文章编号: 1005-5630(2024)01-0055-08

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.202302280031

# 基于光致变色钙钛矿材料的非接触式图像识别

# 周星<sup>1,2</sup>,陈希<sup>1</sup>

(1. 上海理工大学 光子芯片研究院,上海 200093;2. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院 人工智能纳米光子学中心,上海 200093)

**摘要**:视觉是人类获取信息的主要来源。用于视觉系统模拟的人工图像识别是发展人工智能 技术的关键一环。当前,光电突触凭借存算一体式处理光信号的特点被广泛应用于视觉模拟 领域,但是突触的光电转换需要对输入光信号进行接触式处理,从而导致大量的能量消耗。 针对这个问题,研究了基于光致变色钙钛矿薄膜的全光人工突触,它在紫外和可见光触发 下,从光透过率的变化上表现出显著的突触特性,包括配对脉冲易化和学习能力。利用循环 神经网络处理随时间变化的透射率数据,实现了对数字图像的二元识别,识别精度从第1个 循环就稳定在100%。该器件具有零功耗非接触式信息读取的特点,为视觉系统模拟开辟了一 条新的途径。

关键词:光致变色材料;钙钛矿;人工突触;图像识别 中图分类号:TN 29 文献标志码:A

# Noncontact artificial image recognition based on photochromic perovskite materials

ZHOU Xing<sup>1,2</sup>, CHEN Xi<sup>1</sup>

(1. Institute of Photonic Chips, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Centre for Artificial-Intelligence Nanophotonics, School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Visual perception is the primary source for humans to acquire information. The mimicking of visual systems is crucial to develop artificial intelligence technologies. Currently, optoelectronic synapses are widely used in artificial visual systems due to the in-memory processing of optical signals. However, the photoelectric conversion of the synapses requires contact processing of input optical signals, which leads to significant energy consumption. In this paper, all-optical artificial synapses were presented based on photochromic perovskite thin films. Under UV and visible light pulse stimulation, the perovskite films exhibit synaptic behaviors in optical transmittance changes, including paired-pulse facilitation and learning ability. Through a

收稿日期: 2023-02-28

**第一作者**:周 星 (1997—),男,硕士研究生,研究方向为人工智能纳米光子学。 E-mail: zhouxing9701@163.com

**通信作者**: 陈 希 (1983—), 男, 教授, 研究方向为激光光刻、储能材料和光学人工智能。 E-mail: xichen@usst.edu.cn

recurrent neural network processing the time-dependent transmittance change data, a 100% accuracy in the classification of two digital images can be instantly achieved, even in the first epoch. The all-optical synapses provide an innovative pathway toward energy-friendly artificial visual systems.

Keywords: photochromic materials; perovskite; artificial synapse; image recognition

# 引 言

视觉是用来认知周围环境的主要手段。相比 于听觉和触觉,人类感知外界信息有 80%以上 通过视觉获取,它是人类最重要的感知手段<sup>[1]</sup>。 为了实现无人驾驶汽车、机器人技术、物联网等 的广泛应用,发展人工视觉感知系统、模拟真实 的人类视觉功能尤为关键<sup>[2]</sup>。传统的视觉系统依 赖于冯·诺伊曼架构,但该架构存在数据存储和 处理单元物理分离的结构缺陷,使其在执行高度 复杂或抽象的计算任务时能耗较高<sup>[3]</sup>。面对这一 挑战,研究者开始探索基于人工突触的神经形态 计算设备与人工神经网络的结合<sup>[4-5]</sup>。人工智能 技术能够利用神经元和突触存算一体的方式来 完成计算任务,具有更高的计算效率和更好的 容错性能,有望在人工智能领域中发挥更加重要 的作用<sup>[6-7]</sup>。

传统的基于电阻电导变化原理实现的忆阻器 存在处理速度慢,能耗高,有串扰等问题。当 前,对于人工突触器件的研究工作主要聚焦于光 电突触,通过对输入光信号的记忆性光电转换为 重要的人类视觉的模拟奠定基础<sup>[8-9]</sup>。它拥有高 速、高精度和低能耗的优点<sup>[10-12]</sup>。然而,突触中 的光电转换需要在突触上施加电场,导致巨大的 能量消耗<sup>[13]</sup>。相较于光电突触而言,如果突触仅 使用光信号来传输和处理信息,则可以拥有更快 的速度和更低的能耗,并且由于其具有非接触式 信息处理的特性,有望应用于光学无线通信<sup>[14-15]</sup>。

