

基于层状多元金属氧化物的人造突触

刘强 倪尧 刘璐 孙林 刘甲奇 徐文涛

Artificial synapses based on layered multi-component metal oxides

Liu Qiang Ni Yao Liu Lu Sun Lin Liu Jia-Qi Xu Wen-Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 148501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220303

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220303>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于水热法制备三氧化钼纳米片的人工突触器件

Artificial synapse based on MoO_3 nanosheets prepared by hydrothermal synthesis

物理学报. 2020, 69(23): 238501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200928>

氧化物基忆阻型神经突触器件

Oxide-based memristive neuromorphic synaptic devices

物理学报. 2019, 68(16): 168504 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191262>

基于二维材料MXene的仿神经突触忆阻器的制备和长/短时程突触可塑性的实现

Fabrication of synaptic memristor based on two-dimensional material MXene and realization of both long-term and short-term plasticity

物理学报. 2019, 68(9): 098501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182306>

有机金属卤化物钙钛矿中的离子迁移现象及其研究进展

Recent progress of ion migration in organometal halide perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190853>

钠离子层状氧化物材料相变及其对性能的影响

Phase transitions of Na-ion layered oxide materials and their influence on properties

物理学报. 2022, 71(10): 108801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220291>

浅析电解质中离子输运的微观物理图像

Brief overview of microscopic physical image of ion transport in electrolytes

物理学报. 2020, 69(22): 226601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201519>

专题: 面向类脑计算的物理电子学

基于层状多元金属氧化物的人造突触*

刘强 倪尧 刘璐 孙林 刘甲奇 徐文涛†

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300350)

(2022 年 2 月 19 日收到; 2022 年 4 月 10 日收到修改稿)

神经形态电子学的迅速发展为生物神经系统仿生与模拟提供了有力支持. 具有三明治结构的两端人造突触电子器件不仅在结构上模拟了生物突触, 同时在类神经电脉冲信号的作用下可以完成对生物突触塑性的模拟与调控. 本文利用溶胶-凝胶法合成了具有层状结构的 $P3$ 相 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 多元金属氧化物. 借助其晶体结构中 Na^+ 易于嵌入/脱出的特性, 设计并制备了基于 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的离子迁移型人造突触, 器件在电脉冲信号的刺激下实现了对生物突触塑性的模拟, 并通过调校类神经尖峰脉冲信号, 成功对塑性行为进行了调控. 成功模拟了兴奋性突触后电流、双脉冲易化、脉冲数量依赖可塑性、脉冲频率依赖可塑性、脉冲电压幅值依赖可塑性和脉冲持续时间依赖可塑性. 同时, 器件实现了对摩斯电码指令的准确识别与响应.

关键词: 人造突触, 离子迁移, 多元金属氧化物, 突触塑性

PACS: 85.35.-p, 73.40.Mr, 77.22.Ej

DOI: 10.7498/aps.71.20220303

1 引言

近年来为进一步优化神经形态计算工作模式, 实现工作效率大幅提升, 突触电子学应运而生^[1-3], 将电子器件的电学属性与生物突触的塑性行为紧密联系, 有望打破目前利用传统计算机设备模拟神经网络时所面临的存储与计算难以并行、资源配置严重失衡且发展缓慢的现状^[4,5]. 不同类别的人造突触电子器件陆续被用以模拟生物突触, 旨在实现对突触塑性行为进行模拟, 并通过主动干预的手段对其进行调控, 有望打破冯·诺伊曼瓶颈的桎梏, 建立新一代的神经形态计算模式.

两端人造突触电子器件具有与忆阻器等电子元件相似的物理结构, 工作机制与生物突触更为相近, 凭借响应时间短、超低功耗、易于集成、应用场景丰富等特点受到了广泛关注^[6-9]. 常被设计为金属电极-活性层-金属电极的三明治结构, 其中活性

层的选取在一定程度上决定了器件整体的工作水平. 在近年的研究中, 利用卤化物钙钛矿^[10,11]、过渡金属氧化物^[12,13]、有机/无机半导体^[14]、无机盐^[15]等多类光电半导体材料作为器件活性物质所构建的人造突触, 展现出了优异的塑性可调控能力, 为神经形态电子器件的发展提供了新思路. 而具有层状结构的过渡金属氧化物, 由于其在外界激励下易实现电化学掺杂/脱掺杂^[16-18]的特性, 更接近于生物突触电信号-化学信号-电信号的神经信号传递形式, 是电化学型人造突触电子器件中极具发展潜力的活性功能材料. 具有 $P3$ 相层状结构的多元金属氧化物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 作为一种优良的离子传输材料, Na^+ 在其晶格中可实现往复穿梭^[19-21]. 在正电压的作用下, 位于外部电解质中的 Na^+ 可在电压作用下嵌入其晶格内部, 占据过渡金属原子层间的 Na 原子位点; 反之, 当撤去电压刺激后, $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 中所嵌入的 Na^+ 脱出晶格后返回电解质层^[22-24].

* 国家杰出青年科学基金 (批准号: T2125005)、天津市杰出青年科学基金 (批准号: 19JCJQJC61000) 和深圳市科技计划 (批准号: JCYJ20210324121002008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wentao@nankai.edu.cn

本文通过溶胶-凝胶法合成了多元层状金属氧化物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, 基于其 Na^+ 的电化学迁移特性设计并制备了两端离子迁移型人造突触. 在类神经电脉冲信号的激励下, 器件可对生物突触可塑性进行模拟与调控, 如兴奋性突触后电流 (excitatory postsynaptic current, EPSC)、双脉冲易化 (paired-pulse facilitation, PPF)、脉冲数量依赖可塑性 (spike-number dependent plasticity, SNDP)、脉冲频率依赖可塑性 (spike-frequency dependent plasticity, SFDP)、脉冲电压依赖可塑性 (spike-voltage dependent plasticity, SVDP)、脉冲持续时间依赖可塑性 (spike-duration dependent plasticity, SDDP) 等. 此外, 当对人造突触施加摩斯电码制式的电信号激励时, 器件可以准确识别摩斯电码内容并做出响应.

