

文章编号: 1000-7032(2024)09-1547-13

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

李 雯¹, 曾诺兰¹, 周 嘉^{1*}, 邢晓琳^{1,2}, 周刘然¹, 石 伟^{3*}, 仪明东^{1*}

(1. 南京邮电大学 信息材料与纳米技术研究院, 省部共建有机电子与信息显示国家重点实验室,

江苏省生物传感器重点实验室, 江苏 南京 210023;

2. 聊城大学 物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059;

3. 南京工业大学 柔性电子(未来技术)学院, 先进材料研究院, 江苏 南京 211816)

摘要: 基于忆阻器的神经形态计算有望克服冯诺依曼瓶颈, 有助于实现节能数据处理。有机聚合物因其优异的半导体和光电特性以及溶液加工优势, 是低成本忆阻器和突触应用的理想候选者。然而, 聚合物忆阻器的高操作电压和阻态随机切换问题限制了其在神经形态芯片中的应用, 增加了外围电路系统的复杂性。本研究利用掺杂离子液体[EMIM][PF₆]的有机聚合物 MEH-PPV 为活性层构建了垂直结构忆阻器, 通过电输入调制各种短期和长期突触可塑性行为, 显著降低了工作电压并增加了可调谐导电态范围。该忆阻器在 mV 级电压下实现光调控生物突触的关键特征和类脑学习与记忆特性, 集成光信号传感、存储和处理功能。在此基础上, 将该有机突触阵列应用于人类视觉神经系统的图案识别与记忆任务。研究结果为下一代低功耗高性能有机神经形态设备的设计提供了重要指导。

关键词: 忆阻器; 有机聚合物; 离子液体; 光电突触; 图像识别

中图分类号: TN364

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240150

Ionic Liquid-doped Organic Polymer Memristors for Low-voltage Artificial Optoelectronic Synapses

LI Wen¹, ZENG Nuolan¹, ZHOU Jia^{1*}, XING Xiaolin^{1,2}, ZHOU Liuran¹, SHI Wei^{3*}, YI Mingdong^{1*}

(1. Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, Jiangsu Key Laboratory for Biosensors, Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China;

2. School of Physical Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China;

3. Key Laboratory of Flexible Electronics and Institute of Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

* Corresponding Authors, E-mail: iamjiazhou@outlook.com; iamwshi@njtech.edu.cn; iammdyi@njupt.edu.cn

Abstract: Memristor-based neuromorphic computing showcases great potential for overcoming the von Neumann bottleneck and enabling energy-efficient data processing. Organic polymers, due to their excellent semiconductor and optoelectronic properties as well as solution processability, are ideal candidates for low-cost memristor and synaptic applications. However, the high operating voltage and random switching of resistive states in polymer memristors limit their performance in neuromorphic chips and increase the complexity of peripheral circuits. In this study, the polymer MEH-PPV doped with ionic liquid [EMIM][PF₆] was used as the active layer to construct a vertically structured memristor. This design provides a variety of short-term and long-term synaptic plasticity behaviors, which can be modulated by electrical and optical inputs, achieving a significant reduction in operating voltage and an expanded range of tunable conductance states. The memristor exhibited key features of optically modulated biological synapse and brain-inspired learning and memory characteristics at mV-level voltage while integrating photodetection, memory, and processing functions into a single compact device. Additionally, this organic synaptic array was applied to

收稿日期: 2024-06-05; 修订日期: 2024-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(51933005, 62275130, 62375125); 江苏省研究生科研与实践创新计划(SJCX21_0249)

Supported by National Natural Science Foundation of China(51933005, 62275130, 62375125); Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province(SJCX21_0249)

image recognition and memory tasks in the human visual neural system. The promising results provide important insights for the design of next-generation low-power and high-performance organic neuromorphic devices.

Key words: memristor; organic polymer; ionic liquid; optoelectronic synapse; image recognition

1 引 言

随着大数据和物联网的发展,智能手机等边缘电子产品对高质量、高运算速度和高密度芯片的需求日益增加。然而,由于冯诺依曼体系架构的存在^[1-4],这些智能设备无法在一个电子单元中同时实现信息的存储和运算,导致了“存储墙”和“功耗墙”的问题^[5-7]。因此,迫切需要构建新的硬件设备来应对这一挑战。人类大脑能够以极低的能耗同时进行信息的存储和计算,在应对这一挑战上提供了灵感^[8-10]。神经元之间的信息传递依赖于突触,因此,脑启发的神经形态计算很大程度上依赖于人工突触器件的发展^[11-12]。与数字型存储器不同,人工突触器件需要表现出多级可调的电导状态以实现模拟型响应。忆阻器通过有效调控活性层中载流子的传输来模拟突触功能,其导电态逐渐转变用于模拟突触权重变化行为。此外,与传统的电突触器件相比,光电突触器件具有低串扰、高带宽和低功耗等优点^[13]。人脑大约 80% 的外部信息是由视觉系统接收和处理的^[14],因此高性能光电突触的演示是硬件人工神经网络实施的重要一步。

由于具有良好的分子可设计性、光吸收特性、低成本、易于溶液加工和柔性等优点,有机聚合物在存储器领域展现出良好的存储特性,如高开关电流比、较长的保留时间和高耐久性。因此,聚合物忆阻器在构建人工突触方面,有望成为传统无机半导体忆阻器的有力替代者或补充技术^[15-16]。虽然聚合物忆阻器已经显示出巨大的前景,但多数器件仍表现出阻态切换不均匀的数字型忆阻特性,同时存在操作电压过高的问题^[17]。为解决这些问题,许多研究提出了结构设计等方法,但通常需要复杂的制造工艺。离子液体(Ionic liquid, IL)材料具有高离子电导率和绿色稳定等诸多优点被广泛应用于均质环境^[18-19],将其引入忆阻器的载流子传输通道可以实现可调控的多阻态电导调节行为^[20]。此外,IL 可以采用与有机聚合物相同的溶液加工方式,为低成本工艺构建结构简单的有机忆阻器提供了可行策略。离子传输在忆阻行为中

发挥着重要的作用并提供更灵活和更全面的突触功能,为实现下一代神经形态计算机系统和视觉智能应用开辟了新的道路。

本文提出了一种基于聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯乙炔](MEH-PPV)和 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([EMIM][PF₆])的光电突触忆阻器。[EMIM][PF₆]相较于其他类型 IL 具有更低的粘度和更良好的离子导电性,利用一步法溶液工艺制备的忆阻器在低操作电压下表现出稳定且平滑渐变的导电态。其突触可塑性行为不仅可以用电输入进行调制,还展示了更广泛的光可调电导范围,为开发具有低功耗光电可塑性的人工突触提供了可能。该忆阻器实现了兴奋性突触后电流(EPSC)、双脉冲易化(PPF)、短时程可塑性(STP)到长时程可塑性(LTP)的转换等突触功能,并具备学习-遗忘-再学习特性。通过结合光传感和光电突触特性,基于 4×4 忆阻器阵列构建了用于模拟视觉感知和记忆功能的神经形态计算系统。研究表明,掺杂 IL 的聚合物忆阻器可以为未来的神经形态技术提供低功耗和多功能的突触设备,为神经形态计算和人工智能领域的进一步发展奠定了基础。

2 实 验

2.1 样品制备

实验中忆阻器均采用氧化铟锡(ITO)导电玻璃为基底,ITO 基底购自深圳南玻显示器件科技有限公司,尺寸规格为 1.5 cm×1.5 cm,其中 ITO 厚度为 135 nm,方阻为 15 Ω·sq⁻¹。有机半导体聚合物聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯乙炔](MEH-PPV,数均分子量 M_n 为 40 000~70 000)和离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([EMIM]-[PF₆],纯度>97%)均购自西格玛奥德里奇(上海贸易有限公司)。垂直双端结构忆阻器自下而上依次为玻璃基层、ITO 电极层、有机半导体活性层、金属电极铝(Al)层,并构建了一个 4×4 忆阻器交叉阵列。以下是 MEH-PPV、MEH-PPV:[EMIM]-[PF₆]忆阻器的制备流程:首先配制浓度分别为 5 mg·mL⁻¹和 3 mg·mL⁻¹的 MEH-PPV 和[EMIM][PF₆]

