

基于吸收互补有机半导体本体复合薄膜的高性能柔性光突触晶体管

孙嘉贤^{a,b} 刘禹廷^b 尹志刚^{*,b,c} 郑庆东^b

(^a 福州大学化学学院 福州 350108)

(^b 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

(^c 中国福建光电信息科学与技术创新实验室 福州 350108)

摘要 采用光吸收互补的聚(3-己基噻吩)(P3HT)和引达省并二噻吩-苯并噻二唑共聚物(PIDT-BT), 通过溶液法制备了两者的本体复合异质结构有机半导体薄膜, 并研究了薄膜的表面结构和光电性质. 将 PIDT-BT:P3HT 复合薄膜作为一类新型光敏沟道层, 与聚电解质介电材料相结合, 制备了高性能柔性低电压光突触晶体管. 考察了不同光刺激条件对光突触晶体管性能的影响及半导体机制, 发现 PIDT-BT:P3HT 器件具有明显光突触特性, 并且相较于单纯 PIDT-BT 或 P3HT 器件具有更高响应的兴奋性突触后电流. 基于 PIDT-BT:P3HT 薄膜的光突触器件, 在绿红双色光刺激下的响应大于两种单色光分别刺激的响应之和, 表明附加光刺激可调控器件的记忆效率. 该研究为发展高性能光响应半导体薄膜及柔性低功耗光突触器件提供了新策略.

关键词 有机半导体; 薄膜晶体管; 光突触器件; 柔性电子; 低电压

High-Performance Flexible Photonic Synapse Transistors Based on a Bulk Composite Film of Organic Semiconductors with Complementary Absorption

Sun, Jiaxian^{a,b} Liu, Yuting^b Yin, Zhigang^{*,b,c} Zheng, Qingdong^b

(^a College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

(^b State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

(^c Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108)

Abstract Photonic synapse transistors have attracted growing attention due to their salient advantages in information transmission/processing and good potentials for analog neural computing. Currently, most synapse transistors are rigid devices with the limitations in flexible and highly photosensitive semiconductor channel layers. To achieve high-performance flexible photonic synapse transistors, it is essential to develop stimuli-responsive organic semiconductor thin-films to broaden the photo-response range of devices and accelerate separation of photoinduced carriers for improving synaptic performances. Here, poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and poly(indacenodithiophene-co-benzothiadiazole) (PIDT-BT) materials with complementary optical absorption have been used to fabricate a bulk composite film of organic semiconductor heterostructures by a solution-processing method. The surface structures and optoelectronic properties of the PIDT-BT:P3HT film and their single component films are studied. By using the PIDT-BT:P3HT heterostructure film as a novel photoactive channel layer, flexible low-voltage photonic synapse transistors have been designed and fabricated with the combination of polyelectrolyte-based dielectrics. The effects of different optical stimulation conditions on the performance of synapse transistors are investigated with insightful discussion on the semiconductor mechanisms. The flexible synapse transistors based on the PIDT-BT:P3HT film exhibit higher excitatory postsynaptic currents than devices with the single component semiconductor layers at the same optical stimulation. The synaptic response of the PIDT-BT:P3HT-based device is also evaluated under different stimulus variables including the optical spike wavelength, duration and frequency. As results, good synaptic characteristics are observed including the high excitatory postsynaptic current, paired-pulse facilitation, and frequency-dependent properties with the tunable synaptic plasticity. It is found that the response in excitatory postsynaptic current of the synaptic device stimulated by two beams (520 nm green laser and 685 nm red laser) together is greater than the sum of the responses stimulated by each beam alone. These results are useful for the design of high-performance photoresponsive semiconductor films and photonic synapse transistors, which are conducive to the development of low-power flexible optoelectronic devices, artificial synapses and beyond.

* E-mail: yinzhg@fjirsm.ac.cn

Received March 2, 2022; published May 5, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52173241), the Natural Science Foundation of Fujian Province for Distinguished Young Scholars (No. 2019J06023), and the Director's Fund of Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China (No. 2021ZR116).

项目受国家自然科学基金(No. 52173241)、福建省杰出青年科学基金(No. 2019J06023)和中国福建光电信息科学与技术创新实验室(闽都创新实验室)主任基金(No. 2021ZR116)资助.

Keywords organic semiconductor; thin-film transistor; photonic synapse device; flexible electronics; low-voltage

1 引言

随着物联网、大数据等信息技术的快速发展, 信息数据的数量和复杂程度呈现爆发式增长, 使得信息传输与处理需要更高效节能的方式^[1-4]. 传统的冯·诺依曼计算机由于存储单元和计算单元分离, 无法有效处理非结构化信息, 出现了冯·诺依曼瓶颈^[5-8]. 人的大脑能够省力高效地进行信息处理^[9], 模拟人脑进行神经形态计算被认为是解决冯·诺依曼瓶颈的重要途径之一. 因此, 发展人工突触器件来模拟生物突触功能进行信息数据的传递与处理具有重要意义.

当前, 两端器件和三端器件均可用于实现人工突触功能^[10-11], 包括忆阻器^[12-13]、相变存储器^[14-15]、晶体管^[16-20]等. 其中, 三端式晶体管器件特有的栅电极可以对器件的突触性能进行高效快捷地调控; 同时, 三端突触晶体管结构与互补金属氧化物半导体(CMOS)器件结构相类似, 两者可以很好地被结合, 也是近年来的新兴前沿^[21]. 对于突触晶体管, 外界刺激方式主要包括电刺激和光刺激两种. 其中, 基于光刺激的光突触晶体管具有信息传输带宽大、连接损耗低、信号传输快等优点^[22], 有助于构建新型人工神经网络^[23-24].

在晶体管中, 聚(3-己基噻吩)(P3HT)作为经典的有机半导体材料可被用于实现光突触器件^[24]. 基于单纯P3HT的光突触晶体管因半导体分子在绿光刺激下具有明显的突触响应, 通过调控半导体层可以对不同波段的光响应, 由此实现不同的工作模式. 例如, Pi 等^[23-24]通过引入硅纳米粒子提高了P3HT器件在紫外区域的响应, 器件在375 nm与532 nm光刺激下突触权重分别展现出逐步增加、先增加后减小的双工作模式. Chou 等^[25]通过将8-羟基喹啉铝(Alq3)半导体与P3HT相结合也得到类似的紫外响应增强效果, 并认为可将具有双工作模式的器件应用于逻辑器件. 然而, 目前基于P3HT半导体的光突触晶体管通常属于单色光刺激的工作方式, 并且这些器件多数采用硅基或玻璃基底^[26], 器件的刚性机械特性与柔软生物体相差较大, 难以适应塑性形变的适配需求^[27-28], 也限制了器件在柔性可穿戴等领域的应用^[29-30]. 因此, 迫切需要发展高性能柔性低功耗有机光突触晶体管, 并继续探究器件在多光谱刺激下的工作效果与突触性能.

本工作采用光吸收波长互补的两种有机聚合物半导体分子P3HT和引达省并二噻吩-苯并噻二唑的共聚物(PIDT-BT), 通过溶液法制备了双方的本体复合异质结构有机半导体薄膜. 随后以其作为一类新型光敏沟道层, 并结合此前我们发展的柔性聚电解质体系栅极介电薄膜^[31-32], 在柔性基底上构建了高性能的低电压有机光突触晶体管. 考察了不同光刺激条件对光突触晶体管电

学性质的影响, 并对器件在两种单波长光下与双波长光共同刺激下的突触性能进行了研究. 结果表明, 相较于单一有机半导体组分的光突触晶体管, 由本体复合结构PIDT-BT:P3HT半导体薄膜制备的柔性光突触晶体管器件在绿光(520 nm激光)或红光(685 nm激光)刺激下具有更高的响应; 同时, 器件经绿红双色光刺激后相较于单色光刺激表现出更高的兴奋性突触后电流(Excitatory postsynaptic current, EPSC), 在柔性低功耗人工突触光电子应用上展现出良好的前景.

