

基于 2D MXene 界面修饰的光突触器件的制备及性能研究

董士辉^{1,2}, 李奇奇^{1,2}, 廉 鸿^{1,2,3*}, 石林林^{4*}, 董清晨^{1,2*}

(1. 上海大学 微电子学院, 上海 嘉定 201800;

2. 上海大学 机电工程与自动化学院, 上海 宝山 200444;

3. 香港理工大学 应用物理系, 香港 999077;

4. 太原理工大学物理与光电工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 随着人工智能的迅猛发展,传统冯诺依曼架构受限于存储与计算分离,已难以满足不断增长的算力需求。受生物神经系统启发,神经形态计算为突破这一瓶颈提供了新的研究思路。受生物神经系统启发,神经形态计算为突破这一瓶颈提供了新思路。光突触器件因具有快速响应、低能耗等优势而备受关注,而在众多材料体系中,有机半导体凭借柔性、透明性及易加工等特点展现出良好应用前景。本文制备了一种基于二维 MXene 界面修饰的有机光电突触器件,结构为 ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/MXene/PFN-Br/Ag。结果表明, MXene 修饰可增强器件在 380、525 和 808 nm 光照下的光电响应;在 808 nm 光脉冲刺激下,器件的成对脉冲易化指数在 $\Delta t = 1$ s 时达到 113.6%,高于参比器件的 109.2%。器件还可稳定实现 SDDP、SNDP、SRDP 等多种突触可塑性行为。进一步基于器件突触特性构建手写字母识别模型,含 MXene 修饰器件的识别准确率达到 92.3%,高于参比器件的 90.1%,展现了其在神经形态视觉系统中良好的应用潜力。

关键词: 光突触; 有机体异质结; MXene; 界面修饰

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260132

CSTR: 32170.14.CJL.20260132

Preparation and performance study of optoelectronic synaptic devices based on 2D MXene interface modification

Dong Shihui^{1,2}, Li Qiqi^{1,2}, Lian Hong^{1,2,3*}, Shi Linlin^{4*}, Dong Qingchen^{1,2*}

(1. School of Microelectronics Shanghai University Shanghai 201800, China;

2. School of Mechanical & Electronic Engineering and Automation Shanghai University, No. 99 Shangda Road, Baoshan District, Shanghai 200444, China;

3. Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University (PolyU) Hung Hom, Hong Kong 999077, China;

4. College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Author, E-mail: hlian@polyu.edu.hk; shilinlinsll@163.com; qcdong@shu.edu.cn

Abstract: With the rapid advancement of artificial intelligence, the traditional von Neumann architecture can hardly satisfy the increasing demand for computing power due to the separation of memory and computation. Neuromorphic computing, inspired by biological nervous systems, offers a promising alternative to overcome this bottleneck. Optoelectronic synaptic devices have attracted extensive attention owing to their fast response and low power consumption. Among diverse material systems, organic semiconductors exhibit great potential by virtue of superior flexibility, transparency and facile fabrication. Herein, an organic optoelectronic synaptic device with two-dimensional MXene interface modification is fabricated with the structure of ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/MXene/PFN-Br/Ag. MXene modification effectively enhances the photoelectric responses under 380 nm, 525 nm and 808 nm light illumination. Under 808 nm optical pulse stimulation, the paired-pulse facilitation index reaches 113.6% at $\Delta t = 1$ s, higher

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(62174116, 61774109, 62205235)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62174116, 61774109, 62205235)

than 109.2% of the reference device. The device also stably implements multiple synaptic plasticities including SD-DP, SNDP and SRDP. Furthermore, a handwritten letter recognition model is established based on synaptic behaviors. The MXene-modified device achieves a high recognition accuracy of 92.3%, outperforming the 90.1% of the reference one, which demonstrates its promising application prospects in neuromorphic vision systems.

Keywords: Optoelectronic synapse; Organic bulk heterojunction; MXene; Interfacial modification

1 引 言

在传统计算体系中,冯·诺依曼架构由于存储与计算单元物理分离,数据在两者之间频繁传输,逐渐暴露出高延迟、高能耗等问题,形成了“内存墙”和“功耗墙”瓶颈^[1-3]。随着摩尔定律逐步逼近物理极限,单纯依赖器件微缩已难以持续提升性能。在此背景下,受生物神经系统启发的神经形态计算成为重要发展方向,其核心在于模拟生物神经网络的信息处理机制,构建具备学习、记忆和自适应能力的硬件计算系统。在众多候选器件中,忆阻器因能够通过电导的连续或多级调节模拟突触权重变化,成为构建人工突触的重要器件,并在低功耗类脑计算中展现出明显优势^[4,5]。

为模拟人类视觉与感知功能,研究人员已开发出多种基于光敏材料的人工突触器件,包括二维材料、钙钛矿、金属氧化物和有机材料等^[6-9]。其中,有机材料凭借光吸收范围可调、溶液加工成本低、机械柔性好及生物相容性优异等特点,在透明柔性光突触器件中表现出良好的应用潜力^[10]。尤其是有机体异质结(BHJ)结构,由于具有较高的激子解离效率和较长的载流子扩散长度,受到广泛关注。通过优化给体与受体材料的能级匹配,可有效促进光生激子分离,从而提升器件的光电响应性能^[11-13]。

在有机体异质结光突触器件中,有机活性层与电极之间,界面能级匹配程度、势垒高度以及界面缺陷态分布都会直接影响光生载流子的分离效率^[14]。当界面存在不匹配或势垒过高时,将导致载流子注入受限或复合增加,从而削弱突触权重与保持能力。因此,通过在关键界面引入修饰层,实现能级调控与界面电荷动力学优化,是提升器件性能的有效路径^[15,16]。

2D MXene 材料因其优异的导电性、丰富的表面官能团以及可调控的功函数特性,在界面工程领域展现出独特优势^[17-21]。一方面, MXene 可通过调节界面功函数改善电极与有机活性层之间的

能级匹配关系,降低载流子注入势垒^[22];另一方面,其表面终端基团(-O、-OH、-F等)及缺陷态可提供额外的载流子俘获位点,促进光生载流子在界面附近积累并延缓其复合与释放过程,从而增强器件的突触记忆保持能力^[23]。

在这项工作中,我们将 2D MXene 乙醇基溶液旋涂于 PM6:Y6 活性层与 PFN-Br 电子传输层之间,构建了 MXene 界面修饰型光突触器件。引入的 MXene 界面层可利用其表面缺陷态提供更多载流子俘获位点,提高陷阱态密度,抑制光生载流子的无效复合,从而增强突触后电流响应。与参比器件相比,含 MXene 层器件在 808 nm 光脉冲冲下表现出更强的 EPSC,且 PPF 指数更高,在 $\Delta t = 1$ s 时达到 113.6%,高于参比器件的 109.2%。同时,该器件对光脉冲宽度、数量和强度变化更为敏感,表现出更优异的光响应和突触性能,可实现 STM、LTM、PPF、SDDP、SNDP 和 SRDP 等多种典型突触功能,并能够完成学习经验行为模拟。基于该器件构建的 CNN 神经网络成功实现了手写字母识别和复杂光环境下的图像识别。经过 100 个训练周期后,手写字母识别准确率达到 92.3%。上述结果表明,该器件在复杂图像分类中具有良好的应用潜力。

