

На правах рукописи



Мацукатова Анна Никосовна

**ЭФФЕКТЫ РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ
В СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-П-КСИЛИЛЕНА С
НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА**

1.3.8. – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова).

Научный руководитель: **Кашкаров Павел Константинович**
Доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой общей физики и
молекулярной электроники МГУ
имени М.В. Ломоносова, помощник президента
НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва).

Научный консультант: **Емельянов Андрей Вячеславович**
Кандидат физико-математических наук,
начальник отдела ресурсных центров Курчатовского
комплекса НБИКС-природоподобных технологий
НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва).

Официальные оппоненты: **Филатов Дмитрий Олегович**
Доктор физико-математических наук,
доцент, ведущий научный сотрудник
Нижегородского государственного университета
имени Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород);

Смирнов Владимир Александрович
Кандидат технических наук,
доцент, заведующий кафедрой радиотехнической
электроники и наноэлектроники Южного федерального
университета (г. Ростов-на-Дону).

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ»
имени В.И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург).

Защита состоится 16 марта 2023 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета 02.1.003.01 на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
02.1.003.01, к.ф.-м.н.



В.А. Демин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

С каждым годом требования к производительности вычислительных систем растут для более эффективного решения различных задач искусственного интеллекта, например, распознавания образов и речи, прогнозирования, принятия решений и т.д. При этом системы на основе традиционной архитектуры фон Неймана почти достигли максимума своей эффективности [1]. Для дальнейшего повышения вычислительной мощности традиционных систем необходимо увеличение числа их основных составляющих элементов, транзисторов, без увеличения размеров самих вычислительных систем. Это возможно только при уменьшении топологических норм транзисторов, размеры которых уже подошли к своему физическому пределу [1]. В таком случае одним из возможных способов увеличения эффективности вычислений является создание новых сверхпараллельных архитектур, например, биоподобных нейроморфных вычислительных систем (НВС), состоящих из нейронов (вычислительных элементов), соединенных между собой синапсами (элементами памяти). На данный момент НВС уже успешно продемонстрированы на базе цифровых комплементарных металл-оксид-полупроводник (КМОП) элементов [2]. Несмотря на улучшенную архитектуру данных вычислительных систем, для их реализации требуется большое количество транзисторов, обычно для реализации одного нейрона требуется 10 – 15 транзисторов [3], одного синапса – не менее 6 транзисторов [4]. Более того сами по себе транзисторы не оптимизированы для нейроморфных вычислений, поэтому не удастся добиться абсолютно биоподобного поведения нейронов и синапсов на их основе. С этой точки зрения перспективно использование аналоговых мемристоров, которые могут эмулировать и нейроны [5], и синапсы [6]. Мемристор («сопротивление с эффектом памяти») представляет собой многослойную структуру, которая способна изменять свое состояние в некотором резистивном окне от самого высокоомного состояния R_{off} до самого низкоомного R_{on} в зависимости от приложенного напряжения и/или протекшего через нее электрического заряда. Полученное резистивное состояние может сохраняться в течение длительного времени без какого-либо внешнего воздействия, что позволяет мемристорам играть роль энергонезависимой памяти. Такие свойства мемристора (изменение и запоминание своего состояния) аналогичны свойствам пластичности и долговременной памяти биологического синапса. Более того

мемристоры в кроссбар архитектуре могут быть использованы для эффективного выполнения векторно-матричного умножения (наиболее ресурсоемкой операции традиционных вычислительных систем) в соответствии с законами Ома и Кирхгофа [7]. Таким образом, мемристоры комбинируют в себе способности запоминания информации и проведения вычислений.

Критическими параметрами для использования мемристоров в НВС является наличие у них стабильных резистивных переключений (РП) с низкими напряжениями РП (< 3 В, оптимально < 1 В), большого резистивного окна $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ ($\geq 10^2$), большого количества циклов переключения (выносливость, более 10^5 циклов), способность устанавливать произвольное резистивное состояние в окне $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ (пластичность, более 16 различных резистивных состояний) и длительное время хранения данных состояний ($10^3 - 10^8$ с), быстрое РП (< 100 нс), а также отсутствие электроформовки и совместимость с КМОП технологией [8]. Хотя различные мемристивные структуры уже были продемонстрированы, до сих пор не был создан идеально подходящий для НВС мемристор [9]. Поэтому поиск новых мемристивных структур и активное исследование их свойств продолжается.

На данный момент уже продемонстрированы мемристивные структуры на основе различных неорганических материалов (TiO_2 , ZnO , HfO_2 , WO_3 , SiO_2 , и др.) [10]. Наряду с неорганическими мемристорами все больший интерес начинают вызывать мемристоры на основе органических материалов, так как они не уступают неорганическим по основным характеристикам, при этом обладая рядом преимуществ, например, относительно малой стоимостью, простотой изготовления, гибкостью и биосовместимостью [11]. Основной проблемой мемристивных структур на основе органических материалов остается низкое значение отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, их недостаточная долговечность и нестабильность их мемристивных характеристик [11].