本文利用铯铅碘溴(CsPbIBr<sub>2</sub>)光致变色钙钛 矿薄膜,制备了具有光驱动的光透射率记忆的全 光人工突触。这种突触的关键在于钙钛矿薄膜在 光照下晶体结构有序度发生变化,从而使光学透 射率发生变化<sup>[16]</sup>,其宽带响应允许通过紫外或 可见光脉冲对全光突触进行刺激,当光脉冲被移 除后,光透过率变化随时间而逐渐衰减。基于这 种记忆效应,该全光突触可以实现如短时记忆 /长时记忆(short-term memory/long-term memory, STM/LTM)、配对脉冲易化(paired-pulse facilitation, PPF)和学习能力等典型的突触行为。循环神经 网络(recurrent neuron network, RNN)是一种擅长 处理和预测时间序列数据的神经网络,当将与时 间序列的透射率变化数据输入到 RNN 中,可以 对 0~9 数字图像进行高准确度的分类识别。

# 1 实验设计

### 1.1 CsPbIBr<sub>2</sub>的合成、薄膜制备

采用一步法合成铯铅碘溴(CsPbIBr<sub>2</sub>)钙钛矿 溶液<sup>[17]</sup>。取等摩尔量的碘化铯(CsI, 99.999%)、 溴化铯(CsBr, 99.999%)、 碘化铅(PbI, 99.999%) 和溴化铅(PbBr, 99.999%)粉末在二 甲亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO, 99.5%)或 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF, 99.5%)溶液中混合,常温下搅拌2h,制 备浓度为 0.5 mol/L 的混合钙钛矿前驱体溶液。 使用聚四氟乙烯(poly tetra fluoroethylene, PTFE) 过滤器对制备好的钙钛矿溶液进行过滤,等待使 用。其中 CsI、CsBr、PbI 和 PbBr 均购于西格玛 奥德里奇(上海)贸易有限公司; DMSO 和 DMF 均购于国药集团化学试剂有限公司。所有材料 均未进行提纯操作。将制备的钙钛矿溶液以 1500 r/min 的速度旋涂 90 s 到亲水处理完的玻璃 基板上,并将制备好的薄膜在 100 ℃ 的热板上 退火 10 min, 整个实验过程在手套箱中完成。

• 56 •

采用高速 CMOS 光谱仪(AvaSpec-ULS2048 CL-EVO, AVANTES)测量钙钛矿薄膜在接收光 脉冲和去除光脉冲时的实时光透过率变化。测量 系统中使用的 LED 为紫外 LED(M365L3)和单 色冷可见光 LED(M470L5),均从 Thorlabs采 购。这些 LED 的光斑大小和输出功率可以自由 调节。LED补偿光源(LS-UV-HAL 1, LiSen Optics)的波长范围为 380~1100 nm,光斑尺寸 为 28.27 mm<sup>2</sup>,输出功率可以自由调节。

### 1.3 基于 RNN 的图像识别

图 1 展示了利用全光人工突触和 RNN 模拟 人类视觉的图像识别的过程。对 0~9 这 10 个数 字进行编码,并组合成 1 个 3×5 的图像像素阵 列。利用 LED 按照图像像素阵列将对应的光脉 冲刺激施加到钙钛矿薄膜上,用垂直于 LED 光 束的卤钨灯宽带光源记录钙钛矿薄膜透过率的变 化,并用高速 CMOS 光谱仪测量记录。因此, 在 365 nm LED 光束脉冲的照射下,可以在非接 触模式下获得持久的光驱动透过率忆阻器。 RNN 输入采用 50 组透过率变化曲线(训练组 80%,测试组 20%)。这些时变的透射率响应数 据被用作 RNN 模型的训练输入,分 3 层。输入 层有 150 个神经元(每个时间步长输入 5 个特 征,共 30 个时间步长),隐藏层包括 1 个含 5 个 RNN 神经元的记忆层和 1 个含 2 个 RNN 神 经元的记忆层,最后连接到 1 个全连接层输出。 RNN 模型使用 softmax 作为激活函数。通过使 用 Adam 优化器(学习率为 0.03)进行小批量(批 量大小为 20)梯度下降,使分类交叉熵损失最小。