2 实验方法

2.1 材料制备

活性材料 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 常通过溶胶-凝胶法、固相法、共沉淀法、水热法等多种手段合成^[25,26]. 考虑到溶胶-凝胶法过程安全、易于操作且合成样品结晶质量好等优势, 本文采用此方法对目标材料 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 进行制备. 首先将称量好的

摩尔比例为 2:1:1 的乙酸钠、乙酸镍、乙酸锰置于样品瓶中并溶于去离子水, 室温条件下经磁力搅拌后得到浅绿色均一澄清的溶液. 向其中加入一定质量的螯合剂一水合柠檬酸, 并在 80 °C 时持续搅拌使溶液逐渐稠化变为溶胶, 之后持续加热实现溶胶向凝胶的转变. 将得到的凝胶置于鼓风烘箱内于 80 °C 烘干 8 h 后取出研磨并做压片处理. 为除去额外加入的一水合柠檬酸, 压制所得的药片需在 400 °C 的条件下退火处理 3 h. 此外, 为保证反应充分进行, 在除去螯合剂后药片仍需在 900 °C 条件下二次退火处理 12 h. 经研磨后, 便可得到结晶良好的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 粉末.

2.2 器件设计与机制

突触作为神经系统中最基本的结构单元, 承载着神经信号传递的职能^[27]. 如图 1(a) 所示, 生物突触由相互联结的前级神经元的轴突、后级神经元的树突及二者间的间隙构成. 在动作电位的刺激下前级神经元轴突尾部的离子通道打开, 神经元内的离子开始自由扩散, 导致突触前膜发生囊泡的胞吐行为, 向突触间隙中释放神经递质. 最终, 神经递质与突触后膜上具有识别性的受体相结合, 将动作电位传递到后级神经元, 形成了突触后电流^[28–30].

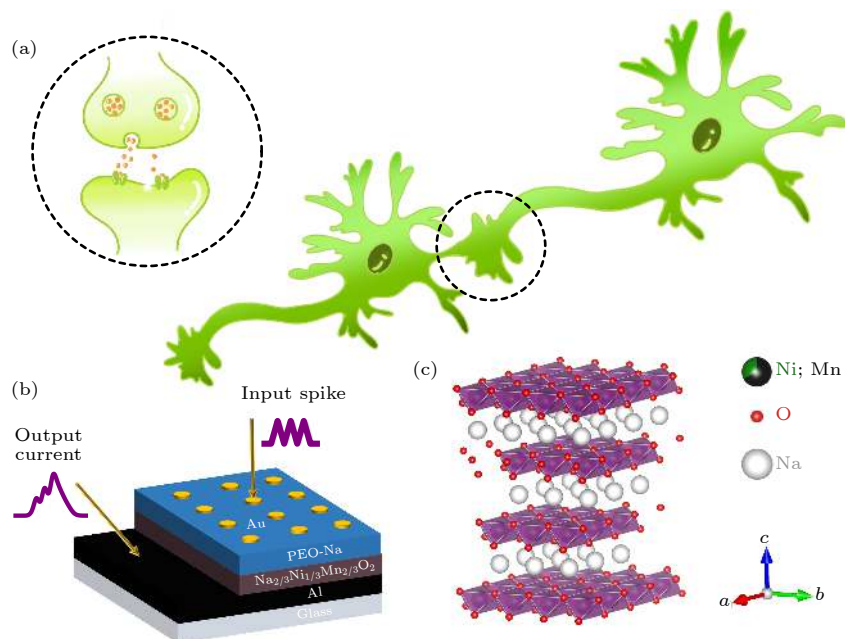


图 1 (a) 生物神经元及突触结构示意图; (b) 人工突触电子器件结构示意图; (c) $P3$ 相 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 结构示意图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of biological neuron and synapse structure; (b) schematic diagram of artificial synaptic electronic device structure; (c) schematic diagram of the structure of $P3$ phase $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$.

结合生物突触的工作机制, 设计了图 1(b) 所示的具有三明治结构的两端人造突触电子器件用来模拟生物突触. 器件的制备在底电极铝箔上完成, 各组制备顺序为: $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 涂层、PEO-Na 电解质薄层、顶电极 Au. 首先, 将质量比例为 7:2:1 的 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 粉末、乙炔黑、质量分数为 4% 的聚偏氟乙烯粘结剂 (溶于 N-甲基吡咯烷酮) 置于研钵中均匀混合后, 采用规格为 15 μm 的涂布器在底电极铝箔上进行涂布. 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的退火处理之后, 溶剂充分挥发, 可以获得 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 涂层, 用以对前级神经元的结构与功能进行模拟. 之后将铝箔裁剪为 2 cm \times 2 cm 的方形并粘贴在与之大小相当的玻璃衬底上, 以 3000 r/min, 30 s 的参数旋涂钠离子固态电解质溶液 (聚乙烯吡咯烷酮 (PEO) 与 NaClO_4 按照 8:1 的质量比溶于乙腈构成质量分数为 10% 的 PEO-Na 电解质溶液), 旋涂完成后按照 90 $^{\circ}\text{C}$ 的条件进行退火处理, 直至溶剂挥发完全后可得到 PEO-Na 电解质薄层, 实现对活性层表面的修饰 [31,32]. 最后, 通过定制的掩模版按照点状阵列的形状, 在 PEO-Na 薄层上进行蒸镀顶电极 Au. 根据所定制的掩模版尺寸, 点状电极的半径为 300 μm , 蒸镀过程中通过调整

参数可将电极厚度控制在 50 nm. 表面蒸镀了 Au 电极阵列的 PEO-Na 层对后级神经元进行了模拟. 金属氧化物活性层、PEO-Na 电解质层及其界面实现了对突触间隙的模拟 [33]. 图 1(c) 进一步形象化地描述了具有 P3 相 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 活性层的层状晶体结构, 每层过渡金属原子之间都有 Na 原子穿插其中.

