_ НАНОЭЛЕКТРОНИКА И НЕЙРОМОРФНЫЕ ____ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

УДК 621.315.592

ПОЛИМЕРНЫЕ И ПЕРОВСКИТНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МЕМРИСТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2022 г. А. Н. Алешин^{1,*}

1 Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

**E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru* Поступила в редакцию 29.06.2021 г. После доработки 12.07.2021 г. Принята к публикации 26.07.2021 г.

Синаптические материалы и устройства, имитирующие биологические синапсы, являются важными строительными блоками для нейроморфных вычислительных операций. Полимерные, перовскитные и композитные (органика-неорганика) оптоэлектронные синаптические устройства для нейроморфных операций на основе мемристорных структур рассмотрены в качестве электронных аналогов синапса в электронных сетях. Прогресс в области оптоэлектроники показал, что электрическое смешение и свет могут быть составными элементами синаптических устройств. С помощью таких оптоэлектронных синаптических устройств можно моделировать ряд важных биологических синаптических функций, таких как краткосрочная пластичность, долговременная пластичность, пластичность, зависящая от времени спайков и спайк-рейтинга. Моделирование синапсов возможно с помощью мемристорных устройств и материалов с эффектом резистивного переключения сопротивления под действием электрического поля и света. Описаны результаты исследований эффекта резистивного переключения в полимерных, металлоорганических перовскитных композитных (органика-неорганика) мемристорных материалах и устройствах на их основе. Показано, что включение в матрицы полимеров и металлоорганических перовскитов частиц графена и оксида графена приводит к эффекту переключения и памяти в таких мемристорных материалах и устройствах. что открывает возможности их использования в качестве оптоэлектронных синаптических устройств в нейроморфных операциях.

DOI: 10.56304/S1992722321060029

введение

В последние годы в мире активно разрабатываются проекты, предполагающие развитие технологий нейроинтерфейсов (brain-computer interface), являющихся набором программно-аппаратных комплексов, позволяющих управлять внешними устройствами напрямую с помощью электрических сигналов мозга, которые трансформируются в команды управления благодаря технологиям искусственного интеллекта. Разрабатываются интерфейсы, обеспечивающие самостоятельное формирование целей, оценку ситуаций, прогнозирование их развития и принятие решений. Мировой рынок нейроинтерфейсов в 2019 г. составил \$1.2-1.3 млрд и до 2027 г. этот сегмент будет расти в среднем на 15% в год. США за 7 лет инвестировали в технологии "brain-computer interface" более \$1.2 млрд. (общий планируемый объем вложений – \$6 млрд.), на Китайский "China Brain Project" выделено финансирование не менее \$3 млрд. Все эти факты подтверждают актуальность и важность рассматриваемого направления исследований.

Нейроморфные вычисления имеют большой потенциал при реализации энергосберегающих процессов самоадаптивного обучения и параллельных вычислений. При этом синаптические материалы и устройства, имитирующие биологические синапсы, являются важными строительными блоками для нейроморфных вычислительных операций [1, 2]. Полимерные, перовскитные и композитные (органика-неорганика) оптоэлектронные синаптические устройства для нейроморфных операций на основе мемристорных структур рассматриваются в качестве электронных аналогов синапса в электронных сетях. Большинство работ в этой области посвящено использованию мемристоров на основе неорганических материалов, что объясняется наличием существующих технологий производства таких устройств. Полимерные, перовскитные и композитные (органика-неорганика) мемристорные устройства представляют собой особый класс электронных



Рис. 1. Схема построения запоминающих устройств из полимерных и перовскитных композитных материалов, служащих базовой единицей для моделирования искусственных синапсов.