# 2 结果与讨论

#### 2.1 钙钛矿光致变色薄膜的形貌表征和光谱测试

使用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini 300)对钙钛矿薄膜的形貌进行表征。SEM 俯视 图像显示钙钛矿薄膜结晶度良好,表面致密无孔 洞(图 2(a))。通过截面图分析,钙钛矿薄膜厚 度均匀,平均厚度约为 180 nm(图 2(b))。通过 能量散射 X 射线(EDX, OXFORD Xplore)对钙钛 矿薄膜微区元素种类与含量进行分析,该钙钛矿 薄膜中存在铯、铅、碘和溴元素,其化学式为 CsPbIBr<sub>2</sub>(图 2(c))。使用原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension Icon)对钙钛矿薄膜的形貌进行 辅助表征,同样可以得到钙钛矿薄膜表面均匀性 和膜厚的信息(图 2(d)和 2(e))。由于溴化物含 量高,薄膜在空气中保持稳定。在环境温度和相 对湿度为 25% 的条件下,一年内透光率没有明 显的变化。光致变色钙钛矿薄膜具有良好的稳定 性和可控性,这使得其成为一种理想的光学材料 用于构建全光人工突触。

乌尔巴赫能量(Urbach Energy)是半导体和 绝缘体吸收光谱后观察到的现象。它指在光子能



#### 图 2 CsPbIBr<sub>2</sub> 薄膜的形貌表征和光致变色测试 Fig. 2 Morphologic and photochromic measurement of CsPbIBr<sub>2</sub> films

量低于材料带隙能量时材料光吸收呈指数级增加。乌尔巴赫能量与材料的无序性相关,如缺陷和杂质,它们在带隙中形成局部电子态。这些局部状态可以俘获载流子,并在带隙内产生状态分布。这些状态会导致光吸收随着光子能量的增加而逐渐下降,形成乌尔巴赫带尾<sup>[18]</sup>。在能量略

小于禁带宽度区域,非晶态半导体的吸收系数与 光子能量关系满足指数关系,被称之为乌尔巴赫 规则,其经验公式为

$$\alpha(E) = \alpha_0 * \exp\left(\frac{E - E_0}{E_u}\right) \tag{1}$$

式中:  $\alpha(E)$ 是能量为 E 时的吸收系数;  $\alpha_0$  为常

数;  $E_0$ 为能隙;  $E_u$ 为乌尔巴赫能量,可以通过 拟合得到。对钙钛矿薄膜分别施加持续0,1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 和 30 min 的 365 nm紫外 光照,测得可见光波段内钙钛矿薄膜的吸收系 数。将横坐标波长转换为光子能量,对纵坐标吸 收系数取自然对数(ln)处理。在禁带宽度附近可 得到一线性吸收边,其斜率的倒数可以反映材料 结构的无序程度的乌尔巴赫能量。在紫外光照 下,经计算乌尔巴赫能量分别为 88.9,119.6, 135.2, 199.5, 229.8, 267.5, 272.0, 314.2 和 316.2 meV(图 2(d))。使用 470 nm 绿光对钙钛 矿薄膜进行同样时长的光照实验, 计算出的乌尔 巴赫能量分别为 74.0, 81.0, 91.9, 107.6, 134.5, 134.8, 173.9, 163.4 和 191.9 meV( 图 2( e) )。 结果表明,在持续的光脉冲刺激下,钙钛矿薄膜 的晶体结构的有序度持续降低,同时透过率也随 之上升。

#### 2.2 钙钛矿光致变色薄膜的突触特性验证

对于生物个体而言,神经系统的功能概括起 来就是依据自身的需要和外部环境的变化来控制 或调节自身的行为以及内环境的稳态。这个过程 可抽象地描述为获取信息、处理信息以及输出信 息。在生物神经系统中,突触是不同神经元之间 传递信息的重要通道。突触特性对神经系统的信 息处理起着至关重要的作用。突触可塑性是生物 神经突触的一项重要特征,也是人脑学习和记忆 的生物学基础,丰富多样的突触可塑性使得神经 突触在进行信息处理时表现出各种不同的功能。 突触可塑性可以按照持续时间的不同,分为短程 可塑性(short-term plasticity, STP)和长程可塑性 (long-term plasticity, LTP)。

在人类的视觉系统中,学习能力强烈地基于 突触的可塑性。通过调整光刺激波长和功率,视 觉记忆可以在 STM 和 LTM 之间进行转换。如 图 3(a)所示,在波长为 365 nm、强度为 222 mW 的情况下,连续照射 30 s 后 CsPbIBr<sub>2</sub>薄膜的 透光率变化为 1.26%。保持其他条件相同,更 换 470 nm 波长的 LED, CsPbIBr<sub>2</sub>薄膜的透光 率变化为 0.87%。由此可见,在高能量的光束 照射下,可以获得更大的透光率变化和更长的 记忆。



