

# 基于CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿薄膜忆阻器的人工突触

张王蔓

广东工业大学物理与光电工程学院, 广东 广州

收稿日期: 2024年8月27日; 录用日期: 2024年10月24日; 发布日期: 2024年10月31日

## 摘要

随着信息时代的到来, 数据的爆炸式增长使得传统的冯诺依曼计算系统在存储和计算效率方面均面临着巨大挑战。受人脑神经网络的启发, 面向存算一体的电子器件具有很好的发展前景。忆阻器作为一种新兴的人工突触器件, 能够根据施加电压或电流的历史保持内阻状态, 实现生物突触功能和神经形态计算。文章制备了一种基于卤化物钙钛矿CsPbBr<sub>3</sub>的人工突触。采用溶胶-凝胶法制备了CsPbBr<sub>3</sub>薄膜, 并通过旋涂退火获得了Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO结构的人工突触, 其学习记忆行为与生物神经元相似。此外, 突触可塑性也得到了证实, 包括短期突触可塑性和长期突触可塑性。

## 关键词

忆阻器, 卤化物钙钛矿, CsPbBr<sub>3</sub>, 人工突触

# Artificial Synapses Based on the CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Thin Film Memristor

Wangman Zhang

School of Physics and Optoelectronic Information, Guangdong University of Technology, Guangzhou Guangdong

Received: Aug. 27<sup>th</sup>, 2024; accepted: Oct. 24<sup>th</sup>, 2024; published: Oct. 31<sup>st</sup>, 2024

## Abstract

With the advent of the information age, the explosive growth of data makes the traditional von Neumann computing system face great challenges in terms of storage and computing efficiency. Inspired by human brain neural network, electronic devices for memory and computer integration have a good development prospect. As a new kind of artificial synaptic device, memristor can maintain the internal resistance state according to the history of applied voltage or current, and realize the synaptic function and neuromorphic calculation. In this paper, an artificial synapse based on

halide perovskite CsPbBr<sub>3</sub> is prepared. CsPbBr<sub>3</sub> films were prepared by sol-gel method, and Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO structures were obtained by spinning annealing. The learning and memory behavior of CsPbBr<sub>3</sub> was similar to that of biological neurons. In addition, synaptic plasticity has been demonstrated, including short-term plasticity and long-term plasticity.

## Keywords

Memristor, Halide Perovskite, CsPbBr<sub>3</sub>, Artificial Synapses

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着现阶段大数据和云计算领域的不断发展, 数据和信息出现爆炸性增长, 这推动了对高密度信息存储和快速计算电子的需求。“冯诺依曼”体系[1], 其存储单元与计算单元是分离的, 而存储单元数据的存储、读取速度比起数据处理速度要慢很多, 导致逻辑运算的性能与效率受到严重影响, 在功耗和速率方面已经不能满足人工智能、物联网等新技术的发展需求。

人类大脑包含约上百亿个神经元和数万亿个连接神经元的神经突触, 是已知的最复杂的生物计算系统, 并且能在低功耗下进行长时间高效的感知、记忆和学习[2], 具有很强的可塑性。受人脑的神经网络系统的启发, 通过模拟神经突触来实现存算一体化的类脑神经形态计算是打破冯诺依曼瓶颈的可行性方案[3]。存算一体化技术试图在同一物理单元内集成存储与计算功能, 以减少数据传输带来的延迟和能耗。忆阻器作为存算一体化的核心组件之一, 其在物理上集成了存储和逻辑运算能力。同时作为一种具有记忆功能的非线性电阻, 其阻值能够随流经的电荷量而发生变化, 这种阻值的连续变化可以被视为突触权重的模拟, 其中导电性的增大和减小分别对应突触的增强和抑制过程。神经形态计算系统的基本组成单元是仿生神经突触, 忆阻器尺寸达纳米级[4], 具有结构简单、集成度好等优势。

