

文章编号: 1008-9357(2025)01-0087-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240902001

卟啉改性聚芴功能材料的制备及光电性能

孙 赛¹, 况 挺^{1,2}, 蒋建忠¹, 高 凯^{1,2}, 张 斌², 李 真², 董文芊¹

(1. 中石化(上海)石油化工研究院有限公司, 上海 201208; 2. 华东理工大学化学与分子工程学院, 教育部结构可控先进功能材料及其制备重点实验室, 上海 200237)

摘要: 神经突触仿生在实现高效人工神经网络中至关重要, 其中的关键是寻找到合适的材料。有机高分子材料可以通过设计结构来调节电学性能而备受关注。通过 Suzuki 偶联将金属卟啉和聚芴结合得到功能材料聚芴-锌卟啉聚合物 (PF-ZnPor), 该材料具有较好的热稳定性且可溶于极性溶剂。以 PF-ZnPor 为活性层, 采用溶液旋涂法制备了结构为 Al/PF-ZnPor/ITO 的器件并应用于突触仿生研究, 该器件成功模拟了突触的增强和抑制、记忆-遗忘-再记忆等类人脑学习行为。

关键词: 神经突触仿生; 聚芴; 卟啉; 阻变材料; 忆阻器

中图分类号: O69; TB34; O633.5

文献标志码: A

Preparation of Porphyrin-Modified Polyfluorene Functional Materials and Their Optoelectronic Properties

SUN Sai¹, KUANG Ting^{1,2}, JIANG Jianzhong¹, GAO Kai^{1,2}, ZHANG Bin², LI Zhen², DONG Wenqian¹

(1. Sinopec (Shanghai) Petrochemical Research Institute Co. Ltd., Shanghai 201208, China; 2. Key Laboratory for Advanced Materials, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Neural synapse mimicry plays a crucial role in realizing efficient artificial neural networks, and finding suitable materials for synapse mimicry devices is critical. Among many alternative materials, organic polymers can be designed with different structures to modulate the electrical properties, thus attracting the attention of researchers. The redox property of metal porphyrin and the charge transport property of polyfluorene were bonded to the same molecule by Suzuki coupling. Then the porphyrin-containing polyfluorene functional material (PF-ZnPor) was obtained, which had good thermal stability and was soluble in polar solvents. The structure of polymers was verified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-visible absorption spectroscopy and steady-state fluorescence spectroscopy, and thermogravimetric analysis of their stability. Using PF-ZnPor as the active layer, devices with the structure of Al/PF-ZnPor/ITO by solution spin-coating were prepared and applied to synapse mimicry research. The devices successfully simulated the synaptic enhancement and inhibition, the learning behavior of the human-like brain of remembering-forgetting-remembering, and so on. The effect of different thicknesses of the active layer on the device performance was also investigated. The results show that the electrical

收稿日期: 2024-09-02

基金项目: 中国石化优秀青年科技创新基金

作者简介: 孙 赛(1989—), 男, 河南洛阳人, 高级工程师, 博士, 从事光电功能材料的研究。E-mail: suns.sshy@sinopec.com

通信联系人: 张 斌, E-mail: amzhangbin@126.com

引用格式: 孙 赛, 况 挺, 蒋建忠, 高 凯, 张 斌, 李 真, 董文芊. 卟啉改性聚芴功能材料的制备及光电性能 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(1): 87-96.

Citation: SUN Sai, KUANG Ting, JIANG Jianzhong, GAO Kai, ZHANG Bin, LI Zhen, DONG Wenqian. Preparation of Porphyrin-Modified Polyfluorene Functional Materials and Their Optoelectronic Properties [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(1): 87-96.

performance of the devices diminishes with increasing thickness of the active layer film. The HOMO energy level, LUMO energy level, and electrostatic potential (ESP) surface of the basic unit of PF-ZnPor were simulated by density-functional theory (DFT). The theoretical validation is in agreement with the actual experimental results. This study provides a new idea for the design of organic polymer resistive change materials applied to synaptic bionic devices.

Key words: neurosynaptic mimicry; polyfluorene; porphyrin; resistive material; memristor

数据和信息的迅速增长使得人们对计算机运行、编码等方面的效率提出了越来越高的要求。如何让计算机像生物大脑一样工作,且能提高能量的利用率,是今后计算机发展需要考虑的主要问题^[1-3]。根据 Hebbian 理论,突触可塑性为分子神经生物领域中学习/记忆的基础。此外,在形成大脑神经回路的几个重要因素中,突触可塑性起到了极为重要的作用。因此,开发类人大脑以及实现仿生电路的关键就在于研发出有着类神经元与神经突触功能的电子器件^[4]。忆阻器是 Leon Chua 在 1971 年首次提出的一种新型电子器件,它可以根据任意时刻电阻的状态记录外加电压和对应电流的变化。和突触类似,忆阻器同样有着非线性传输的特点。单个突触的基本功能可以通过一个忆阻器来仿真实现,用忆阻器来模拟突触可降低生产工艺的复杂性并减少能源消耗^[5,6]。目前,忆阻器尚处于研究阶段,基于高分子的忆阻器凭借成本低、易加工、可通过分子结构设计来调控器件性能等特点成为当下研究的重点^[7-9]。Wang 等^[10]开发了一种基于 5,10,15,20-四(4-羧基苯基)锌卟啉(ZnTCPP)-DNA 且具有明显电阻开关(RS)行为的忆阻器件,将该器件置于多层感知机模型并经过迭代训练后,模型的数字识别准确率高达 97.22%。Wang 等^[11]设计的混合忆阻器表现出典型的尖峰电压依赖塑性(SVDP)行为,并伴有信号滤波功能,扩大了忆阻器的应用范围。Yang 等^[12]设计了 Ag/In-TCPP/ITO 结构的忆阻器,该器件成功实现了信息识别与存储的一体化,并拥有宽光谱光识别和存储能力。Solanki 等^[13]报道了一种基于碘化铅的柔性忆阻器件,为低成本器件制造技术提供了思路。龚明磊等^[14]制备了结构为 Al/PDA-Azo/ITO 的光电双响应忆阻器件,配合光照可以最终实现 3 种电导态间的两两可逆转换,且可重复性良好。Zhang 等^[15]基于共价有机框架(COF)纳米片制备了具有 128 个非易失性电导态的忆阻器,其神经形态计算的精度和效率与双稳态器件相比,得到了显著提高。Zhang 等^[16]设计的基于 Al/PM₆:MoS₂ QDs Blend/ITO 结构的突触器件解决了聚合物基忆阻器中常见的导电通道随机产生且难以精准控制的问题,为提高有机忆阻器的性能提供了新的途径。

卟啉及其衍生物是一类有着较大 π - π 共轭结构的杂环化合物,凭借丰富的电子结构吸引了众多研究者的关注。在含有卟啉的高分子阻变材料上引入不同的取代基与金属离子,可以调整卟啉环的功能和电学性质,进而调整材料的电学性能^[17,18]。Ding 等^[19]设计并制备了含有 ZnTCPP 的二维金属有机框架(MOF)材料,制备的人工突触器件成功地模拟了常见的生物突触行为。Biang 等^[20]设计并合成了含卟啉聚合物 PZnTPP-SFX,并成功模拟了突触可塑性的基本行为。Cheng 等^[21]在研究 Zn/Cu 卟啉时提出了光电双调制有机金属聚合物人工突触的概念,为人工视觉系统和未来传感器内计算应用开辟了一条新的途径。与此同时,聚芴类光电功能材料由于结构易于修饰、电荷传输效率高,在有机光电领域受到广泛研究^[22-24],通过与卟啉及其衍生物的巧妙结合有望开发具有特定功能的忆阻器件活性材料。