3 实验结果与分析

3.1 材料物相结构及形貌测试

图 2(a) 为 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 粉末的 X 射线衍射测试图谱, 发现其存在 10 个衍射特征峰, 分别在 $2\theta = 16.1^{\circ}, 32.5^{\circ}, 37.0^{\circ}, 38.3^{\circ}, 42.3^{\circ}, 46.1^{\circ}, 53.9^{\circ}, 58.4^{\circ}, 65.9^{\circ}, 68.4^{\circ}$ 处. 将各特征峰与标准卡片对比后可以发现其分别与 (003), (006), (101), (012), (014), (015), (107), (018), (110), (113) 晶面对应. 由此可知, $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 晶格为六方晶系中具有 P3 相的层状结构 [34]. 在电脉冲信号激励下, 处于过渡金属原子层之间的 Na 原子易于在层间迁移并嵌入/脱出电解质薄层, 实现了层间的电化学掺杂/脱掺杂, 与生物突触中间隙内信号转变的过程类似.

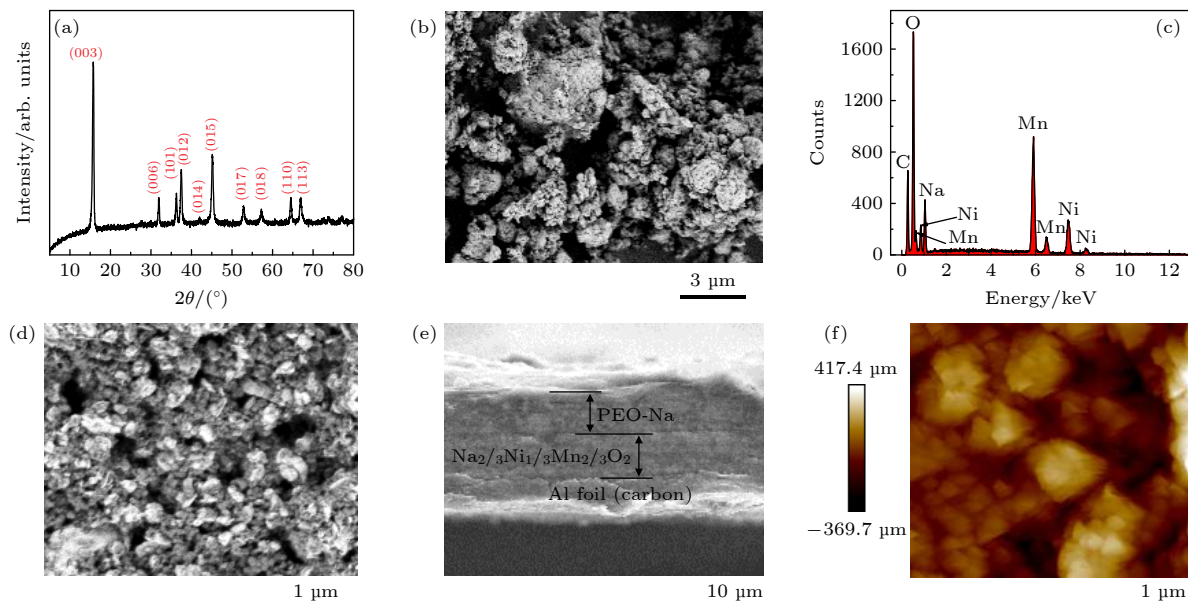


图 2 (a) $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 粉末 X 射线衍射测试图; (b) $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 粉末扫描电子显微镜测试图; (c) $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 粉末 X 射线能谱分析图; (d) $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 活性层扫描电子显微镜表面形貌测试图; (e) 底电极铝箔、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 活性层与 PEO-Na 电解质薄层扫描电子显微镜断面形貌测试图; (f) $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 活性层原子力显微镜测试图

Fig. 2. (a) X-ray diffraction test diagram of $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ powder; (b) scanning electron microscope test diagram of $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ powder; (c) EDS test diagram of $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ powder; (d) surface topography test diagram of $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ active layer scanning electron microscope; (e) bottom electrode Al foil, $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ active layer and PEO-Na electrolyte thin layer scanning electron microscope cross-sectional morphology test diagram; (f) atom force microscope test diagram of $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ active layer.

图 2(b) 为 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 粉末在扫描电子显微镜下的微观形貌, 其 X 射线能谱分析的结果如图 2(c) 所示. 不难看出, 粉末粒度均匀, 颗粒尺度约为 100 nm. 在能谱分析中, 除去粉末载体所含的碳元素外, 其余各元素所占权重之比与产物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的化学计量比相符, 进一步证明反应充分、合成产物可靠. 图 2(d) 为活性层扫描电子显微镜表面形貌测试图, 能清晰地看到涂层致密、均一. 底电极铝箔、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 活性层与 PEO-Na 电解质薄层扫描电子显微镜断面形貌测试图, 如图 2(e) 所示, 可以清晰地看到三层的层堆叠结构, 经测量得底电极铝箔厚度约为 4 μm , $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 涂层厚度约为 7.5 μm , 与规格为 10 μm 的涂布器误差范围相吻合, PEO-Na 电解质薄层厚度约为 8.6 μm . 图 2(f) 为活性层在原子力显微镜下所观测到的形貌, 对边长为 5 μm 的方形区域进行采样, 得到区域内的平均粗糙度为 84 nm, 相较于活性层的厚度可忽略, 由此可知所制备的活性层较为均匀、平整.