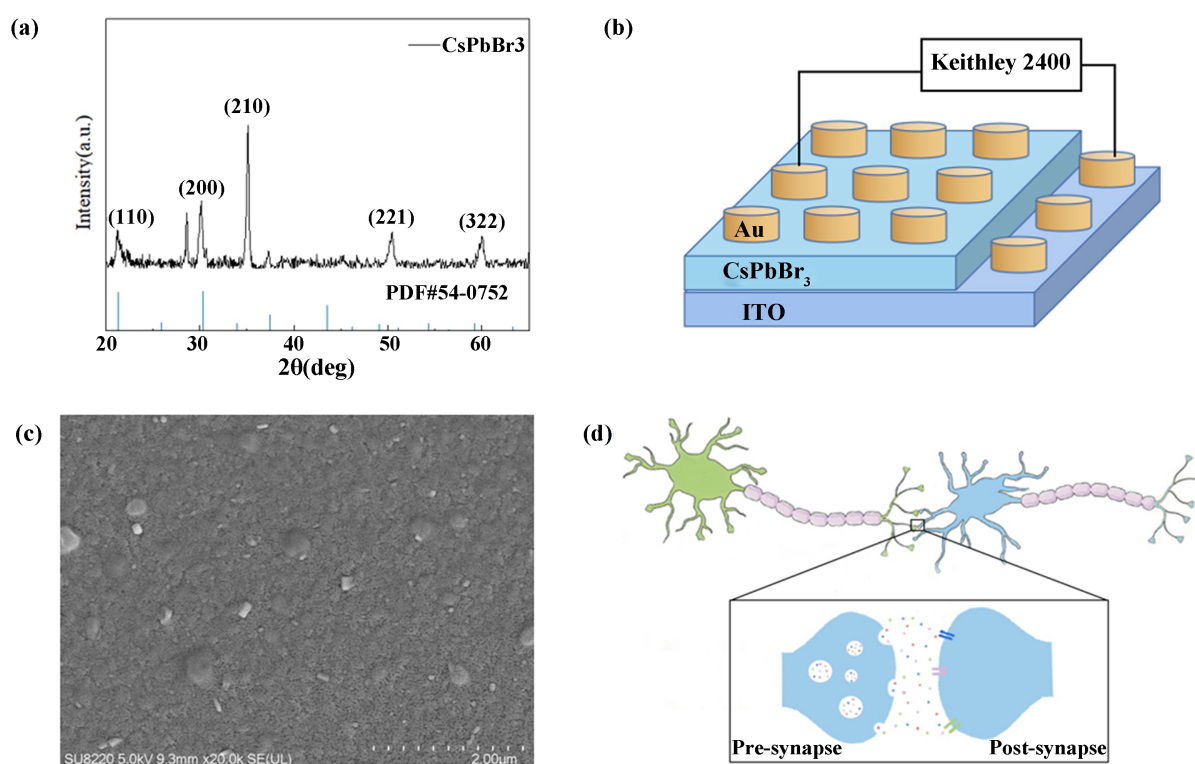
无机金属卤化物钙钛矿[5]在光电性能方面具有多方面的优点, 包括具有可调的电荷捕获能力[6]、高吸收系数、较长的载流子扩散距离、高载流子迁移率[7]等。这使得其在忆阻器的应用中极有前景。本文报道了一种基于溶胶-凝胶法制备的 Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 忆阻器, 该器件使用电信号作为刺激信号模拟生物的突触可塑性, 包括短期可塑性[8]、长期可塑性、配对脉冲促进[9]、配对脉冲抑制, 脉冲时间依赖性可塑性[10], 脉冲数量依赖性可塑性[11], 这意味着生物突触功能被成功模拟, 包括形成长期记忆的可能性。