单一溶质溶液,溶剂为二氯甲烷。接着将上述两种溶液分别按照体积比2:1、5:1和8:1配制成混合溶液。将清洁后的ITO基底进行10 min紫外臭氧照射处理后置于旋涂仪载片台吸附固定,用移液枪吸取120 μL 溶液并快速均匀地平铺滴满基片,使基片分别以500 r/min和3 000 r/min的速度旋转9 s和30 s,随后将其置于温度为80 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中进行30 min的退火处理以获得有机半导体活性层。然后,将其转移至真空镀膜机采用物理气相沉积法制备定制化图案的Al电极,单个器件尺寸为100 $\mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$,电极厚度控制在70~80 nm。UV-Vis光谱表征活性层薄膜采用相同工艺在石英基片上制造,原子力显微镜(AFM)以及扫描电子显微镜(SEM)所表征活性层薄膜采用相同工艺在ITO基片上制造。

2.2 样品表征

实验中器件相关电学性能表征均由配有Cascade探针台的Keithley 4200半导体参数分析仪来完成,测试过程中始终通过阳极探针连接ITO电极以施加激励信号,同时保持Al电极接地。测试期间维持试验环境温度约为25 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度约为42%,器件未作封装处理。器件光电性能表征的光源采用探针台显微镜配备的亮度可调节白光光源,测试期间保持光强度为5 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,并隔绝室

内外环境光照的影响,脉冲光信号通过配合使用中国大恒光电公司的机械快门(型号:GCI-7103M)产生。薄膜的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和光致发光(PL)光谱分别由美国Perkin Elmer公司的紫外-可见分光光度计(型号:Lambda35)和日本导津公司的荧光分光光度计(型号RF-6000)测量,利用AFM(型号:德国布鲁克Dimension Icon)研究了薄膜的形貌和微观结构,并使用配有能量色散X射线谱仪(EDS)系统的场发射SEM(型号:日本日立S4800)观测薄膜形貌及元素分布。

3 结果与讨论

3.1 MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器的电学特性

为了获得具有最佳电学特性的忆阻器,以单层MEH-PPV薄膜为忆阻活性层的ITO/MEH-PPV/Al结构器件作为对照实验,并制备了不同混合比例的ITO/MEH-PPV:[EMIM][PF₆]/Al结构的忆阻器,其结构示意图分别如图1(a)、(b)所示。器件均采用由上到下依次为条状顶电极Al、有机活性层、条状底电极ITO的三明治结构,并利用条状电极形成忆阻交叉开关阵列。有机聚合物MEH-PPV和离子液体[EMIM][PF₆]的分子结构式分别如图1(c)、(d)所示,两种材料都通过低成本的溶液加工工艺制备,其广泛应用于光电研究领域。

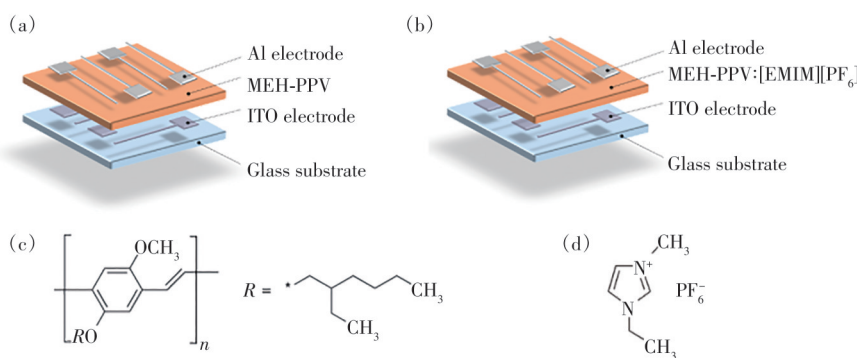


图1 MEH-PPV(a)及MEH-PPV:[EMIM][PF₆](b)器件结构示意图;聚合物MEH-PPV(c)及离子液体[EMIM][PF₆](d)的分子结构式

Fig.1 Device structure diagram of MEH-PPV(a) and MEH-PPV:[EMIM][PF₆](b) devices. Molecular structural for polymers MEH-PPV(c) and [EMIM][PF₆](d)

以不同聚合物和离子液体体积配比所制备薄膜的UV-Vis光谱如图2(a)所示,500 nm处的最大吸收峰对应于MEH-PPV中的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[21]。掺杂IL后,最大吸收峰没有发生红移和蓝移。体积比为5:1薄膜的光谱最大吸收峰强度最强,

表明该条件下离子液体的掺杂较有利于聚合物的堆叠,为更有效的电荷传输路径提供了可能。从图2(b)中掺杂前后的薄膜观察到的PL峰位置并未发生偏移,但掺杂比例为5:1的薄膜PL强度增强,表明掺杂薄膜保持了稳定的结构并

且具有更少的缺陷。因此,使用聚合物掺杂离子液体体积比为 5:1 的薄膜作为活性层构建忆

阻器,并进行后续忆阻特性和突触功能的重点研究。

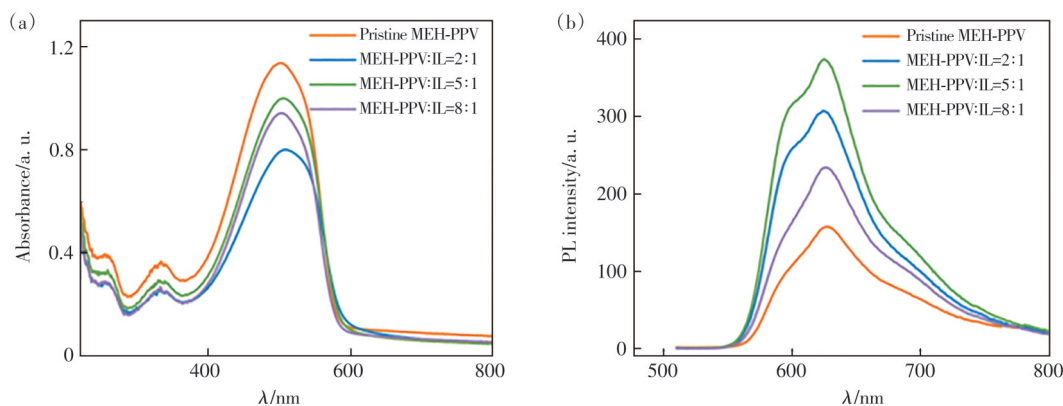


图2 MEH-PPV 及不同体积比掺杂薄膜的 UV-Vis 吸收光谱(a)和 PL 光谱(b)

Fig.2 The UV-Vis(a) and PL(b) spectra of the MEH-PPV and MEH-PPV:[EMIM][PF₆] films

图 3(a) 显示了对照组 MEH-PPV 器件在周期性偏压(0 V→3 V→0 V 和 0 V→-3 V→0 V)连续扫描下的基本伏安特性(*I*-*V*)曲线,其导电态特征曲线较为粗糙,出现波动和变化不规则的问题,并且低导电态区域出现大范围的重叠。当加大所施加正负向周期性偏置电压至 9 V 和 -9 V 时,器件电流随连续正(负)偏压的扫描逐渐增大(减小),如图 3(b)所示,表现出有利于实现神经形态计算的模拟型忆阻特性。然而,MEH-PPV 忆阻器较大的操作电压不利于仿生特性的实现,并且各导电

态之间出现大面积的重叠。对以[EMIM][PF₆]为活性层的器件也施加相同偏置电压(0 V→3 V→0 V 和 0 V→-3 V→0 V)扫描,如图 3(c)所示。虽然器件的 *I*-*V* 特性曲线没有呈现出忆阻特性,但得益于 IL 的高导电性^[22],器件电导率较高。基于单层 MEH-PPV 作为忆阻器活性层的载流子迁移率不高,导致其导电态可调谐范围较小。在 MEH-PPV 中掺杂微量[EMIM][PF₆]有利于提高载流子传输能力并降低 ITO/MEH-PPV/Al 忆阻器的操作电压。如图 3(d)所示,MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器的