本文将卟啉作为单体 M1、带有长烷基链的芴作为单体 M2,通过 Suzuki 偶联合成了含有卟啉的聚芴高分子(PF-Por),在无水醋酸锌的作用下,合成了含有金属卟啉的聚芴功能材料 PF-ZnPor。经过测试得到电流-电压特性曲线。本文还探讨了不同厚度的活性层薄膜对器件性能的影响,所制备的含有卟啉的聚芴功能材料在神经突触仿生方面有着较大的应用空间。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

1-溴-2-乙基丁烷、对羟基苯甲醛、碳酸钾、氯化钠、乙酸乙酯、吡咯、三氟乙酸、二氯二氰基苯醌(DDQ)、二氯甲烷、对溴苯甲醛、四(三苯基膦)钯([Pd(PPh₃)₄])、无水甲醇(MeOH)、三乙胺、氯仿(CHCl₃)、无水醋酸锌 Zn(OAc)₂:分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,众何化学科技有

限公司; 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3-二氧-2-硼烷基)-9,9-二辛基芴: 分析纯, 上海毕得医药科技股份有限公司; 1-溴-2-乙基丁烷、对羟基苯甲醛、三氟甲酸、二氯二氰基苯醌、对溴苯甲醛、四(三苯基膦)钯、三乙胺在使用前需进行干燥处理; 氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃: 华南湘城科技有限公司, 方块电阻 $\leq 6 \Omega$ 。

1.2 测试与表征

PF-Por 的数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 和分散性指数 (PDI) 通过 Waters1515 型凝胶渗透色谱仪测得, 洗脱剂为四氢呋喃 (THF), 标样为线性聚苯乙烯 (PS), 流速为 1 mL/min; 核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 通过 AVANCE III 400 型超导傅里叶变换核磁共振波谱仪测得; 紫外-可见光吸收光谱 (UV-Vis) 由 Shimadzu UV-2450 型岛津紫外分光光度计测得; 荧光光谱由 Fluorolog-3-P 型分子荧光光谱仪测得; 循环伏安数据通过 PARSTAT2273 型电化学工作站测得, 电解质溶液为 0.1 mol/L 的四丁基六氟磷酸铵 ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) 脱氧乙腈溶液, Ag/AgCl 电极为参比电极, 对电极与工作电极均为 Pt 电极, 扫描速率为 100 mV/s; 热重分析 (TGA) 曲线由 TGA 8000 型热重分析仪测得; X 射线电子能谱 (XPS) 由 ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪测得。

1.3 材料的合成

1.3.1 4-(2-乙基丁基醚) 苯甲醛 (**2**) 的合成 将 4-羟基苯甲醛 (**1**) (8.55 g, 70 mmol)、1-溴-2-乙基丁烷 (11.55 g, 70 mmol)、 K_2CO_3 (11.75 g, 85 mmol)、42 mL 溶剂 DMF 加入到圆底烧瓶中。在油浴锅中升温到 65 $^\circ\text{C}$ 后反应 18 h, 然后冷却到室温。往橘红色的反应液中加入过量的水进行淬灭, 并溶解过量的 K_2CO_3 固体。反应液用乙酸乙酯萃取, 有机层分别用 H_2O 和饱和 NaCl 溶液进行洗涤后用无水 Na_2SO_4 过夜干燥, 过滤, 滤液真空浓缩, 过柱提纯 (洗脱剂为石油醚 (PE)-乙酸乙酯 (EA), $V_{\text{PE}}:V_{\text{EA}}=5:1$), 最后得到黄色油状产物 12.39 g, 产率为 85.9%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 9.80 (s, 1H), 7.85~7.78 (d, $J=28$ Hz, 2H), 7.02~6.95 (d, $J=28$ Hz, 2H), 3.95~3.90 (d, $J=20$ Hz, 2H), 1.73~1.60 (m, 1H), 1.55~1.40 (m, 4H), 0.98~0.88 (t, $J=40$ Hz, 6H)。

1.3.2 2,2'-(4-(2-乙基丁基醚) 苯基) 亚甲基) 二吡咯 (**3**) 的合成 在圆底烧瓶中加入重蒸过的新鲜吡咯 (50 mL, 589 mmol)、4-(2-乙基丁基醚) 苯甲醛 (11.14 g, 54 mmol)。氩气氛围下加入三氟乙酸 (450 μL , 6 mmol), 并用铝箔纸包住圆底烧瓶, 避免光照对反应产生影响, 室温下搅拌 3 h。用 150 mL 的 0.1 mol/L NaOH 溶液进行淬灭, 然后用乙酸乙酯对青黑色溶液进行萃取, 无水 Na_2SO_4 干燥过夜。过滤后, 滤液真空浓缩, 得到的黄色油状液体过柱提纯 (洗脱剂为 PE-EA, $V_{\text{PE}}:V_{\text{EA}}=5:1$), 干燥后得到 12.19 g 淡黄色固体, 产率为 70.1%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.92 (s, 2H), 7.15~7.09 (d, $J=24$ Hz, 2H), 6.88~6.83 (d, $J=20$ Hz, 2H), 6.71~6.66 (m, 2H), 6.19~6.12 (m, 2H), 5.96~5.89 (s, 2H), 5.45~5.40 (s, 1H), 3.88~3.78 (d, $J=40$ Hz, 2H), 1.75~1.65 (m, 1H), 1.59~1.44 (m, 4H), 1.02~0.93 (t, $J=36$ Hz, 6H)。

1.3.3 10,20-二(4-溴苯基)-5,15-二[4-(2-乙基丁基醚) 苯基] 卟啉 (M1) 的合成 在 500 mL 圆底烧瓶中加入溶解了 2,2'-(4-(2-乙基丁基醚) 苯基) 亚甲基) 二吡咯 (11.29 g, 35 mmol)、对溴苯甲醛 (6.48 g, 35 mmol) 的 300 mL CH_2Cl_2 溶液, 通氩气 15 min, 除去氧气后, 加入催化剂三氟乙酸 (450 μL , 6 mmol), 并用铝箔纸包住圆底烧瓶, 避免光照对反应造成影响。室温下搅拌 24 h 后, 加入氧化剂二氯二氰基苯醌 (14.07 g, 62 mmol), 继续反应 3 h, 然后加入 1 mL 三乙胺将反应淬灭, 用 H_2O 和饱和 NaCl 溶液洗涤后, 无水 MgSO_4 干燥, 真空浓缩, 柱层析提纯 (洗脱剂为 PE- CH_2Cl_2 , $V_{\text{PE}}:V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}=2:1$), 最后得到紫色固体 1.69 g, 产率为 9.9%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.95~8.87 (m, 4H), 8.85~8.77 (m, 4H), 8.14~8.06 (m, 8H), 7.92~7.87 (m, 4H), 7.31~7.27 (m, 4H), 4.16~4.10 (d, $J=24$ Hz, 4H), 2.76~2.90 (s, 2H), 2.40~2.29 (m, 2H), 1.75~0.60 (m, 20H)。