2 实 验

2.1 样品制备

首先,分别称取 3.7 mg PM6 和 4.4 mg Y6 (质量比 1:1.2),加入 497 μ L 氯仿和 3 μ L 氯苯中,配制浓度为 16 mg/mL 的 PM6:Y6 溶液。将商业化 PEDOT:PSS 水溶液(0.1 mg/mL)采用孔径 0.45 μ m 的聚醚砜水系滤头过滤备用。所用单层 $Ti_3C_2T_x$ MXene 乙醇分散液,浓度为 5 mg/mL,片径为 100-500nm,购自新烯科技有限公司,在使用前,溶液经过超声处理 10 min 以保证其分散均匀性。另称取 0.5 mg PFN-Br,溶于 1 mL 甲醇中,配制成 0.5 mg/mL 的 PFN-Br 溶液。清洁后的 ITO 基底经紫外臭氧处理 10 min 后,固定于旋涂仪载

片台。首先,在基底表面滴加 80 uL PEDOT:PSS 溶液,以 4000 r/min 旋涂 60 s,随后用蘸有去离子水的棉签擦边,并于 120°C 退火 20 min。接着滴加 80 uL PM6:Y6 溶液,以 2000 r/min 旋涂 30 s,用蘸有氯仿的棉签擦边后,于 110°C 退火 10 min。旋涂 MXene 乙醇基溶液,转速为 2000 r/min、时间为 30 s,擦边后于 85°C 退火 10 min。最后滴加 80 uL PFN-Br 溶液,以 2000 r/min 旋涂 30 s,采用蘸有甲醇的棉签擦边,无需退火。将旋涂好薄膜的 ITO 衬底放入真空蒸镀设备,抽真空度至 5.0×10^{-4} 后,以 1 Å/s 的速率沉积 50 nm 的 Ag 电极。单个器件的面积为 4 cm²。

2.2 样品表征

I-V 测试主要利用半导体参数分析仪表征器件在光照和暗态下的电流-电压响应曲线,以分析其电学行为。测试时,通过探针台分别将器件的 Ag 电极和 ITO 电极连接至源表单元正负端,并在暗箱环境中完成测量,以保证结果的准确性。突触可塑性测试则通过信号发生器施加不同强度、频率和数量的脉冲光刺激,记录器件在光照过程及撤去光刺激后的电流变化,从而评估其突触响应特性。采用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)分别表征薄膜的表面形貌、微观结构及三维表面特征;通过电容-电压、电容-频率(C-V、C-F)测试分析器件的界面特性、空间电荷分布及介电性能;利用阻抗测试研究器件的电学响应及动态传输行为。上述表征方法从形貌、界面和电学性能等多个方面为器件性能分析提供了数据支撑。通过紫外光电子能谱(UPS)测试,并根据二次电子截止边位置计算 MXene 的功函数;通过时间分辨光致发光光谱(TRPL)测试,并对荧光衰减曲线进行拟合,提取 PM6:Y6 薄膜及 PM6:Y6/MXene 复合薄膜的激子寿命。

3 结果与讨论

3.1 ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/MXene/PFN-Br/Ag 光突触器件的电学特性

人类视觉系统是自然界中高效光信号感知与处理系统,其功能实现依赖于视网膜与视觉皮层的协同作用,二者共同完成光刺激的感知、转换与信息处理,其结构及信号传递过程如图 1(a)所示。视网膜作为视觉系统的前端感知单元,主要由感光细胞和神经节细胞等组成,并通过精确的突触连接形成有序的信息处理网络。其中,视锥

细胞和视杆细胞是直接响应光刺激的核心感光单元,前者主要负责强光条件下的彩色视觉,后者则在弱光环境中发挥主导作用。当受到外界光刺激时,这两类细胞可通过光化学过程将光信号转化为神经系统可识别的电信号,从而完成视觉信息传递的起始步骤。

受人类视觉系统协同感知与信息处理机制的启发,本研究设计了一种用于神经形态视觉的感存算一体化光突触器件。该器件采用典型层状结构 ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/MXene/PFN-Br/Ag,如图 1(b)所示。其中,PM6:Y6 作为活性层,PEDOT:PSS 为空穴传输层,PFN-Br 为电子传输层,ITO 和 Ag 分别作为底电极和顶电极。2D MXene 被引入至 PM6:Y6 活性层与 PFN-Br 之间,作为独立界面修饰层,其较大的比表面积和丰富缺陷态能够在光照下有效捕获光生载流子,抑制快速复合,从而增强器件的光响应和突触调控能力。图 1(c)给出了 PM6 和 Y6 的分子结构。作为聚合物给体,PM6 具有较宽的光学带隙、较深的 HOMO 能级和较高的 LUMO 能级,不仅有利于可见光吸收,也有助于降低载流子复合并促进电荷传输。Y6 作为窄带隙非富勒烯受体,吸收范围可延伸至近红外区域,与 PM6 形成良好的光谱互补,因此有利于拓宽器件的光响应范围并提升光电转换性能。

此外,PM6 与 Y6 具有良好的能级匹配。PM6 较高的 LUMO 能级有利于光生电子向 Y6 转移,而合适的 HOMO 能级差则有助于抑制载流子反向传输,降低复合损失。同时,PM6 的可见光吸收与 Y6 的近红外吸收形成互补,拓宽了器件的光谱响应范围,为实现优异的光电突触性能提供了材料基础。

图 1(d)为 2D MXene 的 TEM 图像,MXene 呈现典型的二维层状结构。为验证器件结构的完整性及各功能层的成膜质量,本研究对器件横截面进行了 SEM 表征,结果如图 1(e)所示。由图可清晰辨识出 ITO 基底、PEDOT:PSS 层、PM6:Y6 活性层、MXene 层、PFN-Br 层及 Ag 顶电极,各层界面清晰、厚度均匀,未见明显层间渗透或结构缺陷。

为研究 PM6、Y6 及其共混薄膜和 MXene 的光学吸收特性,测试了四者的紫外-可见-近红外吸收光谱,如图 1(f)和图 S1 所示。结果表明,MXene 在紫外至短波可见光区域吸收较强,约 200-