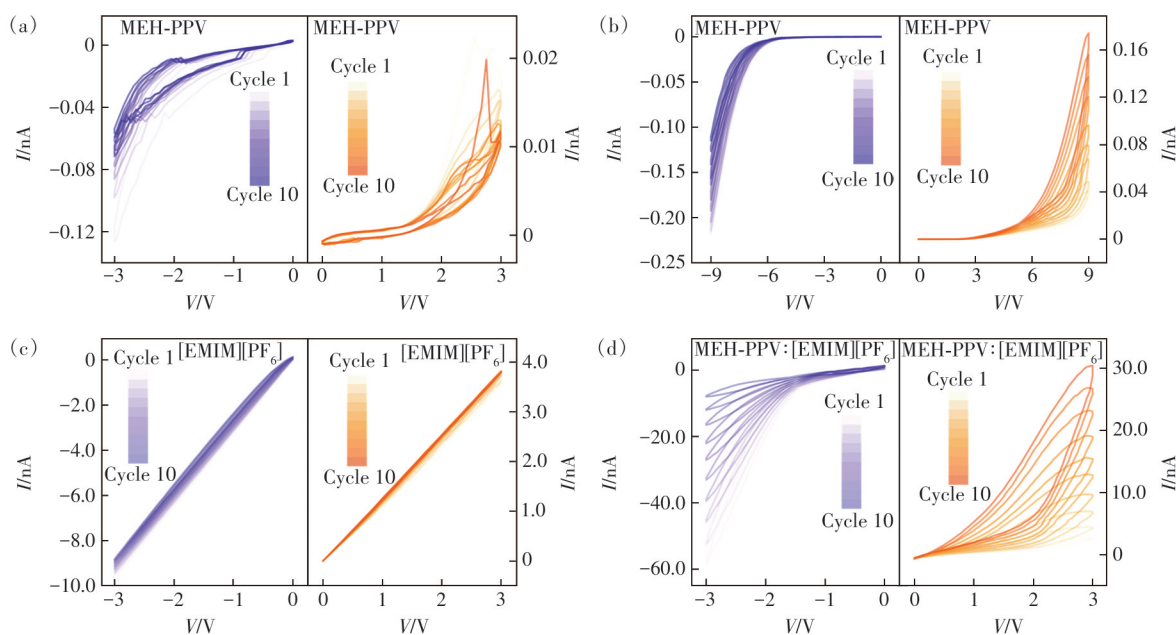


图3 ± 3 V(a)和 ± 9 V(b)电压下 ITO/MEH-PPV/Al 忆阻器的 *I*-*V* 曲线; ITO/[EMIM][PF₆]/Al 器件(c)和 ITO/MEH-PPV:[EMIM][PF₆]/Al 忆阻器(d)的 *I*-*V* 曲线

Fig.3 *I*-*V* curves of ITO/MEH-PPV/Al memristor under ± 3 V(a) and ± 9 V(b) voltages. (c) *I*-*V* curves of ITO/[EMIM][PF₆]/Al device. (d) *I*-*V* curves of ITO/MEH-PPV:[EMIM][PF₆]/Al memristor

开启电压从之前的 9 V 降低至 3 V, 对其施加周期性连续偏压(0 V→3 V→0 V 和 0 V→-3 V→0 V)扫描, 器件在较低操作电压下表现出良好的模拟型忆阻特性。忆阻器的特征曲线十分平滑, 器件电导在正偏压下电流水平随扫描周期逐渐均匀更新, 而在负偏压下则呈现出相反趋势。

为了更直观地对比掺杂前后的电导变化情况, 提取 MEH-PPV 忆阻器和 MEH-PPV:[EMIM]-[PF₆]忆阻器在开启电压循环扫描周期下的电流变

化如图 4(a)、(b)所示, 均表现出正向电流增强和负向电压下电流抑制的特性, 与生物突触中的兴奋和抑制特性相一致。其中, MEH-PPV:[EMIM]-[PF₆]忆阻器的电导更新更为线性和均匀, 展现了 IL 对忆阻器电导即人工突触的突触权重更高的可调性。有机聚合物掺杂离子液体忆阻器的电导更新更为可控, 以较低操作电压获得较高导电态忆阻特征电流在神经突触模拟中有着更大的应用潜力。

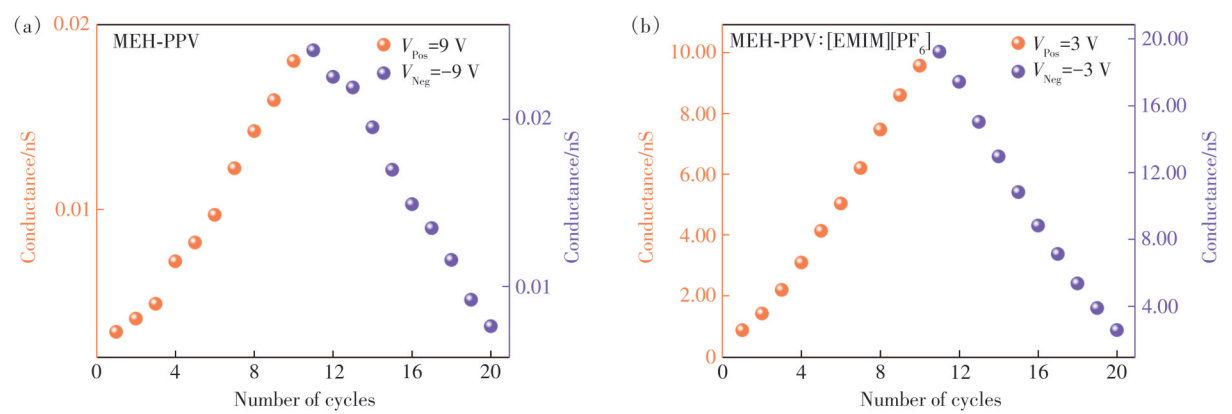


图 4 掺杂前后忆阻器电导更新的增强/抑制特性

Fig.4 Potentiation and depression characteristics of the conductance updates before and after doping

图 5 为生物信息传递中的突触示意图, 突触前膜在接受外界刺激时产生动作电位, 兴奋性信号通过神经递质从突触前膜传递到突触后膜, 产生突触后电流(PSC)^[23]。在双端垂直结构的忆阻型人工突触中, 顶部和底部电极分别充当突触前膜和突触后膜, 施加于电极的电压尖峰模拟动作电位, 产生代表突触后反应的电流响应。通过有效调控忆阻器的导电态变化, 可以实现人工突触可塑性行为的模拟。

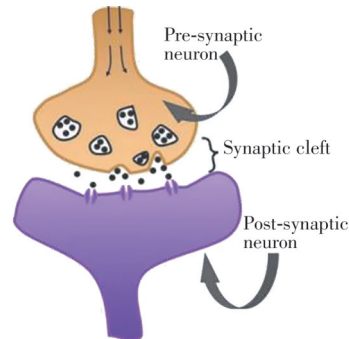


图 5 生物突触示意图

Fig.5 The schematic diagram of a biological synapse

利用 SEM 和 AFM 分别观察了掺杂 IL 前后活性层薄膜形貌和微观结构的改变以探究忆阻器操作电压降低的原因。如图 6(a)、(c)所示, 加入 IL 后薄膜表面形貌没有太大的变化, 但是从图 6(b)、

(d)中氟(F)元素分布图可以观察到[EMIM][PF₆]均匀地分散在薄膜中。均匀分布的离子液体是忆阻器导电态呈现均匀转变的基础, 避免电导突变情况的发生。粗糙的薄膜产生较高的局域电场, 可能会影响忆阻器性能的稳定性和可靠性。此外, 薄膜粗糙度较高会引入更多的电荷载流子捕获位点, 导致电阻增加和载流子迁移率降低, 限制