элементов для имитации свойств синапса и создания нейроморфных систем. Преимуществами органических и перовскитных материалов являются: низкая себестоимость производства, малый вес, низкое энергопотребление, возможность реализации гибких схем, а также их способность формировать 3D-сети методом самоорганизации. Прогресс в области оптоэлектроники показал, что электрическое смещение и свет могут быть составными элементами синаптических устройств. С помощью таких оптоэлектронных синаптических устройств можно моделировать ряд важных биологических синаптических функций, таких как краткосрочная пластичность, долговременная пластичность, пластичность, зависящая от времени спайков и спайк-рейтинга [3-5]. Большое внимание уделяется моделированию синапсов с помощью мемристорных устройств и органических материалов с эффектом резистивного переключения под действием электрического поля и света [4-8]. Резистивная память с произвольным доступом (Resistive random access memory – RRAM) является новой высокопроизводительной платформой для хранения данных и моделирования синапсов, так как такие устройства отличаются хорошей масштабируемостью, высокой скоростью работы и малой энергоемкостью [9]. В то же время механизм резистивного переключения как в неорганических, так и в органических ячейках RRAM до сих пор до конца не выяснен и является предметом интенсивных исследований [10]. Металлоорганические галогенидные перовскиты [11] совмещают в себе преимущества неорганических и органических резистивных материалов, что делает их перспективными для применения в ячейках RRAM и синаптических устройствах [12-14]. На рис. 1 представлена схема построения запоминающих устройств (ячеек RRAM и полевых транзисторов) из полимерных и перовскитных композитных материалов; такое запоминающее устройство будет служить базовой единицей для моделирования искусственных синапсов. Ячейки RRAM на основе металлоорганических перовскитов были исследованы в [12, 13], где отмечались их стабильность и многоразовый характер операций запись-стирание. Оптоэлектронные мемристоры для нейроморфных операций на основе пленок металлоорганических перовскитов, работающие в импульсном режиме, были продемонстрированы в 2021 г. [14]. Однако мемристоры на основе композитных пленок перовскит-частицы графена и оксида графена – не были исследованы до настоящего времени.

Целью настоящей работы является исследование эффектов резистивного переключения в полимерных и металлоорганических перовскитных композитных (органика—неорганика) мемристорных материалах и устройствах с точки зрения их использования в качестве оптоэлектронных синаптических устройств в нейроморфных операциях. Показано, что включение в матрицы полимеров и металлоорганических перовскитов частиц графена и оксида графена приводит к эффекту переключения и памяти в таких мемристорных материалах и устройствах.

МЕТОДЫ

В качестве материалов для изготовления полимерных и композитных ячеек RRAM, предназначенных для моделирования синапсов, выбраны растворимые в органических растворителях полифункциональные полимеры: poly(9vinylcarbazole) (**PVK** – $(C_{14}H_{11}N)_n$), молекулярная масса $Mw \sim 1.1 \times 10^6$, ширина запрещенной зоны $E_g \sim$ ~ 3.6 \ni B; poly(9,9dindodecylfluorenyl2,7diyl) (**PFD** – $(C_{31}H_{44}B_2O_5)_n, Mw \sim 5.18 \times 10^2, E_g = 3.36 \text{ }\text{B}\text{; polyvi-}$ nylchloride (**PVC** – $(C_2H_3Cl)_n$, $Mw \sim 4 \times 10^4 - 1.45 \times 10^4 - 1.4$ $\times 10^5$, $E_g = 4.86$ эВ; и их композиты с частицами графена (Gr) диаметром от 200 до 300 нм (высокотемпературный восстановленный графен (HTRG)) и частицами оксида графена (GO) диаметром от 400 до 500 нм. Концентрация частиц Gr и GO в матрице полимеров варьировалась в пределах 1-3 мас. %. Полимеры PVK, PFD и подложки ITO/ПЭТ были приобретены в SigmaAldrich, РVС – ФГУП ВНИИСВ (г. Тверь), частицы Gr и GO (ООО АкКоЛаб (г. Москва)) использовались без дополнительной обработки.