单体 M1 的合成路线如图 1 所示。

1.3.4 PF-Por 的合成 把单体 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3-二氧-2-硼烷基)-9,9-二辛基芴 (321 mg, 0.5 mmol)、单体 M1 (485 mg, 0.5 mmol)、 K_2CO_3 (552 mg, 4 mmol) 以及 10 mg $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 加入氩气氛围下的 25 mL Schlenk 管中。然后加入除去 O_2 的 2 mL 去离子水和 8 mL 甲苯, 85 $^\circ\text{C}$ 下加热 48 h。冷却至室温后, 在剧烈搅拌的无水甲醇中逐滴加入反应液, 过滤后的滤渣分别用去离子水和甲醇洗涤并干燥。用氯仿索氏提取, 65 $^\circ\text{C}$ 下反应 48 h。反应结束后, 冷却至室温, 得到的氯仿溶液通过旋蒸仪真空浓缩后, 在剧烈搅拌的无水甲醇中再次沉淀, 滤渣干燥后得到紫黑色固体 449 mg, 产率为 74.9%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.99~8.88 (m), 8.66~8.59 (m), 8.41~8.25 (m), 8.17~7.72 (br), 7.42~7.09 (br), 4.18~4.12 (m), 3.25~3.20 (m), 2.75~2.91 (s), 2.22~1.93 (br), 1.73~0.58 (br)。GPC (THF): $M_n=0.62\times 10^4$, $M_w/M_n=1.63$ 。

1.3.5 PF-ZnPor 的合成 在 80 mL 氯仿溶液中加入 PF-Por (240 mg, 0.2 mmol), 往反应液中通氩气 15 min, 然

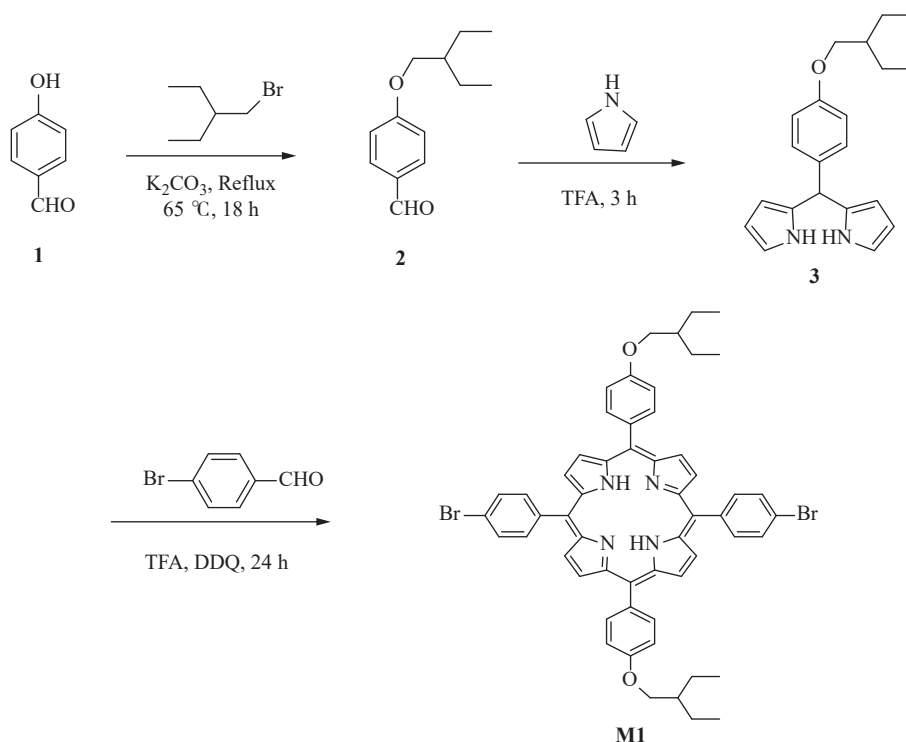


图 1 单体 M1 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of the monomer M1

后加入溶解了无水醋酸锌(1.48 g, 8 mmol)的 20 mL 甲醇溶液, 在 80 °C 下搅拌回流过夜至溶液颜色呈具有金属光泽的深紫色。冷却到室温后, 往反应液中加入 40 mL H₂O, 然后用 CH₂Cl₂ 萃取, 用无水 Na₂SO₄ 过夜干燥。滤液真空浓缩后, 过柱提纯(洗脱剂为 PE-CH₂Cl₂, $V_{PE}:V_{CH_2Cl_2}=2:1$), 干燥得到紫黑色固体 215 mg, 产率为 85.3%。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 9.10~9.01 (m), 8.78~8.72 (m), 8.43~8.29 (m), 8.22~7.60 (br), 7.42~7.11 (br), 4.20~4.10 (m), 3.29~3.21 (m), 2.22~1.95 (br), 1.78~0.62 (br)。

PF-ZnPor 的合成路线如图 2 所示。

1.4 器件的制备与测试

PF-ZnPor 的电学性质在结构为 Al/PF-ZnPor/ITO 的器件中测试得到。将 ITO 玻璃基底依次用去离子水、乙醇、丙酮超声 15 min, 然后用 N₂ 吹干。将 50 μL 的 PF-ZnPor 甲苯溶液(质量浓度 10 mg/mL)旋涂在 ITO 基底上, 在旋涂速率为 800 r/min 下持续 20 s, 随后在 1500 r/min 下持续 45 s, 最后在 80 °C 下真空干燥过夜。PF-ZnPor 薄膜的厚度用台阶测试仪测量约为 100 nm。在 1.33×10^{-5} Pa 高真空室温条件下, 通过电子束蒸镀的方法, 利用掩模版在活性层表面镀上一层圆形的 Al 顶电极(直径 500 μm、厚度 200 nm)。器件的电学性能测试都是通过配有脉冲测量单元的 Keithley 4200-ACSC 半导体参数分析仪在常温常压下测量。用同样的方法, 在旋涂速率分别为 1700、1900 r/min 下, 制备得到厚度分别为 90、80 nm 的薄膜, 用于后续研究薄膜层厚度对器件性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 PF-ZnPor 的结构和热稳定性表征

PF-ZnPor 的 XPS 谱图如图 3 所示。从全谱图中可以观察到 PF-ZnPor 有着 Zn2p、O1s、N1s 和 C1s 的信号。Zn2p 的核能级谱可以观察到 2 个信号峰, 即 1044.8 eV 和 1021.7 eV, 分别属于 Zn2p_{1/2} 以及 Zn2p_{3/2} 能级^[25-27], 进一步表明了 PF-ZnPor 结构的正确性。

PF-ZnPor 在甲苯溶液中的紫外-可见吸收光谱如图 4(a) 所示。在 426 nm 处出现了一个很强的吸收峰, 归属于单体 M1 的 Soret 带, 这是由卟啉环上的 18π 电子体系发生 π→π* 跃迁, 从而激发离域的大 π 键引起的。