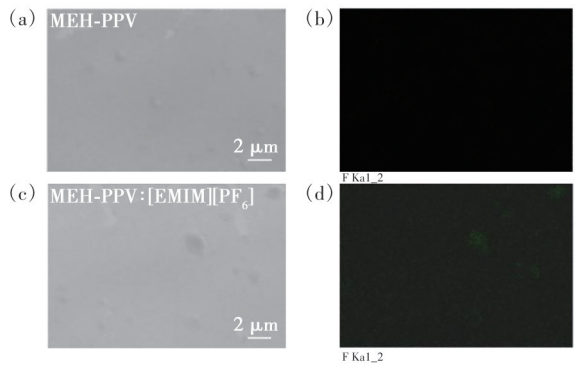


图 6 MEH-PPV 薄膜 SEM 图像(a)及特征元素 F 在薄膜中的分布(b); MEH-PPV:[EMIM][PF₆]薄膜 SEM 图像(c)及特征元素 F 在该薄膜中的分布(d)

Fig.6 The SEM morphology (a) and distribution of characteristic element F (b) of the MEH-PPV film. The SEM morphology (c) and distribution of characteristic element F (d) of the MEH-PPV:[EMIM][PF₆] film

了薄膜中电荷传输的速度和均匀性,从而造成忆阻器电导更新的不均匀性。

图 7(a)、(b)分别为掺杂前后活性层膜的 AFM 图像对比,掺杂后的薄膜更为光滑致密,其均方根粗糙度 R_q 相比于单层 MEH-PPV 薄膜得到了有效降低,这可能是引入 IL 后忆阻器操作电压降低的主要原因。

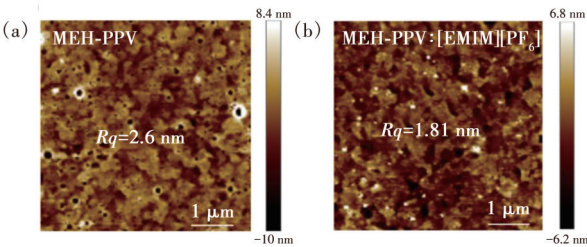


图 7 掺杂前后薄膜的 AFM 图像。(a)MEH-PPV 薄膜;(b)MEH-PPV:[EMIM][PF₆]薄膜

Fig.7 The AFM morphology of the films before and after doping. (a)MEH-PPV film. (b)MEH-PPV:[EMIM]-[PF₆] film

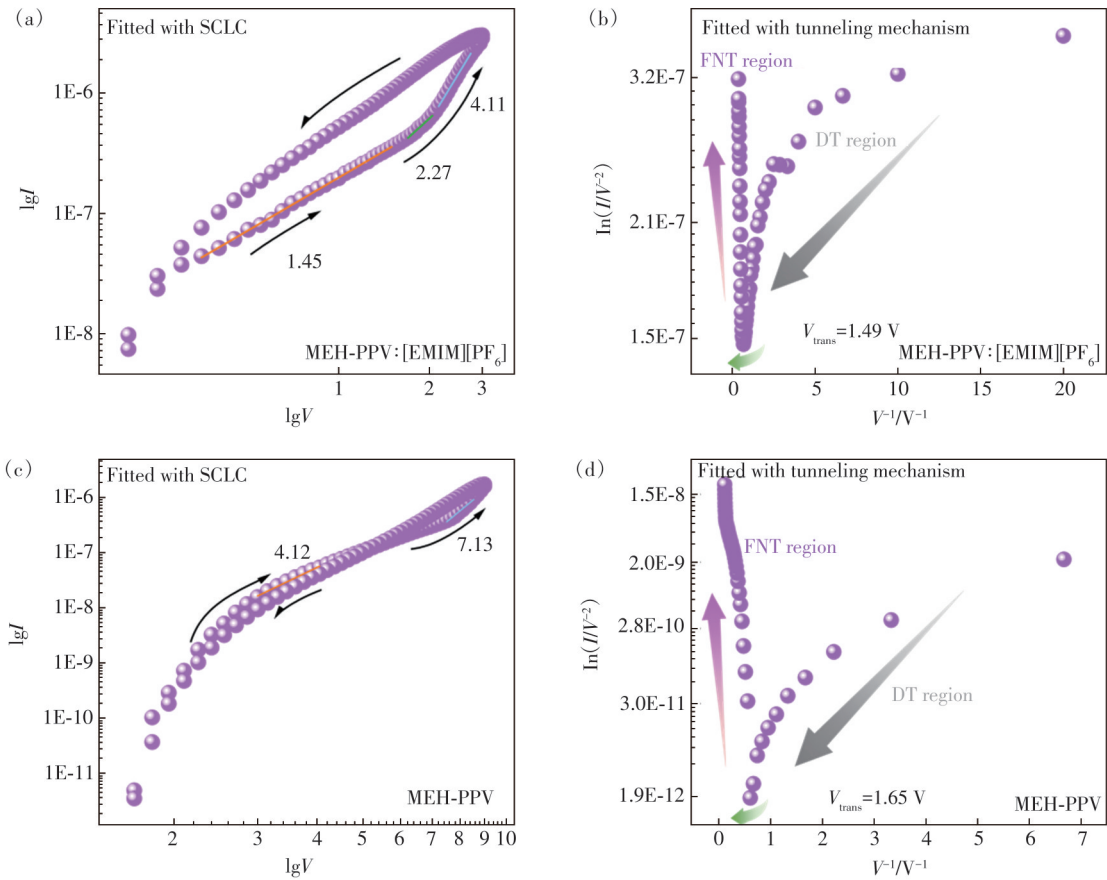


图 8 利用 MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器的 I - V 曲线进行 SCLC(a)和 FNT(b)拟合;利用 MEH-PPV 忆阻器的 I - V 曲线拟合:(c)SCLC,(d)FNT 电流

Fig.8 The I - V curves of the MEH-PPV memristor are fitted using SCLC(a) and FNT(b) model. The I - V curves of the MEH-PPV:[EMIM][PF₆] memristor are fitted using SCLC(c) and FNT(d) model

3.2 MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器的工作机制

为了进一步了解 ITO/MEH-PPV:[EMIM][PF₆]/Al 忆阻器中的电荷传输机制,采用直接隧穿(DT)、福勒-诺德海姆隧穿(FNT)^[24]和空间电荷限制电流(SCLC)模型^[25-26]系统地研究了忆阻器的传导机制。根据 SCLC 模型对 MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器和 MEH-PPV 忆阻器的 I - V 特性曲线进行了拟合。SCLC 模型的 I - V 关系应满足 $I \propto V^n$,拟合曲线斜率为 2($n = 2$)代表浅陷阱调制的 SCLC,拟合斜率在大于 2 后为逐渐变化的深陷阱调制机制。图 8(a)中掺杂忆阻器的拟合结果由三部分组成,第一部分在低电压下的斜率约为 1.45,随着施加电压的增加斜率也逐渐增加至 2.48,表明该忆阻器传导机制符合浅陷阱控制的 SCLC,电荷在活性层中逐渐渗透并由浅至深填充陷阱能级。深陷阱捕获的电荷很难跃迁,留在陷阱中的电荷形成了记忆电荷导致了忆阻滞滞回线的形成。随着偏置电压继续增大,拟合斜率也迅速增大,表明传输机制开始

发生转变。图8(b)拟合了隧穿传导机制特性,较大偏置电压下隧穿模型的 I - V 关系应满足 $\ln I \propto V^{1/2}$ 。根据拟合结果以过渡电压(V_{trans})为分界将 I - V 特性曲线分为两部分,正负斜率分别对应于DT和FNT。 V_{trans} 表示隧道中的有效势垒高度,负斜率表明当偏压超过 V_{trans} 时FNT主导了载流子传输,发生了DT到FNT的明显转变。同样,图8(c)、(d)拟合了MEH-PPV忆阻器的SCLC和隧穿特性,具有相同的电荷传导机制。然而,MEH-PPV薄膜粗糙度更高从而引入更多数量的陷阱,在SCLC模型中显示出了更大跨度的斜率变化。被困于深陷阱的载流子需要更强的电场才能逸出,因此需要更高的工作电压,这符合MEH-PPV忆阻器的电学特性。