## 2. 实验部分

本文采用溶胶-凝胶法[12]制备 Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 器件。这种薄膜制备方式无需真空条件, 室温下即可完成, 适用于在各种不同形状的基底上实现大面积成膜, 有利于大规模工业化生产。首先制备 CsPbBr<sub>3</sub> 前驱体溶液, 将 0.002 mol CsBr 溶解于 10 ml DMSO 中得到溶液 A; 将 0.002 mol 的 PbBr<sub>2</sub> 溶解于 10 ml DMF 中得到溶液 B。两种溶液放在加热的磁力搅拌平台, 设置温度为 60°C, 搅拌 2 小时, 使溶质在溶剂中充分溶解。将得到的两种溶液混合并加入两滴乙酰丙酮(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)作为稳定剂, 继续在常温下搅拌 2 小时使其充分溶解, 得到金色透明溶液, 静置一天, 发现无沉淀产生。将 1 cm × 1 cm 的 ITO 玻璃基底浸泡在绝对乙醇中, 进行超声波清洗 10 分钟并烘干, 随后将其固定在旋涂机的吸盘上, 用滴管取 CsPbBr<sub>3</sub> 前驱体溶液滴在基底上, 调整旋涂镀膜速度为低速 500 rpm/min 旋转 10 秒, 随后高速 3000 rpm/min 旋转 30

秒。将刚旋涂好的薄膜转移到 100℃ 的平台炉退火 15 min, 使薄膜中的残余的溶剂蒸发分解, 使薄膜开始预结晶; 提高温度到 150℃, 继续烘干 30 min 使薄膜固化完成结晶。最后将 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜覆盖在 0.2 mm 的掩膜下, 使用小型磁控溅射仪溅射 Au 作为点电极, 最终得到 Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 人工突触。

从 X 射线衍射(XRD)图中可以看到  $\delta$  相的峰[13]。如图 1(a)所示, 衍射峰在 21.6°、30.5°、34.4°, 50.2°, 59.8 度分别是(110), (200), (210), (221), (322)。Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 器件结构如图 1(b)所示。CsPbBr<sub>3</sub> 人工神经突触表面和相应的粒度分布如图 1(c)所示。如图 1(d)所示, 神经突触的结构包括突触前膜、突触间隙和突触后膜三部分。当突触前神经元受到刺激并达到阈电位时, 会产生动作电位, 当其传输到神经末梢时, 突触前膜电压门控 Ca<sup>2+</sup>通道开放, 细胞外 Ca<sup>2+</sup>内流入突触前末梢内。促进突触囊泡与前膜融合, 引起神经递质释放, 进入突触间隙经扩散到达突触后膜, 作用于后膜上的特异性受体, 导致突触后神经元产生兴奋性或抑制性电位变化, 进而实现信息的传递。



**Figure 1.** (a) XRD patterns of the Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO artificial synapse; (b) Structure of artificial synaptic. Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO; (c) Surficial SEM image of Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO artificial synapse; (d) A biological nervous system with synaptic media transmission

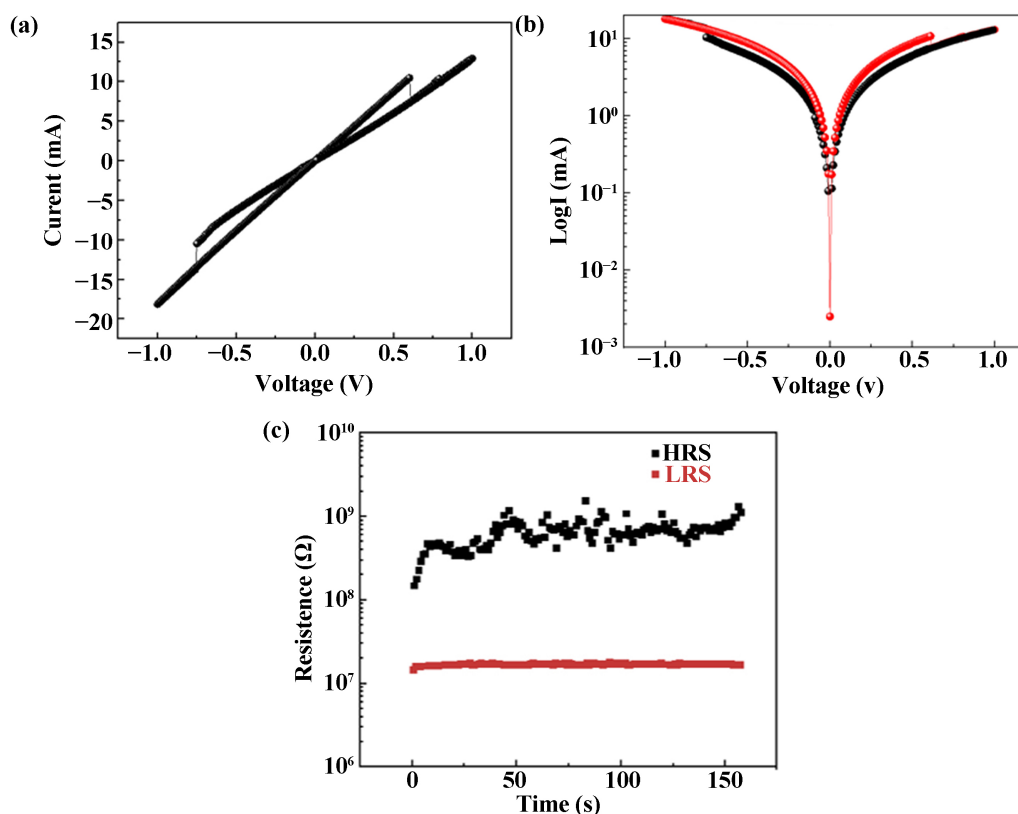
**图 1.** (a) Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 人工突触的 XRD 图谱; (b) Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 人工突触的结构; (c) Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 人工突触的表面 SEM 图像; (d) 具有突触介质传递的生物神经系统