Для приготовления ячеек RRAM на основе металлоорганических перовскитов использовали металоорганических порошки перовскитов CH₃NH₃PbBr₃ c $E_g \sim 2.3$ эВ и CH₃NH₃PbI₃ c $E_{\rho} \sim$ ~ 1.55 эВ (обозначаются как MAPbBr₃ и MAPbI₃ соответственно), приобретенные в Xi'an Polymer Light Technology Corp., применявшиеся без дополнительной обработки. В качестве второго компонента композитов были выбраны частицы GO (ООО АкКоЛаб). При изготовлении образцов сэндвич-структур для ячеек RRAM использовали стеклянные и полимерные (РЕТ) подложки со слоем **ITO** ((In₂O₃)_{0.9}(SnO₂)_{0.1}), водную дисперсию проводящего полимера (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrene sulfonate) (PEDOT:PSS) c массовой долей PEDOT:PSS = 0.013, а также производные фуллеренов: [6, 6]-Phenyl C₆₁ buty1ric acid methyl ester, [60] PCBM, $(C_{72}H_{14}O_2)$, Mw ~ $\sim 9.1 \times 10^2$ (все Sigma Aldrich). Порошки перовскитов и частицы Gr и GO соответственно растворяли и диспергировали в DMF (N,N-Dimethylformamide, C₃H₇NO) или DMA (N,N-Dimethylacetamide, C_4H_9NO). Полученные растворы смешивали в разных массовых пропорциях (например, 9.7:0.3), затем смеси диспергировали ультразвуком в течение 10 мин с помощью ультразвуковой мешалки Bandelin Sonopuls HD 2070 на частоте 20 кГи. Полученные растворы в объеме 20 мл наносили в виде пленок на стеклянные подложки с проводящими ІТО-электродами с помощью центрифугирования со скоростью 500-2000 об./мин. Далее образцы высушивали при температуре 100°С в течение 15 мин для удаления растворителя. На полученные образцы наносили пленки [60] РСВМ (20 мл раствора [60] РСВМ в



Рис. 2. Структуры молекул полимеров PVK (a), PFD (б), PVC (в), а также металлоорганических перовскитов $CH_3NH_3PbBr_3(I_3)$ (г) и оксида графена (д).

хлороформе) по технологии, аналогичной технологии нанесения растворов перовскитов с частицами GO. Толщина рабочего слоя полученных ячеек RRAM составляла 300–400 нм. На рис. 2 показаны структуры молекул полимеров: PVK (а), PFD (б), PVC (в), а также металлоорганических перовскитов CH₃NH₃PbBr₃(I₃) (г) и оксида графена (д). На рис. 3 представлены структуры ячеек RRAM на основе Al/PVK:Gr(GO)/ITO/PET (а) и металлоорганических перовскитов MA^+ Pb X^- , где $MA^+ = CH_3NH_3$, $X^- - Br_3$ или I₃ (б).

Спектры поглощения композитных полимерных пленок с частицами Gr и GO, а также пленок металлоорганических перовскитов CH₃NH₃PbBr₃:GO и CH₃NH₃PbI₃:GO со слоем [60] PCBM (толщина ~1 мкм), нанесенных на кварцевые подложки, исследовали на спектрометре Cary-50 (Varian) (190-1100 нм, спектральное разрешение - 0.1 нм).Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов измеряли в сэндвич-геометрии на постоянном токе и при подаче импульсного смещения по двухзондовой схеме при 290 К в темноте и при облучении имитатором солнечного света с использованием автоматизированной измерительной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение на контактах сэндвич-структур варьировали в пределах от -1.5 до 1.5 В с переменным шагом. ВАХ композитных пленок в импульсном режиме измеряли при 300 К на установ-



Рис. 3. Структуры ячеек RRAM на основе Al/PVK: Gr(GO)/ITO/PET (а) и металлоорганических перовскитов MA^+ Pb X^- , где $MA^+ = CH_3NH_3$, $X^- - Br_3$ или I₃ (б), а также полевого транзистора на основе PVK:GO (в).

ке с генератором тока PCG10А. При этом на образец и последовательно соединенное с ним сопротивление нагрузки с генератора подавали импульсное напряжение длительностью 2 мс треугольной формы, максимальное значение тока составило 100 мкА, период тактовой частоты – 4 мкс. В качестве нижнего электрода образцов выступал слой ITO, в качестве верхнего – золотой прижимной контакт площадью $S = 10^{-4}$ см². Измерение напряжения проводили с помощью двухканального осциллографа PS500. Контакты к электродам при измерении BAX на постоянном токе выполняли серебряной проволокой с использованием углеродной и серебряной паст (SPI).



