移主要发生在晶界处,因此可以通过界面钝化来改善结晶质量,减少钙钛矿表面的缺陷态,从而抑制离子迁移。二维钙钛矿中有机无机交替叠层的结构限制了离子在层间的移动,采用二维材料,或者采用三维和二维混合结构,可以有效抑制离子迁移。组分调控有利于稳定晶体结构,减小晶格应变,降低空位浓度,也是抑制离子迁移的有效方式。钙钛矿材料作为一种新型的有机无机杂化材料,在未来的电子器件应用方面具有无限的潜力。材料合成和器件制造的技术如今已越来越成熟,科研工作者对钙钛矿场效应晶体管研究也越来越深入,相信当离子迁移这一难题得到解决时,钙钛矿场效应晶体管的商业化进程会很快得到推进。

参考文献

- [1] DUAN Xiuzhi, HE Zhihao, YANG Yang, et al. Hopping conductance and macroscopic quantum tunneling effect in three dimensional $\text{Pb}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ nanogranular films[J]. *Physical Review B*, 2019, 99(9): 9.
- [2] NAYAK P K, MAHESH S, SNAITH H J, et al. Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art[J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(4): 269-285.
- [3] ZHAO Baodan, BAI Sai, KIM V, et al. High-efficiency perovskite-polymer bulk heterostructure light-emitting diodes[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(12): 783-789.
- [4] JING Xu, ILLARIONOV Y, YALON E, et al. Engineering field effect transistors with 2D semiconducting channels: status and prospects[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(18): 21.
- [5] LEE W, KIM D, RIVNAY J, et al. Integration of organic electrochemical and field-effect transistors for ultraflexible, high temporal resolution electrophysiology arrays[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(44): 9722-9728.
- [6] XU Bingzhe, ZHU Minshan, ZHANG Wencong, et al. Field-effect transistors: ultrathin mxene-micropattern-based field-effect transistor for probing neural activity[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(17): 3411.
- [7] STRANKS S D, SNAITH H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(5): 391-402.
- [8] SENANAYAK S P, ABDI-JALEBI M, KAMBOJ V S, et al. A general approach for hysteresis-free, operationally stable metal halide perovskite field-effect transistors[J]. *Science Advances*, 2020, 6(15): 12.
- [9] KIM H P, VASILOPOULOU M, ULLAH H, et al. A hysteresis-free perovskite transistor with exceptional stability through molecular cross-linking and amine-based surface passivation[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(14): 7641-7650.
- [10] BALDERSTON S, TAULBEE J J, CELAYA E, et al. Discrimination of single-point mutations in unamplified genomic DNA via Cas9 immobilized on a graphene field-effect transistor[J]. *Nature Biomedical Engineering*, 2021, 5: 713 - 725.
- [11] STRANKS S D, EPERON G E, GRANCINI G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341-344.
- [12] MIYATA A, MITIOGLU A, PLOCHOCKA P, et al. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites[J]. *Nature Physics*, 2015, 11(7): 582-587.
- [13] WANG Tianyi, DAIBER B, FROST J M, et al. Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(2): 509-515.