2 结果与讨论

2.1 基于有机半导体薄膜的光突触晶体管结构

图1a和图1b分别展示了生物突触与光突触晶体管的结构示意图. 生物突触位于突触前神经元(Pre-synaptic neuron)的轴突与突触后神经元(Post-synaptic neuron)的树突或细胞体之间. 突触权重(Synaptic weight)是神经元的连接强度, 其受神经活动影响的特性被称为突触可塑性, 根据神经活动的持续时间可分为短程可塑性和长程可塑性. 突触前神经元受到刺激后释放神经递质(Neurotransmitter), 其经过突触间隙之后被突触后神经受体接收, 若神经递质为兴奋型神经递质则会形成兴奋性突触后电流, 也即EPSC. 该电流受到突触权重和刺激持续时间等因素的影响. 在光突触晶体管器件中, 使用光刺激来模拟突触前神经元接收到的刺激信号, 利用光敏半导体导电沟道中载流子的传输来模拟含有信息的突触囊泡传递信息的过程, 使用源/漏(S/D)电极的电流(I_D)变化来模拟神经元接收到刺激后的EPSC.

在本研究中, 光突触器件采用顶栅(G)底接触的柔性有机晶体管结构, 并结合我们此前报道的基于聚丙烯酸(PAA)和聚乙二醇(PEG)的高电容聚电解质体系复合介电薄膜^[31-32], 以实现低工作电压特色的柔性光突触晶体管. 同时, 通过溶液方法制备了三种有机光敏半导体薄膜, 包括基于PIDT-BT和P3HT的本体复合异质结构有机半导体薄膜, 以及单一组分的PIDT-BT薄膜与P3HT薄膜(P3HT和PIDT-BT的分子结构如图1c所示). 通过控制光刺激信号透过聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)基底入射到有机光敏半导体薄膜, 可实现柔性有机光突触晶体管对光刺激信号的响应. 后续我们将对这些有机半导体薄膜的表面结构与光电性质进行分析表征并考察其柔性光突触晶体管应用, 探索不同有机光敏半导体薄膜对光突触性能的影响及机制.

2.2 有机半导体薄膜的表面结构

有机半导体沟道层的表面结构与性质对晶体管器件的载流子传输性能影响很大. 因此, 我们首先采用原

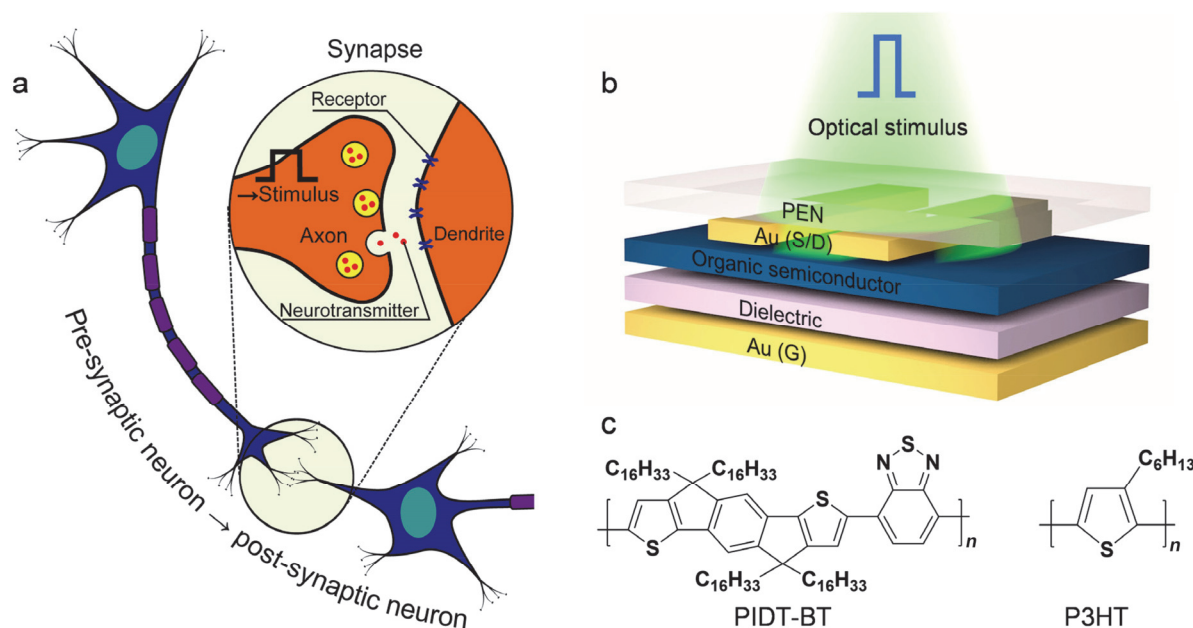


图 1 (a)生物突触和(b)光突触晶体管的示意图以及(c)有机半导体 PIDT-BT 与 P3HT 的分子结构式

Figure 1 Schematic diagrams of (a) biological synapses and (b) photonic synapse transistors, as well as (c) molecule structures of PIDT-BT and P3HT

子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM)表征了三种不同组分有机半导体薄膜的表面结构及粗糙度. 图 2a~2c 是三组半导体薄膜的高度图, 图 2d~2f 是半导体薄膜相应的粘度图. 结果显示, PIDT-BT 薄膜平整密实(图 2a, 2d), PIDT-BT:P3HT 薄膜相对平整(图 2b, 2e), 而 P3HT 薄膜则较为粗糙(图 2c, 2f), 相应三种半导体薄膜的均方根(RMS)粗糙度分别为 0.76、2.84 和 5.00 nm. P3HT 材料因其易结晶的特性而形成较明显的纳米纤维结构并使得薄膜具有较大的 RMS 粗糙度^[33], 类似地在 PIDT-BT:P3HT 本体复合结构半导体薄膜中由于 P3HT

组分的引入使得薄膜的 RMS 粗糙度较之单纯 PIDT-BT 薄膜明显增加, 但低于单纯 P3HT 薄膜的 RMS 粗糙度. 本体复合的 PIDT-BT:P3HT 异质结构半导体薄膜没有发现明显的相分离现象(图 2e), 这表明两种有机半导体材料相容性较好, 所制薄膜具有较好的均一性, 可满足柔性有机光突触晶体管的器件应用需求.

2.3 有机半导体薄膜的光电性质

三种有机半导体薄膜的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示. 其中, PIDT-BT 薄膜在红光波段(650~700 nm)具

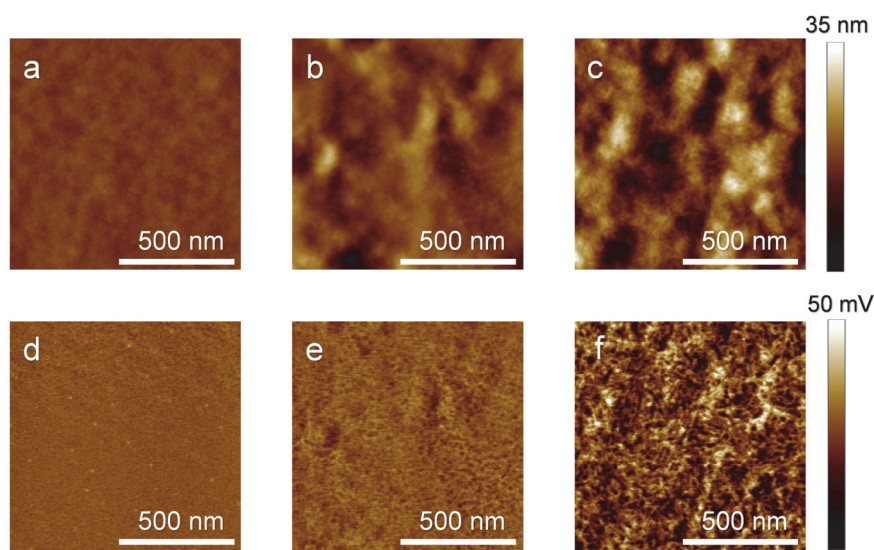


图 2 三种有机半导体薄膜 PIDT-BT (a, d)、PIDT-BT:P3HT (b, e) 和 P3HT (c, f) 的 AFM 分析: (a~c)高度图和(d~f)粘度图