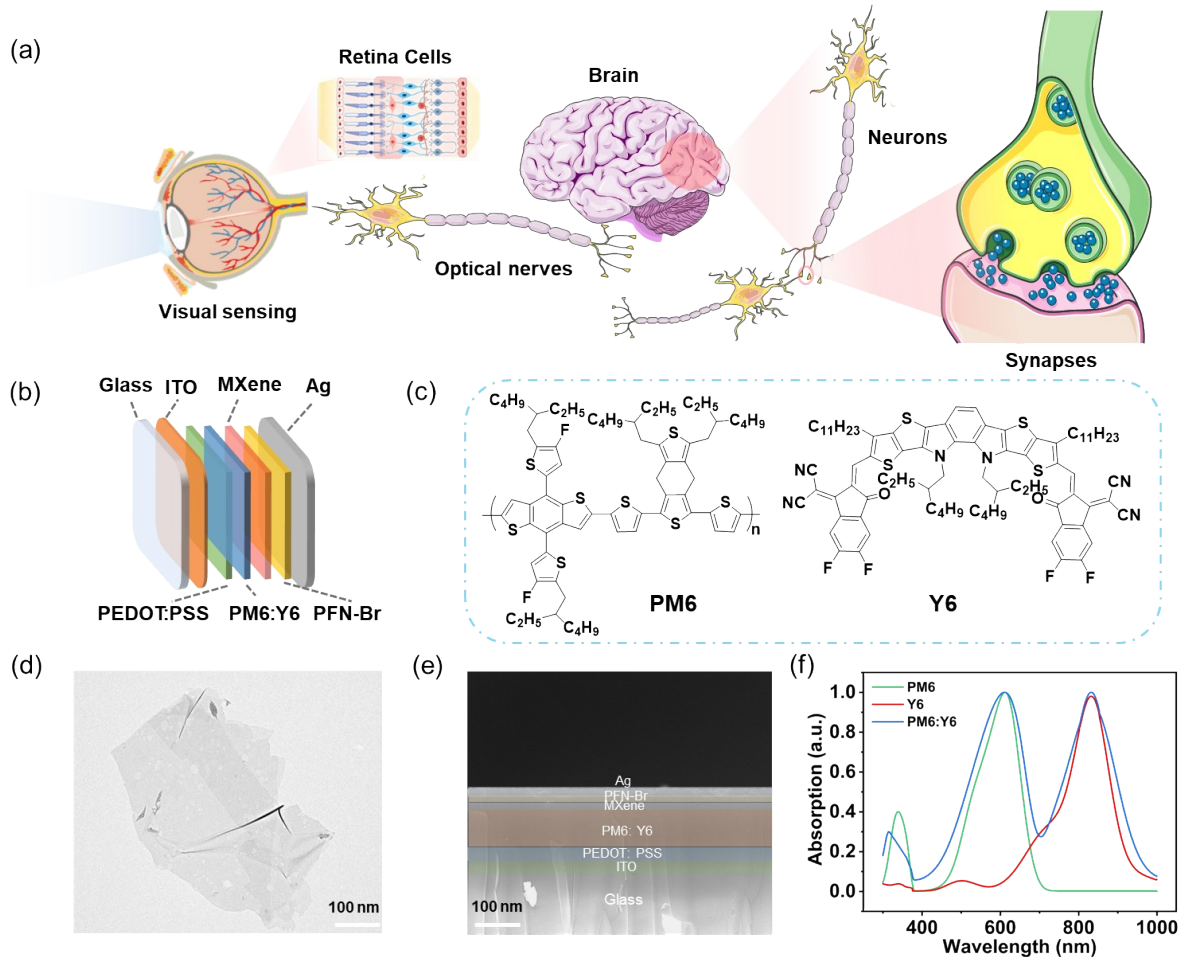


图1 (a)人体视觉神经突触示意图;(b)PM6和Y6的分子结构;(c)器件结构图;(d)MXene的TEM图;(e)器件的SEM图像;(f)PM6、Y6、PM:Y6薄膜的光吸收光谱。

Fig. 1 (a)Schematic diagram of human visual nerve synapses;(b)Molecular structures of PM6 and Y6;(c)Schematic diagram of the device structure;(d)TEM image of MXene;(e)SEM image of the device;(f)Optical absorption spectra of PM6, Y6, and PM:Y6 thin films.

380 nm 范围内出现明显吸收峰,因此其自身光吸收可对器件在 380 nm 光照下的光响应具有一定的增强作用;在 525 nm 和 808 nm 近红外区域仅表现出较弱的吸收特征。PM6 薄膜主要在 550-650 nm 范围内吸收,并在约 600 nm 处出现特征峰;Y6 薄膜的吸收主要集中在 700-800 nm 区域,在约 750 nm 处具有明显吸收峰。相比之下,PM6:Y6 共混薄膜在两个波段均表现出较强吸收,且吸收边可拓展至 850 nm,显示出更宽的光谱响应范围。这表明 PM6 与 Y6 具有良好的吸收互补性,可产生更多光生载流子,为器件实现宽光谱光响应提供材料基础。

为系统研究 MXene 界面层对器件光响应行为的影响,本文构筑了含 MXene 修饰层的器件,并以不含 MXene 层的基础器件作为参比。在相同电压扫描条件(0V-3V-0 V)下,分别采用 380

nm、525 nm 和 808 nm 三种单色光对两类器件进行照射,并对其 I-V 特性进行对比分析。结果表明,在三种波长下,含 MXene 层器件均表现出更强的光响应和更明显的电流累积效应。如图 2(a)、(b)所示,在 380 nm 光照下,含 MXene 层器件经过 10 次循环扫描后,电流由 0 mA 增加至约 34 mA;相比之下,参比器件的电流提升幅度较小,10 次扫描后仅增加至约 5 mA,结合吸收光谱分析可知, MXene 在紫外至短波可见光区域具有一定吸收,尤其在接近 380 nm 的光照条件下,其自身光吸收可在一定程度上增强器件的光响应。在 525 nm 光照条件下,两类器件的差异同样明显,如图 2(c)、(d)所示,参比器件虽较 380 nm 条件下有所增强,但最终电流仍仅约为 10 mA。在 808 nm 近红外光照下,如图(e)、(f)所示,参比器件的 I-V 循环曲线仅表现出较小的回滞窗口,且

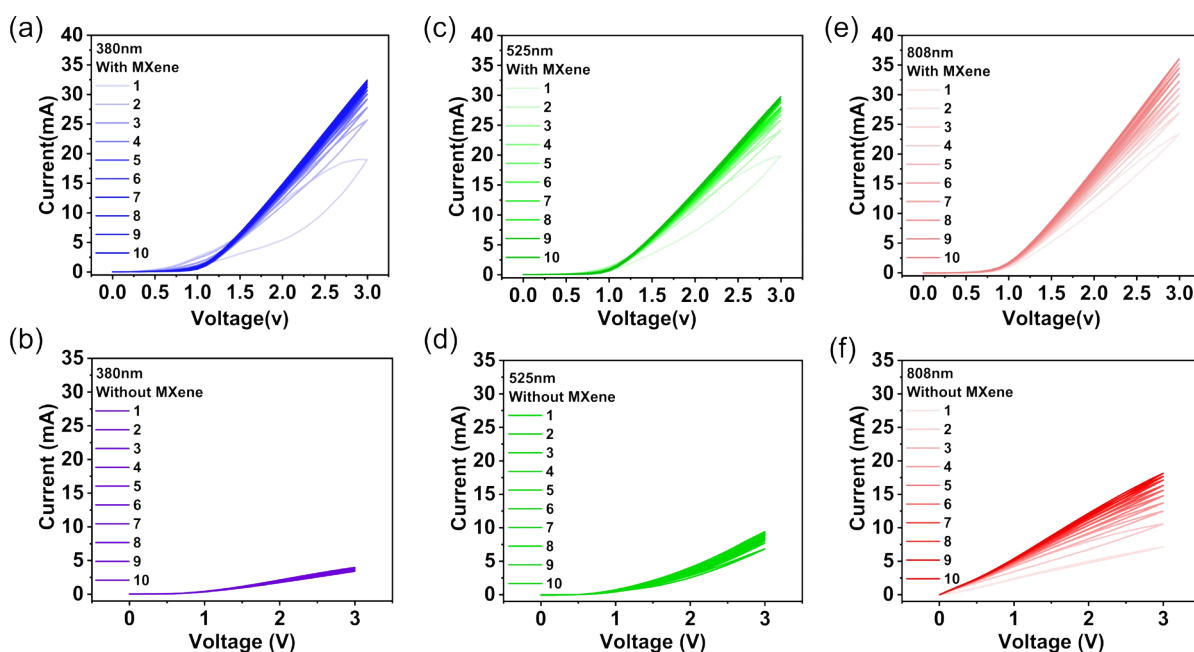


图2 (a)、(b)分别为旋涂 MXene 器件和参比器件在 380 nm 波长光照下的 I-V 特性; (c)、(d)分别为旋涂 MXene 器件和参比器件在 525 nm 波长光照下的 I-V 特性; (e)、(f)分别为旋涂 MXene 器件和参比器件在 808 nm 波长光照下的 I-V 特性。

Fig. 2 (a)、(b) I - V characteristics of the spin-coated MXene device and the reference device under 380 nm light illumination, respectively; (c)、(d) I - V characteristics under 525 nm light illumination; (e)、(f) I - V characteristics under 808 nm light illumination.