- [14] EAMES C, FROST J M, BARNES P R, et al. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7497.
- [15] XIAO Zhengguo, YUAN Yongbo, SHAO Yuchuan, et al. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(2): 193-198.
- [16] O'REGAN B C, BARNES P R, LI Xiaoe, et al. Optoelectronic studies of methylammonium lead iodide perovskite solar cells with mesoporous TiO₂: separation of electronic and chemical charge storage, understanding two recombination lifetimes, and the evolution of band offsets during J-V hysteresis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(15): 5087-5099.
- [17] LI Cheng, TSCHEUSCHNER S, PAULUS F, et al. Iodine migration and its effect on hysteresis in perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(12): 2446-2454.
- [18] ZHOU Wenke, GU Juan, YANG Zhiqian, et al. Basis and effects of ion migration on photovoltaic performance of perovskite solar cells[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 54(6): 063001.
- [19] MCGOVERN L, KOSCHANY I, GRIMALDI G, et al. Grain size influences activation energy and migration pathways in MAPbBr₃ perovskite solar cells[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(9): 2423-2428.
- [20] ZHAO Jingjing, DENG Yehao, WEI Haotong, et al. Strained hybrid perovskite thin films and their impact on the intrinsic stability of perovskite solar cells[J]. *Science Advances*, 2017, 3(11): 8.
- [21] ZHAO Yao, ZHOU Wenke, HAN Zhengyuan, et al. Effects of ion migration and improvement strategies for the operational stability of perovskite solar cells[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(1): 94-106.
- [22] LEIJTENS T, HOKE E T, GRANCINI G, et al. Mapping electric field-induced switchable poling and structural degradation in hybrid lead halide perovskite thin films[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(20): 1500962.
- [23] KIM G Y, SENOCRATE A, YANG T Y, et al. Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(5): 445-449.
- [24] WANG Junzhan, SENANAYAK S P, LIU Jie, et al. Investigation of electrode electrochemical reactions in CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite single-crystal field-effect transistors[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(35): e1902618.
- [25] CHEN D, TAYLOR K P, HALL Q, et al. The neuropeptides FLP-2 and PDF-1 act in concert to arouse caenorhabditis elegans locomotion[J]. *Genetics*, 2016, 204(3): 1151-1159.
- [26] STOUMPOS C C, MALLIAKAS C D, KANATZIDIS M G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(15): 9019-9038.
- [27] LI Dehui, CHENG H C, WANG Yiliu, et al. The effect of thermal annealing on charge transport in organolead halide perovskite microplate field-effect transistors[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(4): 1601959.
- [28] FUTSCHER M H, LEE J M, MCGOVERN L, et al. Quantification of ion migration in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by transient capacitance measurements[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(7): 1497-1503.
- [29] SHAO Yuchuan, FANG Yanjun, LI Tao, et al. Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic - inorganic halide perovskite films[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(5): 1752-1759.
- [30] ZHU H, LIU A, ZOU T, et al. A Lewis base and boundary passivation bifunctional additive for high performance lead-free layered-perovskite transistors and phototransistors[J]. *Materials Today Energy*, 2021, 21: 100722.
- [31] SENANAYAK S P, YANG Bingyan, THOMAS T H, et al. Understanding charge transport in lead iodide perovskite thin-film field-effect transistors[J]. *Science Advances*, 2017, 3(1): e1601935.
- [32] DIAU E W G, JOKAR E, RAMEEZ M. Strategies to improve performance and stability for tin-based perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(8): 1930-1937.
- [33] YAO Huanuan, ZHOU Faguang, LI Zhizai, et al. Strategies for improving the stability of tin-based perovskite (ASnX₃) solar cells[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(10): 1903540.
- [34] YANG Wenfan, IGBARI F, LOU Yanhui, et al. Tin halide perovskites: progress and challenges[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 10(13): 1902584.
- [35] KE Weijun, STOUMPOS C C, KANATZIDIS M G. "Unleaded" perovskites: status quo and future prospects of tin-based perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(47): e1803230.
- [36] ZHU Huihui, LIU Ao, SHIM K I, et al. High-performance and reliable lead-free layered-perovskite transistors [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(31): e2002717.
- [37] REO Y, ZHU Huihui, GO J, et al. Effect of monovalent metal iodide additives on the optoelectric properties of two-dimensional Sn-based perovskite films[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(7): 2498-2505.
- [38] BOURARA H, HADJOUT S, BENABDELGHANI Z, et al. Miscibility and hydrogen bonding in blends of poly(4-vinylphenol)/poly(vinyl methyl ketone)[J]. *Polymers*, 2014, 6(11): 2752-2763.
- [39] ZHANG Fan, ZHANG Quan, LIU Xin, et al. Property modulation of two-dimensional lead-free perovskite thin films by aromatic polymer additives for performance enhancement of field-effect transistors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(20): 24272-24284.