Многообразие мемристоров, представленных за последние годы, можно классифицировать по механизму РП. Так, РП может объясняться дрейфом структурных дефектов, фазовым переходом, окислительно-восстановительными реакциями, спин-поляризованным транспортом и т.д. [12]. Один из механизмов РП, механизм электрохимической металлизации (ЭХМ), особенно близок к функционированию биологического синапса [13]. РП ЭХМ мемристоров основано на движении катионов металла в диэлектрической матрице в сильных электрических полях, в результате которого в матрице образуется/разрушается металлический мостик. Тем не менее, ЭХМ

мемристоры демонстрируют высокую стохастичность РП и высокие напряжения переключения, что является ограничивающим фактором для их использования в НВС.

Для реализации НВС с частичным самообучением необходима возможность изменения резистивного состояния мемристора по локальным правилам, например, по биоподобному правилу пластичности, зависящей от времени прихода импульсов (STDP, spike-timing-dependent plasticity) [7]. Правило STDP играет роль причинно-следственной связи, поэтому с его помощью можно проводить обучение «без учителя» НВС, в том числе НВС на основе мемристоров [14]. Для большинства мемристоров изменение резистивного состояния по правилу STDP происходит только при наложении импульсов напряжения (спайков) от пре- и постсинаптического нейрона. Для предсказуемого и точного изменения проводимости мемристора по такому правилу STDP (правилу STDP первого порядка) требуется тщательный подбор характеристик спайков: их длительностей, амплитуд, формы. Кроме этого, при наложении спайков повышается энергопотребление системы. С другой стороны, в реальных биологических системах спайки не пересекаются друг с другом, а результирующий синаптический вес зависит от активности нейронов и соответствующих им синапсов, причем активность определяется переменной второго порядка – концентрацией ионов кальция (Ca^{2+}) [15]. Примечательно, что были обнаружены эффекты второго порядка и в мемристивных структурах [15]. Так называемые мемристоры второго порядка представляют собой более биореалистичную динамическую структуру, имеющую внутренний временной механизм кодирования информации, поэтому сейчас мемристоры второго порядка привлекают все большее внимание исследователей.

Итак, особый интерес вызывают органические мемристоры, которые могут изменять свое резистивное состояние по биоподобным правилам и механизм РП которых максимально приближен к механизмам работы биологических синапсов. Исходя из изложенного, мемристоры на основе поли-(*n*-ксилилена) (ППК), на наш взгляд, оптимальны для детального исследования возможности их использования при построении НВС. РП мемристоров на основе ППК происходит по механизму ЭХМ [16]. Уже было продемонстрировано, что мемристоры на основе ППК обладают удовлетворительными мемристивными характеристиками, могут быть реализованы в архитектуре кроссбар и на гибких подложках, могут изменять свое резистивное состояние по правилу STDP первого порядка, а также совместимы с КМОП технологией [17–19]. Кроме этого, ППК можно безопасно использовать в теле человека, например, в

качестве части носимой электроники [17]. Однако разброс напряжений переключения структур на основе ППК может достигать 84%, в зависимости от материала верхнего электрода [18]. Этот недостаток осложняет внедрение данных мемристоров в НВС.

Одним из наиболее широко обсуждаемых методов улучшения мемристивных характеристик является инженерия дефектов (defect engineering) [20]. В частности, было продемонстрировано улучшение мемристивных характеристик, в том числе уменьшение стохастичности РП, для мемристоров на основе ППК при нанесении тонкого барьерного слоя графена [21]. Однако такие мемристивные устройства все еще демонстрируют достаточно высокие напряжения переключения (~ 2 В), и для них не продемонстрирована возможность многоуровневого РП (пластичность). Другой многообещающий подход к улучшению мемристивных характеристик заключается во внедрении металлических наночастиц (НЧ) в слой диэлектрика мемристивной структуры МДМ [22]. Данный подход не был исследован для мемристоров на основе ППК.

Таким образом, до постановки задач по данной диссертационной работе не проводилось исследование влияния внедрения металлических НЧ на характеристики перспективных мемристоров на основе ППК. Более того, даже в работах про мемристоры на основе чистого ППК не анализировались эффекты второго порядка и не были продемонстрированы аппаратные НВС, способные к обучению решению нетривиальных задач распознавания образов, на основе ППК мемристоров. Детальное исследование эффекта РП в мемристивных структурах металл/наноккомпозит/металл (М/НК/М) на основе ППК с внедренными наночастицами серебра (ППК-Ag), а также возможности использования данных структур для моделирования синапсов в НВС обладает несомненной научной новизной, является весьма актуальным направлением и с фундаментальной, и с практической точки зрения.