Рис. 4. Спектры поглощения пленок РVК, РVК:Gr, PVK:GO (GO и Gr ~ 2-3 мас. %) (а); спектры поглощения пленок металлоорганических перовскитов CH₃NH₃PbBr₃ (*1*) и CH₃NH₃PbI₃ (*3*) и этих же пленок со слоем [60] PCBM (*2*, *4* соответственно) (б). Стрелки показывают край поглощения исследованных металлоорганических перовскитов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты исследований спектров поглощения пленок PVK, PVK:Gr, PVK:GO показаны на рис. 4а. Из приведенных данных видно, что край поглощения чистого PVK-полимера лежит в спектральной области ~350 нм. Внедрение частиц Gr и GO при их концентрации ~2–3 мас. % приводит к уменьшению интенсивности поглощения на 20 и 40% соответственно в диапазоне 350– 380 нм, а также к появлению "хвостов" спектров поглощения в спектральном диапазоне выше 380–1100 нм. Такой характер спектров поглощения аналогичен поглощению в композитных пленках на основе других полимерных полупроводников с частицами Gr и GO.

На рис. 46 показаны спектры поглощения пленок металлоорганических перовскитов

CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ (кривые 1 и 3 соответственно), а также спектры поглощения этих пленок, покрытых слоем [60] РСВМ (кривые 2 и 4 соответственно) на кварцевых подложках. Стрелки показывают край поглощения исследованных металлоорганических перовскитов. Как видно из рис. 46. край поглошения металлоорганического перовскита CH₃NH₃PbBr₃ находится в спектральной области ~540 нм (*E_g* ~ 2.3 эВ), а CH₃NH₃PbI₃ в спектральной области ~800 нм (Eg ~ 1.55 эВ). Как следует из рис. 46. нанесение слоя [60] РСВМ на пленки металлоорганических перовскитов приводит к значительному увеличению поглощения в таких структурах (кривые $2 \, \text{и} 4$), что широко используется при изготовлении как полимерных, так и перовскитных солнечных элементов.

Композитные пленки, описанные выше, были применены для исследования энергонезависимого эффекта WORM (write once read many) памяти, при этом полимеры PVK, PFD и PVC использовались в качестве матриц для частиц Gr и GO, являющихся ловушками для носителей заряда. Экспериментальные ВАХ таких структур приведены на рис. 5а. Как видно из рис. 5а-5в, эффект памяти для структур вида Al/PVK(PFD):GO(Gr)/ITO/PET заключается в переключении проводимости композитной пленки из низко- в высокопроводящее состояние при подаче смещения ~0.1-0.2 В на Al-ITO-электроды, что соответствует напряженности электрического поля $E \sim 3-4 \times 10^4$ В/см. При этом, как видно из представленных результатов, ВАХ образцов следуют линейному (омическому) закону как в исходном, так и в конечном состоянии, а отношение конечного и начального тока через образец (j_2/j_1) варьировалось в пределах ~2-200. Аналогичные результаты были получены для ряда других образцов композитных пленок PVK:Gr, PVK:GO, PFD:Gr, PVC:GO с содержанием Gr и GO в пределах 1–3 мас. % [15, 16]. Отметим, что величины напряжений переключения в структурах вида Al/PVK(PFD):GO(Gr)/ITO/PET оказались значительно ниже пороговых напряжений для композитов полимер-неорганические наночастицы и полимер-графен, известных из литературы. Для всех исследованных в настоящей работе образцов при эффекте переключения наблюдается резкое, на 1-2 порядка, увеличение тока через структуру, что указывает на переход из состояния "выключено" в состояние "включено" (процесс "записи"). Образец остается во "включенном" состоянии и при обратном направлении сканирования по напряжению, а также при многократном сканировании как при положительном, так и при отрицательном смещении на электродах. В ряде случаев наблюдался эффект обратного переключения пленок Al/PVK:GO(Gr)/ITO/PET в относительно низкопроводящее состояние.



Рис. 5. ВАХ композитных пленок: Al/PVK:Gr/ITO/PET, Al/PVK:GO/ITO/PET, (a, б, в), пленок Ag/[60] PCBM/CH₃NH₃PbBr₃:GO/ PEDOT:PSS/ITO/glass в темноте (г, д) и Ag/[60] PCBM/CH₃NH₃PbI₃:GO/PEDOT:PSS/ITO/glass при освещении имитатором солнечного света (е, ж, з) с эффектами резистивного переключения.