3.2 人造突触电子器件塑性测试

由于神经元间相互联结且联结强度可调等特点, 生物突触产生了塑性行为, 并称神经元间的联

结强度为突触权重. 在外界刺激下, 突触结构在动作电位的驱动下进行塑性调节. 不同的刺激引发突触权重的变化不同, 根据权重变化的特点, 将突触的塑性行为分为短时程塑性 (STP) 和长时程塑性 (LTP) 两类. 其中, STP 是构建神经网络的核心基础 [35–37], 其因塑性过程持续时间较短, 可应用于传感、识别、计算等众多领域. EPSC 作为神经活动中最基础的一种 STP, 是生物神经网络进行复杂活动时所传递的基础信号之一 [38].

基于层状多元金属氧化物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的两端人造突触电子器件具有三明治结构, 底电极铝箔与顶电极 Au 分别对突触前膜与后膜进行模拟, 金属氧化物活性层与钠离子固态电解质薄层相耦合, 构成离子迁移系统对突触间隙进行模拟. 利用金属探针将人造突触与外部测试设备相连, 并对器件进行阻变特性及塑性行为测试. 图 3(a) 为器件在单次 0 V—5 V—0 V 电压扫描下的阻变特性曲线, 随着对器件施加电压的改变, 器件的电阻发生改变, 即电解质层极化和活性层 Na^+ 电化学掺杂的程度随施加电压发生改变. 同时可观察到, 当施加电压约为 2.5 V 时, 电流响应明显增大, 可解释为 PEO-Na 电解质薄层与活性材料 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 在施加电压为 2.5 V 时所发生的极化和

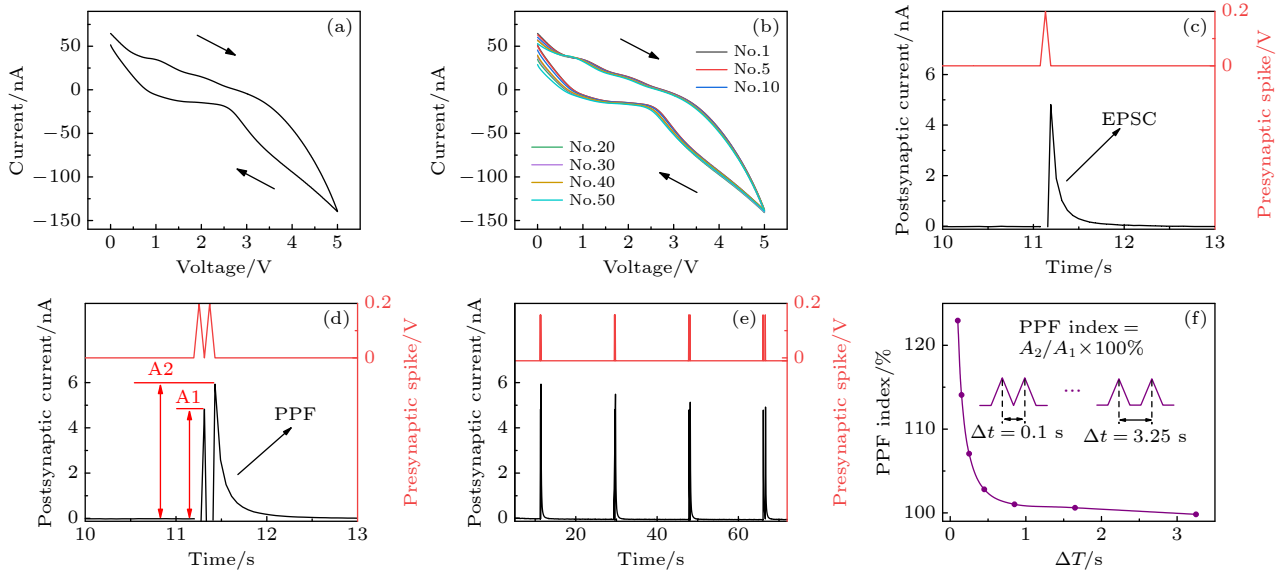


图 3 (a) 单次阻变特性测试; (b) 连续 50 次阻变特性稳定能力测试; (c) 对器件施加单个幅值为 0.2 V 的电脉冲信号所产生的 EPSC; (d) 对器件连续施加两个幅值为 0.2 V 的电脉冲信号所产生的 PPF; 对器件施加多对时间间隔不同幅值为 0.2 V 的电脉冲信号所产生的 (e) PPF 以及 (f) PPF 指数

Fig. 3. (a) Single resistance characteristic test; (b) 50 consecutive tests of resistance characteristic stability; (c) EPSC generated by applying a single electrical pulse signal with an amplitude of 0.2 V to the device; (d) PPF generated by continuously applying two electrical pulse signals with an amplitude of 0.2 V to the device; (e) PPF and (f) PPF index generated by applying multiple pairs of electrical pulse signals with different amplitudes of 0.2 V to the device.

电化学掺杂现象格外强烈,引起器件阻态大幅改变.图 3(b)为器件在连续 50 次电压循环扫描下的阻变特性稳定能力测试图,在 50 次连续的电压循环扫描下,器件的响应电流并未发生明显变化,体现了较好的电学稳定性.