Цель и задачи работы:

Целью данной работы является исследование эффектов РП первого и второго порядка в структурах М/НК/М на основе ППК-Ag и изучение возможности применения данных структур для эмуляции синапсов в НВС.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Создать М/НК/М структуры на основе НК слоя ППК с концентрацией внедренных наночастиц серебра 0, 3, 6, 9, 12 и 16 об.% методом соосаждения потоков мономера, *n*-ксилилена, и неорганического наполнителя, серебра, в вакууме (метод

- газофазной полимеризации на поверхности) с верхним электродом Ag и нижним – оксидом индия-олова (ИТО) на стеклянной подложке, а также установить оптимальные параметры синтеза структур на основе ППК-Ag.
2. Определить основные мемристивные характеристики структур на основе ППК-Ag (стохастичность вольт-амперных характеристик (ВАХов), максимальное значение окна РП, время хранения состояний, пластичность, время РП, максимальное количество циклов РП) и влияние концентрации внедренных наночастиц Ag на характеристики мемристивных структур.
 3. Исследовать структурные особенности и электрофизические свойства мемристоров на основе ППК-Ag на постоянном и переменном токе для составления детальной картины механизма их РП.
 4. Проанализировать эффекты второго порядка в мемристивных структурах на основе ППК-Ag.
 5. Изучить возможности изменения проводимости структур на основе ППК-Ag различными способами, включая возможность изменения их резистивного состояния по биоподобному правилу STDP первого и второго порядка.
 6. Продемонстрировать возможность внедрения мемристивных структур на основе ППК-Ag в формальную НВС в качестве синапсов с обучением НВС методом обратного распространения ошибки.

Научная новизна работы

1. Показано, что М/НК/М структуры на основе ППК-Ag с концентрацией НЧ Ag до порога перколяции (16 об.%) обладают устойчивыми от цикла к циклу и от устройства к устройству, стабильными и многоуровневыми РП, что делает их перспективными для применения в НВС.
2. Показано, что внедрение неорганических Ag НЧ в органическую ППК матрицу значительно влияет на структурные и электрофизические свойства мемристивных структур, например, уменьшается дисперсия напряжений РП.
3. Предложена модель РП мемристивных структур на основе ППК-Ag, основанная на образовании/разрушении большого числа металлических мостиков под действием сильного электрического поля.
4. Продемонстрирована зависимость РП мемристивных структур на основе ППК-Ag от наномасштабных эффектов второго порядка при подаче парных импульсов или пакета импульсов. Показано, что локальная температура проводящих мостиков

играет роль переменной второго порядка и влияет на РП при достаточно малых длительностях задержек между подаваемыми на структуру импульсами напряжения.

5. Продемонстрирована возможность изменения резистивного состояния различными способами: по кривым потенциации/депрессии, по правилам STDP 1-го и 2-го порядка. Последний способ изменения проводимости открывает возможность создания более биоподобных НВС с помощью мемристоров на основе ППК-Ag.
6. Предложен и реализован метод внедрения характеристик мемристивных структур в модель формальной НВС.
7. Продемонстрирована высокая точность классификации биомедицинских данных формальной НВС с внедренными мемристивными характеристиками структур на основе ППК-Ag.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что ее результаты могут быть использованы при разработке мемристивных элементов и НВС на их основе. Проведенное исследование эффектов второго порядка важно для создания наиболее биоподобных НВС. Проведенный анализ механизма резистивных переключений необходим для создания наиболее точной модели мемристоров в будущем. Разработанный алгоритм внедрения мемристивных характеристик в модель формальной НВС может использоваться для моделирования мемристивных НВС с более сложными архитектурами.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Мемристивные структуры на основе ППК с внедренными наночастицами серебра демонстрируют обратимые резистивные переключения при концентрациях наночастиц Ag до порога перколяции (16 об.%), резистивные переключения существенно зависят от концентрации внедренных наночастиц. Существует оптимальный диапазон концентраций наночастиц Ag (3 – 6 об.%), при котором структуры демонстрируют наиболее воспроизводимые и устойчивые резистивные переключения.
2. Отжиг нанокompозитного слоя ППК-Ag в вакууме после синтеза в диапазоне температур 100 – 250 °C приводит к уменьшению разброса напряжений резистивного переключения и увеличению окна резистивного переключения

структур на основе ППК-Ag в связи с коалесценцией внедренных наночастиц Ag и увеличением их средних размеров от 4 до 5 – 13 нм.