在 10 次连续扫描过程中光电流几乎无明显增长; 相比之下, 含 MXene 层器件不仅具有更大的回滞窗口, 还表现出持续增强的电流响应, 表明其电导态随循环次数增加而不断提高。该现象说明 MXene 界面层能够有效增强近红外光生载流子的积累与调控能力, 使器件表现出更接近生物突触学习记忆过程中突触权重逐步增强的特征。

3.2 ITO/PEDOT: PSS/PM6: Y6/MXene/PFN-Br/Ag 器件的突触可塑性

为进一步评估 2D MXene 修饰有机光突触器件在神经形态计算中的应用潜力, 本文围绕其突触可塑性开展了系统测试, 重点考察器件在兴奋性突触后电流 (EPSC)、成对脉冲易化 (PPF)、脉冲宽度依赖可塑性 (SDDP)、脉冲数量依赖可塑性 (SNDP) 和脉冲频率依赖可塑性 (SRDP) 等关键突触功能中的表现。

首先, 对器件的 EPSC 光响应特性进行了对比分析。如图 3(a) 所示, 5mg/mL MXene 修饰层的器件表现出更高的光响应电流, 明显优于参比器件。撤去光脉冲后, 器件的突触后电流 (PSC) 并未迅速恢复至初始值, 而是缓慢衰减, 表明其具有明显的电荷存储与记忆特性。

在此基础上, 进一步分析了器件的短时程突触可塑性。PPF 是表征突触短时记忆能力的重要指标, 对识别神经信号的时间关联性具有重要意义。通过施加 0.65V 偏置电压, 光源波长为 808 nm, 功率密度为 0.09 mW cm^{-2} , 对两类器件的 PPF 行为进行了测试, 结果如图 3(b) 所示, 旋涂 MXene 的器件不仅表现出电导增强, 还具有更长的保持时间, 展现了良好的突触可塑性行为。图 3(c) 表明旋涂 MXene 器件与参比器件 PPF 指数与光脉冲时间间隔 (Δt) 的拟合关系。拟合公式为:

$$PPF = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

双脉冲易化指数定义为第二个突触后电流峰值 (A_2) 与第一个峰值 (A_1) 的比值, 它随光脉冲间隔 Δt 的减小呈指数上升。该行为与生物突触的短时可塑性类似, 表现为脉冲后突触后电流 (PSC) 快速衰减。在 Δt 为 0.5 s 时, 参比器件的 PPF 指数最高约为 109%, 而含 MXene 层器件的 PPF 指数最高达到 113.6%, 说明其在连续刺激下具有更强的载流子累积效应和短时记忆能力。

SDDP 特性反映了器件对刺激持续时间的敏感性, 是实现神经信号强度编码的重要基础。如

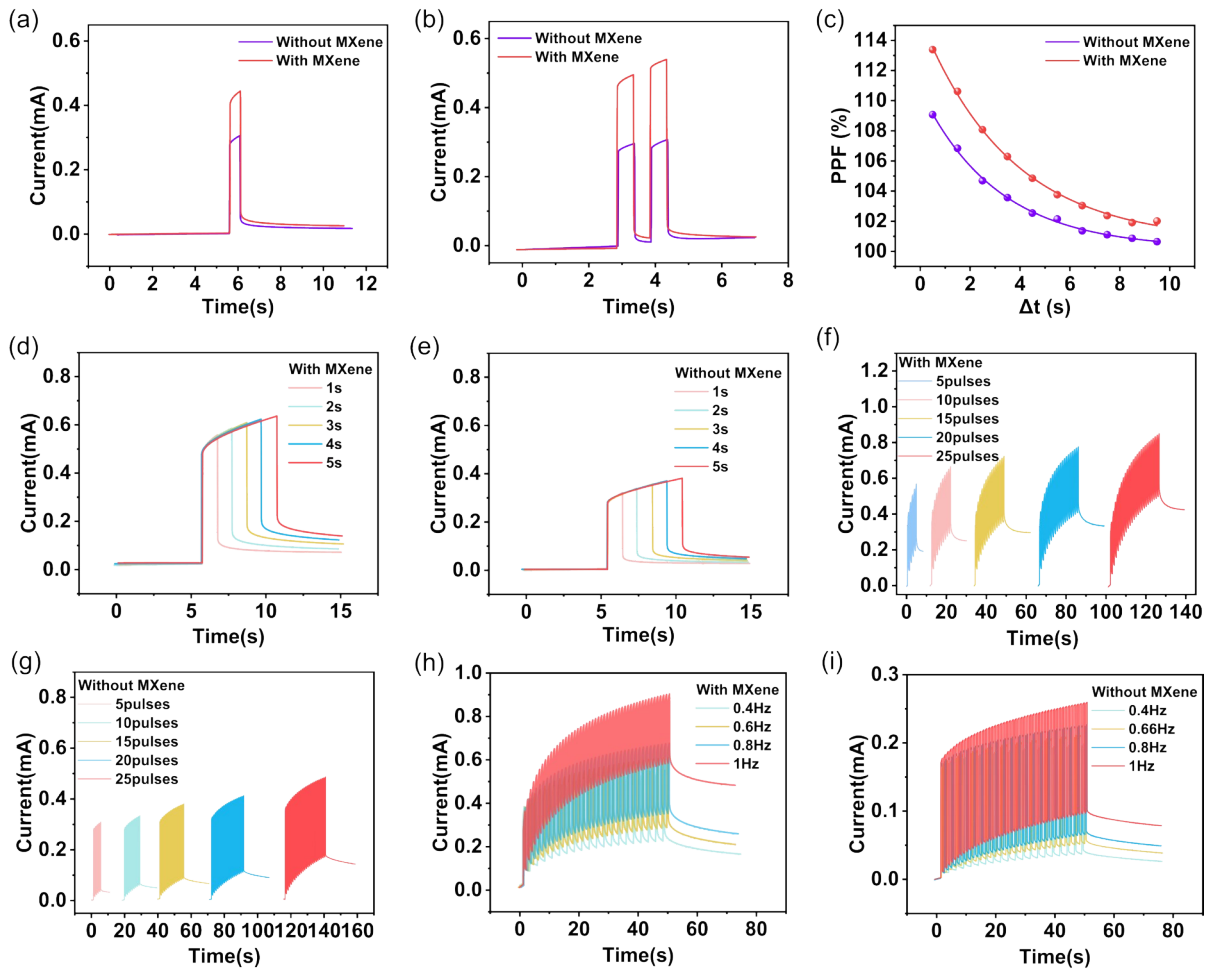


图3 (a)旋涂MXene器件与参比器件在808 nm近红外光脉冲刺激下的EPSC响应对比;(b)两类器件在808 nm光脉冲刺激下的PPF响应对比;(c)两类器件的PPF指数对比;(d)、(e)为两类器件在不同脉冲宽度下的突触响应(SDDP);(f)、(g)为两类器件在不同脉冲数量下的突触响应(SNDP);(h)、(i)为两类器件在不同光脉冲频率下的突触响应(SRDP)。

Fig.3 (a) Comparison of EPSC responses between the spin-coated MXene device and the reference device under 808 nm near-infrared light pulse stimulation; (b) Comparison of PPF responses of the two types of devices under 808 nm light pulse stimulation; (c) Comparison of PPF indices of the two types of devices; (d)、(e) Synaptic response(SDDP) of the two types of devices under different pulse widths; (f)、(g) Synaptic response(SNDP) of the two types of devices under different pulse numbers; (h)、(i) Synaptic response(SRDP) of the two types of devices under different optical pulse frequencies.