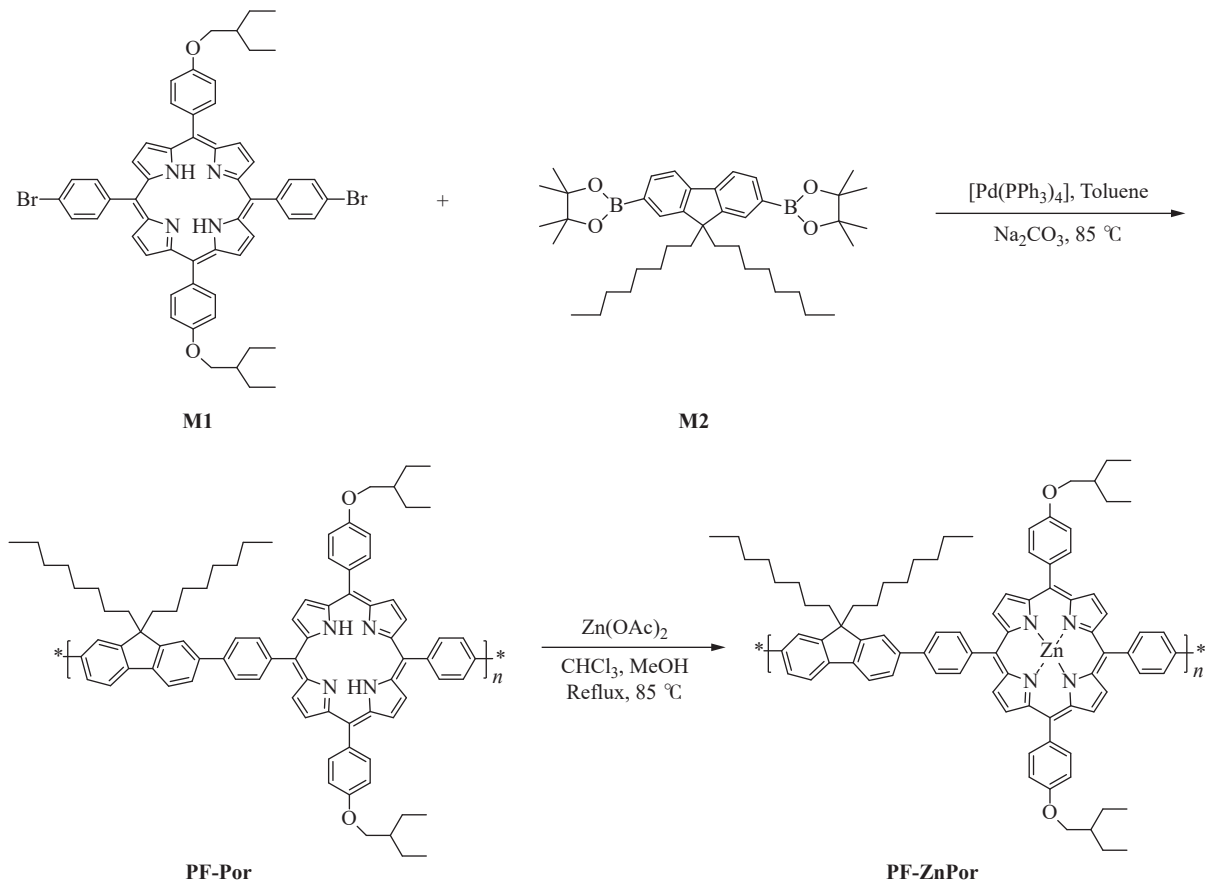


图 2 PF-ZnPor 的合成路线

Fig. 2 Synthesis route of PF-ZnPor

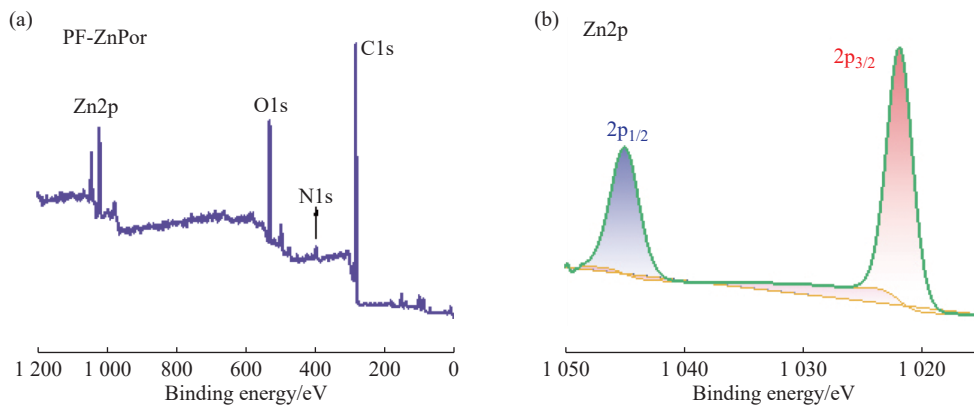


图 3 PF-ZnPor 的 XPS(a) 全谱图与 (b) Zn2p 核电子能级谱图

Fig. 3 (a) Wide scan spectrum and (b) Zn2p core level of XPS spectrum of PF-ZnPor

位于 550、590 nm 和 623 nm 处的 3 个较弱吸收峰归属于单体 M1 的 Q 带, 是电子由基态 S_0 往第一激发态 S_1 跃迁时产生的, 由第一激发态 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起; 吸收峰较弱可能是因为卟啉上引入金属后, 使得分子结构的对称性增加^[28]。在 323 nm 处出现的吸收峰则归属于 PF-ZnPor 的苝主链^[29]。图 4(b) 所示为 PF-ZnPor 在甲苯溶液中的稳态荧光光谱图, 设置实验参数的激发波长为 426 nm, 可以发现在 622 nm 和 663 nm 处分别出现了一个明显的尖吸收峰和宽吸收峰, 这是由 PF-ZnPor 共轭骨架中卟啉基团 Q 带的激发态所引起的^[28]。PF-ZnPor 的能带间隙和分子轨道能级通过以下公式计算得出^[30]:

$$E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}} = [E_{\text{onset}} - E_{\text{ox(ferrocene)}}] - 4.8 \text{ eV} \quad (1)$$

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (2)$$

其中, E_{HOMO} 为最高占据分子轨道能级, E_{LUMO} 为最低未占据分子轨道能级, E_{onset} 为第一氧化/还原电位, $E_{\text{ox. (ferrocene)}}$ 为二茂铁的起始氧化电位 (0.38 eV, 相对于 Ag/AgCl 电极), 4.8 eV 是二茂铁氧化峰对应的真空能级差, E_{g} 代表 HOMO 能级和 LUMO 能级之间的能级差。PF-ZnPor 薄膜的循环伏安曲线如图 4(c) 所示, PF-ZnPor 膜表现出了氧化还原行为。其中, PF-ZnPor 相对于 Ag/AgCl 电极的第一氧化电位为 0.91 V, 第一还原电位为 -0.98 V。由式 (1, 2) 计算出 PF-ZnPor 的 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 E_{g} 分别为 -5.33、-3.44、1.89 eV。PF-ZnPor 的热重分析曲线如图 4(d) 所示, 可以观察到, 材料的热分解起始温度为 239 °C, 这说明 PF-ZnPor 材料在器件运行积累热量时, 也能保持稳定。