3. Механизм резистивного переключения структур на основе ППК-Ag обусловлен электрохимической металлизацией с замыканием/разрывом многочисленных металлических мостиков. Наночастицы Ag в слое ППК стабилизируют переключения, концентрируя поле и задавая области формирования мостиков.
4. Резистивные переключения структур на основе ППК-Ag зависят от наномасштабных эффектов второго порядка. При подаче допороговых парных импульсов с определенной задержкой между ними наблюдается уменьшение времени переключения мемристивных структур, что объясняется увеличением локальной температуры структуры вследствие джоулева нагрева.
5. Проводимость мемристивных структур на основе ППК-Ag может изменяться по биоподобному правилу STDP первого порядка, связанному с временем прихода и перекрытием парных импульсов. Возможен режим изменения проводимости структур по правилу STDP второго порядка при подаче парных импульсов без их перекрытия за счет локального разогрева структуры.
6. Мемристивная НВС, обучение которой смоделировано с учетом экспериментальных характеристик мемристоров на основе ППК-Ag, показывает высокую точность классификации биомедицинских данных благодаря низкой вариативности характеристик нанокompозитных мемристоров, что в сочетании с возможностью их исполнения в кроссбар архитектуре свидетельствует о перспективности данных структур для эмуляции синапсов при построении формальных НВС.

Личный вклад автора.

В основу диссертационной работы вошли исследования соискателя, выполненные в 2019 – 2022 годах. Личный вклад автора был основным в выполнении экспериментов по изучению электрофизических характеристик нанокompозитных мемристивных структур и возможности их использования в качестве синапсов при построении НВС, в обработке и анализе полученных данных, а также в подготовке публикаций, отражающих результаты диссертационной работы.

Достоверность результатов гарантирована применением современных, хорошо апробированных методов исследований на аттестованных установках; а также

воспроизводимостью полученных экспериментальных результатов в многочисленных экспериментах.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на следующих международных и российских конференциях:

1. XVI Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, Россия, Москва, 2019 г.
2. VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные материалы и высокочистые вещества», Россия, Суздаль, 2020 г.
3. XXII Международная научно-техническая конференция «Нейроинформатика-2020», Россия, Долгопрудный/онлайн, 2020 г.
4. XXV Международный симпозиум «Наноп физика и наноэлектроника», Россия, Нижний Новгород/онлайн, 2021 г.
5. III International Conference «Volga Neuroscience Meeting 2021», Россия, Нижний Новгород, 2021 г.
6. 4th International Conference on Memristive Materials, Devices and Systems, Япония, Цукуба/онлайн, 2021 г.
7. XXVI научная конференция по радиофизике, Россия, Нижний Новгород/онлайн, 2022 г.
8. International Conference on Brain and Artificial Intelligence, онлайн, 2022 г.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 14 печатных изданиях, 6 из которых статьи в журналах, рекомендованных ВАК и проиндексированных в Web Of Science и Scopus, 8 – тезисы докладов. Список статей приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 123 страницы с 53 рисунками и 5 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 162 наименования.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, указаны ее цели, задачи и сформулированы основные положения, выносимые на защиту; аргументирована научная новизна и практическая значимость выполненных исследований.

В **Главе 1** представлен краткий обзор мемристивных структур и механизмов их РП с акцентом на структурах с наиболее биоподобными характеристиками и их применении в НВС. Было рассмотрено 4 механизма: РП при фазовом переходе, РП при изменении поляризации сегнетоэлектриков, механизм изменения валентности и механизм электрохимической металлизации. Предоставлены краткие объяснения физической природы механизмов РП, описаны плюсы и минусы мемристивных структур, функционирующих в рамках каждого механизма РП. Показано, что все рассмотренные механизмы имеют свои слабые стороны. Сделан вывод о том, что на данный момент все еще нет мемристора, который бы безупречно подходил по всем своим характеристикам для внедрения в НВС, несмотря на многообразие мемристивных устройств. Далее описываются преимущества мемристивных структур на основе органических материалов и объясняется выбор ППК матрицы для данной диссертационной работы. Кроме преимуществ, отмечены и основные недостатки ППК мемристоров (высокий разброс напряжений переключения, высокое напряжение переключения, низкая стабильность), а также описаны уже продемонстрированные способы улучшения ППК мемристоров (например, нанесение тонкого барьерного слоя графена) и недостатки этих способов. Приведен обзор одного из наиболее широко обсуждаемых методов улучшения мемристивных характеристик – внедрения различных дефектов (defect engineering) в мемристивные структуры. Обсуждаются основные типы дефектов: дислокации, поры в кристаллических структурах, буферный металлический слой, наночастицы и использование высокоэнтропийных оксидов – и их влияние на РП мемристоров. Показана перспективность и ценность исследования мемристоров на основе ППК с внедренными металлическими НЧ. Наконец, обсуждается использование мемристоров в роли синапсов для НВС. Приведен краткий обзор различных биоподобных способов изменения проводимости мемристоров, т.е. симуляции синаптической пластичности. Затем показано, как такую биоподобную пластичность можно использовать для создания формальных и спайковых нейронных сетей на основе мемристоров.

