

# 具有长程可塑性的基于TIPS并五苯光突触晶体管\*

沈梓鸿<sup>1</sup>, 杨尊先<sup>1,2\*\*</sup>, 郭太良<sup>1,2</sup>

(1. 福州大学 物理与信息工程学院, 福州 350116; 2. 福州大学 平板显示技术国家地方联合工程实验室, 福州 350108)

**摘 要:** 采用限域诱导结晶法, 通过溶液法制备有机小分子半导体TIPS并五苯、聚苯乙烯和钙钛矿量子点的光突触晶体管, 研究薄膜的结构和光电性质, 考察突触晶体管受到不同光刺激条件调控的突触性能和行为。聚苯乙烯发挥提高有机小分子半导体薄膜结晶度以及维持突触器件长程光电流的双重作用。同时, 有机复合薄膜器件实现了图形感知和记忆功能, 对发展人工视觉系统具有重要意义。

**关键词:** 突触晶体管; TIPS并五苯; 聚苯乙烯; 长程可塑性; 溶液法

**中图分类号:** TN321<sup>+</sup>.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2023)03-0238-05

## Photonic Synapse Transistors Based on TIPS-pentacene with Long-term Plasticity

SHEN Zihong, YANG Zunxian, GUO Tailiang

(1. *School of Physical and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, CHN;*  
2. *National & Local United Engineering Laboratory of Flat Panel Display Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350108, CHN*)

**Abstract:** The photonic synaptic transistor of organic small molecule semiconductor TIPS-pentacene, polystyrene and perovskite quantum dots was prepared by the solution method using the domain limited induced crystallization method. The film structure and photoelectric properties of the film were researched, and the synaptic properties and behavior of the synaptic transistor were investigated under different light stimulation conditions. The polystyrene played a dual role in improving the crystallinity of organic small molecule semiconductor films and maintaining long-term photocurrent of synapse devices. At the same time, organic composite thin film devices have achieved graphic perception and memory functions, which could be of great significance for the development of artificial vision systems.

**Key words:** synaptic transistor; TIPS-pentacene; polystyrene; long-term plasticity; solution method

收稿日期: 2023-01-11

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目(61574039); 福建省自然科学基金项目(2022J01078); 国家科技部重点研发计划项目(2016YFB0401503, 2016YFB0401305, 2016YFB0401103)

作者简介: 沈梓鸿(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为有机薄膜晶体管;

杨尊先(1972—), 男, 教授, 博导, 主要从事有机薄膜晶体管领域的研究工作; (E-mail: yangzunxian@hotmail.com)

郭太良(1963—), 男, 教授, 博导, 长期从事新型显示技术领域的研究。

\*\* 通讯作者

## 引言

随着移动网络技术和大数据的广泛应用,面向人工智能(AI)的物联网技术迅速发展<sup>[1]</sup>。然而,传统计算机结构受限于冯·诺依曼计算和存储单元分离的架构,在节约能耗地进行大量并行数据实时运算方面仍然存在巨大挑战<sup>[2-3]</sup>。人类神经系统具有功能丰富的神经网络,能够快速并行地处理复杂的外部信息<sup>[4-6]</sup>。发展模拟人类视觉系统的人工光突触器件有望打破冯·诺依曼计算瓶颈,对发展下一代多功能感知传感器具有重要意义。

有机半导体材料具备制备成本低、光电导性能优异、可溶液加工和与其他材料兼容等特点<sup>[7-9]</sup>,已被广泛应用于光突触晶体管<sup>[10-12]</sup>。有机小分子半导体TIPS并五苯是开发高性能晶体管的材料之一,薄膜的晶体生长与溶液过程有关。低分子量的小分子半导体的溶液加工过程中,前驱液容易在基板上发生脱湿,导致薄膜结晶性差,影响器件的性能<sup>[13]</sup>。研究人员通过掺杂绝缘聚合物<sup>[14-16]</sup>和改性晶体管电介质层<sup>[17-19]</sup>等方式改善薄膜的结晶生长,然而,开发高性能基于小分子半导体TIPS并五苯的光突触器件仍然存在挑战。