当对铝箔底电极施加一恒定的读取电压 V_r (0.1 V),对 Au 顶电极阵列施加瞬时突触前电压脉冲 V_{Pre} 时,器件表现出了较好的 STP.当对顶电极施加 V_{Pre} 时,顶电极端的 V_{Pre} 大于底电极端的 V_r ,存在由 Au 指向铝箔的电势差,电解质中的 Na^+ 在电势作用下发生极化,向活性层定向迁移,最终嵌入到 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 的晶格中,实现了电化学掺杂.根据其阻变特性曲线同样可以观测出脱离 PEO-Na 的 Na^+ 与活性层之间发生了电化学掺杂,而并非只运动到两层材料的界面处.当撤去电压激励时,极化现象无法维系,电解质层发生去极化,掺杂入活性层的部分 Na^+ 会发生脱掺杂,返回到 PEO-Na.在电化学掺杂/脱掺杂过程中均存在 Na^+ 的定向运动,因此导致电流的增加,但在撤去激励后,电流会逐渐衰减至初始水平^[39]. Na^+ 由平衡态产生极化至非平衡态,再经去极化恢复至平衡态的运动过程所产生的离子电流即为 EPSC,图 3(c)为 $V_{Pre} = 0.2$ V 时的 EPSC,突触后电流在 V_{Pre} 刺激下瞬时增大到 5 nA,撤去后逐渐衰减至 pA 水平.

PPF 作为一类典型的 STP 行为,是完成学习和信息处理等简单神经元任务的关键^[40],表现为当两个连续的神经信号作用到前级神经元时,后级神经元对第二个信号响应的突触后电流被放大,其峰值总是会大于第一个神经信号.如图 3(d)所示,当对顶电极施加幅值为 0.2 V 的两个连续 V_{Pre} 时,会产生两个突触后电流响应,所产生的第二个突触后电流的峰值 A_2 远大于前一个峰值 A_1 ,称 A_2 与 A_1 的比值为 PPF 指数,此时 PPF 指数为 123%.当撤去第一个电脉冲时,离子交换系统发生去极化, Na^+ 恢复至平衡态的过程被施加的第二个电脉冲信号破坏,导致系统再次极化,累积的离子浓度变大,致使去极化时突触后电流增大.同时,改变所施加两个电脉冲信号的时间间隔会影响易化率大小,图 3(e)为 $V_{Pre} = 0.2$ V 时,时间间隔分别为 50, 100, 150, 200 ms 时的 PPF 塑性行为.可以看出随着时间间隔变大,突触后电流峰值 A_2 逐渐变小,如图 3(f)所示,这表明 PPF 指数与时间间隔呈负相关.

在生物神经系统中,由于神经信号数量庞大且模式不同,难以简单归类处理,因此在塑性能力测试过程中,通过调整 V_{Pre} 的数量、幅值、脉宽、频率等参数来进一步实现对 SNDP, SVDP, SDDP, SFDP 等更为复杂的生物突触塑性行为的模拟十分必要^[41,42].如图 4(a)所示,当连续施加 10 个幅值为 0.2 V 的 V_{Pre} 时,会产生 10 个峰值连续增大的突触后电流响应,实现了对 SNDP 的模拟,最后 1 个电流峰值 A_{10} 远大于第 1 个峰值 A_1 ,称 A_{10} 与 A_1 的比值为 $n = 10$ 时的 SNDP 指数.从图 4(b)可知,所产生的突触后电流的峰值随电信号刺激数量增加而增加.随着脉冲数量的增加,SNDP 指数随之增大,但突触后电流的增益速度即曲线斜率逐渐变小.

与之相似的是,当增加 V_{Pre} 的幅值、脉宽、频率时,得到的突触后电流的峰值同样会随之变大,与生物突触的 SVDP, SDDP, SFDP 等塑性行为一致.图 4(c)为器件对 SVDP 的模拟,当 V_{Pre} 的幅值以 0.1 V 为步长,按 0 V—4 V—0 V 的形式循环 10 次时,突触后电流峰值会按照电脉冲幅值的变化同步发生改变,由于器件在去极化与脱掺杂过程中,所展现出较好的 STP,在 10 次脉冲信号循环的过程中突触后电流的峰值变化呈现出较好的重复性,体现了器件较好的循环保持能力.在对 SDDP 进行模拟过程中,设置 V_{Pre} 的幅值为 0.2 V,脉宽从 50 ms 均匀增加到 500 ms 时,突触后电流的峰值逐渐增大,如图 4(d), (e) 所示.规定脉宽为 50 ms 的电信号刺激所产生的电流响应峰值为 A_1 ,随着脉宽逐渐均匀增加,电流响应的峰值分别命名为 A_2 — A_{10} ,各峰值与 A_1 的比值定义为 SDDP 指数, SDDP 指数也随脉宽的增大而增大,而电流的增益速度即曲线斜率逐渐变小. SFDP 体现了突触对神经信号的选频特性,如图 4(f)所示,将连续 10 个幅值为 0.2 V 的 V_{Pre} 的频率分别设置为 1.25, 2.50, 5.00, 10.00 Hz,突触后电流峰值随脉冲频率增大而增大,体现出突触器件对不同频率的分辨能力.以上通过调整 V_{Pre} 的幅值、脉宽、频率等参数而实现的塑性调控行为,是由于 Na^+ 由非平衡态恢复至平衡态的过程中被新的 V_{Pre} 打断,再一次发生极化,实现离子存储,因而增大了突触后电流的响应峰值.但因脉冲刺激强度有限且离子交换系统中可激发的 Na^+ 数量固定,导致突触后电流增长速度逐渐减小^[43].