В **Главе 2** описан метод синтеза исследуемых нанокompозитных мемристивных структур и методы их исследования. Во-первых, описан метод синтеза мономеров *n*-ксилилена и хлор-*n*-ксилилена, и дальнейший синтез нанокompозитов ППК-Ag/поли(хлор-*n*-ксилилен)-Ag (ПХПК-Ag) для создания одиночных мемристоров и мемристивных структур в архитектуре кроссбар. Кроме этого, описаны методики исследования мемристивных характеристик. Обозначено оборудование, использованное

для получения экспериментальных результатов, а также алгоритмы измерения основных мемристивных характеристик, таких как ВАХи, устойчивость к циклическим переключениям, время хранения резистивных состояний и т.д. Подробно описана созданная численная динамическая модель мемристора, представлены решаемые уравнения и используемые параметры. Кроме этого, приведено описание смоделированной формальной нейронной сети: поставленной задачи и архитектуры нейронной сети, подобранных гиперпараметров и способа внедрения экспериментальных мемристивных характеристик в модель формальной нейронной сети.

Глава 3 посвящена исследованию механизма резистивного переключения. Прежде всего, были определены оптимальные условия синтеза исследуемых структур для демонстрации наилучших мемристивных характеристик [А3, А6]. Сначала определялась оптимальная концентрация Ag НЧ в матрице ППК. По рис.1 видно, что ВАХи мемристоров на основе чистого и НК ППК

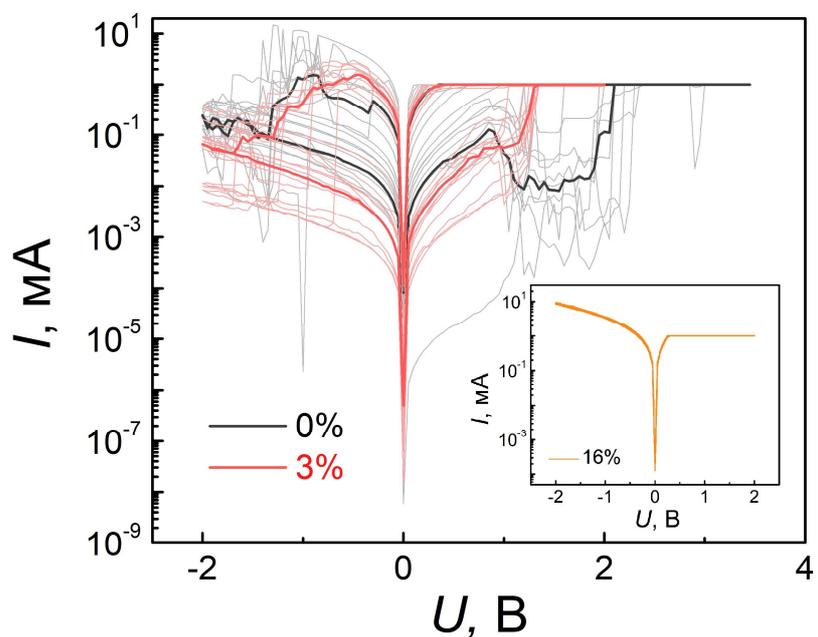


Рис. 1. Типичные ВАХи мемристоров на основе чистого ППК (0%) и НК ППК (3%) в логарифмическом масштабе. На вставке: типичные ВАХи НК ППК с 16% Ag НЧ.

качественно похожи. Такие результаты были получены для всех НК структур, за исключением структур с 16% Ag НЧ (см. вставку к рис. 1). Структуры с 16% Ag НЧ изначально находились в состоянии R_{on} и не изменяли своего состояния при любых напряжениях, что указывает на избыточную концентрацию внедренных НЧ и достижение порога перколяции в таких структурах. Несмотря на схожесть процесса РП, ВАХи чистых и НК мемристивных структур заметно отличались. Было показано, что статистически значимое уменьшение как средних значений напряжений U_{set} и U_{reset} , так и их дисперсий для НК мемристоров по сравнению с чистыми ППК мемристорами наблюдается только для 3% и 6% НК ППК-Ag мемристоров. Для дальнейших

исследований в рамках данной диссертационной работы был выбран 6% НК ППК-Ag мемристор.

Далее была продемонстрирована необходимость дополнительного отжига мемристивной структуры после ее синтеза (рис. 2). Оказалось, что, во-первых, наблюдается увеличение резистивного окна отожженной структуры в связи с увеличением R_{off} (рис. 2а), что потенциально увеличивает вероятность найти большее количество стабильных резистивных состояний между двумя крайними состояниями R_{off} и R_{on} . Во-вторых, для отожженной структуры наблюдается снижение дисперсии напряжений РП (рис. 2б). Наконец, дополнительный отжиг приводит к улучшению поведения исследуемых мемристоров при повышенных температурах.