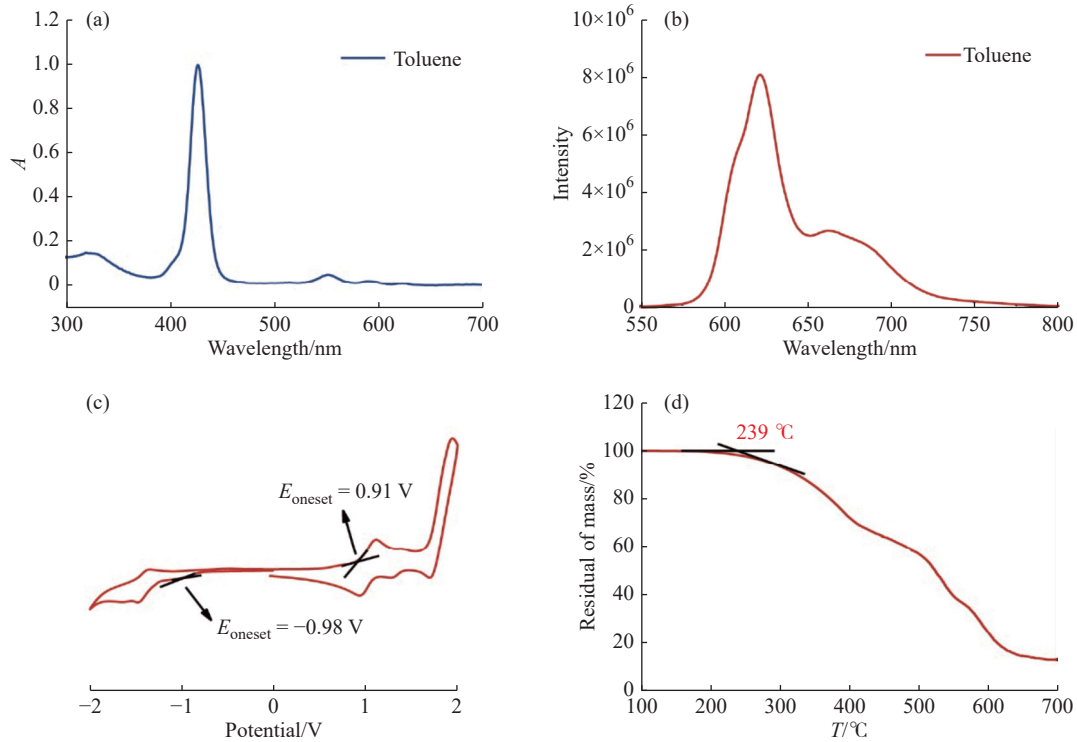


图 4 PF-ZnPor 的 (a) 紫外-可见吸收光谱和 (b) 稳态荧光光谱 (激发波长为 426 nm); (c) 旋涂在 Pt 工作电极上的 PF-ZnPor 薄膜在 0.1 mol/L $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 的脱氧乙腈电解质溶液中的循环伏安图 (扫描速率: 100 mV/s); (d) N_2 环境下, PF-ZnPor 的 TGA 曲线 (升温速率为 20 °C/min)

Fig. 4 (a) UV-Vis absorption and (b) fluorescence spectra of PF-ZnPor ($\lambda_{\text{ex}} = 426 \text{ nm}$); (c) Cyclic voltammograms of PF-ZnPor film coated on Pt electrode in deaerated acetonitrile solution on basis of 0.1 mol/L $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (Scan rate: 100 mV/s); (d) TGA curve of PF-ZnPor under atmosphere of N_2 (Heating rate: 20 °C/min)

2.2 器件活性层的结构和电学性能测定

分别以 Al 和 ITO 为顶电极和底电极、PF-ZnPor 薄膜为活性层, 制备了三明治结构的 Al/PF-ZnPor/ITO 器件 (图 5(a))。使用原子力显微镜 (AFM) 的轻敲模式对薄膜表面形貌的粗糙度进行测量, 结果如图 5(b) 所示。薄膜的表面平均粗糙度 (R_a) 为 4.02 nm, 这表明薄膜表面较为平整。在 Al 顶电极上施加一个直流电压, 可以得到 Al/PF-ZnPor/ITO 器件的电流-电压特性曲线。为了防止电流引起的焦耳热永久击穿并破坏活性层, 我们将最大的扫描电压设置为 1 V。从图 5(c) 中可以观察到, 当对器件施加连续的负向电压 (0 V \rightarrow -1 V \rightarrow 0 V) 后, 随即施加正向电压 (0 V \rightarrow 1 V \rightarrow 0 V), 正、负向扫描电压中均出现了明显的回滞曲线, 器件的电流实现了连续的调控。-1 V 处读取的 6 次扫描的电流分别为 -143.1、-108.1、-89.2、-81.2、-75.6、-68.8 μA , 电流的绝对值随着扫描次数的增加而减小。在 1 V 处读取的 6 次扫描的电流值分别为 62.8、93.8、110.3、128.5、143.9、163.3 μA , 电流的绝对值随着扫描次数的增加而增大。图 5(d) 展示了 Al/PF-ZnPor/ITO 器件的电流-电压与扫描次数的变化关系。当施加负向电压时, 器件的电流随扫描次数的增加而减小; 当施加正向电压时, 器件的电流随扫描次数的增加而增大, 该结果和图 3(c) 反映的结果一致。此外, 我们对器件施加 50 个连续的正向脉冲 (1 V, 100 ms, 1 s) 和 50 个连续的负向脉冲 (-1 V, 100 ms, 1 s), 每次脉冲结束后, 在 0.2 V 处施加一个不会影响实验结果的读取脉冲。如图 5(e) 所示, 正向脉冲下, 器件的电导率随着脉冲次数的增加而增大, 对应神经突触中突触权重的增强; 负向脉冲下, 器件的电导率随着脉冲次数的增加而减小, 对应神经突触中突触权