3.3 MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器的电突触可塑性

忆阻器通过调控器件的电导变化来模拟突触权重的改变从而实现神经形态计算^[27]。STP的典型表现包括突触后电流的兴奋性或抑制性,以及PPF和双脉冲抑制(PPD)行为等。通过施加特定的刺激信号可以增强突触权重,从而实现由短时程向长时程的转换,即LTP的实现^[28-29]。图9(a)展示了MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器在2 V、2.5 V和3 V电压尖峰下的电流响应。尽管脉冲间隔仅为40 ms,但在2 V以下的小偏置电压下,后续脉冲的幅值相较于前一个脉冲并无显著增加。只有当刺激电压超过2 V时,电流才显著增加。这表明人工突触增强行为需要克服阈值引起器件电导的变化来实现。基于此,我们最终选择3 V和-3 V的偏置电压来评估强直后增强/抑制(PTP/PTD)和PPF/PPD行为。PTP是指在高频重复刺激下,突触权重在一定时间内增加的现象。测量忆阻器在一系列恒定电压脉冲刺激下的电导变化,如图9(b)、(c)所示。对忆阻器施加100个正电压(3 V)脉冲后电流从12.1 nA增加至28.6 nA,表明忆阻器实现了长时程增强。当施加100个连续负电压(-3 V)脉冲时电流从100 nA降至10 nA,对应长时程抑制特性。这些结果表明,忆阻器的电流在连续电脉冲下表现出持续增加或减少,证实了优异的突触可塑性可以进一步模拟高级学习行为。将强电压脉冲刺激(3 V)和随后的读电压脉冲(0.1 V)交替应用于器件,两种状态分别代表学习(Learning)或再学习和遗忘(Erasing)过程。如图9(d)所示,通过应用五个连续的脉冲研究学习

行为。在强电压脉冲刺激下忆阻器电流显著增强,代表学习过程;而当撤去强电压脉冲刺激后电流随时间推移逐渐减小至中间水平,表明记忆随时间逐渐淡忘。当再次重复强刺激和读刺激后电流平稳增加,表明重新学习相同事物可以显著提高记忆能力,从而利用忆阻器实现了从STP到LTP的转变。类似地,将两个幅值为3 V、宽度为100 ms的连续电压脉冲信号以不同的间隔时间(Δt)施加到MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器上,观察到的PPF、PPD行为与生物突触中相似。PPF指数和PPD指数代表突触权重变化程度,可以通过PPF (PPD) index = A_2/A_1 来计算,其中 A_1 和 A_2 分别表示由第一个和第二个脉冲刺激引起的突触后电流。当第二个脉冲在第一个脉冲引起的PSC完全弛豫之前到达时,累积效应导致更高或者更低的PSC尖峰,通常来说较短的时间间隔诱导更强的累积效应,导致更大幅度的突触电流增强。如图9(e)所示,当脉冲间隔从1.7 s增加到3.5 s时,PPF指数也从112%下降至101%,表明PPF指数随脉冲间隔增加而减小,这是由于累积效应逐渐减弱导致的。此外,通过施加两个幅度为-3 V、持续时间为40 ms的连续脉冲信号模拟PPD过程,如图9(f)所示,PPD指数随脉冲间隔时间增大而增大,减弱了突触对第二次刺激的反应。上述结果明确表明MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器在低电压刺激下表现出丰富的生物动力学行为,使其在神经形态计算中拥有巨大的应用前景。

3.4 MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器的光电突触可塑性

除了电刺激下丰富的突触动态外,MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器还展示了其在光电突触应用中的巨大潜力。图10(a)~(c)显示了突触器件在暗态至不同光强度的光照下测得的EPSC特性。相同光照时间下,光照强度越强EPSC峰值越高。在光照强度更强的照明条件下,通常可以实现更高的电子-空穴对分离效率,活性层中可移动载流子数目增多,进而导致突触电流显著增加。为了进一步研究光脉冲频率依赖可塑性,我们分别施加三组不同频率的光脉冲于忆阻器,期间保持光脉冲个数、光脉冲宽度以及光脉冲强度不变,如图10(d)~(f)所示。随着光脉冲频率从0.28 Hz增加到2 Hz,突触电流不断增大。此外,通过调制光脉冲强度和频率实现了从STP到LTP的转化。

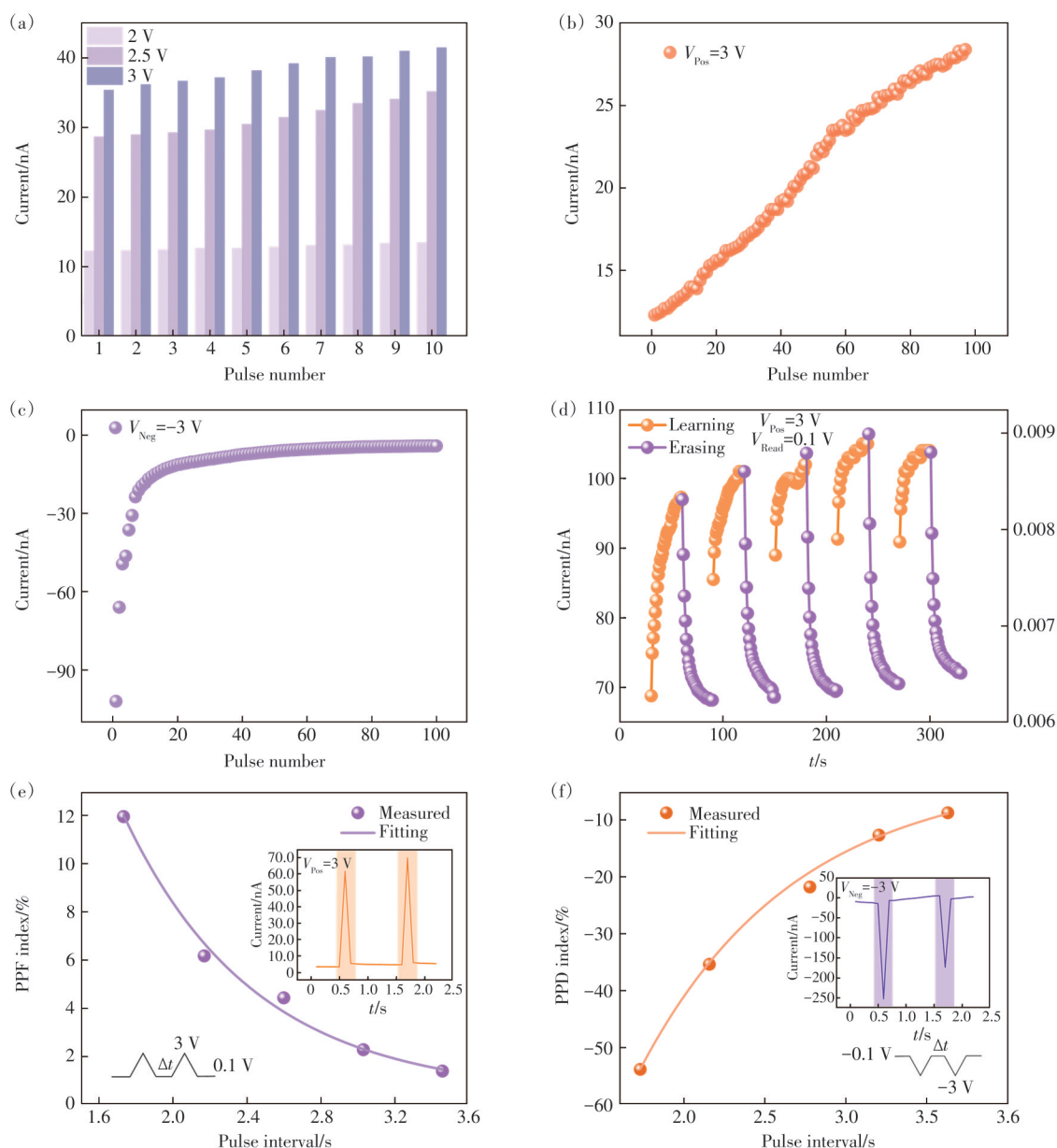


图9 MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器:(a)脉冲幅值依赖可塑性;(b)正偏压下的PTP行为;(c)负偏压下产生的PTD行为;(d)学习-遗忘-再学习行为;(e)脉冲时间间隔对PPF指数的影响和拟合曲线,插图为正偏压驱动的PPF行为;(f)脉冲时间间隔对PPD指数的影响和拟合曲线,插图为负偏压驱动的PPD行为