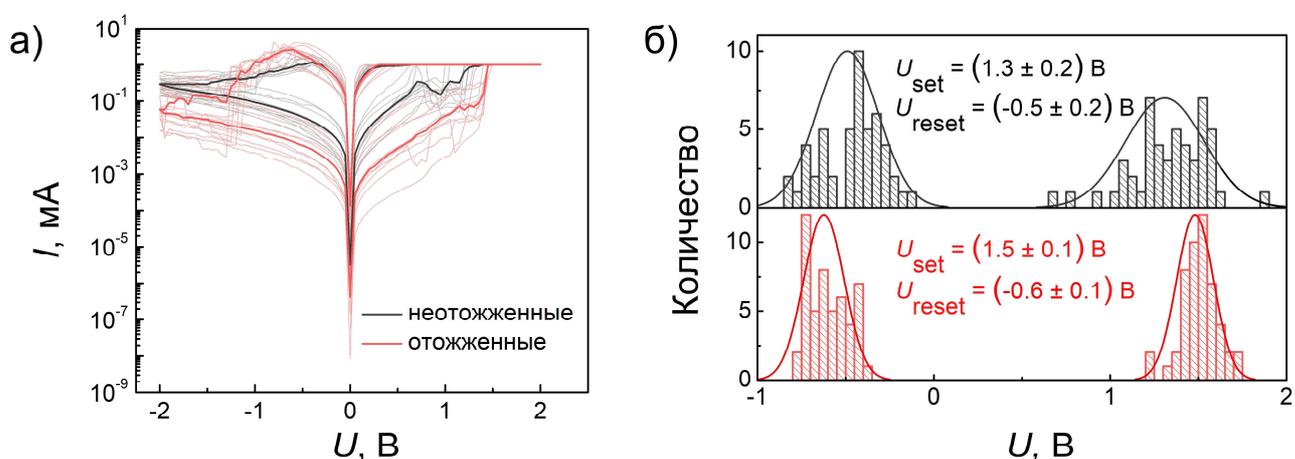


Рис. 2. а) ВАХи мемристивных структур на основе ППК-Ag с дополнительным отжигом после синтеза и без него. б) Гистограммы напряжений РП отожженных и неотожженных ППК-Ag мемристоров.

Далее приведены основные мемристивные характеристики структур ППК-Ag [A2, A3, A4, A6]. Мемристивные структуры с Ag НЧ демонстрировали не менее 6000 стабильных циклов РП из состояния R_{off} в R_{on} и обратно (рис. 3а), что более чем на порядок превосходит значение, достигнутое для структур на основе чистого ППК (~300). Время хранения состояний (> 3 часов) и пластичность (не менее 16 стабильных резистивных состояний, рис. 3б), полученные для НК структур, сравнимы с результатами для структур на основе чистого ППК. Кроме этого было получено большое резистивное окно для НК мемристоров $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} > 10^6$ (рис. 3б), на несколько порядков превышающее типичное резистивное окно для чистых ППК мемристоров. Была показана значительная зависимость времени РП от амплитуды переключающего импульса. Минимальная энергия РП для исследуемых НК мемристоров была оценена ~100 пДж (что в 3 раза меньше, чем энергия, полученная для мемристоров на основе

чистого ППК). Измеренные характеристики использовались для сравнения ППК-Ag мемристоров с другими органическими и гибридными мемристивными структурами. Показано, что на данный момент нет органических и гибридных мемристоров, все характеристики которых были бы лучше, чем характеристики мемристоров на основе ППК-Ag. Более того, по некоторым характеристикам, например, дисперсии напряжения U_{set} и энергии РП, ППК-Ag мемристоры превосходят рассмотренные аналоги. Стоит отметить, что аналогичные результаты и мемристивные характеристики были получены и для мемристоров на основе ПХПК-Ag с различными концентрациями Ag НЧ [A5], и для 6% ППК-Ag мемристивных структур в архитектуре кроссбар [A6], т.е. НК ППК-Ag мемристоры не деградируют при масштабировании, что важно для их применения в НВС.