Figure 2 AFM analysis for (a~c) height images and (d~f) adhesion images of three organic semiconductor films including PIDT-BT (a, d), PIDT-BT:P3HT (b, e), and P3HT (c, f)

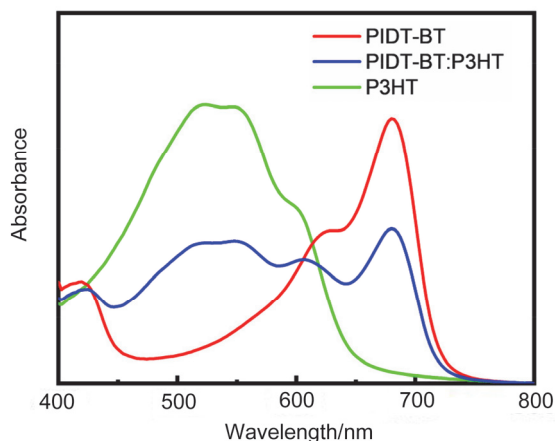


图3 三种有机半导体薄膜的紫外-可见吸收光谱

Figure 3 UV-Vis absorption spectra of three organic semiconductor films

有强的吸收, P3HT 薄膜在绿光波段(500~550 nm)具有强的吸收, 而对于本体复合的 PIDT-BT:P3HT 异质结构半导体薄膜在 500~700 nm 波段均表现良好的宽范围吸收, 这主要获益于光活性材料 PIDT-BT 和 P3HT 的光吸收具有良好的互补特性. 因此, 我们后续将选择 520 nm 波长激光与 685 nm 波长激光作为刺激光源来测试研究此三种不同有机半导体薄膜及其柔性有机光突触晶体管器件的性能.

为了考察三种有机半导体薄膜的光敏电学性质, 我们进一步制备了基于这些光敏沟道层的柔性光晶体管并测试了器件在黑暗和两种单色光辐射下的转移与输出特性曲线(见支持信息, 图 S1). 本测试中辐射光功率均固定为 2.6 mW/cm^2 , 晶体管的工作电压控制在 -1.2 V . 结果表明, 这些柔性低功耗光敏晶体管电学性质具有明显的光依赖特性, 并主要体现为器件的关态源漏电流的响应变化, 而开态电流变化较小. 三种有机半导体薄膜的器件在不同波长激光刺激下的响应大小与半导体层的吸收光谱强度趋势基本相一致. 其中, 基于 PIDT-BT 薄膜的柔性晶体管对绿光(520 nm)和红光(685 nm)均表现出响应, 且对红光响应较强, 在红光刺激下器件最小关态电流从 10^{-11} A 量级提高到了 10^{-8} A 量级; 基于 P3HT 薄膜的器件则对红光几乎没有响应, 而对绿光响应明显. 对于采用本体复合 PIDT-BT:P3HT 异质结构半导体薄膜的器件, 在绿光和红光辐照下均表现出良好的响应, 具有良好的光突触应用潜力.

2.4 柔性光突触晶体管的突触特性研究

2.4.1 持续光脉冲刺激的突触性能及半导体机制

随后, 我们对比考察了基于三种不同有机半导体薄膜的光突触晶体管在持续光脉冲刺激下的响应性能, 结果如图 4 所示. 测试中保持器件源漏电压(V_D)为 -0.6 V , 栅极电压(V_G)为 0.2 V , 使用 520 nm 绿光与 685 nm 红光, 每次激光脉冲时长为 400 ms, 脉冲间隔 100 ms, 持续刺

激 100 s. 研究表明, 基于单纯 PIDT-BT 薄膜的光突触器件在持续脉冲下的 ΔEPSC 增益很小, 表现出微弱的变化趋势(图 4a). 而对于单纯 P3HT 薄膜的器件则具有较明显的光突触特性(图 4c). 在经过 100 s 的持续脉冲光刺激后, 在 520 nm 绿光刺激下器件的 ΔEPSC 约为 7.3 nA, 而在 685 nm 的红光刺激下器件的 ΔEPSC 非常微弱, 约为 0.43 nA. 在 520 nm 与 685 nm 的绿光和红光共同刺激下, ΔEPSC 约为 7.9 nA. 相比之下, 基于 PIDT-BT:P3HT 本体复合半导体薄膜的光突触器件同样具有明显的突触特性(图 4b), 在经过 100 s 的持续脉冲光刺激后, 受 520 nm 绿光刺激条件的器件, 其 ΔEPSC 约为 9.0 nA, 大于单纯的 P3HT 器件; 同时, 受 685 nm 红光刺激后器件的响应约为 1.6 nA, 也大于单纯 P3HT 器件. 突触器件在 685 nm 与 520 nm 的红光和绿光共同刺激下的响应, 其 ΔEPSC 约为 11.9 nA, 相比于单纯的 520 nm 绿光刺激得到了明显提高. 将上述不同半导体薄膜对应突触器件的 ΔEPSC 对比总结于表 S1(见支持信息)中, 可看出 PIDT-BT:P3HT 复合薄膜的光突触器件在三种不同光刺激下(520 nm 绿光刺激、685 nm 红光刺激以及 520 nm 与 685 nm 绿红双色光刺激)的响应值均大于两组单纯薄膜(P3HT 或 PIDT-BT)光突触器件的响应值之和. 该结果表明, 在具有光突触特性的 P3HT 体系中引入高迁移率的 PIDT-BT 构建光吸收互补的本体复合异质结构半导体薄膜, 可以有效增强光突触晶体管器件对绿光与红光的响应并提升 ΔEPSC .

由此可见, 基于 PIDT-BT:P3HT 本体复合结构有机半导体薄膜的光突触晶体管器件表现出与单组分有机半导体器件不同的光突触性能, 整体上表现为更强的光响应, 特别是在双波长光刺激下的响应大于分别使用两种单波长激光刺激的响应之和, 具有明显拓宽光谱响应范围的光突触响应特性. 这可能是因为两种 p 型有机半导体材料共混复合后产生的本体异质结构, 加速了光生载流子的分离, 从而提高了光响应能力. 图 5 所示为光突触晶体管中 PIDT-BT:P3HT 本体复合半导体沟道层的薄膜结构以及半导体材料能级结构示意图, 其中 P3HT 的带隙为 2.0 eV ^[23], PIDT-BT 的带隙为 1.7 eV ^[34]. 在红光脉冲下, PIDT-BT 吸收 685 nm 的红光从而激发产生光生载流子, 受两者能级水平差异的影响, 其中空穴可以受电势差驱动迁移向 P3HT, 而电子则保留在 PIDT-BT 中(图 5b); 当光刺激停止后, 载流子复合的快慢在一定程度上影响遗忘过程电流的衰减速度. 而在 520 nm 的绿光刺激下, P3HT 与 PIDT-BT 均被激发产生了光生载流子, 本体复合半导体异质结构的能级差加速了空穴与电子的分离(图 5c). 基于有机半导体本体异质结构的光突触晶体管有助于提高器件的响应, 同时结合多种半导体材料的吸收范围, 拓宽器件的光谱响应范围. 由于 PIDT-BT 对 520 nm 绿光的吸收相较于 685 nm 红光较弱, 因此光突触器件在绿红双色光激发下由于 PIDT-BT 吸