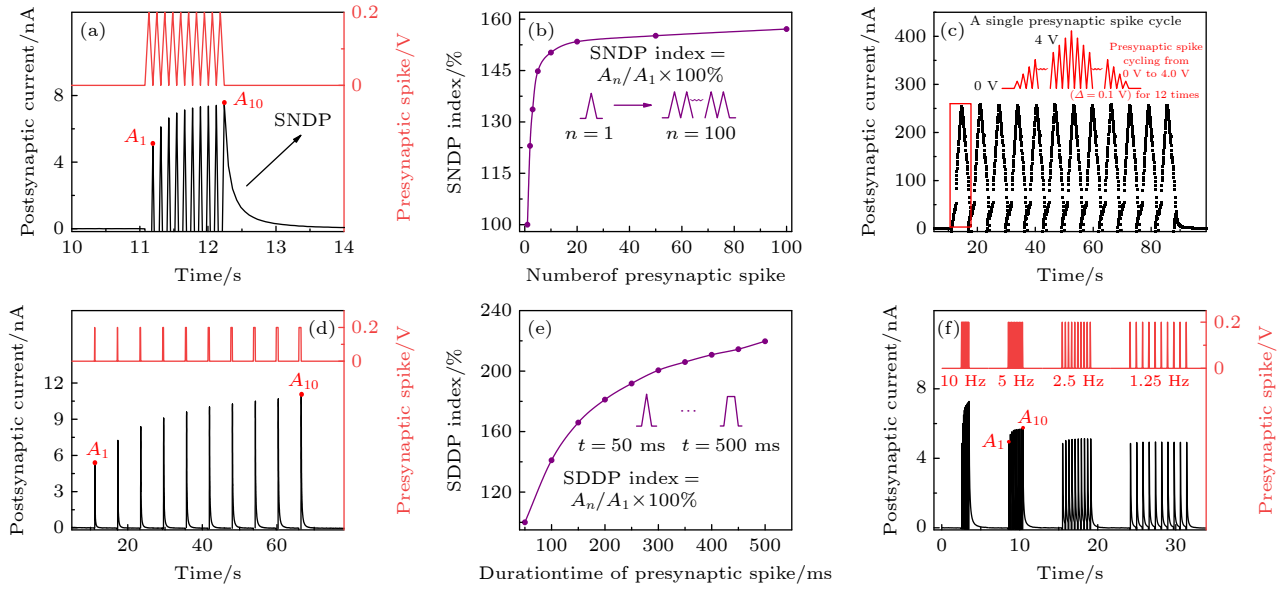


图 4 对器件连续施加 10 个幅值为 0.2 V 的电脉冲信号所产生的 (a) SNDP 以及 (b) SNDP 指数; (c) 对器件施加幅值从 0 V—4 V—0 V 变化的 10 组电脉冲信号循环所产生的 SVDP; 对器件施加多个脉冲宽度不同幅值为 0.2 V 的电脉冲信号所产生的 (d) SDDP 以及 (e) SDDP 指数; (f) 对器件连续施加多组频率不同幅值为 0.2 V 的电脉冲信号所产生的 SFDP

Fig. 4. (a) SNDP and (b) SNDP index generated by continuously applying 10 electrical pulse signals with an amplitude of 0.2 V to the device; (c) 10 groups of amplitudes varying from 0 V to 4 V to 0 V are applied to the device SVDP generated by electrical pulse signal cycle; (d) SDDP and (e) SDDP index generated by applying multiple electrical pulse signals with different pulse widths and amplitudes of 0.2 V to the device; (f) SFDP generated by continuously applying multiple groups of electrical pulse signals with the different frequencies and amplitudes of 0.2 V to the device.

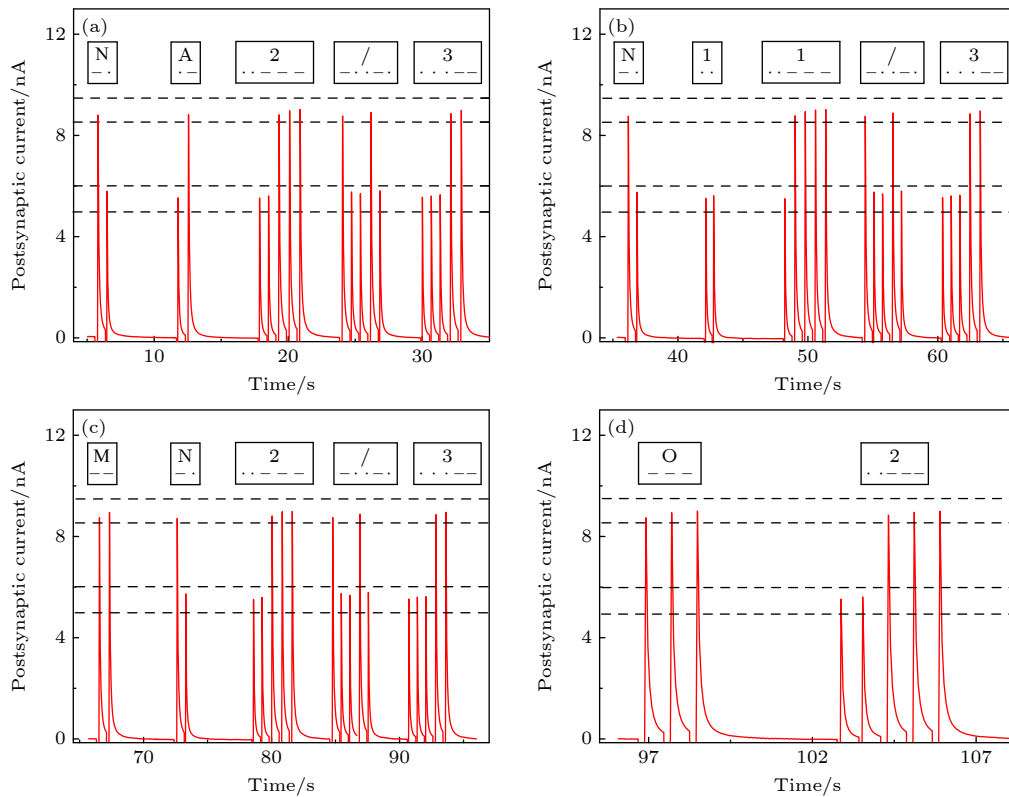


图 5 对器件施加内容为 $\text{Na}_{2/3}$ (a), $\text{Ni}_{1/3}$ (b), $\text{Mn}_{2/3}$ (c), O_2 (d) 的摩斯电码制式的电脉冲信号所产生的突触后电流响应