文章制备了基于有机小分子半导体TIPS并五苯、聚苯乙烯(PS)和CsPbBr<sub>3</sub>量子点的光突触晶体管,采用限域诱导结晶法制备生长取向可控的小分子半导体薄膜,通过混合少量CsPbBr<sub>3</sub>量子点作为吸光材料,使复合薄膜产生显著的光电流,晶体管成功实现兴奋性后突触电流(Excitatory postsynaptic current, EPSC),以及双脉冲易化(Paired-pulse facilitation, PPF)和依赖刺激数目可塑性等突触行为。PS有效地增加前驱体溶液粘度、提高有机小分子半导体薄膜结晶性,又阻碍光生载流子复合过程,使器件维持稳定的长程电流。文章探索突触阵列器件在图像处理方面的潜在应用。

## 1 实验

### 1.1 材料准备和测试

碳酸铯(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 99.9%),油酸(OA, 90%),乙酸甲酯(98%),正己烷(99%)由Aladdin公司提供;溴化铅(PbBr<sub>2</sub>, 99.0%)由Macklin公司提供;十八烯(ODE, 90%),油胺(OAM, 90%),聚苯乙烯(PS, M<sub>w</sub>: 400,000)由Sigma-Aldrich公司提供;6,13-双(三异丙硅基乙炔基)并五苯(TIPS-pentacene, 99.0%)由TCI公司提供。

薄膜形貌通过光学显微镜Olympus BX51M获得。薄膜的x射线衍射峰(XRD)通过Xpert3测得;薄膜的紫外-可见光吸收光谱通过Shimadzu V-3600测得;薄膜的光致发光光谱通过Shimadzu F4600测得;薄膜晶体管电学性能通过半导体分析仪Keithley 4200-SCS在空气下测得。

### 1.2 前驱体溶液配备

CsPbBr<sub>3</sub>量子点通过热注射法合成,粗溶液经过清洗后保存在正己烷溶液中。TIPS并五苯和PS溶解在甲苯溶剂中,10 mg/mL的TIPS并五苯、PS和CsPbBr<sub>3</sub>量子点混合前驱体溶液利用超声充分溶解混合。

### 1.3 晶体管制备

薄膜晶体管采用底栅顶接触结构,Si/SiO<sub>2</sub>硅片依次用丙酮、异丙醇和去离子水清洗干净后用高纯氮气吹干。利用光刻工艺,硅片分别经过旋涂光刻胶、前烘、曝光、显影和后烘步骤制备光栅图案。将硅片倾斜放置后在一端滴加前驱液,等待前驱体溶液挥发干燥后,样片放置到氮气手套箱中100 °C退火30分钟。最后,在定制掩模版上真空蒸镀50 nm金薄膜作为器件的源漏电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光电突触晶体管结构

本研究制备的器件结构示意图如图1(a)所示,有源层是包含TIPS并五苯、聚苯乙烯和CsPbBr<sub>3</sub>量子点的复合薄膜。人类的中枢神经系统包含超过10<sup>15</sup>个神经突触,神经突触连接前后两个神经元,如图1(b)所示,前突触神经元接受信号刺激后释放神经递质到突触间隙,后突触神经元的感受器接收突触递质后信号电位发生变化,产生后突触电流。突触间刺激数目和刺激时间等条件调控突触连接强

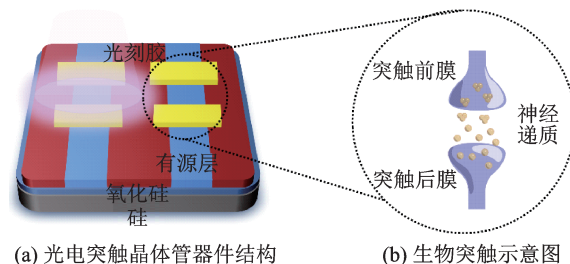


图1 突触器件与生物突触示意图

Fig.1 The schematic of synaptic devices and biological synapses

度,将其定义为突触权重,直接影响后突触电流。在突触晶体管表面引入照射光源,薄膜受光刺激产生光生载流子,类似突触前膜接受信号后释放神经递质过程;光生载流子进入导电沟道后形成光生突触电流,受到引入光源的光功率、光脉冲宽度和数目等因素调控,类似突触后膜传递电信号。