Аналогичное поведение ВАХ наблюдалось в пленках металлоорганических перовскитов с частицами GO: CH₃NH₃PbBr₃(I₃):GO в темноте (рис. 5г. 5д) и при освещении имитатором солнечного света (рис. 5е-5з). Как видно из этих результатов, в обоих типах образцов CH₃NH₃PbBr₃:GO и СН₃NH₃PbI₃:GO наблюдается эффект переключения из низкопроводящего в относительно высокопроводящее состояние при подаче как положительного, так и отрицательного смещения ~0.1-1.0 В на Ад- и ІТО-электроды, что соответствует напряженности электрического поля Е ~ ~ $10^{5}-10^{6}$ B/см как в темноте, так и при освещении имитатором солнечного света. Наиболее отчетливо переключение тока наблюдалось в пленках CH₃NH₃PbBr₃:GO при приложении смещения ~0.2 В (рис. 5г). При этом, как видно из рис. 5д, ВАХ образцов CH₃NH₃PbBr₃:GO следуют





Рис. 5. Окончание.

ния в мемристорных устройствах на основе компо-

зитов металлоорганических перовскитов с частицами GO, что позволяет достигать многократной за-

писи информации в таких структурах. Эффект

переключения в пленках CH₃NH₃PbBr₃:GO во

многом напоминает характер переключения в

композитных пленках полимеров (PVK, PFD и

PVC) с частицами оксида графена, исследованных в

Рис. 5. Окончание.

линейному (омическому) закону как в исходном, так и в конечном состоянии, а отношение токов через эти образцы до и после переключения достигает ~10². Большинство образцов СН₃NH₃PbBr₃:GO оставалось во "включенном" состоянии и при обратном направлении сканирования по напряжению, а также при многократном сканировании как при положительном, так и при отрицательном смещении на электродах без существенного гистерезиса ВАХ, что указывает на тип переключения, характерный для одноразовой RRAM – WORM-памяти. Аналогичные результаты были получены и для других образцов композитных пленок CH₃NH₃PbBr₃(I₃):GO с содержанием GO в пределах 1-3 мас. %. Отметим, что многоразовый эффект переключения в пленках металлоорганических перовскитов наблюдался как на постоянном токе [13], так и в импульсном режиме [14], при этом отмечались хорошая стабильность на воздухе и повторяемость результатов. В настоящее время нами также проводятся исследования многократного эффекта переключе-

2022

[15]. Что касается композитных пленок на основе другого, более узкозонного металлоорганического перовскита и частиц GO (CH₃NH₃PbI₃:GO), то в таких структурах эффект переключения также наблюдался в темноте. Однако, как видно из рис. 5е-53, при освещении имитатором солнечного света ВАХ пленок CH₃NH₃PbI₃:GO демонстрируют ярко выраженный эффект фотоиндуцированного переключения с отношением токов $\sim 3 \times 10^3$ при обратном смещении и эффект каскадного переключения при прямом смещении. Наблюдаемые различия в характере эффекта переключения могут быть связаны с меньшей шириной запрещенной зоны металлоорганического перовскита CH₃NH₃PbI₃ по сравнению СН₃NH₃PbBr₃, что приводит к большей фоточувствительности и к эффекту фотоиндуцированно-

с



Рис. 5. Окончание.

го переключения в таких пленках. В ряде исследованных образцов также наблюдался эффект обратного переключения пленок CH₃NH₃PbI₃:GO в относительно низкопроводящее состояние.

Как известно, возбуждение синапсов, как и их моделирование мемристорными устройствами, носит импульсный характер. В этой связи интересным представляется понимание реакции описанных выше композитных пленок на импульсное возбуждение. На рис. 6 показаны ВАХ композитных пленок Au/PVK:Gr/ITO/PET, Au/PFD:Gr/ITO/PET (вставка на рис. 6) при подаче треугольного импульсного напряжения на ITO-Аи-электроды [16]. Как видно из рис. 6, для всех исследованных образцов ВАХ при увеличении напряжения имеют S-образный вид. Переход из низко- в высокопроводящее состояние происходит при пороговых напряжениях V_T, различающихся по величине для различных типов полимерных пленок, при этом во всех случаях наблюдается резкое падение напряжения на образцах без существенного изменения протекающего через них тока, что может быть связано с эффектом



Рис. 6. ВАХ композитных пленок Au/PVK:Gr/ ITO/PET. На вставке: Au/PFD:Gr/ITO/PET при подаче треугольного импульса на ITO-Au-электроды.