Fig. 5. Post-synaptic current response generated by applying Morse code electrical pulse signals with content of (a) $\text{Na}_{2/3}$, (b) $\text{Ni}_{1/3}$, (c) $\text{Mn}_{2/3}$, (d) O_2 to the device.

如图 5 所示, 基于层状多元金属氧化物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的两端人造突触电子器件, 成功实现了对摩斯电码的识别与响应^[44,45]. 对摩斯电码的基础字符“.”和“—”进行定义, 将“.”编码为由单个脉宽为 50 ms, 幅值为 0.2 V 的电压脉冲触发的信号; “—”为由连续 3 个脉宽为 50 ms, 幅值为 0.2 V 的电压脉冲触发的信号. 按照国际摩斯电码表, 以活性层材料名称“ $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ”作为传递目标信息, 按照摩斯电码制式将携带其名称信息的脉冲序列传递至突触器件, 规定水平处于 5—6 nA 区间的电流为“.”所触发, 水平处于 8.5—9.5 nA 区间的电流为“—”所触发. 通过划分突触后电流峰值的水平所在区间的方法, 可判断出脉冲信号所传输信息的内容, 准确读取传递信息中不同的英文字母、数字和符号. 这种以人造突触为媒介, 利用生物神经网络的工作模式解决问题的方式为神经形态电子器实现类脑计算提供了新的应用场景^[46], 一定程度上解决了传统冯·诺依曼计算机难以实现存算一体且资源消耗巨大等问题.

4 结 论

本文通过溶胶-凝胶法合成了结晶良好的层状多元金属氧化物 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 粉末, 与钠离子固态电解质 (PEO-Na) 薄层构成了离子迁移系统, 并将其制备为具有三明治结构的两端人造突触电子器件. 在类神经电脉冲信号的刺激下, Na^+ 在离子迁移系统中实现了电化学掺杂/脱掺杂, 器件实现了对生物突触中 EPSC, PPF, SNDP, SFDP, SVDP, SDDP 等塑性行为的模拟与调控, 同时对摩斯电码发出指令内容可以准确地识别与响应.

参考文献

- [1] Kuzum D, Yu S, Wong H P 2013 *Nanotechnology* **24** 382001
- [2] Ling H, Koutsouras D A, Kazemzadeh S, Van De Burgt Y, Yan F, Gkoupidenis P 2020 *Appl. Phys. Rev.* **7** 011307
- [3] Wang S, Zhang D W, Zhou P 2019 *Sci. Bull.* **64** 1056
- [4] Wei H, Shi R, Sun L, Yu H, Gong J, Liu C, Xu Z, Ni Y, Xu J, Xu W 2021 *Nat. Commun.* **12** 1
- [5] Choi D, Song M K, Sung T, Jang S, Kwon J Y 2020 *Nano Energy* **74** 104912
- [6] Xia Q, Yang J J 2019 *Nat. Mater.* **18** 309
- [7] Lu K, Li X, Sun Q, Pang X, Chen J, Minari T, Liu X, Song Y 2021 *Mater. Horiz.* **8** 447
- [8] Sun J, Fu Y, Wan Q 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 314004
- [9] Gao J, Zheng Y, Yu W, Wang Y, Jin T, Pan X, Loh K P, Chen W 2021 *Smart Mater.* **2** 88