## 2.2 有机半导体复合薄膜的光学性质

通过表征 TIPS 并五苯/PS、CsPbBr<sub>3</sub> 量子点和 CsPbBr<sub>3</sub>/TIPS 并五苯/PS 薄膜的紫外-可见光吸收光谱,分析复合薄膜的光学特性。如图 2(a)展示,复合薄膜叠加了 TIPS 并五苯的特征吸收峰和 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点的吸收特性。复合薄膜的光致发光光谱如图 2(b)所示,光致发光强度与纯量子点薄膜相比明显减弱,说明量子点吸收光后,在半导体界面产生的光生载流子有效转移到半导体薄膜中。

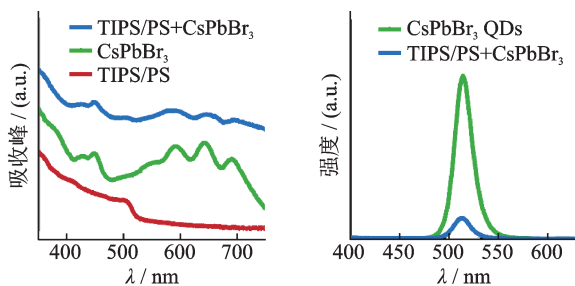


图 2 有机半导体复合薄膜的光学特性

Fig.2 The optical properties of organic semiconductor composite films

## 2.3 突触晶体管的光电性能

为了调查薄膜晶体管的电学性能,测试了器件的转移特性曲线和输出特性曲线。如图 3 所示,在固定源漏电压  $V_{ds} = -40$  V 条件下栅极电压从 30 V 扫描到 -30 V 获得有机薄膜晶体管转移曲线,扫描源漏电压从 0 V 到 -40 V,分别获得栅极电压在

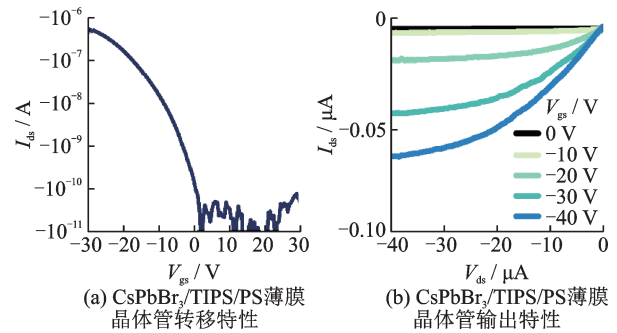


图 3 有机薄膜晶体管的电学性能

Fig.3 The electrical performance of organic thin film transistors

0 V、-10 V、-20 V、-30 V 和 -40 V 偏置下的输出曲线,晶体管具有典型的 p 型传输特性。

器件经过 450 nm 波长蓝光光照后,转移特性如图 4(a)所示。经过 4、20、50、100  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  光功率的入射光照射后,突触晶体管的光电流明显增加。量子点吸收光后产生光生载流子,其中光生空穴转移到半导体层中增加沟道的载流子浓度。经过光照后转移曲线的阈值电压向正栅压方向偏移,随着光功率增加光生电流逐渐趋于饱和,转移到半导体层的净光生载流子达到一定数值。

在入射光照作用下,器件产生光电流增强模拟神经突触兴奋性后突触电流(EPSC),器件在相同的光功率入射光照射下,光电流的增强趋势是一致的,如图 4(b)所示,展示器件具备光电调控稳定性,在光照取消后,照射时间越长产生更多的光生载流子,并且突触电流经过快速下降和缓慢弛豫两个过程,超过两分钟的电流弛豫后仍保持分级明显的光电流。调制入射光脉冲的宽度能够调控突触晶体管的权重变化,器件的光电流能够稳定保持一段时间。突触晶体管的双脉冲易化(PPF)行为如图 4(c)所示,第一次光脉冲刺激后短暂等待一段时间,再施加第二次光脉冲刺激,器件产生比第一次更明显