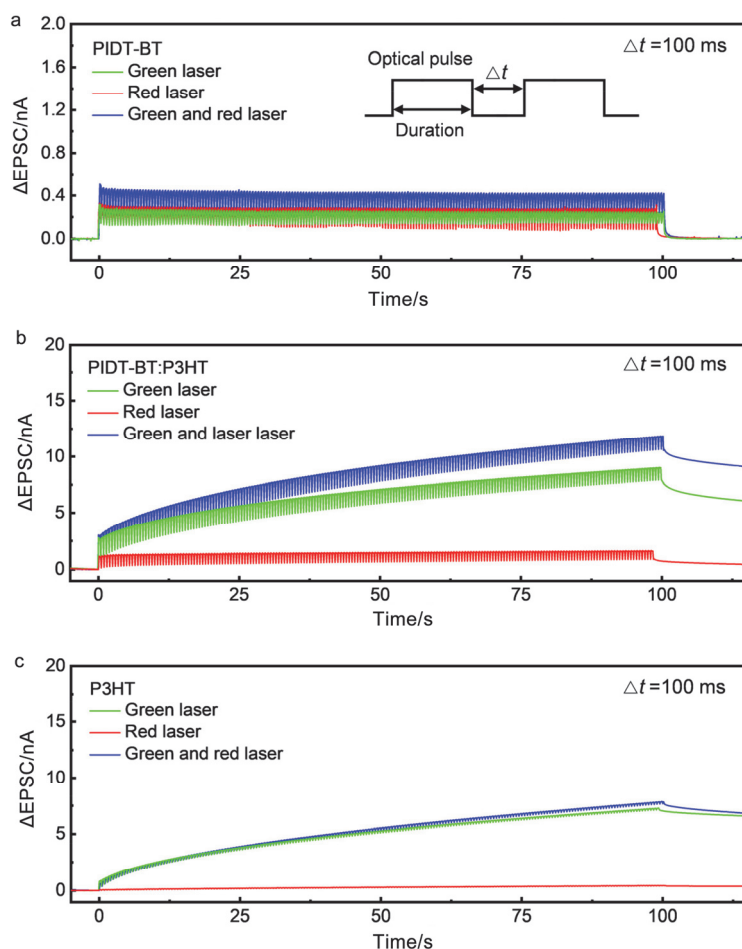


图4 基于三种有机半导体薄膜的柔性光突触晶体管在持续 100 s 激光脉冲下的 ΔEPSC 响应情况(每次脉冲持续时间 400 ms, 脉冲间隔 100 ms): (a) PIDT-BT; (b) PIDT-BT:P3HT; (c) P3HT

Figure 4 ΔEPSC response of the flexible photonic synapse transistors based on three organic semiconductor films to the laser pulses of 100 s duration (400 ms per pulse, and pulse interval of 100 ms). (a) PIDT-BT, (b) PIDT-BT:P3HT, and (c) P3HT

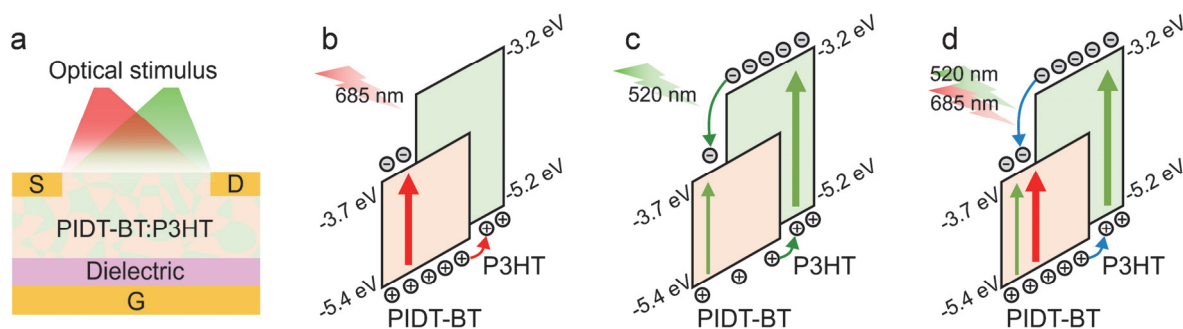


图5 (a)光突触晶体管中PIDT-BT:P3HT本体复合沟道薄膜的结构示意图; (b~d)不同光刺激条件下的PIDT-BT:P3HT薄膜半导体能级结构示意图: (b) 685 nm 红光; (c) 520 nm 绿光; (d) 520 nm 与 685 nm 绿红双色光

Figure 5 (a) Schematic structure diagram of the PIDT-BT:P3HT bulk composite channel film in the photonic synapse transistor. (b~d) Schematic energy level diagrams of the PIDT-BT:P3HT semiconductor layer under different optical stimulation conditions: (b) 685 nm red beam, (c) 520 nm green beam, and (d) the combined 520 nm green beam and 685 nm red beam

收 685 nm 红光刺激而产生更多的载流子(图 5d), 从而增强突触器件的 ΔEPSC 响应. 综上所述, 对于 PIDT-BT:P3HT 本体复合有机半导体薄膜的光突触晶体管, 器件对 520 nm 波长绿光响应增益主要来自于本体异质结构对光生载流子的加速分离作用, 对 685 nm 的红光响

应增益主要来自于半导体 PIDT-BT 对红光波长区间的较强吸收, 对绿红双色光激发的响应增加来自于 PIDT-BT 和 P3HT 两种材料对特定波长光吸收的互补协同作用以及能级差促使的电子和空穴加速分离.

2.4.2 光脉冲时长依赖性研究

由于 PIDT-BT:P3HT 本体复合半导体薄膜的光突触晶体管器件相比于单一组分半导体器件具有更高的 ΔEPSC , 并且在接受两种波长光的共同刺激时表现出明显的增益效果, 为此, 我们在图 6a 中更详细地展示了该类本体复合有机半导体光突触器件对单次脉冲光的响应情况. 在持续时长为 700 ms 的光脉冲刺激下, 受 685 nm 红光刺激时, 器件的 ΔEPSC 约为 0.75 nA; 在 520 nm 绿光刺激时, 器件 ΔEPSC 约为 1.1 nA, 两种波长刺激下光突触器件表现出不同程度的增益响应; 进一步在受到两种波长光(685 nm 和 520 nm)的共同刺激时, 器件表现出比单一波长光更强的响应(约 1.4 nA). 除了调节光波长外, 我们也使用 520 nm 绿光与 685 nm 红光的双光脉冲(持续时长 700 ms)共同刺激, 考察了该本体复合半导体光突触器件对不同光强的 ΔEPSC 响应(见支持信息, 图 S2). 测试中保持两种光的辐射功率相同且控制 2.6、1.8 和 0.9 mW/cm² 三种光强条件. 结果可见, 使用较弱强度的光刺激导致 ΔEPSC 响应变弱, 当光强降低约 1/3 时(从 2.6 降至 1.8 mW/cm²), 器件的 $\Delta\text{EPSC}_{\text{max}}$ 从约 1.5 nA 减小至约 1.3 nA, 减少约 13%; 当光强降低约 2/3 时(从 2.6 降低至 0.9 mW/cm²), 器件的 $\Delta\text{EPSC}_{\text{max}}$ 减少约 27%, 达到约 1.1 nA. 该结果表明光突触晶体管可通过调节光刺激信号强度有效调节光突触性能.