Fig.9 (a) Spike amplitude-dependent plasticity of MEH-PPV:[EMIM][PF₆] memristor. (b) PTP behavior under positive bias. (c) PTD behavior under negative bias. (d) Learning-forgetting-relearning behavior. (e) The effect of pulse interval on the PPF index and fitting curve, the inset shows the PPF behavior under positive biases. (f) The effect of pulse interval on the PPD index and fitting curve, the inset shows the PPD behavior under negative biases

图 11(a) 显示了当通过电刺激调节的突触器件受到白光照射时,其 EPSC 特性显著增强。因此,电刺激和光刺激的协同作用可能会产生更加复杂的突触功能。值得注意的是,在光照条件下,可以通过施加毫伏级偏压 (100 mV) 来读取增强和抑制的电导态。图 11(b) 展示了固定白光强度为 $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的情况下,不同光脉冲持续时间下的电流响应。较低偏压下的 EPSC 上升归因于光电流

的产生,随着照明时间的增加,更多的陷阱被填充,从而增强了缓慢的衰减过程。图 11(c) 进一步展示了一系列不同脉冲宽度的光刺激施加到忆阻器时的突触响应。随着光脉冲宽度从 0.8 s 增加到 1.8 s,累积效应愈加明显,导致更高的 EPSC 响应,这一现象在性质上与电突触行为相似。图 11(d) 显示了不同数量的光脉冲施加到忆阻器时的电流响应,随着光脉冲数量的增加,总体电流水平提升

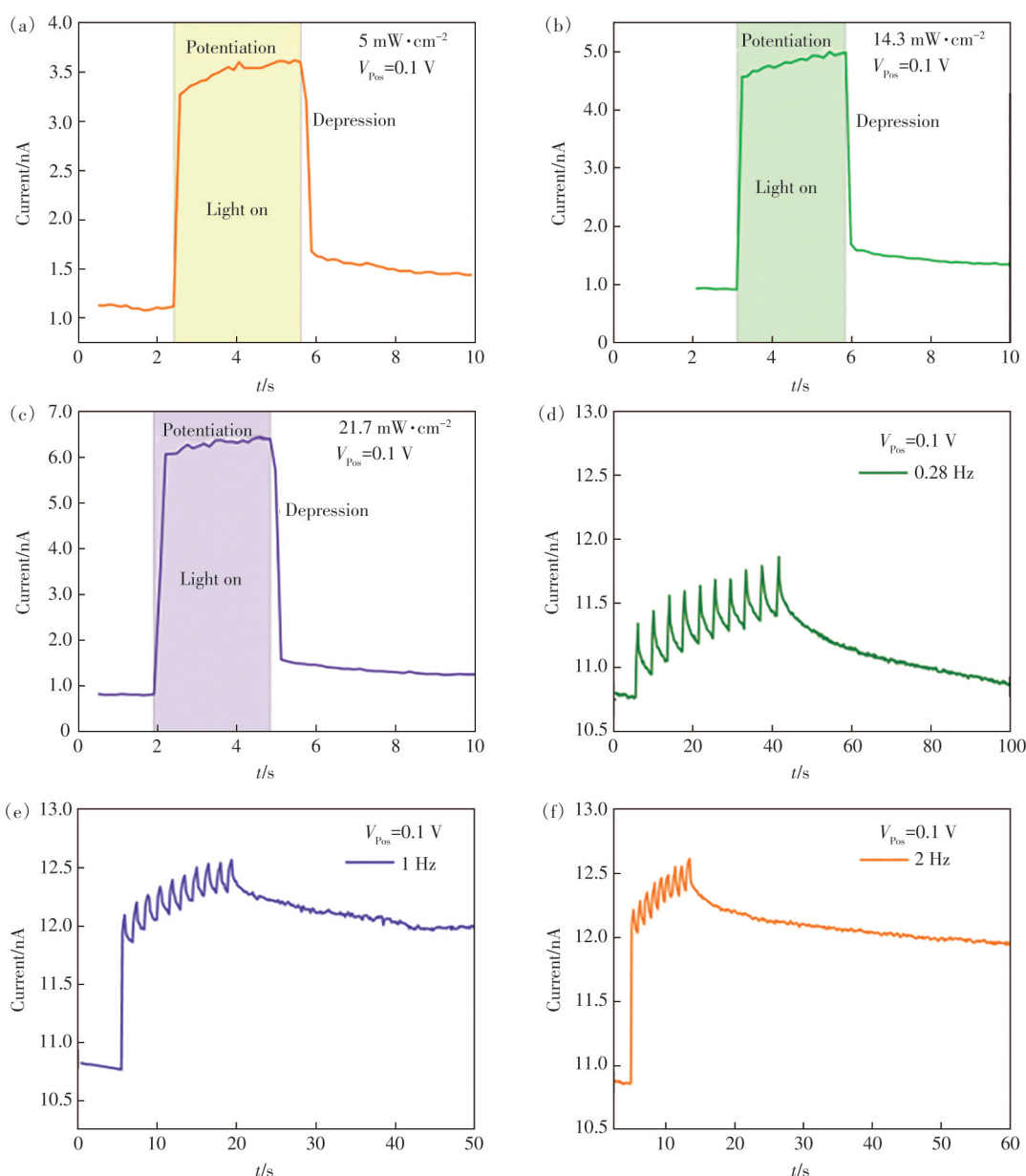


图10 (a)~(c)不同光强度调制的EPSC行为;(d)~(f)光脉冲频率依赖可塑性,固定白光光强为 $5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

Fig.10 (a)~(c)EPSC behaviors under different light intensities. (d)~(f)Light pulse frequency-dependent plasticity

且弛豫时间增长。此外,该忆阻器表现出优异的耐用性。如图11(e)所示,在100 mV操作电压下,即使连续施加400次交替光照(1 s)和黑暗(1 s)脉冲信号刺激,忆阻器仍能迅速响应光脉冲信号,且光诱导的电导增益保持线性稳定,表明该器件具备长久的光可重复利用能力。最后,利用该光电忆阻器模拟了人类大脑的“学习-遗忘-再学习”行为。如图11(f)所示,在第一个学习-遗忘过程中,施加10次连续光脉冲(光脉冲宽度为1 s,光脉冲频率为0.1 Hz,光脉冲强度为 $5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)刺激后,突触权重随脉冲数增加逐渐上升;然后,在250 s内自发衰减至中间状态,类似于人类学习后信息部

分遗忘的行为。随后在相同的250 s内,后续四次遗忘过程中的电流衰减速度显著慢于第一次遗忘过程。这种现象类似于人类大脑中的再学习过程,重复学习次数越多,学习效果越显著,记忆保持时间也越长。基于MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器光电紧密耦合的突触可塑性,为视觉信号序列的低功耗处理提供了重要的物理基础。