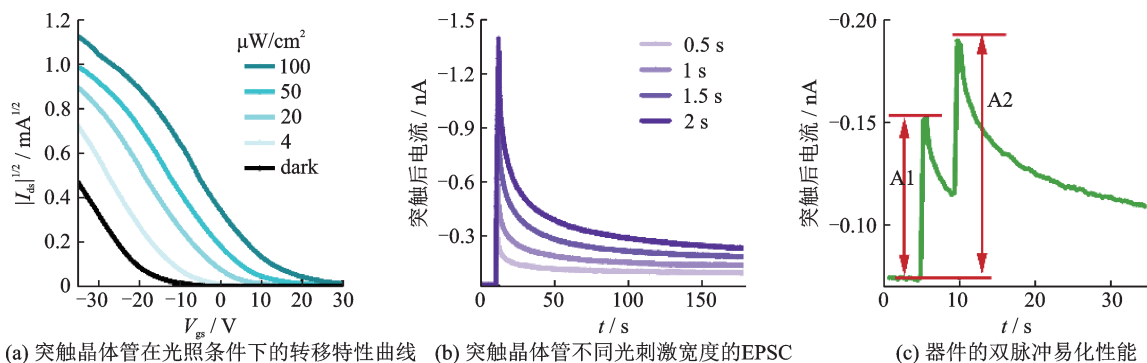


图 4 有机突触晶体管的光电性能

Fig.4 The photoelectric performance of organic synaptic transistors



的光电流尖峰。在短暂的电流弛豫过程后,光生空穴逐渐恢复到初始位置与电子复合,下一次光刺激来临时仍有部分未完全复合的载流子,从而转移更多载流子到半导体层。器件展现了依赖光调制的短程可塑性突触行为。

## 2.4 工作机制分析

CsPbBr<sub>3</sub>量子点和有机TIPS并五苯界面存在异质结能带关系如图5(a)所示,引入蓝光光照后,量子点受激产生光生电子-空穴对,在与半导体界面的光生激子快速分离,其中光生电子被量子点俘获,光生空穴在界面能带作用下会趋向于势垒更低的位置,快速转移到半导体层,突触晶体管迅速产生光电流。值得注意的是,TIPS并五苯薄膜在蓝光下也会产生光生激子,如图5(b)所示,光电流数值仅

有0.03 nA,并且光电流无法保持超过10 s,快速恢复到暗态电流。这说明复合突触晶体管的光电特性得益于量子点优异的吸光特性,同时与半导体形成II型异质结关系帮助载流子快速转移,而半导体层产生微弱的影响可以被忽略。本工作调查了CsPbBr<sub>3</sub>量子点/TIPS并五苯薄膜的光电性能如图5(c)所示,器件在蓝光脉冲刺激后产生较弱的光生电流尖峰,并且很快衰减到低电导水平。没有掺杂PS的薄膜不连续且结晶性差,相同大小沟道的吸光面积更小。此外,聚合物包覆在量子点周围,光取消后光生空穴从半导体层恢复到量子点的过程可能受到聚合物的阻碍,聚合物产生的缺陷孔隙也增加了俘获载流子的机会<sup>[20]</sup>,有利于突触器件形成长程可塑性电流。PS在复合薄膜成膜过程和光电突触性能上发挥了双重作用。

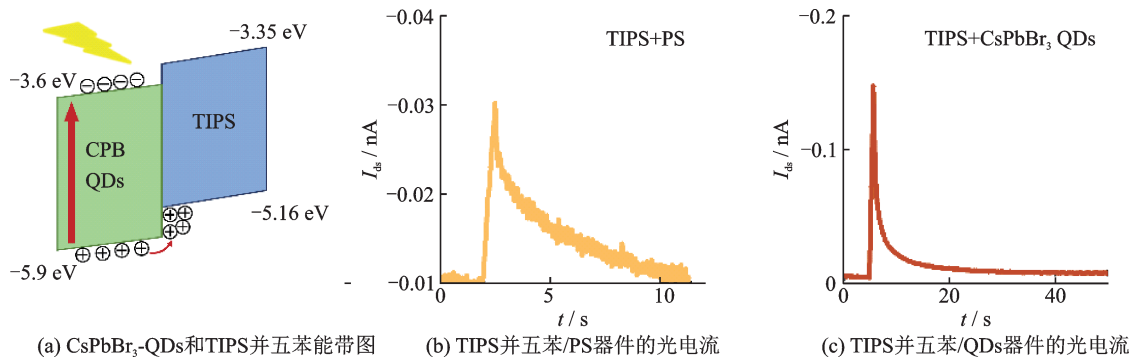


图5 有机突触晶体管的能带关系及其工作机制

Fig.5 The energy band relationship and its working mechanism of organic synaptic transistors