### 3. 实验部分

#### 3.1. Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 器件阻变特性

为了研究 Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 器件的阻变行为, 将电压施加到顶部 Au 电极, 同时底部 ITO 电极接地。在器件上施加 0 V→-1 V→0 V 的递增电压, 之后施加 0 V→1 V→0 V 的连续反向递增电压, I-V 曲线如图 2(a)所示。该器件的 I-V 特性显示了典型的双极型非易失性电阻开关行为[14]。在负向电压扫描期间, 0 V→-0.7 V 过程中为高阻态(HRS), 当电压在大约-0.7 V 时, 器件的电流发生突变, 在-0.7 V→-1 V 过

程中逐渐向低阻态(LRS)转变,这一现象称为置位过程(Set)。之后在 $-1\text{ V}\rightarrow 0\text{ V}$ 和 $0\text{ V}\rightarrow 1\text{ V}$ 扫描过程中器件保持在LRS,然后在正向电压扫描期间,电压在大约在 $0.7\text{ V}$ 时,器件的电流再次发生突变,此时器件由LRS切换到HRS,这一现象称为复位过程(Reset)。为了清晰地展示器件的电阻状态切换过程,将电流取对数以后得到(LogI)-V的特性曲线,如图2(b)所示。上述阻变过程与图中 $a\rightarrow b\rightarrow c\rightarrow d$ 过程一致,在Set过程发生时,器件的电流明显地增大了一个数量级;相反,在Reset过程发生时,器件的电流明显地变小了一个数量级。器件经过这一整个过程又返回到最开始的状态。图2(c)显示了设备HRS和LRS的切换可重复测试结果,在设备上应用幅度为 $2\text{ V}$ 的交流矩形脉冲。结果表明,经过250次循环后,器件仍能保持HRS和LRS的切换操作。在连续扫描器件时,对器件施加电压正负极,电导不断减小或增大,这表明人工突触具有类似的学习和记忆行为。