人脑学习-遗忘-再学习过程是人类学习过程 的一个重要组成部分。学习阶段,人脑在接受信 息的过程中,通过神经元之间的连接,形成新的 突触连接或加强现有的突触连接。这种突触权重 增加的过程有助于新的信息被加工和存储在大脑 中。遗忘阶段,突触权重逐渐减弱,人脑中的记 忆也随着时间流逝逐渐消失。再学习阶段,原来 的神经连接会重新被激活,大脑可以借助之前形 成的突触连接,以更快的速度重新学习和掌握知 识,并形成更长的记忆。如图 3(b)所示,使用 两个间隔为 10 s 的 365 nm 紫外光脉冲来诱导 CsPbIBr<sub>2</sub> 薄膜透光率变化。在第一个光脉冲刺 激下(第一个学习过程),在持续 30 s 内, CsPbIBr<sub>2</sub> 薄膜的透过率上升了 0.57%。当移除光 脉冲刺激后(第一个遗忘过程),CsPbIBr<sub>2</sub> 薄膜 的透过率随时间下降。当再次对 CsPbIBr<sub>2</sub> 薄膜 施加光脉冲刺激(再学习过程),只需要 14 s 的 时间,CsPbIBr<sub>2</sub>薄膜的透过率就会恢复衰减的 变化,明显低于第一次学习所用的时长。并且在 施加同样的 30 s 光脉冲刺激下,CsPbIBr<sub>2</sub>薄膜 的透过率的上升值增加到了 0.62%。由于出色的 学习能力,有用的视觉信息可以被全光突触提取 用于高精度识别。

PPF 是另一种在学习视觉信息中发挥至关重 要作用的典型行为,来自两个连续刺激的突触后 反应,很大程度上取决于两个脉冲之间的间隔。 用  $A_1$  表示由第一个光脉冲刺激引起的透过率变 化,用  $A_2$  表示由第二个光脉冲刺激引起的透过 率变化。PPF 指数是指  $A_2$  与  $A_1$  的比率。图 3(c) 显示了在 365 nm 紫外光束照射下,全光钙钛矿 突触的 PPF 行为,研究发现, PPF 指数与间隔 ( $\Delta t$ )之间的关系遵循双指数函数。

#### 2.3 钙钛矿光致变色薄膜的图像识别性能

RNN 适用于序列数据的神经网络计算,近 年来也被应用于图像识别中<sup>[19]</sup>。在 RNN 中, 图 像像素被视为一个序列,并通过水平扫描方式输 入 RNN 进行处理。在处理时, RNN 利用之前的 像素信息来预测当前像素的类别,从而实现对整 张图像的分类。为了实现数字图像的视觉感知, 将 0~9 这 10 个数字进行编码。每 1 个数字都由 1个图像表示,每行包含3个像素,每列包含 5个像素。接下来,图像沿着水平方向被划分成 5个序列,每个序列都被转换成光脉冲序列。如 图 4 所示, 以数字 6 和 9 为例, 数字 6 编码为 "111"、"100"、"111"、"101"和"111", 数字9编码为"111"、"101"、"111"、"001" 和"111"。其中,1表示有光脉冲,0表示没有 光脉冲。脉冲序列的持续时间和间隔时间都被设 置为5s。





如图 5 所示,将数字 6 和数字 9 同时输入 RNN 进行识别,在 50 个循环内的训练精度平均值为 93.6%,验证准确性从第一个循环开始就稳定在 100%。接着,将数字 2 和数字 5 同时输入 RNN进行识别,在 50 个循环内的训练精度平 均值为 97.4%,验证准确性同样在一开始就立即 稳定在 100%。该全光突触的图像识别途径实 现了零原位能量消耗的非接触式数据读取,这为 实现光学无线通信的人工智能概念的突破铺平

# 3 结 论

本文使用一步法合成 CsPbIBr<sub>2</sub> 钙钛矿溶 液,通过旋涂法制备 CsPbIBr<sub>2</sub> 薄膜,使用波长 为 365 nm 和 470 nm 的 LED 光照射 CsPbIBr<sub>2</sub> 薄 膜使之发生透过率变化的光致变色现象,通过非 接触式的方式采集 CsPbIBr<sub>2</sub> 薄膜光照前后在