шнурования тока. Пороговые напряжения переключения V_T составляют ~3-3.5, ~7-8 и ~15-16 В для композитных пленок PVK:Gr, PFD:Gr и PVC:GO соответственно. Сопротивление пленок после переключения меняется на порядок (т.е. в низкопроводящем состоянии ~200-500 кОм, а в высокопроводящем состоянии ~20-40 кОм). При уменьшении напряжения образцы, как правило, не возвращаются в низкопроводящее состояние, а остаются в состоянии с высокой проводимостью. Как видно из рис. 6. ВАХ пленки PVK:Gr. находящейся в высокопроводящем состоянии, имеет сверхлинейную зависимость в отличие от пленок PFD:Gr и PVC:GO, где наблюдаются линейные ВАХ. Изменения тока при переключении составляют ~0.2 мкА для образца PFD:Gr и ~5 мкА для образца PVC:GO, в то время как для пленки PVK:Gr изменение тока равно нулю. Наблюдаемые различия связаны с различными временами переключения образцов, которые составляют ~20, ~30 и ~4 мкс для пленок PFD:Gr, РVC:GO и PVK:Gr соответственно. Время переключения пленки PVK:Gr при периоде тактовой частоты счетчика 1 мкс составило ~1 мкс, что совпадает с выбранным периодом тактовой частоты счетчика. Повторная подача импульсов той же или обратной полярности на образцы не приводит к обратному переключению в низкопроводящее состояние, поэтому в исследованных композитных пленках наблюдается эффект одноразовой WORM-памяти.

Неустойчивости с *S*-образной ВАХ, наблюдаемые в пленках PVK:Gr и др., напоминают по своим характеристикам эффекты переключения, которые наблюдаются в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (**ХСП**) [17]. Согласно модели [18] в случае ХСП эффект неустойчивости



Рис. 7. Эффект переключения в ВАХ полевого транзистора на основе PVK:GO при $V_G = 0$ В. Вставка 1 – гистерезис ВАХ полевого транзистора на основе PVK:GO при $V_G = 0$ В; вставка 2 – I_{SD} от V_{SD} при различных значениях V_G при $V_{SD} > 10$ В.

тока обусловлен электронно-тепловыми явлениями, протекающими в пленке в сильных электрических полях. При этом для возникновения неустойчивости с *S*-образной ВАХ необходима положительная обратная связь, которая устанавливается между процессами нагрева и увеличения тока в материале с активационной температурной зависимостью.

Эффекты переключения, аналогичные описанным выше эффектам переключения в сэндвич-структурах, наблюдались в полевых транзисторных структурах на основе PVK:GO в планарной геометрии (рис. 3в, 7) [19], а также в полевых транзисторных структурах на основе металлоорганических перовскитов с частицами GO (CH₃NH₃PbBr₃:GO) и в транзисторах на основе неорганических перовскитных нанокристаллов CsPbI₃. Как следует из рис. 7, результаты, полученные для таких структур, воспроизводимы и обратимы по напряжению, что позволяет реализовывать имитацию синапсов такими ячейками на основе композитных полевых транзисторных структур.

В дополнение к ВАХ на постоянном и импульсном токе были исследованы циклические ВАХ пленок PVK:Gr(GO) [20]. Установлено, что потенциал окислительно-восстановительного перехода Gr/(GO) соответствует интервалу напряжений, при которых происходит процесс переключения в композиционных PVK:Gr(GO)/ITO/PETпленках с эффектом резистивного переключения (рис. 8а). При этом для чистого полимера PVK (без Gr и GO) таких особенностей BAX не наблю-



Рис. 8. Циклические ВАХ РVК:GO/ITO/PET в растворе 0.1 М ТВАСІО₄/АN в атмосфере N_2 при скорости сканирования 50 мВ/с (а); для РVК/ITO/PET в растворе 0.1 М ТВАСІО₄/АN в атмосфере N_2 (б).