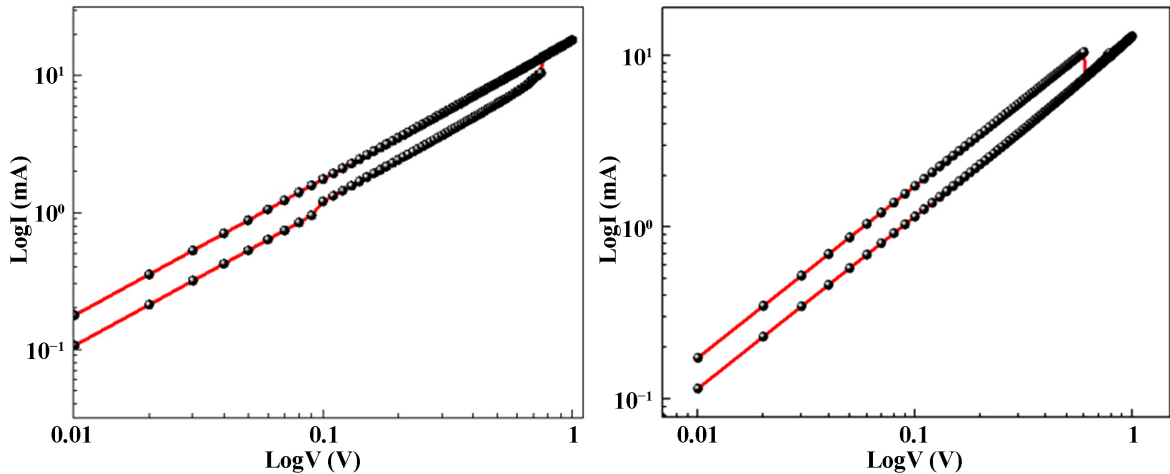


**Figure 2.** (a) I-V measurement curve of Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO artificial synapse; (b) Log I-V curve under 100 voltage sweep cycles; (c) The resistance-transformation repeatability test, applied to a rectangular AC pulse with amplitude of 2 V

**图 2.** (a) Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 人工突触的 I-V 特性曲线; (b) 100 个电压扫描周期下的 Log I-V 曲线; (c) 振幅为 2 V 的矩形交流脉冲的电阻变换重复性测试

Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 器件的阻变机理主要是因为薄膜中离子迁移形成导电通道与导电细丝的断裂过程 [15]。由于 Au 电极、ITO 电极和 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜之间存在功函数差,在它们接触的界面上形成了一种特殊界面结构肖特基结。未施加电压时,CsPbBr<sub>3</sub> 中的电子会向 Au 和 ITO 电极移动,从而使器件处于高阻态。将负电压施加到 Au 点电极,此时会产生向上的电场,CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜中的 Br 离子向 ITO 电极移动,Br 空穴向 Au 电极移动。随着电压逐渐增强,电子(Br 离子)和空穴(Br 空穴)形成导电细丝,器件从 HRS 变为 LRS。当扫描电压为正电压时,外部电场方向向下,电子(Br 离子)和空穴(Br 空位)向相反的方向漂移,形成的导电细丝开始断裂,器件从 LRS 切换到 HRS。通过对 SET 和 RESET 过程的双对数分析,可

以更直观地感受这一现象。如图 3 所示。在负电压扫描过程中， $\text{Log}(I)$ 和  $\text{Log}(V)$ 呈近似线性关系，斜率约为 1.07，表明该器件处于 HRS 的欧姆传导状态。当电压增加到 0.7 V 左右时，器件发生 SET 过程，从 HRS 变为 LRS 斜率约为 1.02，在负电压连续扫描阶段保持在 LRS 中。在切换为正电压进行扫描的过程中，器件处于 LRS 的欧姆传导状态，斜率约为 1.03。当电压降至 -0.7 V 时，器件产生 RESET 过程，并从 LRS 变为 HRS。



**Figure 3.** Double logarithmic I-V curve in positive bias region and negative bias region  
**图 3.** 正负偏置区域的双对数 I-V 曲线

### 3.2. 突触的配对脉冲促进特性

配对脉冲促进(*PPF*)是短期兴奋反应的关键，*PPF*通过增加第二个脉冲诱发的突触后电位的幅度，显著提高了突触传递的效率以及神经信号在神经元之间的传递可靠性。这在视觉信号的时间信息的识别和解码方面有重要作用。如图 4(a)所示，当施加两个连续脉冲时，第二个脉冲产生的突触电流将大于第一个脉冲产生的电流。对 Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 人工突触施加两个连续脉冲，可以观察到第二个脉冲的突触后电流大于第一个脉冲。且突触后电流的增加与两个脉冲之间的时间间隔成反比。这意味着随着两次脉冲之间间隔时间的增大，第二次脉冲与第一次脉冲相比，突触后电流的增长幅度逐渐减小。*PPF*衰减分为两个阶段，相关的 *PPF* 指数前期较短时间间隔内处于快衰减阶段，随后进入到慢衰减阶段。图 4(b)展示了与时间间隔( $\Delta t$ )相关的 *PPF* 指数曲线，其中 *PPF* 指数由公式(1)计算可知。随着时间间隔增加，*PPF* 指数逐渐降低，相关的 *PPF* 指数曲线由公式(2)使用双指数公式拟合。