图3(d)、(e)所示,在0.65V偏置电压下,光源功率密度为 0.09 mW cm^{-2} ,波长为808 nm,随着光脉冲宽度由1 s增加至5 s,含MXene层器件的PSC幅值由约0.55 mA快速提升至0.635 mA,表现出明显的脉宽依赖特征;相比之下,参比器件的PSC增幅较小,响应提升更缓慢。撤去光脉冲后,含MXene层器件的PSC衰减速度也明显慢于参比器件,说明其电荷存储能力更强,有利于维持较高的电导状态。

通过施加不同数量的连续光脉冲,研究了器件的SNDP,以评估其实现长时程增强(LTP)的能力。如图3(f)、(g)所示,含MXene层器件的PSC

随脉冲数量增加而显著增强,当脉冲数由5个增至25个时,PSC由约0.56 mA提升至接近0.85 mA,且在超过15个脉冲后仍保持持续增长;相比之下,参比器件的PSC仅呈现较弱变化,说明其对连续刺激的累积响应能力有限。

进一步研究了器件的SRDP,以评估其对不同频率神经信号的响应能力。通过将光脉冲频率由0.4 Hz提高至1 Hz,如图3(h)、(i)所示,含MXene层器件的PSC由约0.3 mA快速增至0.9 mA,而参比器件仅由0.15 mA增至0.26 mA,表明前者对频率变化更为敏感,具有更强的动态调控能力。为系统探究MXene层对器件SIDP特性

的调控作用,在统一的正偏置电压(0.65V)条件下,将光脉冲强度从 0.009 mW/cm^2 逐步提升至 0.44 mW/cm^2 ,实验结果如图 S2(a)、(b)所示。旋涂 MXene 的器件在每个光强梯度下的光响应电流均显著高于参比器件。说明旋涂 MXene 的器件对光脉冲强度的变化更敏感。

多导态调控是人工突触器件实现复杂信息处理的基础。本研究中, MXene 基光突触器件可通过调节光脉冲频率实现稳定的多级电导调控,如图 4(a)所示,器件至少可呈现 10 个清晰可分辨的电导态,且状态切换具有良好的重复性和稳定性。如图 4(b)所示,为进一步验证器件突触权重的可逆性,对器件进行了多轮长时程增强/长时程抑制(LTP/LTD)循环测试。其中, LTP 阶段通过连续施加 808 nm (0.09 mW/cm^2 , 1 s) 光脉冲实现。在光脉冲刺激下, PM6:Y6 活性层产生光生载流子,部分载流子被 MXene 表面缺陷态以及 PM6:Y6/MXene/PFN-Br 界面处的陷阱态捕获,使器件电导逐步升高,对应突触权重增强过程。LTD 阶段则在 1060 nm (10 mW/cm^2 , 1 s) 光刺激时,由于活性层对该波长光的吸收较弱(激子结合

能大),加之长波光能量较低,导致产生的激子数量极少。这些激子无法被电极有效收集,进而导致光生空穴与电子的复合速率迅速提高,因此,在 1060 nm 光照下,光电流达到峰值后开始下降。在 多轮 LTP/LTD 循环过程中,器件电流基本保持一致,循环间无明显漂移,说明器件在反复光脉冲刺激与撤光衰减过程中具有较好的稳定性和突触权重可逆性。如图 4(b)所示,在 多轮长时程增强/长时程抑制(LTP/LTD)循环过程中,器件电流上下限基本保持一致,循环间无明显漂移,说明其在 808 nm 光照条件下具有良好的耐久性和权重可逆调控能力。为模拟生物突触的学习—遗忘—再学习过程,如图 4(c)、(d)所示,对器件施加 50 个连续光脉冲后, PSC 由 0.34 mA 持续增加至 0.91 mA ,对应学习阶段;停止刺激后, PSC 缓慢衰减至 0.51 mA ,对应遗忘阶段。当再次施加相同参数的光脉冲时,仅需 10 个脉冲即可使 PSC 恢复至约 0.91 mA ,而从高电导态自然衰减回 0.51 mA 约需 50 s 。该结果表明,器件在初始学习后能够保留稳定的长时记忆,并具备快速再学习能力。

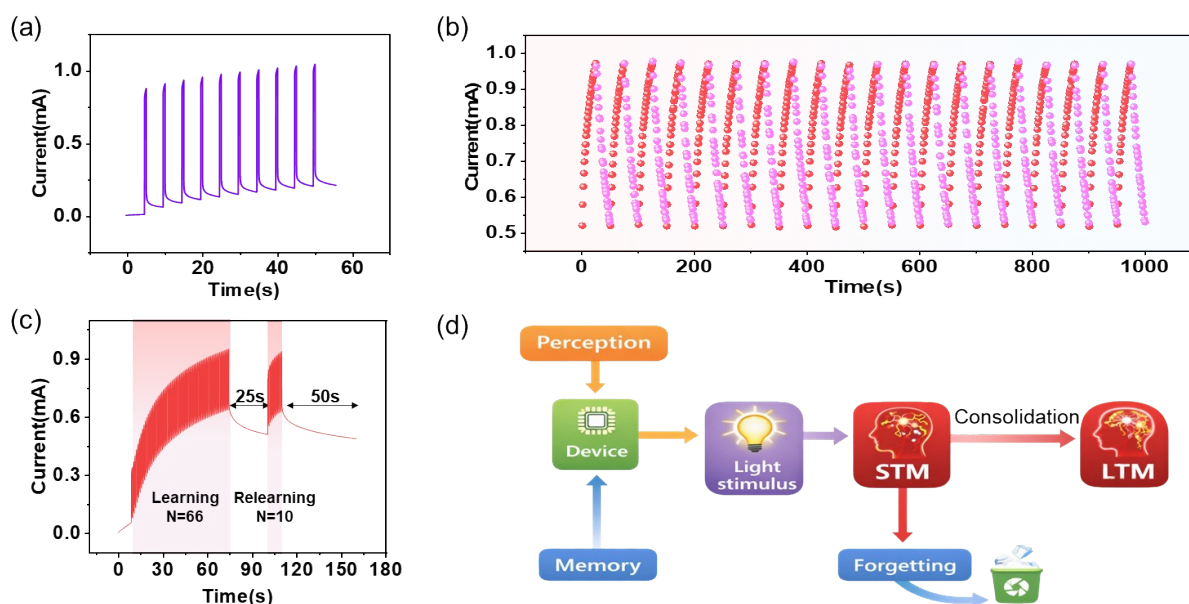


图 4 (a) 器件的导态调节(10 个状态);(b) 器件记忆和遗忘过程的 LTP/LTD 循环曲线;(c) STM-LTM 转化的 EL 的光响应图;(d) 光控忆阻器的 EL 特性示意图。

Fig.4 (a) Conductance state modulation of the device (10 states); (b) LTP/LTD cycling curves of the memorizing and forgetting processes of the device; (c) Photoresponse diagram of EL for STM-LTM transition; (d) Schematic diagram of EL characteristics of the optically controlled memristor.

3.3 ITO/PEDOT: PSS/PM6: Y6/MXene/PFN-Br/Ag 器件的工作机制

本文首先对两类器件进行了原子力显微镜

(AFM) 表征,其高度形貌图如图 5(a)、(b)所示。结果表明,旋涂 MXene 后复合薄膜的表面均方根粗糙度 (R_q) 为 1.65 nm ,未引入 MXene 的 PM6:

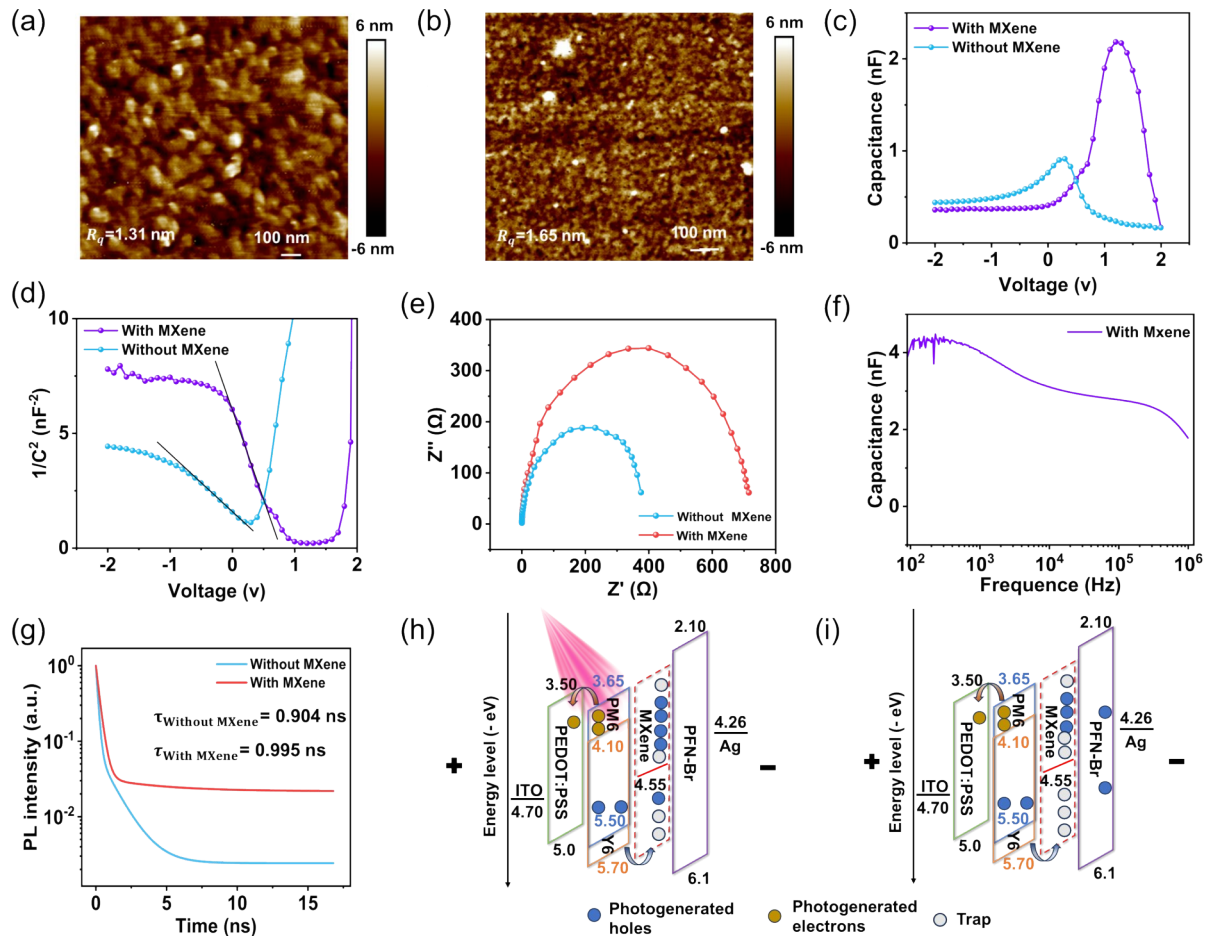


图5 (a)ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6与(b)ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/MXene的AFM图;(c)旋涂MXene器件的C-V曲线;(d)旋涂MXene器件的C-V拟合曲线(e)旋涂MXene器件的阻抗分析曲线;(f)旋涂MXene器件的C-F曲线;(g)MXene层修饰的器件和参比器件的TRPL光谱图;(h)808nm光照下器件机理图;(i)撤去光照后器件机理图。

Fig.5 (a) AFM images of ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6 and (b) ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/MXene; (c) C-V curves of the spin-coated MXene device; (d) Fitted C-V curves of the spin-coated MXene device; (e) Impedance analysis curves of the spin-coated MXene device; (f) C-F curves of the spin-coated MXene device; (g) TRPL spectra of the MXene-layer-modified device and the reference device; (h) Device mechanism under 808 nm light illumination; (i) Device mechanism after light removal.

Y6薄膜表面均方根粗糙度(R_q)为1.31 nm。这说明2D MXene并未在活性层表面发生明显团聚^[24]。为进一步揭示MXene修饰对器件内部电荷输运动力学及陷阱态分布的影响规律,本文对两种结构器件开展了C-V测试,其测试结果如图5(c)所示;基于C-V测试数据转换得到的 C^{-2} -V曲线如图5(d)所示。 C^{-2} -V曲线的线性区域斜率直接反映了器件活性层内部的陷阱态密度特征,其中陷阱密度(N_A)可通过以下公式进行计算^[25]:

$$N_A = \frac{-2}{q\epsilon_r\epsilon_0 A^2} \left(\frac{dV}{dC^{-2}} \right) \quad (2)$$

式中各参数定义如下: q 为电子电荷常量; ϵ_r 为PM6:Y6薄膜的相对介电常数,结合同类共轲聚合

物体系的文献报道与实验验证,本研究中设定 $\epsilon_r = 3$; ϵ_0 为真空介电常数; A 为器件的有效光照面积。代入上述参数计算可得,旋涂MXene的器件的值 N_A 为 $6.61 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,而参比器件的 N_A 值为 $5.71 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,这说明引入MXene后,器件的有效陷阱态密度提高,可为光生载流子提供更多俘获位点,抑制其快速复合,从而有利于增强兴奋性突触后电流及其保持能力。图5(e)所示,两种器件的阻抗谱均呈现较为明显的单一半圆特征,表明器件阻抗主要受界面电荷传输过程控制。通常,半圆直径可对应界面电荷转移电阻。与参比器件相比,含MXene修饰层器件的半圆半径明显增大,说明其界面电荷转移电阻提高。这表明在

PM6:Y6 与 PFN-Br 之间引入 MXene 后, 界面处载流子在跨界面转移时更易在界面附近发生积累。其原因在于, MXene 一方面在活性层和 PFN-Br 界面引入了更多可参与载流子俘获/释放的缺陷态, 另一方面其二维片层结构改变了界面电荷分布与传输路径, 使部分光生载流子更容易在界面附近积累而非立即被抽取。由此, 器件在光照下更易形成界面电荷存储与缓释过程, 这与其更强的突触可塑性行为相一致。如图 5(f) 所示, 器件的 C-F 曲线在低频区表现出较高电容, 并随频率升高逐渐减小, 说明器件中存在明显的陷阱充放电效应。低频条件下, 交变信号变化较慢, 光生载流子有足够时间在 PM6:Y6/MXene/PFN-Br 多界面处积累, 并形成空间电荷层, 从而产生较强的电容响应; 而在高频区, 界面陷阱态难以及时响应快速变化的外加信号, 导致电容逐渐下降。其次, 我们进行了 PM6:Y6 薄膜和 PM6:Y6/MXene 复合薄膜的 TRPL 测试, 以进一步分析 MXene 对光生载流子复合动力学的影响。图 5(g) 显示了旋涂 MXene 和未旋涂器件的薄膜的 PL 强度衰减曲线, 使用 800 nm 激发源获得。使用以下双曲线函数拟合 PL 衰减数据:

$$y = A_1 e^{-x/\tau_1} + A_2 e^{-x/\tau_2} \quad (3)$$

其中 A_1 和 A_2 是第 1 个和第 2 个衰减的振幅, τ_1 和 τ_2 是指数常数。计算后可得旋涂 MXene 和未旋涂薄膜激子的寿命, 未引入 MXene 的样品荧光衰减寿命为 0.904 ns, 而引入 MXene 后寿命延长至 0.995 ns。与参比样品相比, PM6:Y6/MXene 样品表现出更明显的慢衰减过程, 说明 MXene 的引入延缓了光生载流子的快速复合过程。该结果表明, MXene 界面层能够促进光生载流子在界面缺陷态中的俘获和暂存, 并在撤去光刺激后发生缓慢释放, 从而为器件中观察到的持续突触后电流、短时记忆和长时程增强行为提供了动力学证据。这一结果进一步表明, MXene 的引入增强了器件内部界面陷阱参与电荷调控的能力。如图 S3 所示。通过 UPS 测试, 根据 UPS 二次电子截止边^[26]得到 MXene 的功函数为 4.55 eV。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 表现出金属性特征, 因此在能带图中以费米能级形式表示, 而非采用传统半导体的导带/价带表示方式。因此, 将 MXene 的费米能级标定为 -4.55 eV, 并结合 ITO、PEDOT:PSS、PM6:Y6、PFN-Br 和 Ag 的能级位置, 构建了完整的器件能