- [10] Jeong B, Gkoupidenis P, Asadi K 2021 *Adv. Mater.* **33** 2104034
- [11] Huang X, Li Q, Shi W, Liu K, Zhang Y, Liu Y, Wei X, Zhao Z, Guo Y, Liu Y 2021 *Small* **17** 2102820
- [12] Wang C, Liu H, Chen L, Zhu H, Ji L, Sun Q Q, Zhang D W 2021 *IEEE Electron Device Lett.* **42** 1555
- [13] Huang H, Liu L, Jiang C, Gong J, Ni Y, Xu Z, Wei H, Yu H, Xu W 2022 *Neuromorph. Comput. Eng.* **2** 014004
- [14] Keene S T, Lubrano C, Kazemzadeh S, Melianas A, Tuchman Y, Polino G, Scognamiglio P, Cina L, Salleo A, van de Burgt Y, Santoro F 2020 *Nat. Mater.* **19** 969
- [15] Ku B, Koo B, Sokolov A S, Ko M J, Choi C 2020 *J. Alloys Compd.* **833** 155064
- [16] Yan Y, Chen Q, Wu X, Wang X, Li E, Ke Y, Liu Y, Chen H, Guo T 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 49915
- [17] Wang H, Zhao Q, Ni Z, Li Q, Liu H, Yang Y, Wang L, Ran Y, Guo Y, Hu W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1803961
- [18] Wei H, Yu H, Gong J, Li R, Han H, Ma M, Guo K, Xu W 2021 *Mater. Chem. Front.* **5** 775
- [19] Gao J, Hao Y, Xu S, Rong X, Lu Q, Zhu C, Hu Y S 2021 *Electrochim. Acta* **399** 139421
- [20] Wang D, Xu S, Wang J, Rong X, Zhou F, Wang L, Bai X, Lu B, Zhu C, Wang Y, Hu Y S 2022 *Energy Storage Mater.* **45** 92
- [21] Kong L, Tang C, Peng H J, Huang J Q, Zhang Q 2020 *Smart Mater.* **1** e1007
- [22] Liu Q, Hu Z, Chen M, Zou C, Jin H, Wang S, Gu Q, Chou S 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 9215
- [23] Zhang S Y, Guo Y J, Zhou Y N, Zhang X D, Niu Y B, Wang E H, Huang L B, An P F, Zhang J, Yang X A 2021 *Small* **17** 2007236
- [24] Xian L, Li M, Qiu D, Qiu C, Yue C, Wang F, Yang R 2022 *J. Alloys Compd.* **905** 163965
- [25] Song T, Kendrick E 2021 *J. Phys.: Mater.* **4** 032004
- [26] Yu M, Liu F, Li J, Liu J, Zhang Y, Cheng F 2021 *Adv. Energy Mater.* **12** 2100640
- [27] Yang X, Specht C G 2019 *Front. Mol. Neurosci.* **12** 161
- [28] Lu L, Jia Y, Kirunda J B, Xu Y, Ge M, Pei Q, Yang L 2019 *Nonlinear Dyn.* **95** 1673
- [29] Beckstead M J, Grandy D K, Wickman K, Williams J T 2004 *Neuron* **42** 939
- [30] Shipman S L, Nicoll R A 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** 19432
- [31] Hayashi A, Masuzawa N, Yubuchi S, Tsuji F, Hotehama C, Sakuda A, Tatsumisago M 2019 *Nat. Commun.* **10** 1
- [32] Wei H, Yu H, Gong J, Zhang J, Han H, Ma M, Ni Y, Du Y, Zhang S, Liu L, Xu W 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 316
- [33] Wen Y, Wang B, Zeng G, Nogita K, Ye D, Wang L 2015 *Chem. Asian J.* **10** 661
- [34] Huang Q, Xu S, Xiao L, He P, Liu J, Yang Y, Wang P, Huang B, Wei W 2018 *Inorg. Chem.* **57** 15584
- [35] Magee J C, Grienberger C 2020 *Annu. Rev. Neurosci.* **43** 95
- [36] Li Y, Zhong Y, Zhang J, Xu L, Wang Q, Sun H, Tong H, Cheng X, Miao X 2014 *Sci. Rep.* **4** 1
- [37] Van Rossum M C, Bi G Q, Turrigiano G G 2000 *J. Neurosci.* **20** 8812
- [38] Fang L, Dai S, Zhao Y, Liu D, Huang J 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 1901217
- [39] Yang K, Yang L, Wang Z, Guo B, Song Z, Fu Y, Ji Y, Liu M, Zhao W, Liu X 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2100601
- [40] López J C 2001 *Nat. Rev. Neurosci.* **2** 307
- [41] Gong J, Yu H, Zhou X, Wei H, Ma M, Han H, Zhang S, Ni

- Y, Li Y, Xu W 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2005413
- [42] Guo K X, Yu H Y, Han H, Wei H H, Gong J D, Liu L, Huang Q, Gao Q Y, Xu W T 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 238501 (in Chinese) [郭科鑫, 于海洋, 韩弘, 卫欢欢, 龚江东, 刘璐, 黄茜, 高清运, 徐文涛 2020 物理学报 **69** 238501]
- [43] Zhang S, Guo J, Liu L, Ruan H, Kong C, Yuan X, Zhang B, Gu G, Cui P, Cheng G 2022 *Nano Energy* **91** 106660
- [44] Lee Y, Oh J Y, Xu W, Kim O, Kim T R, Kang J, Kim Y, Son D, Tok J B H, Park M J 2018 *Sci. Adv.* **4** eaat7387
- [45] Shim H, Jang S, Jang J G, Rao Z, Hong J I, Sim K, Yu C 2022 *Nano Res.* **15** 758
- [46] Yang F, Sun L, Duan Q, Dong H, Jing Z, Yang Y, Li R, Zhang X, Hu W, Chua L 2021 *Smart Mater.* **2** 99

SPECIAL TOPIC—Physical electronics for brain-inspired computing

Artificial synapses based on layered multi-component metal oxides^{*}

Liu Qiang Ni Yao Liu Lu Sun Lin Liu Jia-Qi Xu Wen-Tao[†]

(Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Institute of Photoelectronic

Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300350, China)

(Received 19 February 2022; revised manuscript received 10 April 2022)

Abstract

Neuromorphic electronics has received considerable attention recent years, and its basic functional units are synaptic electronic devices. A two-terminal artificial synapse with sandwiched structure emulates plasticity of the biological synapses under the action of nerve-like electrical impulse signals. In this paper, *P3* phase $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ multi-element metal oxides with layered structure are synthesized by sol-gel process. Owing to the fact that Na^+ is easy to embed/eject into its crystal structure, an ion-migrating artificial synapse based on $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ is designed and fabricated. The device emulates important synaptic plasticity, such as excitatory postsynaptic current, paired-pulse facilitation, spike-number dependent plasticity, spike-frequency dependent plasticity, spike-voltage amplitude dependent plasticity and spike-duration dependent plasticity. The device realizes the identification and response to Morse code commands.

Keywords: artificial synapses, ion transport, multi-metal oxides, synaptic plasticity

PACS: 85.35.-p, 73.40.Mr, 77.22.Ej

DOI: 10.7498/aps.71.20220303

^{*} Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. T2125005), the Tianjin Science Foundation for Distinguished Young Scholars, China (Grant No. 19JCJQJC61000), and the Shenzhen Science and Technology Project, China (Grant No. JCYJ20210324121002008).

[†] Corresponding author. E-mail: wentao@nankai.edu.cn