3.5 基于MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器的图像识别

视觉记忆是指随着时间的推移记住少量视觉信息的能力,是人脑中一种有效的记忆模式。研究表明,通过增加观看视图的次数,可以增强

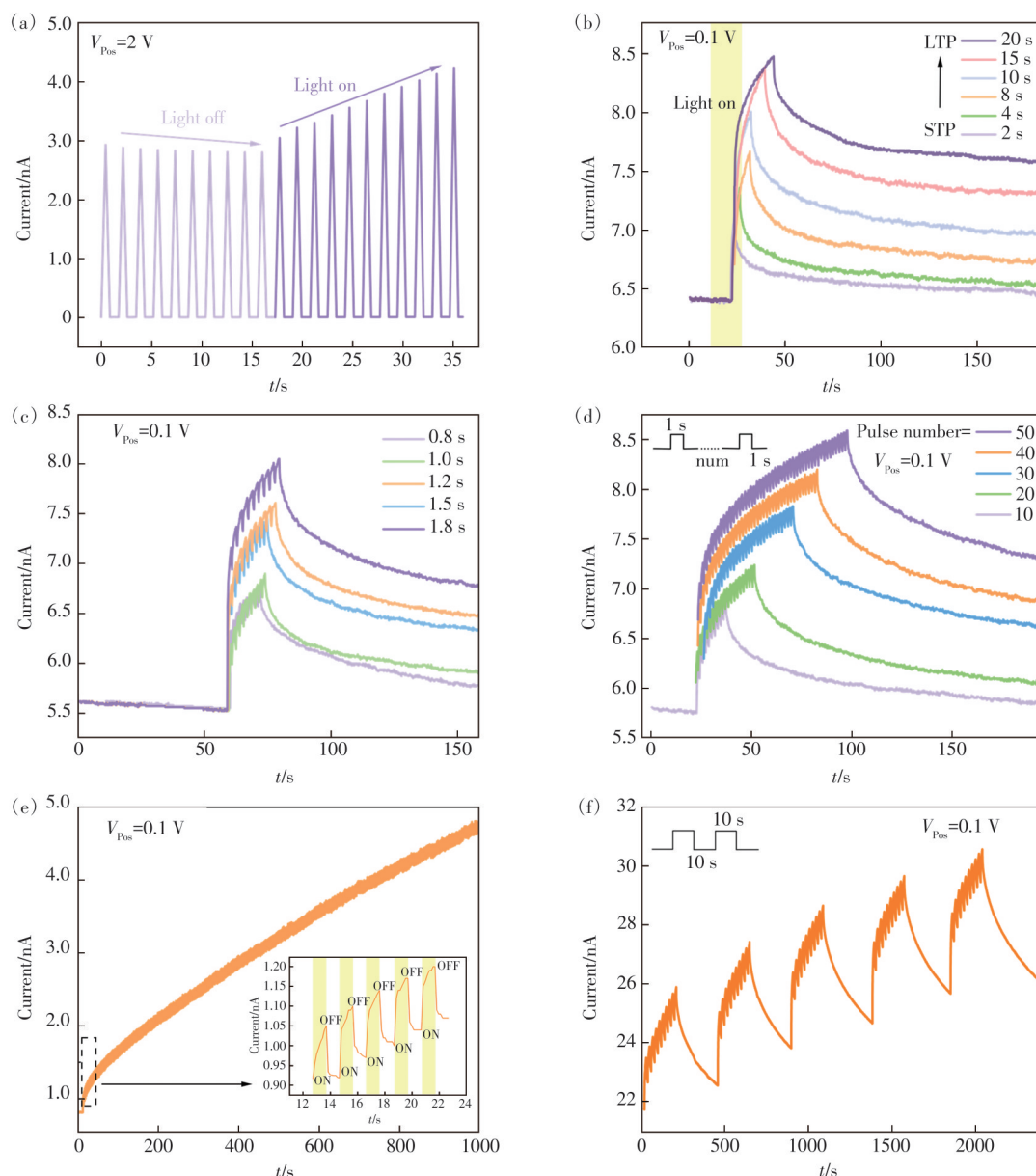


图 11 MEH-PPV:[EMIM][PF₆]忆阻器的光电突触行为。(a)黑暗和光照环境中电刺激产生的增强/抑制行为;(b)不同光照时间调控的EPSC行为;(c)光脉冲宽度依赖可塑性;(d)光脉冲数量依赖可塑性;(e)光脉冲调制线性电导更新;(f)光脉冲调制学习-遗忘-再学习行为

Fig.11 The optoelectronic synaptic behaviors of the MEH-PPV:[EMIM][PF₆] memristor. (a)The potentiation and depression behavior induced by electrical stimulation in dark and illuminated environments. (b)EPSC behaviors under different illumination durations. (c)Light pulse width-dependent plasticity. (d)Light pulse number-dependent plasticity. (e)Light pulse-modulated linear conductance updates. (f)Learning-forgetting-relearning behavior modulated by light pulses

这种记忆模式。而前述光电突触可塑性表明随着脉冲数量的增多,突触电流水平持续上升。两者呈现出相似的规律。因此,我们基于“学习-遗忘-再学习”过程调控光电忆阻器的可塑性设计开发了4×4阵列。在实现视觉记忆的过程中,忆阻器电流响应代表突触权重,学习过程则对应于观看的视图数量。在人类视觉系统中,外界光学

图像的刺激次数越多,双眼视神经之间的突触权重就越大,记忆的图像就越生动清晰。图 12(a)、(b)、(c)分别展示了衰减时间为 0 s(即初始态)、3 s 和 30 s 时不同视图数量(1, 2, 3, 5, 10)下的电流变化,从图中可以看出,随着弛豫时间的变长,突触电流水平不断降低,该过程符合视觉记忆的遗忘规律,即随着时间的流逝,人脑中对于学习

结果的遗忘程度也逐渐变大。第1次和第10次视图之间的电导响应差异约为3.01 nA。结果表明,记忆强度随着观看次数的增加而逐渐增强,从而实现视觉记忆。为了清晰地展示和阐明不同观看次数所产生的视觉记忆效果,在4×4阵列中预定义了三个字母“Z”、“N”、“L”,观看次数为1,3,10次,如图13所示。从生物学角度来看,人们可能会记住字母“Z”的图像,但随着时间的推移,记忆的图像会变得模糊,直到最终遗忘。可

以看出,单次视图不足以清楚地记住图像的内容。对于字母“N”,被查看三次后,其图像比字母“Z”更容易被记住。尽管在30 s的衰减时间内记忆强度有所减弱,但记忆效果仍优于字母“Z”。另外,观看10次后,字母“L”的图像可以清晰记忆,并且在30 s后也不会消失。通过调节光信号,忆阻器阵列在较低偏压下有效模拟了卓越的视觉感知和视觉记忆性能,而不依赖于额外的高能量外加电场调节。

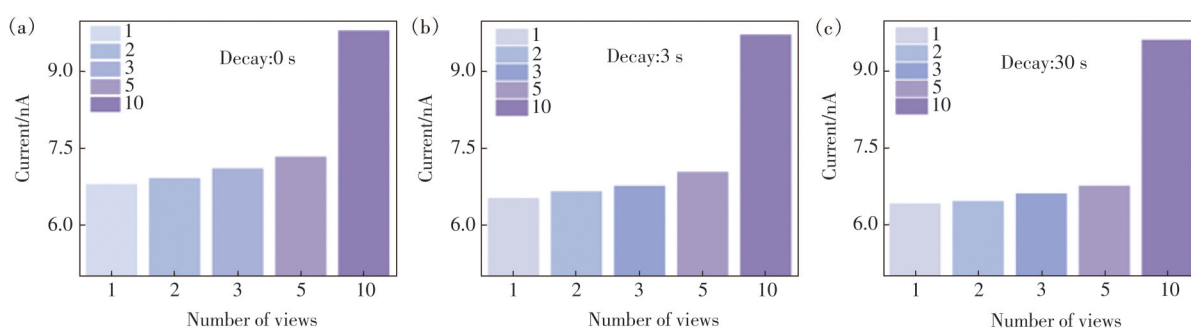


图12 不同视图数经历不同衰减时间后的电流。(a)初始态;(b)衰减3 s;(c)衰减30 s

Fig.12 Conductance variation after different decay time for different view numbers. (a) Initial state. (b) Decay for 3 s. (c) Decay for 30 s

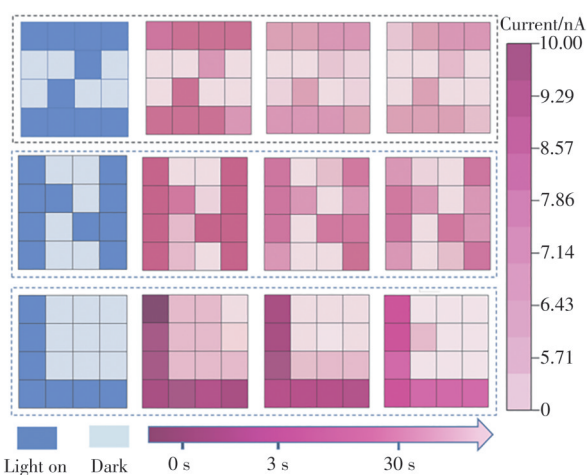


图13 图像识别和记忆功能,“Z”、“N”和“L”图案所施加光刺激的脉冲数目分别是1,3和10

Fig.13 Image recognition and memory function, the number of pulses of light stimulation applied to the “Z”, “N” and “L” images are 1, 3 and 10 respectively

4 结 论

本研究通过简单的溶液工艺成功制造了一种

光电调控忆阻器,为神经形态图像传感与识别提供了一种实用方法。离子液体[EMIM][PF₆]掺杂进入有机聚合物 MEH-PPV 构建忆阻活性层,在显著降低忆阻器工作电压(降幅达70%)的同时,提供了更为平滑渐变的忆阻特性。该忆阻器在电脉冲和光刺激下,展示了突触的短期和长期可塑性功能,包括 EPSC、PPF、PPD、LTP、LTD 及其转换等,同时表现出学习-遗忘-再学习的特性。此外,该忆阻器在毫伏级电压下,通过光场调控获得了丰富的电导状态,这是实现神经形态高精度计算的关键因素。最终构建了4×4光电突触阵列,用于模拟人类视觉感知和视觉记忆功能,代表了高可塑性神经形态图像识别开发的重要进步。研究结果为低电压高性能光电突触忆阻器和人工视觉新器件的制造提供了一种有效且简便的策略。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240150>.