дается (рис. 8б). Это дает основание полагать, что возможный механизм резистивного переключения в исследованных композитных пленках связан именно с окислительно-восстановительными процессами в PVK:Gr(GO), а также с процессами захвата и накопления носителей заряда в частицах Gr(GO), введенных в матрицу полимера PVK. Можно предположить, что этот вывод справедлив и для композитных пленок полупроводниковых полимеров с другими оксидными материалами, например с ZnO.

По-видимому, моделирование синапсов возможно также с использованием фото- и светоизлучающих полевых транзисторов на основе композитных пленок полимеров, перовскитов и наночастиц оксидных материалов (GO, ZnO, CsPbBr₃) [21, 22]. Такие структуры перспективны для моделирования и передачи синаптических сигналов в искусственных нейронных сетях путем трансформации электрических импульсов в оптические и обратно, как было показано в [22] на примере светоизлучающих полевых транзисторов на основе полимерной матрицы MEH-PPV с внедренными в нее наночастицами неорганического перовскита CsPbBr₃ (рис. 9). Таким образом, в настоящее время исследование оптоэлектронных синаптических устройств на основе полимерных и перовскитных композитных мемристорных материалов является актуальным и бурно развивающимся направлением.

ОБСУЖДЕНИЕ

Для того чтобы имитировать синаптическую пластичность биологической нервной системы, в идеале синаптическая электроника малого и сверхмалого размера необходима в качестве основного компонента нейроморфных вычислительных систем [1-6]. При этом важнейшей задачей является исследование систем биологической памяти, а также моделирование ее структуры. Нейронная нейроморфная сеть состоит из массива взаимосвязанных пре-нейронов и пост-нейронов, а синаптическая пластичность, вызванная химической передачей сигнала, связана с разнообразием пост-нейронов И пре-нейронов (рис. 10). Химический синапс, состоящий из аксонов, синаптических пространств и дендритов, является функциональным соединителем, который позволяет нейронам передавать нейросигналы соседним нейронам. Синаптическая пластичность является решающим фактором для обретения и функционирования памяти, а также способности к самообучению. По длительности синаптическую пластичность можно разделить на кратковременную (кратковременное усиление и кратковременное торможение) и долговременную (длительное усиление и длительное торможение). Постоянное изменение силы синаптических связей играет жизненно важную роль в консолидации формирования прочной памяти. Создание и развитие искусственных синаптических устройств на основе RRAM имитируют зависимую от активности долгосрочную контролируемую синаптическую пластичность, что открывает путь к расширенному обмену информации, который будет способствовать дальнейшему развитию высокоинтегрированных маломощных запоминающих устройств. Основная особенность искусственных синаптических материалов - это реализация функций энергонезависимой памяти, включая многоуровневое хранение данных. Как показано в [19–22], с помошью оптоэлектронных синаптических устройств возможно моделирование ряда важных биологических синаптических функций, таких как краткосрочная пластичность, долговременная пластичность, пластичность, зависящая от времени спайков и спайкрейтинга. Была продемонстрирована возможность моделирования синапсов с помощью мате-



Рис. 9. Зависимость импульсной электролюминесценции от импульсного напряжения для полевого светоизлучающего транзистора на основе MEH-PPV:CsPbBr₃ HK (1:1) при f = 1000 Гц при амплитуде импульсов $V_{SD} = -30$ В и длительности импульсов ~2 мкс (а); кинетика электролюминесценции для того же транзистора на основе MEH-PPV:CsPbBr₃ HK (1:1) композитной пленки при различных напряжениях V_{SD} , В: 1 = -10, 2 = -20, 3 = -25, 4 = -30 (б).

риалов с эффектом резистивного переключения под действием электрического поля и света и мемристорных устройств на их основе. Несмотря на многообразие моделей, описывающих механизм резистивного переключения как в неорганических, так и в органических мемристорных структурах [10], этот механизм в исследованных композитных пленках PVK:Gr(GO) и CH₃NH₃PbBr₃(I₃):GO, вероятно, связан с окислительно-восстановительными процессами, захватом и накоплением носителей заряда в частицах Gr(GO), введенных в матрицу полимера РVК [21] или металлоорганического перовскита. Результаты исследований эффектов резистивного переключения в полимерных и металлоорганических перовскитных композитных (полимер-частицы Gr и GO, ме-



Рис. 10. Схема регулирования синаптической пластичности от пресинаптических нейронов к постсинаптическим нейронам.