级图。如图 5(h) 所示, 在光脉冲刺激下, 当正向偏压超过内建电势时, 光生电子向阳极漂移, 光生空穴向阴极漂移。由于 PEDOT:PSS 界面层的电子阻挡能力较弱, 光生电子可以轻松穿过 PEDOT:PSS 并被 ITO 收集。然而, MXene 引入增加了更多可参与载流子俘获/释放的缺陷态, 与此同时, MXene 与 PFN-Br 之间较大的空穴传输势垒 (1.55 eV), 以及 PFN-Br 强的空穴阻挡能力, 光生空穴被捕获在活性层和 MXene 以及电子传输层和 MXene 之间的界面处, 导致光生空穴在界面处大量积累。使得这些被捕获的空穴需要很长时间才能释放, 在正偏压下表现出典型的突触特性。撤去光刺激后, 由于被俘获光生空穴不能立即释放, 而是逐渐去俘获并复合, 使器件电流缓慢降低, 对应突触权重的衰减或遗忘过程, 如图 5(i) 所示。因此, 正偏压下的光学突触功能主要归因于活性层/MXene 和 MXene/PFN-Br 界面处光生空穴的捕获和释放。正是这种“俘获—积累—缓释”的动态行为, 使器件在撤去光刺激后仍能维持较高电流输出, 从而表现出明显的突触记忆特征。

3.4 ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/MXene/PFN-Br/Ag 器件在手写字母识别中的应用

为利用器件可调电导实现神经形态计算, 本文构建了一个单隐层感知器神经网络用于手写字母识别。该网络包含 784 个输入层神经元、100 个隐藏层神经元和 26 个输出层神经元, 对应 a-z 共 26 类字母, 如图 6(a) 所示; 训练与测试样本均来自手写字母数据库。在训练过程中, 采用梯度下降结合反向传播 (BP) 算法, 根据网络输出与标签之间的误差更新权重, 而器件的长时程增强/抑制 (LTP/LTD) 特性为权重调节提供了物理基础。训练设置为每个周期进行 5000 次迭代, 每类字母随机选取样本参与学习, 共训练 100 个周期。如图 6(b) 所示, 含 MXene 修饰器件的识别准确率达到 92.3%, 高于参比器件的 90.1%, 展现了其在神经形态视觉系统中良好的应用潜力。由图 6(c) 可见, 训练损失在前期快速下降后趋于稳定, 验证损失收敛更快且波动较小, 说明模型具有较好的拟合能力, 且未出现明显过拟合。图 6(d) 所示, 混淆矩阵中对角线区域数值显著高于非对角线区域, 表明模型对各字母类别具有较高的区分能力。

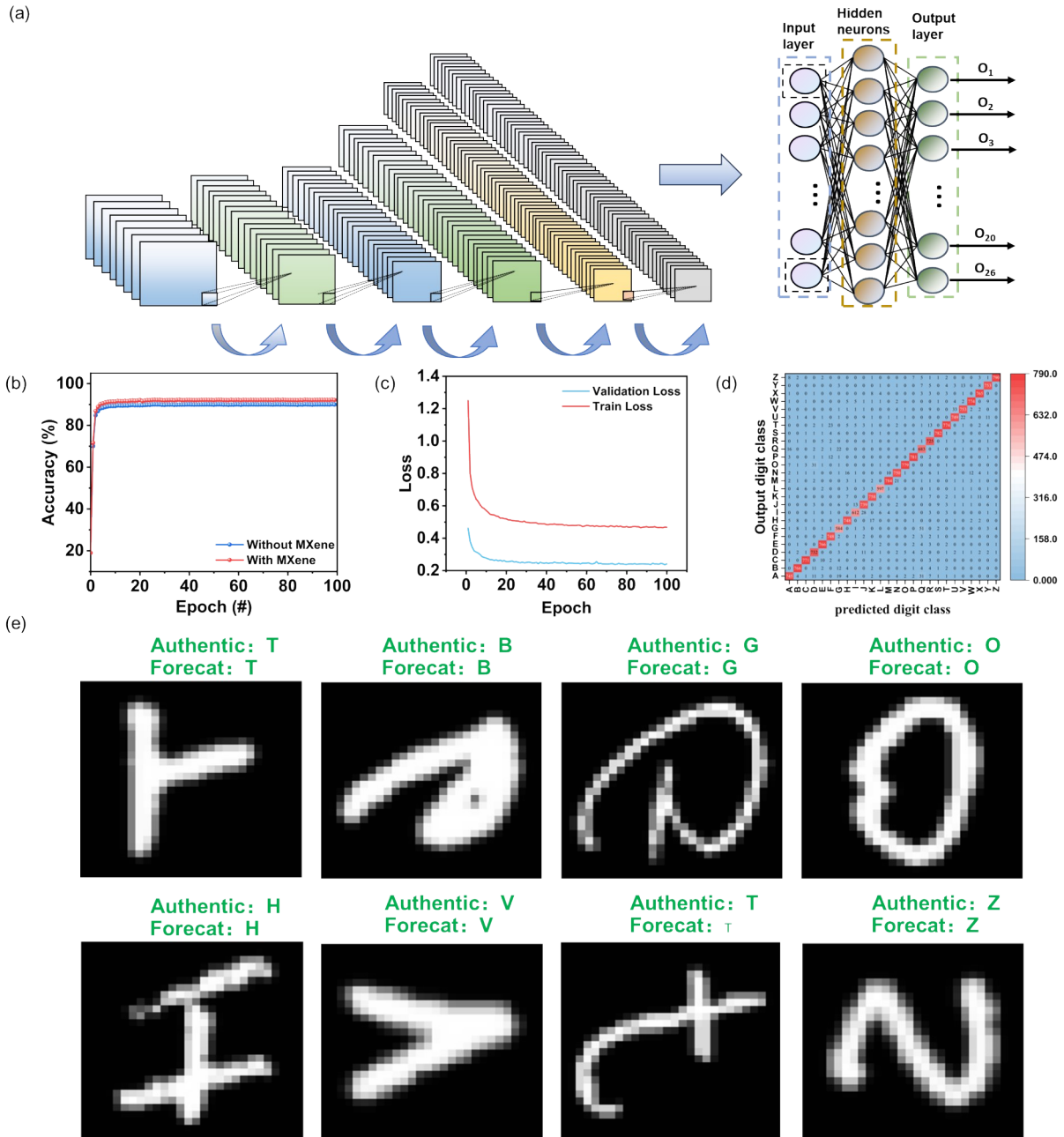


图6 (a)CNN神经网络手写识别的示意图;(b)经过100个训练时期后精度曲线;(c)经过100个训练时期后损失曲线;(d)经过100个训练时期后混淆矩阵;(e)经过100个训练时期后识别结果。

Fig.6 (a)Schematic diagram of handwritten recognition based on CNN neural network;(b)Accuracy curve after 100 training epochs;(c)Loss curve after 100 training epochs;(d)Confusion matrix after 100 training epochs;(e) Recognition results after 100 training epochs.