参 考 文 献:

- [1] KIM K H, GABA S, WHEELER D, *et al*. A functional hybrid memristor crossbar-array/CMOS system for data storage and neuromorphic applications [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(1): 389-395.

- [2] HUH W, LEE D, LEE C H. Memristors based on 2D materials as an artificial synapse for neuromorphic electronics [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(51): 2002092.
- [3] HUANG F, FANG F E, ZHENG Y, *et al.* Visible-light stimulated synaptic plasticity in amorphous indium-gallium-zinc oxide enabled by monocrystalline double perovskite for high-performance neuromorphic applications [J]. *Nano Res.*, 2023, 16(1): 1304-1312.
- [4] LIU Y M, TIAN H, WU F, *et al.* Cellular automata imbedded memristor-based recirculated logic in-memory computing [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 2695.
- [5] ZIDAN M A, STRACHAN J P, LU W D. The future of electronics based on memristive systems [J]. *Nat. Electron.*, 2018, 1(1): 22-29.
- [6] HUANG X H, LIU C S, TANG Z W, *et al.* An ultrafast bipolar flash memory for self-activated in-memory computing [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2023, 18(5): 486-492.
- [7] XIONG X, KANG J Y, LIU S Y, *et al.* Nonvolatile logic and ternary content-addressable memory based on complementary black phosphorus and rhenium disulfide transistors [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(48): 2106321.
- [8] HAO D D, YANG Z Y, HUANG J, *et al.* Recent developments of optoelectronic synaptic devices based on metal halide perovskites [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(8): 2211467.
- [9] SUN F Q, LU Q F, FENG S M, *et al.* Flexible artificial sensory systems based on neuromorphic devices [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 3875-3899.
- [10] REN J W, SHEN H Z, LIU Z Y, *et al.* Artificial synapses based on WSe₂ homojunction *via* vacancy migration [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(18): 21141-21149.
- [11] HE K, LIU Y Q, YU J C, *et al.* Artificial neural pathway based on a memristor synapse for optically mediated motion learning [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(6): 9691-9700.
- [12] YANG X, ZHOU T, ZWANG T J, *et al.* Bioinspired neuron-like electronics [J]. *Nat. Mater.*, 2019, 18(5): 510-517.
- [13] WANG P W, BIAN R X, MENG Q A, *et al.* Bioinspired dynamic wetting on multiple fibers [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(45): 1703042.
- [14] ZHU X J, LU W D. Optogenetics-inspired tunable synaptic functions in memristors [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1242-1249.
- [15] QIAN Y Z, LI J Y, SHEN J H, *et al.* In-depth physical mechanism analysis of polymer artificial optoelectronic synapse with high endurance and applications of visual system and operant conditioning [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2023, 9(10): 2300135.
- [16] LI L Y, LIU B L, FENG J L, *et al.* Improved uniformity in resistive switching behaviors based on PMMA films with embedded carbon quantum dots [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2021, 118(22): 222108.
- [17] 王聪, 刘玉荣, 彭强, 等. 双电层氧化锌薄膜晶体管偏压应力稳定性 [J]. *发光学报*, 2022, 43(1): 129-136.
WANG C, LIU Y R, PENG Q, *et al.* Bias stress stability of electric-double-layer ZnO thin-film transistor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(1): 129-136. (in Chinese)
- [18] SUN G C, SLOUKA Z, CHANG H C. Fluidic-based ion memristors and ionic latches [J]. *Small*, 2015, 11(39): 5206-5213.
- [19] SUN B, RANJAN S, ZHOU G D, *et al.* A true random number generator based on ionic liquid modulated memristors [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, 3(5): 2380-2388.
- [20] KIM H J, CHEN B H, SUO Z G, *et al.* Ionoelastomer junctions between polymer networks of fixed anions and cations [J]. *Science*, 2020, 367(6479): 773-776.
- [21] 于春玲, 翟锦, 葛红莉, 等. 有序自组装聚合物纳米结构 [J]. *物理化学学报*, 2004, 20(10): 1258-1261.
YU C L, ZHAI J, GE H L, *et al.* Ordered self-assembly of polymer nano-structure [J]. *Acta Phys. Chim. Sinica*, 2004, 20(10): 1258-1261. (in Chinese)
- [22] 李永忠, 纪伟丰, 周炎宏. STN-LCD 残影显示的原理分析及实验研究 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26(6): 733-740.
LI Y Z, JI W F, ZHOU Y H. Research of image-retention phenomenon in STN-LCD [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2011, 26(6): 733-740. (in Chinese)
- [23] CI W J, XUE W H, WANG P, *et al.* All-in-one optoelectronic neuristor based on full-vdW two-terminal ferroelectric p-n heterojunction [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(15): 2305822.
- [24] ZHANG T, WANG L Y, DING W W, *et al.* Rationally designing high-performance versatile organic memristors through

- molecule-mediated ion movements [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(40): 2302863.
- [25] ELSHEKH H, WANG H Y, ZHU S H, *et al.* Nonvolatile resistive switching memory behavior of the TiO_x -based memristor [J]. *Chem. Phys.*, 2024, 580: 112217.
- [26] 王雪亮, 徐建萍, 石少波, 等. 单层密集 ZnO 纳米棒阻变器件的导电机制 [J]. *发光学报*, 2015, 36(7): 795-800.
WANG X L, XU J P, SHI S B, *et al.* Current conduction mechanism of the resistive memory device with single-layered dense ZnO nanorod arrays [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(7): 795-800. (in Chinese)
- [27] CHEN J B, GUO T T, YANG C Y, *et al.* Synaptic plasticity of a microfluidic memristor with a temporary memory function based on an ionic liquid in a capillary tube [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2023, 127(6): 3307-3315.
- [28] SUN Y L, QIAN L, XIE D, *et al.* Photoelectric synaptic plasticity realized by 2D perovskite [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(28): 1902538.
- [29] WANG Z R, JOSHI S, SAVEL'EV S E, *et al.* Memristors with diffusive dynamics as synaptic emulators for neuromorphic computing [J]. *Nat. Mater.*, 2017, 16(1): 101-108.



李雯(1991-),女,江苏徐州人,博士,副教授,2017年于南京邮电大学获得博士学位,主要从事有机半导体存储器及忆阻器的研究。

Email: iamwli@njupt.edu.cn



石伟(1980-),女,黑龙江齐齐哈尔人,博士,副教授,2011年于东北林业大学获得博士学位,主要从事生物活性基质忆阻器及有机半导体忆阻器的研究。

Email: iamwshi@njtech.edu.cn



周嘉(1994-),女,安徽滁州人,博士研究生,2014年于北京科技大学获得学士学位,主要从事有机半导体忆阻器及其在边缘计算中的应用研究。

Email: iamjiazhou@outlook.com



仪明东(1979-),男,山东潍坊人,博士,教授,2008年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事有机半导体忆阻器、有机半导体存储器以及有机半导体类脑芯片的研究。

Email: iammdyi@njupt.edu.cn