随后我们测试分析了不同光脉冲持续时间对 PIDT-BT:P3HT 本体复合有机半导体器件 ΔEPSC 的关系. 如图 6b 所示, 光突触器件在三种不同的光刺激条件下表现出两种响应逻辑方式: 当脉冲持续时间较短时(小于 100 ms), ΔEPSC 迅速增加, 具有快速光响应的能力; 但是随着刺激持续时间的继续增加, ΔEPSC 增加速度明显降低. 柔性有机光突触晶体管的这一特性与生物突触有着相似性. 我们进一步对比了柔性有机晶体管光突触器件在不同波长刺激下的响应情况, 当 685 nm 红光刺激时, 第一段的快速响应增长与第二段的持续响应增长速度均小于 520 nm 的绿光刺激. 当突触器件接受两种波长光的共同刺激时表现出更大的响应, 其中第一段快速响应增加的提高幅度较小, 在接受 100 ms 的刺激后, 突触器件的响应值分别对应为 0.62 nA (685 nm 红光刺激)、0.93 nA (520 nm 绿光刺激)和 1.0 nA (685 nm 与 520 nm 双色光共同刺激); 但是第二段的持续增长速度得到一定程度提高, 在经过 5 s 持续光刺激后器件的响应值分别对应为 1.0 nA (685 nm 红光刺激)、1.8 nA (520 nm 绿光刺激)和 3.0 nA (685 nm 与 520 nm 双色光共同刺激). 可见, 该类柔性有机光晶体管突触器件在绿红双色光共同持续刺激下的响应值超过了单一波长光刺激下的响应值之和.

2.4.3 光脉冲间隔依赖性分析

突触功能的另一特性是双脉冲易化, 它被认为是处理例如声音、图像等时间序列信息的关键能力, 是生物

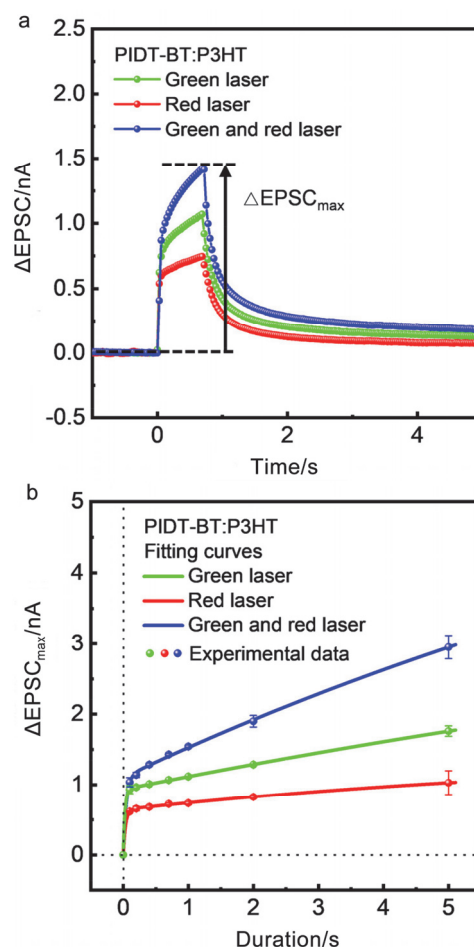


图 6 不同光脉冲刺激下基于 PIDT-BT:P3HT 光突触晶体管的 ΔEPSC 响应情况: (a) 对单个光脉冲的响应 (脉冲持续时间 700 ms); (b) $\Delta\text{EPSC}_{\text{max}}$ 与光脉冲持续时间的关系图

Figure 6 ΔEPSC response of the PIDT-BT:P3HT photonic synapse transistor under different light pulses. (a) Response to a single optical pulse (pulse duration of 700 ms), and (b) relationship between the $\Delta\text{EPSC}_{\text{max}}$ and the duration of light pulse

神经短程可塑性的重要体现^[35]. 对于光突触器件, 两次间隔时间(Δt)的连续光脉冲刺激下, 器件第二次响应电流与第一次响应电流之间的比值(A_2/A_1)被定义为双脉冲易化指数(PPF index), 可用于描述突触权重在连续刺激下的变化. 如图 7a 所示, 光脉冲时长为 400 ms, 间隔时间为 400 ms 下基于 PIDT-BT:P3HT 本体复合有机半导体薄膜的光突触器件在不同刺激环境下的响应情况, 其中器件对三种刺激环境均表现出明显的突触权重增加特性. 随着脉冲间隔时间的增加, PPF index 逐渐减小, 如图 7b 所示, 这一特性与生物突触相似. 在实验范围内, 该类柔性有机光突触晶体管在 520 nm 绿光刺激下器件的 PPF index 均大于 685 nm 红光刺激下的 PPF index, 这一特点表明虽然突触器件对两种刺激表现出特异性, 但是具有处理两种刺激的能力. 而当突触器件受到 520 nm 与 685 nm 的绿红双色光共同刺激后, 器件的 PPF index 会高于相应单一波长光刺激的结果, 表明

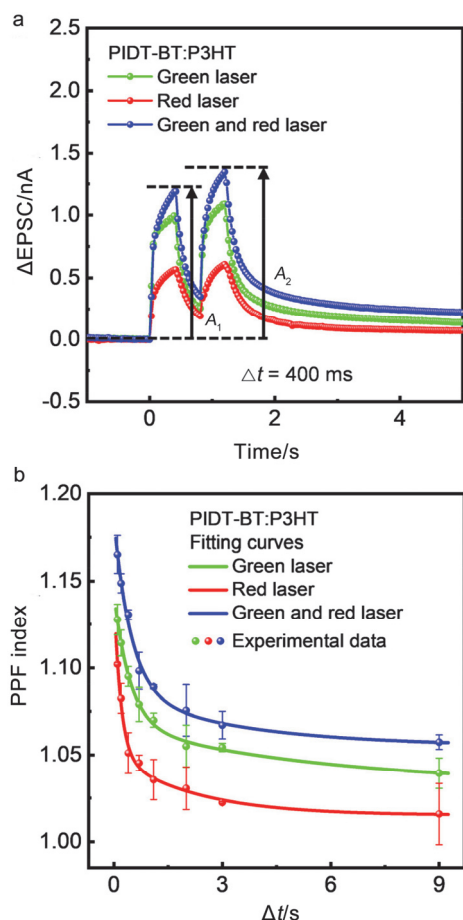


图7 不同光脉冲刺激下基于PIDT-BT:P3HT光突触晶体管的 Δ EPSC响应情况: (a)对连续两个光脉冲的响应(脉冲持续时间400 ms, 脉冲间隔400 ms); (b) PPF index与 Δt 的关系图

Figure 7 (a) Δ EPSC response of the PIDT-BT:P3HT photonic synapse transistor under different light pulses. (a) Response to two consecutive optical pulses (pulse duration of 400 ms, and pulse interval of 400 ms), and (b) relationship between the PPF index and Δt

器件具备使用附加刺激促进突触可塑性的特点。随后, 我们根据公式(1)所示的双指数函数^[36]对数据进行拟合处理, 其中 τ_1 与 τ_2 分别为快速弛豫时间和慢速弛豫时间^[37-38]。拟合结果总结于表1, 可以发现我们的柔性有机光突触器件的特征弛豫时间 τ_2 比 τ_1 大约要高一个数量级, 这个特性与生物突触类似。

$$\text{PPF index} = K_1 e^{-\left(\frac{\Delta t}{\tau_1}\right)} + K_2 e^{-\left(\frac{\Delta t}{\tau_2}\right)} + C \quad (1)$$

表1 基于PIDT-BT:P3HT光突触晶体管在不同光刺激条件下的特征弛豫时间拟合结果总结

Table 1 Summary of the fitting results for characteristic relaxation time of the PIDT-BT:P3HT photonic synapse transistor under optical stimulus with different light sources

Optical stimulus	τ_1/ms	τ_2/ms
520 nm laser	446	5546
685 nm laser	187	2195
520 nm and 685 nm laser	477	3349