4 结 论

本文围绕2D MXene界面修饰型有机光电突触器件开展了系统研究,重点分析了在PM6:Y6活性层与PFN-Br电子传输层之间引入MXene界面修饰层后,器件光电响应、突触可塑性及神经形态应用性能的变化。结果表明,MXene凭借其二维层状结构、良好的导电性以及丰富的表面缺陷

态,可在界面处提供额外的载流子俘获位点,促进光生载流子的积累与缓慢释放,从而增强器件的光响应能力和突触可塑性。含MXene器件在不同光脉冲条件下可稳定实现EPSC、PPF、SDDP、SNDP和SRDP等典型突触功能,表现出良好的光刺激响应与权重调节能力。进一步地,基于器件突触特性构建手写字母识别模型,含MXene器

件的识别准确率达到 92.3%, 高于参比器件的 90.1%, 说明 MXene 界面修饰对器件神经形态应用性能具有一定促进作用。综上, MXene 界面调

控为提升有机光电突触器件综合性能提供了一种可行策略, 也为高性能有机神经形态视觉器件的设计提供了新的思路。

参 考 文 献:

- [1] Von Neumann J. The principles of large-scale computing machines [J]. *Ieee. Ann. Hist Comput.*, 1981, 3(03): 263-273.
- [2] Wulf W A, McKee S A. Hitting the memory wall: Implications of the obvious [J]. *Comput. Archit. News*, 1995, 23(1): 20-24.
- [3] Yu Y, Xiao M, Fieser D, *et al.* Nanoscale memristor devices: materials, fabrication, and artificial intelligence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(11): 3770-3810.
- [4] 史佳娟, 单旋宇, 王中强, 等. 氧化锌基忆阻器件研究进展 [J]. *发光学报*, 2025, 46(05): 753-769.
SHI J J, SHAN X Y, WANG Z Q, *et al.* Recent Progress in ZnO-based Memristive Devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(05): 753-769. (in Chinese)
- [5] Chen S, Zhang T, Tappertzhofen S, *et al.* Electrochemical-memristor-based artificial neurons and synapses—fundamentals, applications, and challenges [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(07): 2301924.
- [6] 李雯, 曾诺兰, 周嘉, 等. 有机聚合物掺杂离子液体忆阻器用于低电压人工光电突触 [J]. *发光学报*, 2024, 45(09): 1547-1559.
LI W, ZENG N L, ZHOU J, *et al.* Ionic Liquid-doped Organic Polymer Memristors for Low-voltage Artificial Optoelectronic Synapses [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(09): 1547-1559. (in Chinese)
- [7] 单海, 应宏微, 程培红, 等. 氧化物全光控突触研究进展 [J]. *发光学报*, 2025, 46(02): 245-259.
SHAN H, YING H W, CHENG P H, *et al.* Advances in All-optically Controlled Oxide Synapses [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(02): 245-259. (in Chinese)
- [8] Zhao Z, Hu Z, Deng M, *et al.* Bias-Switchable Photodetection and Photosynapse Dual-Functional Devices Based on 2D Perovskite/Organic Heterojunction for Imaging-to-Recognition Conversion [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(05): 2416033.
- [9] 徐云浩, 陈思雨, 吴孝成, 等. 共混诱导制备圆偏振光突触晶体管 [J]. *液晶与显示*, 2024, 39(6): 761-770.
XU Y H, CHEN S Y, WU X C, *et al.* Preparation of circularly polarized synaptic transistor by blending induction [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Dis.*, 2024, 39(6): 761-770. (in Chinese)
- [10] Van De Burgt Y, Melianas A, Keene S T, *et al.* Organic electronics for neuromorphic computing [J]. *Nat. Electron.*, 2018, 1(7): 386-397.
- [11] Lian H, Wang S, Qin Z, *et al.* Transparent and flexible organic bulk heterojunction photonic synapse for neuromorphic computing and reflex arc behavior [J]. *Device*, 2025, 3(7).
- [12] Lian H, Dou Z, Qin Z, *et al.* A polychromatic neuromorphic visual system inspired by biomimetics for miniature insect robots [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(35): 2416649.
- [13] Zhou X, Guo Y, Wang Q, *et al.* A sensitive, stretchable and transparent strain sensor with sandwiched structures of PDMS/PEDOT: PSS/PDMS [J]. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, 2018, 13(11): 1651-1655(5).
- [14] Liu T, Lin Q, Ma Y, *et al.* Multifunctional Organic Vertical Photodiodes for Photo-Detection and Photo-Synapse Enabled by Modulation of the Interface Energy Barrier [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(21): 2201104.
- [15] Lan G, Lian H, Qin Z, *et al.* Organic Photonic Synapses for Application of Bioinspired Neuromorphic Visual Perception and Beyond [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025: e22513.
- [16] Lee T H, Park S Y, Du X, *et al.* Effects on photovoltaic characteristics by organic bilayer-and bulk-heterojunctions: energy losses, carrier recombination and generation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(50): 55945-55953.
- [17] Gao L, Zhao Y, Chang X, *et al.* Emerging applications of MXenes for photodetection: Recent advances and future challenges [J]. *Mater. Today*, 2022, 61: 169-190.
- [18] Kim H, Wang Z, Alshareef H N. MXetronics: Electronic and photonic applications of MXenes [J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 179-197.
- [19] Khanal R, Irle S. Effect of surface functional groups on MXene conductivity [J]. *J. Chem. Phys.*, 2023, 158(19).

- [20] Liu W, Chen Z, Ma Z, *et al.* High-load Ti3C2 MXene cathode through surface modification for degradable aqueous zinc-ion micro-supercapacitors with excellent energy density and anti-self-discharge [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 494: 153149.
- [21] Feng Y, Liu W, Bai H, *et al.* High-performance aqueous zinc-ion hybrid micro-supercapacitors enabled by oxygen-rich functionalised MXene nanofibres [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2025, 682: 1085-1093.
- [22] Chava V S, Chandrasekhar P, Gomez A, *et al.* MXene-based tailoring of carrier dynamics, defect passivation, and interfacial band alignment for efficient planar p - i - n perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, 4(11): 12137-12148.
- [23] Liu Z, Alshareef H N. MXenes for optoelectronic devices [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2021, 7(9): 2100295.
- [24] Zheng H, Wang Y, Niu B, *et al.* Controlling the defect density of perovskite films by MXene/SnO2 hybrid electron transport layers for efficient and stable photovoltaics [J]. *Phys. Chem. C*, 2021, 125(28): 15210-15222.
- [25] Song Y, Zhong Z, He P, *et al.* Doping compensation enables high-detectivity infrared organic photodiodes for image sensing [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(29): 2201827.
- [26] Ma H, Fang H, Li J, *et al.* Transmittance contrast-induced photocurrent: A general strategy for self-powered photodetectors based on MXene electrodes [J]. *InfoMat*, 2024, 6(5): e12540.



董士辉(1999-),男,江苏常州人,硕士研究生,2022年于上海建桥学院获得学士学位,主要从事光电材料与器件的研究。

E-mail: dongshihui@shu.edu.cn



石林林(1992-),女,山西太原人,博士,教授,博士生导师,2021年于太原理工大学获得博士学位,主要从事有机微纳光电子器件方面的研究。

E-mail: shilinlinll@163.com



李奇奇(2000-),男,河南信阳人,硕士研究生,2022年于河南工业大学获得学士学位,主要从事光电材料与器件的研究。

E-mail: qqli@shu.edu.cn



廉鸿(1992-),男,山西太原人,博士,2022年于太原理工大学获得博士学位,主要从事有机光电子器件的结构设计、制备、界面优化工程和物理机制分析方面的工作。

E-mail: hlian@polyu.edu.hk



董清晨(1984-),女,山西太原人,博士,教授,博士生导师,2012年于香港浸会大学获得博士学位,主要从事功能有机和低维半导体材料合成及其应用研究。

E-mail: qedong@shu.edu.cn