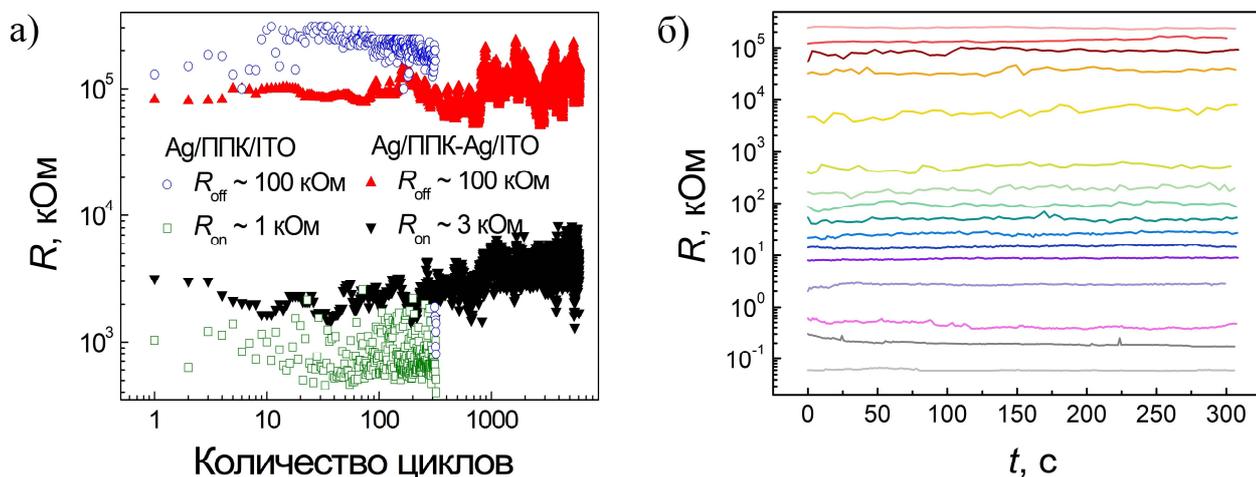


Рис. 3. а) Выносливость мемристивных структур на основе чистого ППК (пустые круги и квадраты) и ППК-Ag (закрашенные треугольники). б) 16 стабильных резистивных состояний НК ППК-Ag мемристоров.

Далее приведено детальное обсуждение механизма РП мемристоров на основе ППК-Ag. Из-за сходства ВАХов ППК и ППК-Ag мемристоров было выдвинуто предположение о том, что НК мемристоры также переключаются по ЭХМ механизму. В таком случае металлические Ag НЧ в слое ППК формируют перколяционные цепочки, концентрируют поле и задают направление образования проводящего мостика. При этом подавляется стохастический характер РП, повышается стабильность РП и уменьшается напряжение, необходимое для переключений. Созданная численная динамическая модель мемристора подтверждает, что Ag НЧ концентрируют поле, что приводит к образованию более узкого и концентрированного металлического мостика, задающего строгое направление для последующего процесса РП. Качественно можно

объяснить и наличие оптимального диапазона концентраций внедренных Ag НЧ (3 – 6 об. %). Меньшей концентрации Ag НЧ может быть недостаточно для стабилизации процесса РП. С другой стороны, внедрение большего количества Ag НЧ скорее всего приводит к образованию чрезмерного количества перколяционных цепочек и увеличению количества направлений для формирования проводящего мостика, что уменьшает положительный эффект от внедрения Ag НЧ. В рамках ЭХМ механизма можно объяснить и изменения мемристивных характеристик отожженных образцов. Уменьшение дисперсии напряжений РП можно связать с увеличением размеров НЧ после отжига. Более большие НЧ приводят к более интенсивной концентрации поля и большему подавлению вариативности напряжений РП от цикла к циклу. При этом после дополнительного отжига средние расстояния между НЧ увеличиваются, что может значительно уменьшить туннельный ток в таких структурах, увеличить R_{off} , и, соответственно, увеличить резистивное окно R_{off}/R_{on} .

Отмечены и различия механизма РП чистых и НК ППК мемристоров. Для мемристоров на основе чистого ППК емкость не зависит от сопротивления структуры, что объясняется образованием малого количества металлических мостиков в процессе РП и преобладающим влиянием диэлектрической матрицы на емкость структуры. Для мемристивной структуры на основе ППК-Ag была обнаружена зависимость емкости от ее сопротивления. В данном случае емкость мемристора определяется характеристиками металлических мостиков (т.е. их площадями и зазорами между их концами и нижним контактом), в то время как вклад слоя диэлектрика в общую емкость незначителен. То есть для ППК-Ag мемристивных структур имеет место многофиламентный механизм РП. Многофиламентный характер РП был подтвержден с помощью электронной микроскопии ППК-Ag структур (рис. 4).