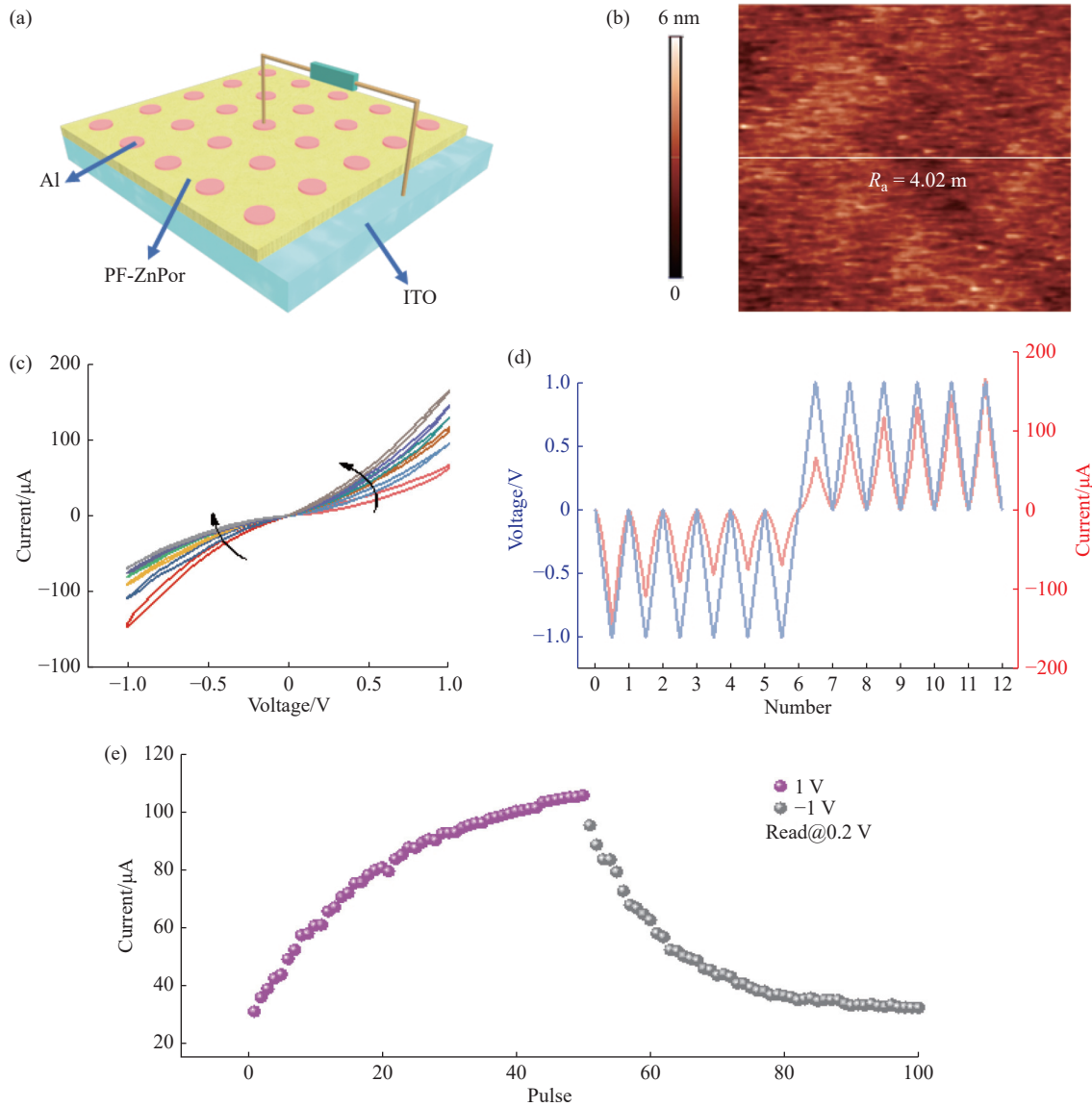


图 5 (a) 三明治器件 Al/PF-ZnPor/ITO 的结构示意图; (b) AFM 轻敲模式下测出的 PF-ZnPor 薄膜的表面形貌高度图(5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$); (c) Al/PF-ZnPor/ITO 器件的电流-电压特性曲线; (d) 在偏置电压下, 电流随着施加次数的响应曲线图; (e) 在 50 个连续正脉冲(1 V, 100 ms, 1 s)和 50 个连续负脉冲(-1 V, 100 ms, 1 s)作用下, 电流的变化趋势

Fig. 5 (a) Structure diagram of Sandwich device Al/PF-ZnPor/ITO; (b) Surface topography height of PF-ZnPor films measured by AFM according to tapping mode (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$); (c) Current-Voltage characteristic curves of Al/PF-ZnPor/ITO devices; (d) Current responses with time under applied bias pulses; (e) Tendency of current change after 50 successive positive pulses (1 V, 100 ms, 1 s) and 50 successive negative pulses (-1 V, 100 ms, 1 s)

重的抑制。结果表明, 当对 Al/PF-ZnPor/ITO 器件施加适当的连续脉冲时, 可以模拟神经突触中突触权重的增强和抑制。

2.3 器件的忆阻性能

我们在 Al/PF-ZnPor/ITO 器件上成功演示了学习-遗忘-再学习的模拟过程。一开始, 在连续 30 个正向脉冲的作用下, 电流值对应的突触权重随着脉冲次数的增加而表现出增加的趋势(图 6(a)); 接着, 器件的突触权重随着时间自发衰减并最终趋于稳定(图 6(b)); 最后, 在连续 13 个正向脉冲的作用下, 突触权重可以恢复到自发衰减前的状态(图 6(c)), 所有电流值都是在 0.2 V 下读取的。该实验现象和人脑的再学习行为类似, 复习学过的知识所花费的时间少于第一次学习所耗费的时间。

为了测试活性层 PF-ZnPor 薄膜的厚度是否会对突触仿生实验造成影响, 我们制备了不同厚度活性层的 Al/PF-ZnPor/ITO 器件。基于不同厚度活性层器件的电流-电压特性曲线如图 5(c)、图 7(a, b)所示。通过分析曲线可知, 虽然对应的电流值随着薄膜厚度的减小而略微增大, 但是器件仍具有相似的可调制电导的性能。

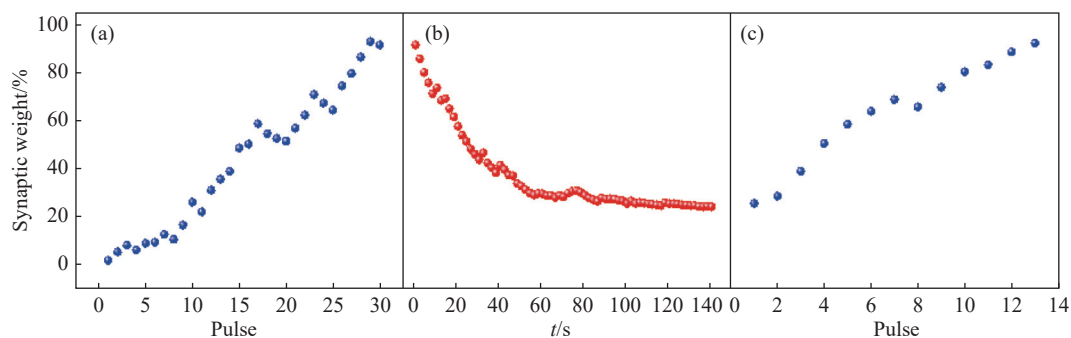


图 6 Al/PF-ZnPor/ITO 器件的学习-遗忘-再学习行为: 突触权重(a)在 30 个连续的正向脉冲下的增长; (b)随时间的自发衰减情况; (c)在 13 个连续正向脉冲下的增长 (1 V, 10 ms, 1 s, 电流值在 0.2 V 的电压下读取)

Fig. 6 Learning experience of the Al/PF-ZnPor/ITO device: (a) Potentiation of synaptic weight at 30 sequential positive pulses; (b) Spontaneous decay of previous synaptic weight with time; (c) Potentiation of synaptic weight at successive sequential 13 pulses (1 V, 10 ms, 1 s, current is read at 0.2 V)