- [40] HAN T H, LEE J W, CHOI C, et al. Perovskite-polymer composite cross-linker approach for highly-stable and efficient perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 520.
- [41] ZUO Lijian, GUO Hexia, DEQUILLETES D W, et al. Polymer-modified halide perovskite films for efficient and stable planar heterojunction solar cells[J]. *Science Advances*, 2017, 3(8): 11.
- [42] NOEL N K, ABATE A, STRANKS S D, et al. Enhanced photoluminescence and solar cell performance via lewis base passivation of organic inorganic lead halide perovskites[J]. *Acs Nano*, 2014, 8(10): 9815-9821.
- [43] LIN Yun, BAI Yang, FANG Yanjun, et al. Suppressed ion migration in low-dimensional perovskites[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(7): 1571-1572.
- [44] JIANG Fangyuan, POTHOOFF J, MUCKEL F, et al. Scanning kelvin probe microscopy reveals that ion motion varies with dimensionality in 2D halide perovskites[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 6(1): 100-108.
- [45] CHO J, DUBOSE J T, LE A N T, et al. Suppressed halide ion migration in 2D lead halide perovskites [J]. *ACS Materials Letters*, 2020, 2(6): 565-570.
- [46] XIAO Xun, DAI Jun, FANG Yanjun, et al. Suppressed ion migration along the in-plane direction in layered perovskites [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(3): 684-688.
- [47] SHAO Shuyan, TALSMA W, PITARO M, et al. Field-effect transistors based on formamidinium tin triiodide perovskite [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(11): 2008478.
- [48] HUANG Z, PROPPE A H, TAN H, et al. Suppressed ion migration in reduced-dimensional perovskites improves operating stability[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(7): 1521-1527.
- [49] CHEN Jiangzhao, LEE D, PARK N G. Stabilizing the Ag electrode and reducing J-V hysteresis through suppression of iodide migration in perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(41): 36338-36349.
- [50] SUTANTO A A, DRIGO N, QUELOZ V I E, et al. Dynamical evolution of the 2D/3D interface: a hidden driver behind perovskite solar cell instability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(5): 2343-2348.
- [51] KIM H, KIM J S, HEO J M, et al. Proton-transfer-induced 3D/2D hybrid perovskites suppress ion migration and reduce luminance overshoot[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3378.
- [52] FUTSCHER M H, GANGISHETTY M K, CONGREVE D N, et al. Manganese doping stabilizes perovskite light-emitting diodes by reducing ion migration[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 2(6): 1522-1528.
- [53] ZHANG Lu, LIU Yucheng, YANG Zhou, et al. Two dimensional metal halide perovskites: promising candidates for light-emitting diodes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 37: 97-110.
- [54] YANG Xiaolei, ZHANG Xingwang, DENG Jinxiang, et al. Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 570.
- [55] SHANG Qiuyu, WANG Yunuan, ZHONG Yangguang, et al. Unveiling structurally engineered carrier dynamics in hybrid quasi-two-dimensional perovskite thin films toward controllable emission [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(18): 4431-4438.
- [56] LIU Fengjing, WANG Liang, WANG Jiawei, et al. 2D ruddlesden - popper perovskite single crystal field - effect transistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(1): 2005662.
- [57] TSAI H, NIE Wanyi, BLANCON J C, et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 312-316.
- [58] XIAO Bao, SUN Qihao, WANG Fangbao, et al. Towards superior X-ray detection performance of two-dimensional halide perovskite crystals by adjusting the anisotropic transport behavior[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(22): 13209-13219.
- [59] LI Zhen, YANG Mengjin, PARK J S, et al. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 28(1): 284-292.
- [60] YUSOFF A R, KIM H P, LI Xiuling, et al. Ambipolar triple cation perovskite field effect transistors and inverters [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(8): 1602940.
- [61] SALIBA M, MATSUI T, SEO J Y, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 1989-1997.
- [62] ASCHAUER U, PFENNINGER R, SELBACH S M, et al. Strain-controlled oxygen vacancy formation and ordering in CaMnO_3 [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(5): 054111.
- [63] SAIDAMINOV M I, KIM J, JAIN A, et al. Suppression of atomic vacancies via incorporation of isovalent small ions to increase the stability of halide perovskite solar cells in ambient air[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(8): 648-654.

Foundation item: Natural Science Foundation of China (Nos. 51972172, 61705102, 91833304, 51802253), Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (No. 2019JM-326), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, Overseas High-level Talents Program, Jiangsu Specially Appointed Professor Program