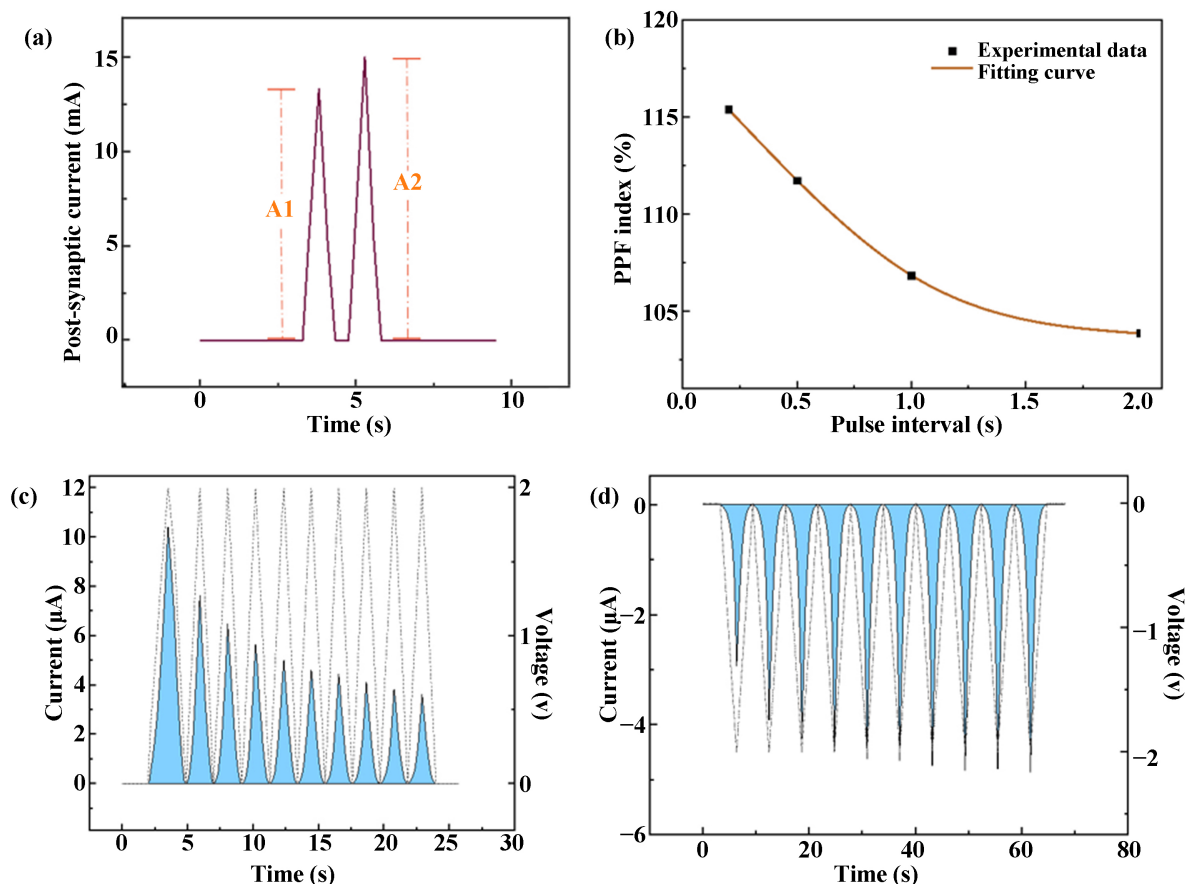
$$PPF_{\text{index}} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$PPF = C_1 \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_1}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_2}\right) \quad (2)$$

(1)式中  $A_1$  和  $A_2$  分别是由第一和第二突触前棘波诱导的通道电流，即第一脉冲和第二脉冲施加到器件的电导值。(2)式中和分别是快速衰减周期和慢速衰减周期的弛豫时间，和是弛豫次数的比率，是时间间隔。