此外, 我们也测试了柔性光突触器件在脉冲间隔时间为30 ms与4100 ms条件下连续100 s的激光脉冲刺激后的响应情况, 结果如图S3 (见支持信息)所示。当脉冲间隔时间为30 ms时, 突触器件的响应明显提高, 经过100 s后器件的 Δ EPSC分别约为: 12.3 nA (520 nm绿光刺激)、1.8 nA (685 nm红光刺激)和16.1 nA (520 nm与685 nm绿红双色光共同刺激)。当脉冲间隔时间为4100 ms时, 突触器件的响应增益则明显降低, 特别是绿红双色光共同刺激下, Δ EPSC仅为5.5 nA, 接近在单一520 nm绿光刺激下的响应结果(5.2 nA); 而在685 nm红光刺激下的响应则仅为1.0 nA。该结果表明在长期、高频率训练下, 基于PIDT-BT:P3HT本体复合有机半导体的光突触晶体管器件可以实现从短程可塑性到长程可塑性的转变, 并且通过使用附加光信号刺激可以有效提高突触器件记忆的效率。

2.4.4 光脉冲数量依赖性表征

短程可塑性与长程可塑性是突触可塑性的两种基本类型, 其中短程可塑性的神经活动持续时间较短, 对应的突触权重会在短时间内降低至初始值, 长程可塑性的持续时间则较长。通过重复训练, 可以将短时记忆 (Short-time memory, STM) 转换至长时记忆 (Long-time memory, LTM)。图8a所示为基于PIDT-BT:P3HT本体复合半导体薄膜的光突触晶体管器件在不同光脉冲数量刺激下的 Δ EPSC响应情况。结果显示, 通过重复光脉冲刺激训练, 可以显著提高器件的响应。相应的沟道电导变化(ΔG)如图8b所示, 电导的增益随着脉冲数量的累积而提升, 但增益速度会逐渐减小, 这一现象也体现在图8a中。在双色光刺激下经过1个和30个光脉冲后器件的 ΔG 分别约为2.2 nS和9.3 nS, 通过与近期文献中突触晶体管受光脉冲刺激后的 ΔG 参数相比较 (见支持信息, 表S2), 可见该结果与基于有机小分子半导体或有机聚合物/钙钛矿量子点复合半导体的光突触晶体管结果处于相当水平^[18,35]。通过重复训练, 光突触器件还可实现由STM至LTM的转变。在遗忘过程中, LTM具有更强的突触权重保持能力, 我们使用光脉冲结束后的归一化电流的变化来描述突触权重的保持能力。图S4 (见支持信息)为不同光脉冲刺激结束后基于PIDT-BT:P3HT本体复合半导体薄膜的光突触晶体管器件的归一化电流衰减情况。可见, 随着光脉冲数量的增加, 电流的相对保持能力也随之提高。为了更好地描述该过程, 可以使用公式(2)来评估记忆-遗忘过程中的记忆保持性能^[39-40]。

$$I = I_{\infty} + Ae^{-\left(\frac{t}{\tau_{\text{decay}}}\right)} \quad (2)$$

式中 I_{∞} 为器件刺激结束后回复至稳定状态下的电流值, τ_{decay} 为遗忘过程的特征弛豫时间, I 表示 t 时刻的电流值, A 为常数。根据图8b中 τ_{decay} 与光脉冲数量的关系图可知, 使用单一波长的光刺激下, 光突触器件的 τ_{decay} 随着

光脉冲数量的增加而显著变大, 即相对遗忘速度减慢; 而受到 520 nm 与 685 nm 绿红双色光共同刺激下器件遗忘过程的 τ_{decay} 虽然也随着脉冲数量增加而增加, 但其增加速度相对稍慢。

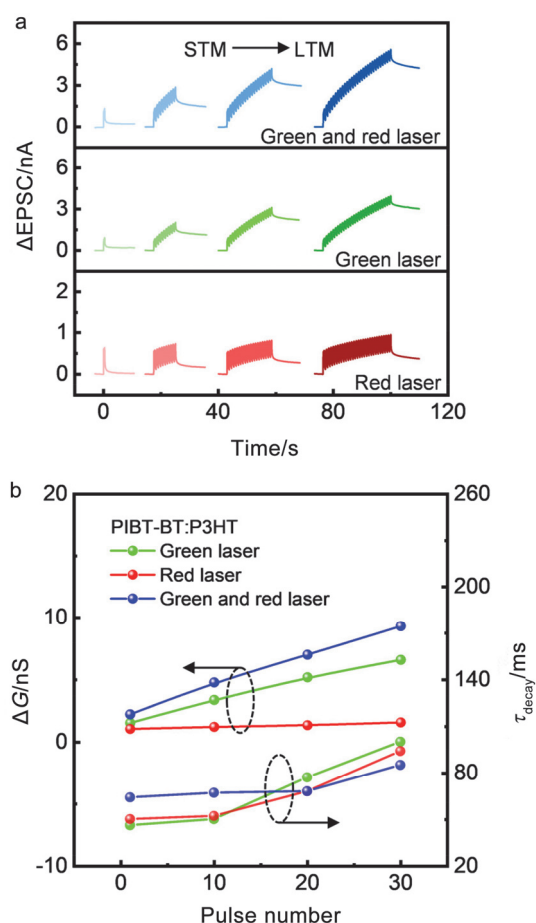


图 8 (a)不同光刺激下由光脉冲数量导致 PIDT-BT:P3HT 光突触晶体管器件的短程记忆至长程记忆转变; (b) ΔG 与 τ_{decay} 随光脉冲数量变化的关系图(脉冲持续时间 400 ms, 脉冲间隔 400 ms)

Figure 8 (a) Transition from short-time memory to long-time memory of the PIDT-BT:P3HT photonic synapse transistor under different light pulses with the change in pulse numbers; (b) ΔG and τ_{decay} as a function of the optical pulse number (pulse duration of 400 ms, and pulse interval of 400 ms)

2.4.5 栅极电压与源漏电压对突触性能的影响

除了光信号调控外, 晶体管结构光突触器件的一个优点是可通过控制栅极电压和源漏电压调节器件的突触性能。因此, 我们进一步考察了基于 PIDT-BT:P3HT 本体复合半导体光突触晶体管器件在不同栅极电压和源漏电压下的 ΔEPSC 响应情况, 结果如图 9a 和 9c 所示。稍大数值的栅极正偏压或源漏极负偏压都会对 ΔEPSC 起到促进作用, 相应的调控趋势规律如图 9b 和 9d 所示。同时, 不同施加电压还会对光突触器件的遗忘过程产生影响。光刺激信号结束后, 在稍大的源漏极负偏压作用下, 响应电流可以保持更高水平。但是在稍大的栅极正

偏压下, 光刺激信号结束约 2 s 后(如图 9a 所示), ΔEPSC 已衰减至相类似的水平。我们同样使用公式(2)来描述不同施加电压条件光突触器件的遗忘特性(见支持信息, 图 S5), 相应的特征迟豫时间 τ_{decay} 总结在表 S3(见支持信息)中。结果表明, 稍大数值的栅极正偏压或源漏极负偏压均会导致衰减过程的 τ_{decay} 减小, 表示更快的相对遗忘速度。由此可见, 栅极电压与源漏电压既会影响器件的 ΔEPSC 响应, 也会对器件遗忘过程的相对遗忘速度产生作用。通过控制器件的电压环境可以有效便捷地调节光突触晶体管器件的突触性能。