600 nm 处透过率实时变化的数据,验证了该材 料具有模拟生物突触的记忆效应的特征,如可塑 性、学习功能和配对脉冲易化。通过循环神经网 络验证了该材料的视觉感知功能,在对两个数字 进行分类识别时可以快速达到 100% 的精度。该 全光视觉感知系统具有结构简单、无原位能量消 耗、信息处理速度快的优势,在神经形态计算和 光学无线通信中有巨大应用潜力。

## 参考文献:

- [1] HAN X, XU Z S, WU W Q, et al. Recent progress in optoelectronic synapses for artificial visual-perception system[J]. Small Structures, 2020, 1(3): 2000029.
- [2] MEROLLA P A, ARTHUR J V, ALVAREZ-ICAZA R, et al. A million spiking-neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface[J]. Science, 2014, 345(6197): 668 – 673.
- [3] CHOI C, LEEM J, KIM M, et al. Curved neuromorphic image sensor array using a MoS<sub>2</sub>-organic heterostructure inspired by the human visual recognition system[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 5934.
- [4] SEO S, LEE J J, LEE H J, et al. Recent progress in artificial synapses based on two-dimensional van der waals materials for brain-Inspired computing[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2020, 2(2): 371 – 388.
- [5] WANG Y, YIN L, HUANG W, et al. Optoelectronic synaptic devices for neuromorphic computing[J].

Advanced Intelligent Systems, 2021, 3(1): 2000099.

- [6] GOI E, ZHANG Q M, CHEN X, et al. Perspective on photonic memristive neuromorphic computing[J].
  PhotoniX, 2020, 1(1): 3.
- [7] CHO S W, KWON S M, KIM Y H, et al. Recent progress in transistor - based optoelectronic synapses: from neuromorphic computing to artificial sensory system[J]. Advanced Intelligent Systems, 2021, 3(6): 2000162.
- [8] 李雅瑶, 王越, 杨德仁, 等. 光电神经突触器件研究进展 [J]. 中国科学:信息科学, 2020, 50(6): 892 912.
- [9] WANG Y, LV Z Y, CHEN J R, et al. Photonic synapses based on inorganic perovskite quantum dots for neuromorphic computing[J]. Advanced Materials, 2018, 30(38): 1802883.
- [10] LI R Z, DONG Y B, QIAN F S, et al. CsPbBr<sub>3</sub>/graphene nanowall artificial optoelectronic synapses for controllable perceptual learning[J]. PhotoniX, 2023, 4(1): 4.
- [11] WAN Z F, ZHANG Q W, HU F Z, et al. Topological insulator optoelectronic synapses for high - accuracy binary image recognition using recurrent neural networks[J]. Advanced Optical Materials, 2023, 11(2): 2201852.
- [12] ZHU Q B, LI B, YANG D D, et al. A flexible ultrasensitive optoelectronic sensor array for neuromorphic vision systems[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 1798.
- [13] LIANG K, WANG R, HUO B B, et al. Fully printed

optoelectronic synaptic transistors based on quantum dot -metal oxide semiconductor heterojunctions[J]. ACS Nano, 2022, 16(6): 8651 – 8661.

- [14] ZHANG J Y, DAI S L, ZHAO Y W, et al. Recent progress in photonic synapses for neuromorphic systems[J]. Advanced Intelligent Systems, 2020, 2(3): 1900136.
- [15] CHENG Z G, RÍOS C, PERNICE W H P, et al. Onchip photonic synapse[J]. Science Advances, 2017, 3(9): e1700160.
- [16] KIRSCHNER M S, DIROLL B T, GUO P J, et al. Photoinduced, reversible phase transitions in allinorganic perovskite nanocrystals[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 504.
- [17] LIN J, LAI M L, DOU L T, et al. Thermochromic halide perovskite solar cells[J]. Nature Materials, 2018, 17(3): 261 – 267.

- [18] URBACH F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids[J]. Physical Review, 1953, 92(5): 1324.
- [19] SUN L F, WANG Z R, JIANG J B, et al. In-sensor reservoir computing for language learning via twodimensional memristors[J]. Science Advances, 2021, 7(20): eabg1455.
- [20] AHMED T, KURIAKOSE S, MAYES E L H, et al. Optically stimulated artificial synapse based on layered black phosphorus[J]. Small, 2019, 15(22): 1900966.
- [21] ZHOU F C, ZHOU Z, CHEN J W, et al. Optoelectronic resistive random access memory for neuromorphic vision sensors[J]. Nature Nanotechnology, 2019, 14(8): 776 – 782.

(编辑:张 磊)