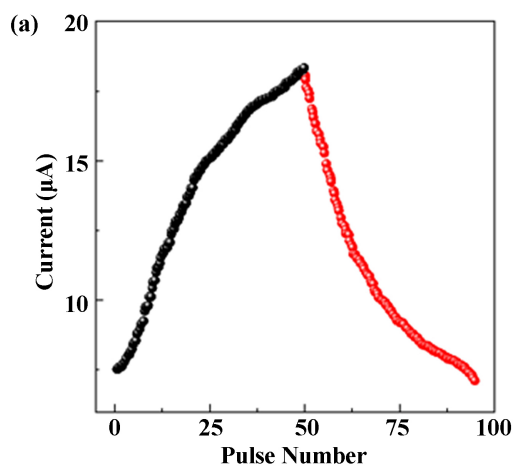
短期可塑性还包括短期增强(STP)和短期抑制(STD)。STP 表现为连续的刺激下，突触传递效率逐渐增强的现象。STD 表现为连续的刺激下，突触传递效率持续减弱的现象。如图 4(c)所示，当向器件连续

施加多个正脉冲(+2.0 V)时, 突触电流呈现出逐渐增加的趋势, 器件的电导逐渐增大; 如图 4(d)所示, 当连续施加多个负脉冲(-2.0 V)时, 突触电流呈逐渐减少的趋势, 器件的电导逐渐减小。



**Figure 4.** (a) PPF state in the Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO artificial synapse; (b) PPF ratio as a function of pulse interval; (c) and (d) show STP and STD effects of the device under continuous triangular pulse stimulation

**图 4.** (a) Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 人工突触的 PPF 状态; (b) 脉冲间隔的 PPF 比; (c)和(d) 为该装置在连续三角形脉冲刺激下的 STP 和 STD 效应



**Figure 5.** Showing LTP and LTD effects of the devices

**图 5.** 显示设备的 LTP 和 LTD 效应

短期记忆经过多次重复刺激可转变为长期记忆。LTP 是指神经元之间重复或强烈的刺激导致突触传递效率长期增加的现象。LTD 是突触的持续抑制行为，在清除记忆中发挥重要作用。通过向人工突触器件施加 100 个连续正脉冲和 100 个连续负脉冲来模拟长期增强和长期抑制。如图 5，在 +5.0 V 脉冲的持续刺激下，其阻值逐渐减小，电流逐渐增大，电导也随之增大。这种阻值的变化可以看作是突触强度的增强。在 -5.0 V 的持续刺激下，其电阻逐渐增加，电流逐渐减小，电导也逐渐减小。这种阻值变化反映了突触强度的减弱。器件在这个过程中，表现出了良好的电导调制特性。

#### 4. 总结

我们设计了一种全无机卤化物钙钛矿薄膜人工突触，使用溶胶凝胶法制备了 Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 结构。使用脉冲电压作为刺激信号模拟生物突触可塑性，当施加 0 V→-1 V→1 V→0 V 的连续扫描电压时，发现器件在高低阻态之间发生转换，存在置位与复位现象，并具有电导连续可调的特点。经过多次循环扫描后，仍能维持这种特性。同时，施加两个连续脉冲时，我们发现器件表现出配对脉冲促进 (PPF) 特性，第二个脉冲产生的突触电流大于第一个脉冲产生的电流。在连续多个正(负)脉冲刺激下，我们发现器件在短期记忆(STD、STP)和长期记忆(LTD、LTP)方面都有良好的表现。这些特征表明，Au/CsPbBr<sub>3</sub>/ITO 薄膜人工突触具有良好的电学性能，在神经形态计算方面有巨大的发展潜力。