3 结论

本工作利用光吸收互补的有机半导体 PIDT-BT 和 P3HT 制备了本体复合异质结构薄膜及其柔性低电压光突触晶体管。系统研究了 PIDT-BT:P3HT 薄膜的结构、光电性质及其柔性光突触晶体管的性能, 比较了基于单纯 PIDT-BT 薄膜与单纯 P3HT 薄膜的突触器件, 并对产生光突触性能差异现象的半导体机理进行了分析。结果发现, 基于 PIDT-BT:P3HT 本体异质结构半导体薄膜的光突触器件相较于单纯 P3HT 半导体器件具有更高的光突触响应, 相同条件的绿红双色光刺激下 ΔEPSC 从 7.9 nA 增长至 11.9 nA; 并且器件在绿红双色光持续刺激 100 s (脉冲间隔 30 ms) 后的响应值为 16.1 nA, 大于单一绿光刺激响应值(12.3 nA)与单一红光刺激响应值(1.8 nA)之和, 表明该类柔性有机半导体光突触器件具有在双光刺激下的响应强于两种单色光刺激响应之和的特点, 依靠这种特性使用附加光刺激可以提高光突触器件的记忆效率。另外, 通过研究该类突触晶体管在不同光脉冲数量和电压条件下的响应, 发现持续重复光脉冲刺激可导致更高的 ΔEPSC 并使得器件遗忘过程的特征迟豫时间增加(相对遗忘速度变慢), 实现从 STM 至 LTM 的突触可塑性转变; 而调控栅极电压与源漏电压也可有效调节器件的 ΔEPSC 响应与遗忘过程快慢。我们的研究对于构建高性能有机光敏半导体薄膜及其柔性高响应光突触晶体管器件具有重要意义, 有助于推动低功耗柔性电子器件和智能人工突触系统的发展。

4 实验部分

4.1 实验材料

有机半导体 PIDT-BT ($M_w \approx 340000$) 和 P3HT ($M_w \approx 42000$) 分别由深圳睿迅光电材料科技有限公司和北京百灵威科技有限公司提供。介电材料 PAA、PEG 和聚苯乙烯(PS)均由 Sigma-Aldrich 公司提供。其它高纯原料或试剂均为商业购买, 且未再进一步提纯而直接使用。

4.2 有机半导体溶液与介电材料溶液的配制

有机半导体溶液配置: 称取适量的三组半导体材料(纯 P3HT, 纯 PIDT-BT 以及 P3HT 与 PIDT-BT 按质量比

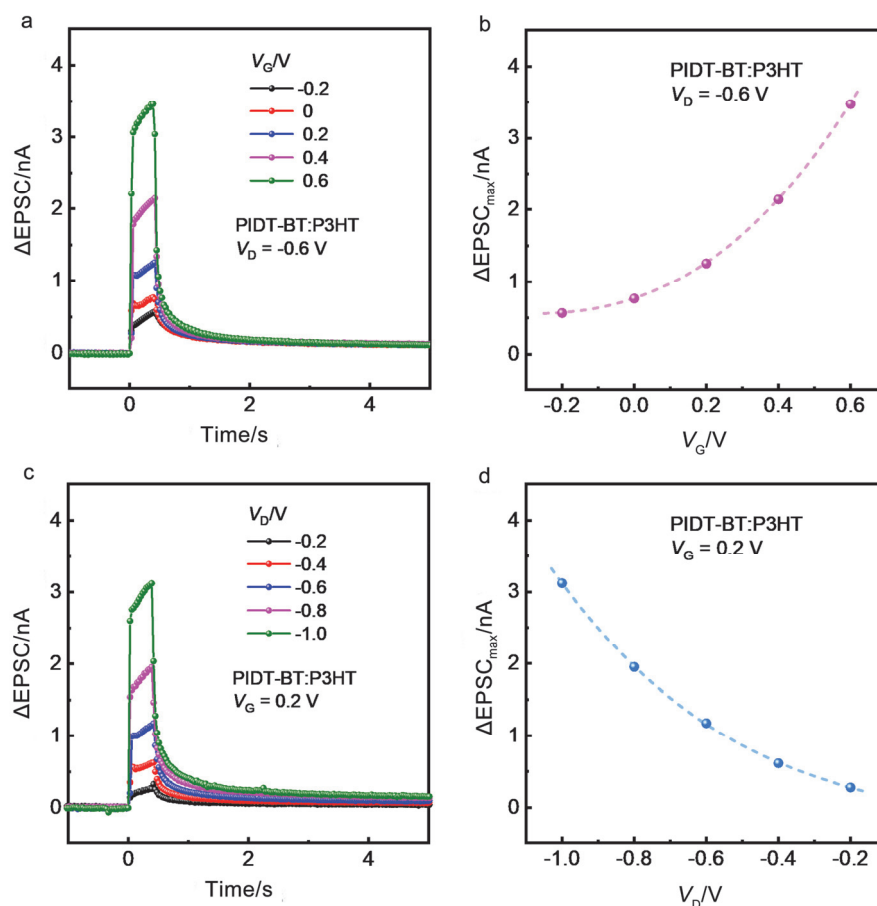


图9 不同施加电压下 PIDT-BT:P3HT 光突触晶体管对绿红双色光共同刺激(脉冲持续时间 400 ms, 脉冲间隔 400 ms)的 Δ EPSC 响应情况: (a) 改变栅极电压的响应; (b) Δ EPSC_{max} 与栅极电压的关系图; (c) 改变源漏电压的响应; (d) Δ EPSC_{max} 与源漏电压的关系图

Figure 9 Δ EPSC response of the PIDT-BT:P3HT photonic synapse transistor stimulated by the combined green and red beams (pulse duration of 400 ms, and pulse interval of 400 ms) at different applied voltages. (a) Response to the change in gate voltages; (b) relationship between the Δ EPSC_{max} and V_G ; (c) response to the change in source-drain voltages; (d) relationship between the Δ EPSC_{max} and V_D

1:1 的混合物), 分别充分搅拌溶解于氯苯中, 获得三组浓度均为 10 mg/mL 的半导体材料溶液。

介电材料溶液配置: 根据我们此前的结果^[31-32], 将质量比为 7:3 的 PAA 与 PEG 溶于甲醇中, 控制 PAA 的浓度为 30 mg/mL, 搅拌 10 h 至完全溶解, 得到 PAA:PEG 的聚电解质介电材料溶液。另外, 称取适量的 PS 溶于醋酸丁酯中, 浓度为 5 mg/mL, 搅拌 10 h 至完全溶解, 得到 PS 介电修饰材料溶液。

4.3 器件制备

光突触晶体管器件采用传统的顶栅底接触结构。首先, 在柔性 PEN 基底上蒸镀 50 nm 的金(Au)作源/漏电极, 电极的宽长比为 150。然后在氮气氛围手套箱中使用溶液旋涂法进行有机半导体薄膜和介电薄膜的逐层制备。将三种有机半导体溶液分别在 500 r/min 下旋涂 30 s 后转移至恒温加热台, 150 °C 退火 20 min 即完成三组半导体层的制备, 相应薄膜厚度分别为 172 nm (PIDT-BT)、156 nm (PIDT-BT:P3HT)和 130 nm (P3HT)。随后在半导体层上继续旋涂 PS 溶液(旋涂参数为 2000

r/min、30 s), 继而在形成的薄层 PS 介电修饰层上旋涂 PAA:PEG 聚电解质介电材料溶液(旋涂参数为 500 r/min、30 s, 连续旋涂两次), 旋涂完成后在 80 °C 加热台上退火 120 min。最后, 在介电层表面蒸镀 50 nm 的 Au 作为栅电极即完成柔性光突触晶体管器件的制备。另外, 用于测试转移和输出特性曲线的光敏晶体管器件, 其半导体薄膜的旋涂转速为 1000 r/min, 并且未使用 PS 介电修饰层。

4.4 有机半导体薄膜表征与光突触器件性能测试

半导体薄膜的紫外-可见吸收光谱是采用 Lambda35 分光光度计在室温下测得, 薄膜的表面形貌与粗糙度是由扫描探针显微镜(Dimension Icon, Bruker)在空气中测得。半导体薄膜厚度采用台阶仪(Bruker Dektak XT)测定。光刺激信号由 MZLASER 的 520 nm 绿光激光器(SA35205D-TTL)和 685 nm 红光激光器(S36855D-TTL)提供固定功率光源, 器件的一系列电学性能及光突触响应性质均通过半导体分析测试仪(Agilent 4155C)在空气环境测得。