таллоорганический перовскит-частицы GO) мемристорных материалах и устройствах на их основе открывают перспективы их использования в качестве оптоэлектронных синаптических устройств в нейроморфных операциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы эффекты резистивного переключения в полимерных и металлоорганических перовскитных композитных (органика-неорганика) мемристорных материалах – пленках PVK (PFD, PVC):GO (Gr) и CH₃NH₃PbBr₃(I₃):GO. Показано, что включение в матрицы полимеров и металлоорганических перовскитов частиц графена и оксида графена приводит к эффекту переключения и памяти в таких мемристорных материалах и устройствах. Полученные результаты демонстрируют возможности использования таких материалов для создания энергонезависимых ячеек RRAM, а также оптоэлектронных синаптических устройств с электрическим и оптическим стимулированием для осуществления нейроморфных операций. Разработка и исследование свойств таких мемристорных материалов и устройств позволят реализовать крупномасштабное развертывание нейроморфных вычислительных операций в рамках искусственных нейронных сетей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kendall J.D., Kumar S. // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. P. 011305. https://doi.org/10.1063/ 1.5129306
- Park J. // Electronics. 2020. V. 9. P. 1414. https://doi.org/10.3390/ electronics9091414
- Zhao Y., Dai S., Liu D. et al. // Org. Electron. 2020. V. 83. P. 105749. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105749
- Zhang H.-T., Panda P., Lin J. et al. // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. P. 011309. https://doi.org/10.1063/1.5113574
- Chakraborty I., Jaiswal A., Saha A.K. et al. // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. P. 021308. https://doi.org/10.1063/1.5113536
- Xing X., Chen M., Gong Y. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2020. V. 21. P. 101. https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1725395
- Lapkin D.A., Emelyanov A.V., Demin V.A. et al. // Microelectron. Eng. 2018. V. 185–186. P. 43. https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.10.017
- Erokhin V. // Encyclopedia of Complexity and Systems Science / Ed. Meyers R.A. Springer, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27737-5_703-1
- Xu X.-X., Luo Q., Gong T.C. et al. // Chin. Phys. B. 2021. V. 30. P. 058702. https://doi.org/10.1088/1674-1056/abe0c4
- 10. Yang R. // Chin. Phys. B. 2020. V. 29. P. 097305. https://doi.org/10.1088/1674-1056/aba9c7

- 11. *Eames C., Frost J.M., Barnes P.R.F. et al.* // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 7497. https://doi.org/10.1038/ncomms8497
- 12. *Hwang B., Lee J.-S.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 673. https://doi.org/10.1038/s41598-017-00778-5
- 13. *Wu X., Yu H., Cao J.* // AIP Adv. 2020. V. 10. P. 085202. https://doi.org/10.1063/1.5130914
- 14. Das U., Sarkar P., Paul B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. P. 182103. https://doi.org/10.1063/5.0049161
- Крылов П.С., Берестенников А.С., Алешин А.Н. и др. // ФТТ. 2015. Вып. 57. С. 1639. https://doi.org/10.1134/S1063783415080168
- Крылов П.С., Берестенников А.С., Фефелов С.А. и др. // ФТТ. 2016. Вып. 58. С. 2476. https://doi.org/10.1134/S1063783416120155

- 17. Ovshinsky S.R. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. P. 1450.
- Цэндин К.Д., Лебедев Э.А., Шмелькин А.Б. // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 427.
- Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Komolov A.S. et al. // Org. Electron. 2015. V. 16. P. 186. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.11.006
- Aleshin A.N., Krylov P.S., Berestennikov A.S. et al. // Synth. Met. 2016. V. 217. P. 7. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.03.011
- 21. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Gushchina E.V. et al. // Org. Electron. 2017. V. 50. P. 213. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.08.004
- 22. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Chikalova-Luzina O.P. et al. // Synth. Met. 2020. V. 260. P. 116291. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116291