## 2.5 突触器件的长程可塑性分析和应用

为了研究器件的长程可塑性,对器件施加不同光脉冲数目刺激,如图6(a)所示。器件表现依赖刺激数目可塑性(SNDP)的突触行为,随着刺激数目增加,光电流达到更高水平,经过一段时间保持后,器件仍保持明显的分级电流,突触器件从短程可塑性(STP)过渡到长程可塑性(LTP)。人们对新事物的学习过程需要多次循环反复过程才可能完全记忆,神经突触经过多次刺激增强了突触的连接关系,获得更大的后突触电流并维持一段时间。图6(b)调查器件的长程光电流稳定性,光照取消后光电流在一段时间内快速衰减,这个过程光生载流子复合率大大增加,下一阶段光电流稳定保持并缓慢地衰弱甚至维持超过30分钟。

人工光突触器件具备感知外界光线、转化光信号为电信号以及存储光电导等功能于一体,发展突触器件模拟人体视觉神经功能进行信息处理和分子,可为下一代人机交互物联网技术提供新路线。

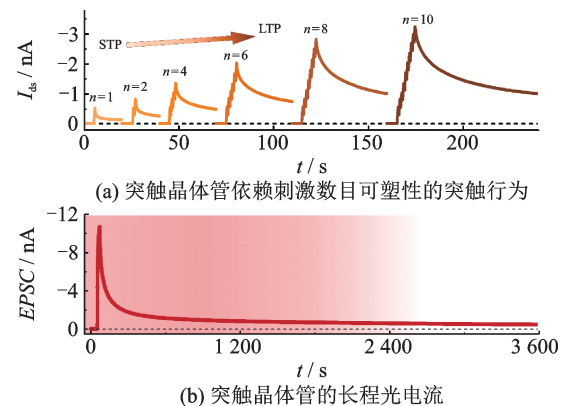


图6 有机突触晶体管的长程可塑性

Fig.6 Long-term plasticity of organic synaptic transistors

得益于限域诱导结晶法制备的有机半导体薄膜,相邻器件具有良好的一致性。作为概念验证,选取相邻的3×3器件阵列作为图像识别区域如图7所示,不同的光照时间模拟视觉对特定区域停留时间。光照取消后阵列器件形成的图案模拟视觉神经记忆结果,经过一分钟后突触器件的光电流逐渐衰

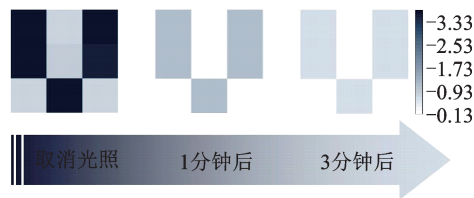


图 7 有机突晶体管阵列的图像识别功能

Fig.7 The image recognition function of organic synaptic transistor arrays

减,记忆效果渐渐减弱。得益于光突晶体管的长程可塑性,视觉刺激过程更长的器件保留更长时间,经过三分钟后仍然能够分辨感知到的图案信息。

### 3 总 结

研究制备 TIPS 并五苯、聚苯乙烯和  $\text{CsPbBr}_3$  量子点复合薄膜的光突晶体管,讨论了薄膜的表面形貌和结构特性,分析复合薄膜的光学特性,探究光突器件的光电特性,器件展现依赖明显的光增益电流和光调制的短程可塑性突触行为。对比无掺杂聚合物的突触晶体管,分析了影响光突器件长程可塑性能的因素。最后,研究了刺激数目调控突触器件从 STP 向 LTP 转变的过程,探索人工突触器件处理视觉神经信号的应用潜能。本研究对构建有机小分子半导体和钙钛矿光敏材料的人工突触晶体管具有重要意义。