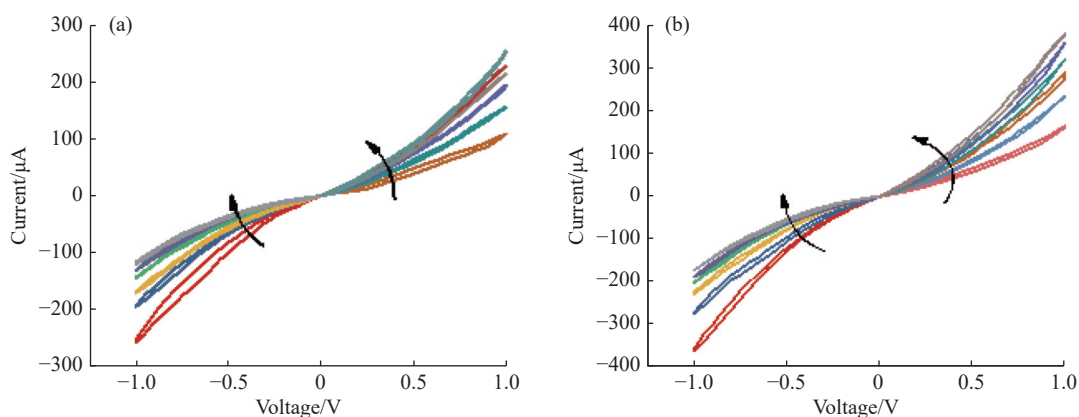


图 7 活性层薄膜厚度为(a)90 nm(旋涂速率 1700 r/min)和(b)80 nm(旋涂速率 1900 r/min)下制成的人工突触器件 Al/PF-ZnPor/ITO 的电流-电压特性曲线

Fig. 7 I - U curves of artificial synapse device Al/PF-ZnPor/ITO fabricated under different active layer film thicknesses of (a) 90 nm (spin-coating speed 1700 r/min) and (b) 80 nm (spin-coating speed 1900 r/min)

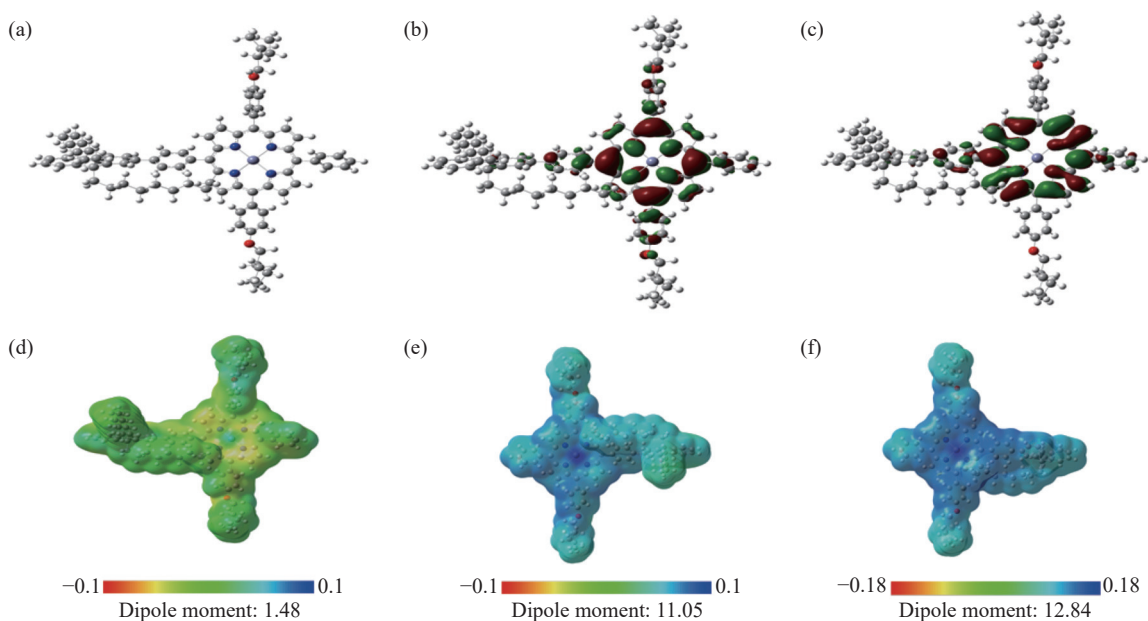


图 8 (a) PF-ZnPor 的基本单元结构优化; (b) HOMO 和 (c) LUMO 的 DFT 模拟电子云分布; (d) 施加电场前, (e) 刚施加电场后, (f) 施加电场一段时间后的分子静电势表面

Fig. 8 (a) Optimized structure for the basic unit of PF-ZnPor; (b) Calculated HOMO and (c) calculated LOMO of PF-ZnPor; Simulated ESP profile (d) before applying the electric field, (e) short time after applying the electric field and (f) long time after applying the electric field

我们使用密度泛函理论(DFT)模拟了 PF-ZnPor 基本单元的 HOMO 能级、LUMO 能级以及静电势(ESP)表面。图 8(a)所示是 PF-ZnPor 分子的优化几何构型,左侧部分为芴主链,与之相连的右侧部分为金属卟啉基团。图 8(b)和图 8(c)所示分别为 PF-ZnPor 的 HOMO 和 LUMO 分子轨道,可以清晰地观察到,不管是 HOMO 亦或是 LUMO 分子轨道,电子云均集中于金属卟啉单元上。图 8(d)所示是施加电场前,PF-ZnPor 分子表面的静电势,偶极矩为 $4.9358 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ (1.48 Debye)。一开始施加电场后,金属卟啉在低电压下发生氧化还原反应,使得分子单元的静电势变强,呈蓝色,偶极矩也增大为 $3.685 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$ (11.05 Debye)(图 8(e))。施加电场一段时间后,分子单元的静电势更强,呈深蓝色,偶极矩进一步增大为 $4.282 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$ (12.84 Debye)(图 8(f))。

3 结 论

(1)以卟啉和芴为单体,通过 Suzuki 偶联合成了一种含有卟啉的聚芴功能材料 PF-Por,引入金属 Zn 得到了高分子材料 PF-ZnPor,由此制备了 Al/PF-ZnPor/ITO 三明治结构器件。

(2)在外加电压下,器件的电流-电压特性曲线表现出了明显的忆阻性能,活性层薄膜越薄,器件的电流值越大。这种以卟啉和芴为基本骨架的高分子在模拟神经突触方面表现出了很大的潜力。

参考文献:

- [1] LECUN Y, BENGIO Y, HINTON G. Deep learning [J]. *Nature*, 2015, 521(7553): 436-444.
- [2] ZHANG L, TANG Z H, YAO D J, FAN Z Y, HU S C, SUN Q J, TANG X G, JIANG Y P, GUO X B, HUANG M Q, ZHONG G K, GAO J. Synaptic behaviors in flexible Au/WO_x/Pt/mica memristor for neuromorphic computing system[J]. *Materials Today Physics*, 2022, 23: 100650.
- [3] PENG Z H, WU F C, JIANG L, CAO G S, JIANG B, CHENG G, KE S W, CHANG K C, LI L, YE C. HfO₂-based memristor as an artificial synapse for neuromorphic computing with tri-layer HfO₂/BiFeO₃/HfO₂ design [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(48): 2107131.
- [4] LIU L, CHENG Z Q, JIANG B, LIU Y X, ZHANG Y L, YANG F, WAMH J H, YU X F, CHU P K, YE C. Optoelectronic artificial synapses based on two-dimensional transitional-metal trichalcogenide [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(26): 30797-30805.
- [5] YANG M H, ZHAO X L, TANG Q X, CUI N, WANG Z Q, TONG Y H, LIU Y C. Stretchable and conformable synapse memristors for wearable and implantable electronics [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(38): 18135-18144.
- [6] HUH W, LEE D H, LEE C H. Memristors based on 2D materials as an artificial synapse for neuromorphic electronics[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(51): 2002092.
- [7] YANG Y H, XIA J C, DING Z J, ZHENG Y X, DING S J, SHEN Y Z. Synthesis and resistive switching characteristics of polyimides derived from 2, 7-aryl substituents tetraphenyl fluorene diamines [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 108: 85-97.
- [8] ZHANG B, CHEN W L, ZENG J M, FAN F, GU J W, CHEN X H, YAN L, XIE G J, LIU S Z, YAN Q, BAIK S J, ZHANG Z G, CHEN W H, HOU J, ELKOULY M, ZHANG Z, LIU G, CHEN Y. 90% Yield production of polymer nano-memristor for in-memory computing [J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 1984.
- [9] ZHOU J, LI W, CHEN Y, LIN Y H, YI M D, LI J Y, QIAN Y Z, GUO Y, CAO K Y, XIE L H, LING H F, REN Z J, XU J P, ZHU J T, YAN S K, HUANG W. A monochloro copper phthalocyanine memristor with high-temperature resilience for electronic synapse applications [J]. *Adv Mater*, 2021, 33(5): 2006201.
- [10] WANG Z R, ZHU W B, LI J H, SHAO Y D, LI X H, SHI W H, ZHAO J H, ZHOU Z Y, WANG Y C, YAN X B. Superlow power consumption memristor based on porphyrin-deoxyribonucleic acid composite films as artificial synapse for neuromorphic computing [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(42): 49390-49401.
- [11] WANG Z Y, WANG L Y, WU Y M, BIAN L Y, NAGAI M, JV R, XIE L H, LING H F, LI Q, BIAN H Y, YI M D, SHI N E, LIU X G, HUANG W. Signal filtering enabled by spike voltage-dependent plasticity in metalloporphyrin-based memristors [J]. *Adv Mater*, 2021, 33(43): 2104370.
- [12] YANG X, HUANG J, LI J J, ZHAO Y Q, LI H F, YU Z H, GAO S Y, CAO R. Optically mediated nonvolatile resistive memory device based on metal-organic frameworks [J]. *Adv Mater*, 2024, 36: 2313608.
- [13] JAIN M, PATEL M J, LIU L L, GOSAI J, KHEMNANI M, GOGOI H J, CHEE M Y, GUERRERO A, LEW W S, SOLANKI A.

- Insights into synaptic functionality and resistive switching in lead iodide flexible memristor devices [J]. *Nanoscale Horiz*, 2024, 9: 438-448.
- [14] 龚明磊, 刘铭扬, 王潇漾, 杨金波, 陈彧, 张斌. 贻贝启发的偶氮-聚多巴胺涂层用于光电双响应忆阻器件 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(4): 339-348.
- GONG M L, LIU M Y, WANG X Y, YANG J B, CHEN Y, ZHANG B. Mussel-inspired azo-polydopamine coating for photoelectric dual response memristive device [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(4): 339-348.
- [15] ZHANG Q S, CHE Q, WU D C, ZHAO Y J, CHEN Y, XUAN F Z, ZHANG B. Dual redox-active covalent organic framework-based memristors for highly-efficient neuromorphic computing [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024: e202413311.
- [16] ZHANG Q S, JIANG Q Z, FAN F, LIU G, CHEN Y, ZHANG B. MoS₂ quantum dot-optimized conductive channels for a conjugated polymer-based synaptic memristor [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 59630-59642
- [17] PAN F, GAO S, CHEN C, SONG C, ZENG F. Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2014, 83: 1-59.
- [18] LAN C Y, LI C, C J, HO J C, LIU Y. 2D WS₂ -from vapor phase synthesis to device applications [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2020, 7(7): 2000688.
- [19] DING G L, YANG B D, ZHOU K, ZHANG C, WANG Y X, YANG J Q, HAN S T, ZHAI Y B, ROY V L, ZHOU Y. Synaptic plasticity and filtering emulated in metal-organic frameworks nanosheets based transistors [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 6: 1900978.
- [20] BIAN L Y, XIE M, CHONG H, ZHANG Z W, LIU G Y, HAN Q S, GE J Y, LIU Z, LEI Y, ZHANG G W, XIE L H. Novel porphyrin-containing polymer based memristor for synaptic plasticity simulation [J]. *Chem*, 2022, 40: 2451.
- [21] CHENG X Z, QIN Z T, GUO H E, DOU Z T, LIAN H, FAN J F, QU Y Q, DONG Q C. Metallopolymeric memristor based artificial optoelectronic synapse for neuromorphic computing [J]. *ACS Appl Electron*, 2024, 6(6): 4345-4355.
- [22] ARUNAGIRINATHAN R N, GOPIKRISHNA P, DAS D, IYER P K. Solution processed donor-acceptor polymer based electrical memory device with high on/off ratio and tunable properties [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, 1(4): 600-607.
- [23] WANG J T, SAITO K, WU C H, SUN H S, HUNG C C, CHEN Y G, ISONO T, KAKUCHI T, SATOH T, CHEN W C. High-performance stretchable resistive memories using donor-acceptor block copolymers with fluorene rods and pendent isoindigo coils [J]. *NPG Asia Materials*, 2016, 8(8): 298.
- [24] ZHANG H Y, ZHOU Y J, WANG C, WANG S H. Realizing the conversion of resistive switching behavior from binary to ternary by adjusting the charge traps in the polymers [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3(6): 2807-2817.
- [25] SUN T, ZHANG Z L, XU J B, LIANG L S, MAI C L, REN L, ZHOU Q, YU Y M, ZHANG B, GAO P. Structural, photophysical, electrochemical and spintronic study of first-row metal tetrakis(meso-triphenylamine)-porphyrin complexes: A combined experimental and theoretical study [J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 193: 109469.
- [26] HAN J, ZHU Z B, LI N J, CHEN D Y, XU Q F, LI H, HE J H, LU J M. Metalloporphyrin-based D-A type conjugated organic polymer nanotube for efficient photocatalytic degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120108.
- [27] FERNANDEZ C C, FRANKE M, STEINRUCK H P, LYTKEN O, WILLIAMS F J. Demetalation of surface porphyrins at the solid-liquid interface [J]. *Langmuir*, 2021, 37(2): 852-857.
- [28] LI F Q, LIU D Z, WANG T Y, HU J X, MENG F C, SUN H Y, SHANG Z, LI P A, FENG W H, LI W, ZHOU X Q. J-aggregation in porphyrin nanoparticles induced by diphenylalanine [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 252: 86-92.
- [29] QU L J, HUANG S D, ZHANG Y, CHI Z G, LIU S W, CHEN X D, XU J R. Multi-functional polyimides containing tetraphenyl fluorene moieties: Fluorescence and resistive switching behaviors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(26): 6457-6466.
- [30] ZHANG B, WANG C, WANG L X, CHEN Y. Macrocyclic triphenylamine-based push-pull type polymer memristive material-synthesis and characterization [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(15): 4023-4029.

(责任编辑: 刘亚萍)