#### 参考文献

- [1] Lin, Y., Yang, W., Chiang, Y. and Chen, W. (2022) Recent Advances in Organic Phototransistors: Nonvolatile Memory, Artificial Synapses, and Photodetectors. *Small Science*, **2**, Article 2100109. <https://doi.org/10.1002/sssc.202100109>
- [2] Xia, Q. and Yang, J.J. (2019) Memristive Crossbar Arrays for Brain-Inspired Computing. *Nature Materials*, **18**, 309-323. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0291-x>
- [3] Bousoulas, P., Papakonstantinou, C., Kitsios, S., Moustakas, K., Sirakoulis, G.C. and Tsoukalas, D. (2021) Emulating Artificial Synaptic Plasticity Characteristics from SiO<sub>2</sub>-Based Conductive Bridge Memories with Pt Nanoparticles. *Micromachines*, **12**, Article 306. <https://doi.org/10.3390/mi12030306>
- [4] Paramanik, S., Maiti, A., Chatterjee, S. and Pal, A.J. (2021) Large Resistive Switching and Artificial Synaptic Behaviors in Layered Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> Lead-Free Perovskite Memory Devices. *Advanced Electronic Materials*, **8**, Article 2100237. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100237>
- [5] Fang, L., Dai, S., Zhao, Y., Liu, D. and Huang, J. (2019) Light-Stimulated Artificial Synapses Based on 2D Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Electronic Materials*, **6**, Article 1901217. <https://doi.org/10.1002/aelm.201901217>
- [6] Saleem, M.I., Yang, S., Batoool, A., Sulaman, M., Veeramalai, C.P., Jiang, Y., *et al.* (2021) CsPbI<sub>3</sub> Nanorods as the Interfacial Layer for High-Performance, All-Solution-Processed Self-Powered Photodetectors. *Journal of Materials Science & Technology*, **75**, 196-204. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.07.049>
- [7] Zhao, X., Wang, Z., Li, W., Sun, S., Xu, H., Zhou, P., *et al.* (2020) Photoassisted Electroforming Method for Reliable Low-Power Organic-Inorganic Perovskite Memristors. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article 1910151. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910151>
- [8] Ohno, T., Hasegawa, T., Tsuruoka, T., Terabe, K., Gimzewski, J.K. and Aono, M. (2011) Short-Term Plasticity and Long-Term Potentiation Mimicked in Single Inorganic Synapses. *Nature Materials*, **10**, 591-595. <https://doi.org/10.1038/nmat3054>
- [9] Ma, F., Zhu, Y., Xu, Z., Liu, Y., Zheng, X., Ju, S., *et al.* (2020) Optoelectronic Perovskite Synapses for Neuromorphic Computing. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article 1908901. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908901>
- [10] Wan, X., Yu, Z., Tian, W., Huang, F., Jin, S., Yang, X., *et al.* (2020) Efficient and Stable Planar All-Inorganic Perovskite Solar Cells Based on High-Quality CsPbBr<sub>3</sub> Films with Controllable Morphology. *Journal of Energy Chemistry*, **46**, 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.10.017>
- [11] Zhu, J., He, B., Gong, Z., Ding, Y., Zhang, W., Li, X., *et al.* (2020) Grain Enlargement and Defect Passivation with Melamine Additives for High Efficiency and Stable CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem*, **13**, 1834-1843. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903288>
- [12] Cao, X., Zhang, G., Jiang, L., Cai, Y., Wang, Y., He, X., *et al.* (2021) Achieving Environment-Friendly Production of CsPbBr<sub>3</sub> Films for Efficient Solar Cells via Precursor Engineering. *Green Chemistry*, **23**, 2104-2112.

- <https://doi.org/10.1039/d1gc00106j>
- [13] Xiang, W., Wang, Z., Kubicki, D.J., Tress, W., Luo, J., Prochowicz, D., *et al.* (2019) Europium-Doped CsPbI<sub>2</sub>Br for Stable and Highly Efficient Inorganic Perovskite Solar Cells. *Joule*, **3**, 205-214. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.10.008>
- [14] Zhong, W., Liu, Q., Jiang, Y., Deng, M., Li, W. and Tang, X. (2022) Ultra-High Dielectric Tuning Performance and Double-Set Resistive Switching Effect Achieved on the Bi<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub> Thin Film Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Colloid and Interface Science*, **606**, 913-919. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.109>
- [15] Muenstermann, R., Menke, T., Dittmann, R. and Waser, R. (2010) Coexistence of Filamentary and Homogeneous Resistive Switching in Fe-Doped SrTiO<sub>3</sub> Thin-Film Memristive Devices. *Advanced Materials*, **22**, 4819-4822. <https://doi.org/10.1002/adma.201001872>