#### 参 考 文 献

- [1] Ren Zheng Yu, Kong Yun Hui, Ai Ling, et al. Proton gated oxide neuromorphic transistors with bionic vision enhancement and information decoding [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(18): 7241-7250.
- [2] Zhang Qing, Jin Tengyu, Ye Xin, et al. Organic field effect transistor-based photonic synapses: Materials, devices, and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(49): 2106151.
- [3] Han Hong, Yu Haiyang, Wei Huanhuan, et al. Recent progress in three-terminal artificial synapses: From device to system [J]. *Small*, 2019, 15(32): 1900695.
- [4] Seo Seokho, Kim Beomjin, Kim Donghoon, et al. The gate injection-based field-effect synapse transistor with linear conductance update for online training [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 6431.
- [5] Changsoon Choi, Juyoung Leem, Kim Minsung, et al. Curved neuromorphic image sensor array using a  $\text{MoS}_2$ -organic heterostructure inspired by the human visual recognition system [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5934.
- [6] Chen Shuai, Lou Zheng, Chen Di, et al. An artificial flexible visual memory system based on an UV-motivated memristor [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(7): 1705400.
- [7] Lee Yeongjun, Lee Tae-Woo. Organic synapses for neuromorphic electronics: From brain-inspired computing to sensorimotor nervetronics [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(4): 964-974.
- [8] Kim Yeongin, Alex Chortos, Xu Wentao, et al. A bioinspired flexible organic artificial afferent nerve [J]. *Science*, 2018, 360(6392): 998-1003.
- [9] Lee Kyuho, Han Hyowon, Kim Youngwoo, et al. Retina-inspired structurally tunable synaptic perovskite nanocones [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(52): 2105596.
- [10] Hao Dandan, Zhang Junyao, Dai Shilei, et al. Perovskite/organic semiconductor-based photonic synaptic transistor for artificial visual system [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(35): 39487-39495.
- [11] Liu Jiahui, Yang Zunxian, Gong Zhipeng, et al. Weak light-stimulated synaptic hybrid phototransistors based on islandlike perovskite films prepared by spin coating [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(11): 13362-13371.
- [12] Liu Jiahui, Shen Zihong, Ye Yuliang, et al. Mixed-halide perovskite film-based neuromorphic phototransistors for mimicking experience-history-dependent sensory adaptation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(40): 47807-47816.
- [13] Yin Xiaowen, Yang Junliang, Wang Haibo, et al. Vertical phase separation structure for high-performance organic thin-film transistors: Mechanism, optimization strategy, and large-area fabrication toward flexible and stretchable electronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(27): 2202071.
- [14] Hanna Zajackowska, Lothar Veith, Witold Waliszewski, et al. Self-aligned bilayers for flexible free-standing organic field-effect transistors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(49): 59012-59022.
- [15] Kim Kyunghun, Kibeom Nam, Li Xinlin, et al. Programmed design of highly crystalline organic semiconductor patterns with uniaxial alignment via blade coating for high-performance organic field-effect transistors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(45): 42403-42411.
- [16] Lee Jung Hun, Seo Yena, Park Yeong Don, et al. Effect of crystallization modes in TIPS-pentacene/insulating polymer blends on the gas sensing properties of organic field-effect transistors [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 21.
- [17] Kim Kyunghun, Yecheol Rho, Kim Yebyeol, et al. A lattice-strained organic single-crystal nanowire array fabricated via solution-phase nanograting-assisted pattern transfer for use in high-mobility organic field-effect transistors [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(16): 3209-3215.
- [18] Gaurav Giri, Li Ruipeng, Smilgies Detlef M, et al. One-dimensional self-confinement promotes polymorph selection in large-area organic semiconductor thin films [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3573.
- [19] Gaurav Giri, Steve Park, Michael Vosgueritchian, et al. High-mobility, aligned crystalline domains of TIPS pentacene with metastable polymorphs through lateral confinement of crystal growth [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(3): 487-493.
- [20] Chang Tingwei, Li Yunshan, Naoji Matsuhisa, et al. Emerging polymer electrets for transistor-structured memory devices and artificial synapses [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(37): 13372-13394.