致谢

尹志刚研究员特别感谢中国科学院“青年创新促进会”的支持, 谨以此文致敬其成立 10 周年。

References

- [1] Rosenbluth, D.; Kravtsov, K.; Fok, M. P.; Prucnal, P. R. *Opt. Express* **2009**, *17*, 22767.
- [2] Xu, Y.; Liu, X.; Cao, X.; Huang, C.; Liu, E.; Qian, S.; Liu, X.; Wu, Y.; Dong, F.; Qiu, C. W.; Qiu, J.; Hua, K.; Su, W.; Wu, J.; Xu, H.; Han, Y.; Fu, C.; Yin, Z.; Liu, M.; Roepman, R.; Dietmann, S.; Virta, M.; Kengara, F.; Zhang, Z.; Zhang, L.; Zhao, T.; Dai, J.; Yang, J.; Lan, L.; Luo, M.; Liu, Z.; An, T.; Zhang, B.; He, X.; Cong, S.; Liu, X.; Zhang, W.; Lewis, J. P.; Tiedje, J. M.; Wang, Q.; An, Z.; Wang, F.; Zhang, L.; Huang, T.; Lu, C.; Cai, Z.; Wang, F.; Zhang, J. *The Innovation* **2021**, *2*, 100179.
- [3] Liu, G.; Wang, T. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 1029 (in Chinese). (柳冈, 王铁, 化学学报, **2017**, *75*, 1029.)
- [4] Ma, Y.; Chen, K.; Guo, Z.; Liu, S.; Zhao, Q.; Wong, W. Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 23 (in Chinese). (马云, 陈可欣, 郭则灵, 刘淑娟, 赵强, 黄维扬, 化学学报, **2020**, *78*, 23.)
- [5] Zidan, M. A.; Strachan, J. P.; Lu, W. D. *Nat. Electron.* **2018**, *1*, 22.
- [6] Service, R. F. *Science* **2014**, *345*, 614.
- [7] Merolla, P. A.; Arthur, J. V.; Alvarez-Icaza, R.; Cassidy, A. S.; Sawada, J.; Akopyan, F.; Jackson, B. L.; Imam, N.; Guo, C.; Nakamura, Y.; Brezzo, B.; Vo, I.; Esser, S. K.; Appuswamy, R.; Taba, B.; Amir, A.; Flickner, M. D.; Risk, W. P.; Manohar, R.; Modha, D. S. *Science* **2014**, *345*, 668.
- [8] Kuzum, D.; Yu, S.; Wong, H. P. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 382001.
- [9] Drachman, D. A. *Neurology* **2005**, *64*, 2004.
- [10] Bian, Y.; Liu, K.; Guo, Y.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 848 (in Chinese). (边洋爽, 刘凯, 郭云龙, 刘云圻, 化学学报, **2020**, *78*, 848.)
- [11] Huang, X.; Guo, Y.; Liu, Y. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 11429.
- [12] Wang, S.; Dong, X.; Xiong, Y.; Sha, J.; Cao, Y.; Wu, Y.; Li, W.; Yin, Y.; Wang, Y. *Adv. Electron. Mater.* **2021**, *7*, 2100014.
- [13] Lee, T. H.; Hwang, H. G.; Woo, J. U.; Kim, D. H.; Kim, T. W.; Nahm, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 25673.
- [14] Suri, M.; Bichler, O.; Hubert, Q.; Perniola, L.; Sousa, V.; Jahan, C.; Vuillaume, D.; Gamrat, C.; Desalvo, B. *Solid State Electron.* **2013**, *79*, 227.
- [15] Chen, C.; Zhu, J. Y.; Chen, Y. Q.; Wang, G. X. *J. Alloys Compd.* **2022**, *892*, 162148.
- [16] Wu, X.; Dai, D.; Ling, Y.; Chen, S.; Huang, C.; Feng, S.; Huang, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 30627.
- [17] Dai, S.; Wang, Y.; Zhang, J.; Zhao, Y.; Xiao, F.; Liu, D.; Wang, T.; Huang, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 39983.
- [18] Dai, S.; Wu, X.; Liu, D.; Chu, Y.; Wang, K.; Yang, B.; Huang, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 21472.
- [19] Chen, H.; Lv, L.; Wei, Y.; Liu, T.; Wang, S.; Shi, Q.; Huang, H. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100507.
- [20] Zhang, Q.; Ye, X.; Zheng, Y.; Wang, Y.; Li, L.; Gao, Z.; Wu, J.; Dong, H.; Geng, D.; Hu, W. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2681.
- [21] Wang, X.; Yan, Y.; Li, E.; Liu, Y.; Lai, D.; Lin, Z.; Liu, Y.; Chen, H.; Guo, T. *Nano Energy* **2020**, *75*, 104952.
- [22] Dai, S.; Zhao, Y.; Wang, Y.; Zhang, J.; Fang, L.; Jin, S.; Shao, Y.; Huang, J. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1903700.
- [23] Wang, Y.; Zhu, Y.; Li, Y.; Zhang, Y.; Yang, D.; Pi, X. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *32*, 2107973.
- [24] Li, Y.; Wang, Y.; Yin, L.; Huang, W.; Peng, W.; Zhu, Y.; Wang, K.; Yang, D.; Pi, X. *Sci. China Inf. Sci.* **2021**, *64*, 162401.
- [25] Wu, F. C.; Li, P. R.; Lin, B. R.; Wu, R. J.; Cheng, H. L.; Chou, W. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 45822.
- [26] Wu, R. J.; Hsu, Y. L.; Chou, W.; Cheng, H. L. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 22522.
- [27] Guo, C. F.; Ding, L. *The Innovation* **2021**, *2*, 100074.
- [28] Yin, Z.; Yin, M.; Liu, Z.; Zhang, A. P.; Zheng, Q. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1701041.
- [29] Shan, G.; Li, X.; Huang, W. *The Innovation* **2020**, *1*, 100031.
- [30] Yin, M.; Li, Z.; Zhang, Y.; Zheng, Q.; Zhang, A. P. *Nano Energy* **2019**, *58*, 96.
- [31] Liu, Z.; Yin, Z.; Wang, J.; Zheng, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1806092.
- [32] Jiang, Y.; Liu, Z.; Yin, Z.; Zheng, Q. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 1459.
- [33] Savenije, T. J.; Kroeze, J. E.; Yang, X.; Loos, J. *Thin Solid Films* **2006**, *511*–*512*, 2.
- [34] Wadsworth, A.; Chen, H.; Thorley, K. J.; Cendra, C.; Nikolka, M.; Bristow, H.; Moser, M.; Salleo, A.; Anthopoulos, T. D.; Sirringhaus, H.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 652.
- [35] Fang, L.; Dai, S.; Zhao, Y.; Liu, D.; Huang, J. *Adv. Electron. Mater.* **2020**, *6*, 1901217.
- [36] Wang, K.; Dai, S.; Zhao, Y.; Wang, Y.; Liu, C.; Huang, J. *Small* **2019**, *15*, 1900010.
- [37] Hou, Y. X.; Li, Y.; Zhang, Z. C.; Li, J. Q.; Qi, D. H.; Chen, X. D.; Wang, J. J.; Yao, B. W.; Yu, M. X.; Lu, T. B.; Zhang, J. *ACS Nano* **2021**, *15*, 1497.
- [38] Kwon, S. M.; Kwak, J. Y.; Song, S.; Kim, J.; Jo, C.; Cho, S. S.; Nam, S. J.; Kim, J.; Park, G. S.; Kim, Y. H.; Park, S. K. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2105017.
- [39] Yang, Q.; Yang, H.; Lv, D.; Yu, R.; Li, E.; He, L.; Chen, Q.; Chen, H.; Guo, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 8672.
- [40] Wang, H.; Zhao, Q.; Ni, Z.; Li, Q.; Liu, H.; Yang, Y.; Wang, L.; Ran, Y.; Guo, Y.; Hu, W.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803961.

(Cheng, F.)