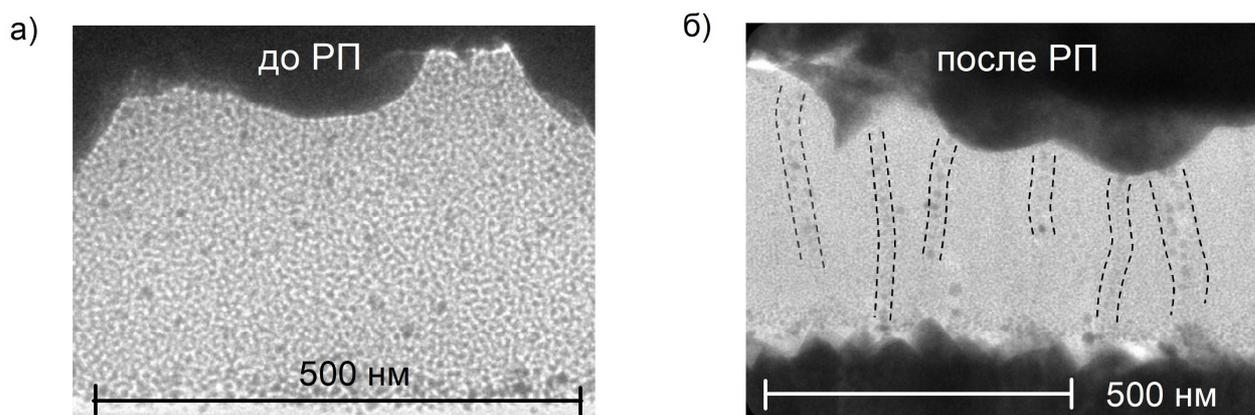


Рис. 4. Просвечивающая электронная микроскопия ППК-Ag мемристоров до и после РП.

Глава 4 посвящена обсуждению перспектив внедрения ППК-Ag мемристоров в НВС. Продемонстрирована возможность изменения проводимости мемристоров по различным правилам. Показано, что ППК-Ag мемристоровы могут плавно изменять свое состояние при подаче последовательности одинаковых импульсов напряжения, что чрезвычайно важно для внедрения мемристоров в формальные нейронные сети (рис. 5а). На рис. 5б показано, что проводимость мемристоров может изменяться и по правилу STDP первого порядка, связанному с временем прихода и перекрытием парных спайков (импульсов). Полученные STDP кривые и возможность тонкой настройки отклика мемристивной структуры (с помощью изменения амплитуды спайков, рис. 5б) показывают, что ППК-Ag – перспективные кандидаты для эмуляции синапсов в импульсных нейронных сетях.

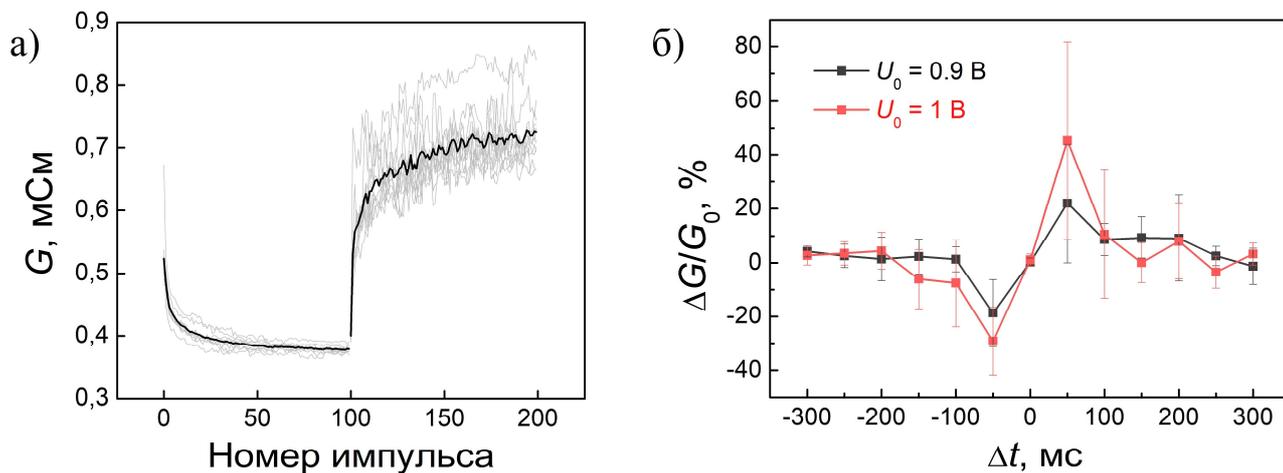


Рис. 5. а) Кривые потенциации/депрессии для мемристоров на основе ППК-Ag (серые) и усредненная кривая (черная). б) STDP кривые для ППК-Ag мемристоров, полученные с разными амплитудами спайков (импульсов) U_0 .

В данной главе также описаны обнаруженные эффекты второго порядка. Показано, что для проявления эффектов второго порядка необходим подбор параметров разогревающего импульса, в то время как сам по себе переключаящий импульс не должен приводить к изменению резистивного состояния мемристора. Показано, что разогрев мемристивной структуры током при подаче длительного разогревающего импульса оптимальной амплитуды ускоряет последующее РП изучаемых структур вне зависимости от полярности разогревающего импульса (рис. 6). При этом задержка между разогревающим и переключаящим импульсом не должна быть большой (рис. 6б), иначе локальная температура успеет уменьшиться до своего первоначального значения, и второй импульс не переключит мемристор (рис. 6а).

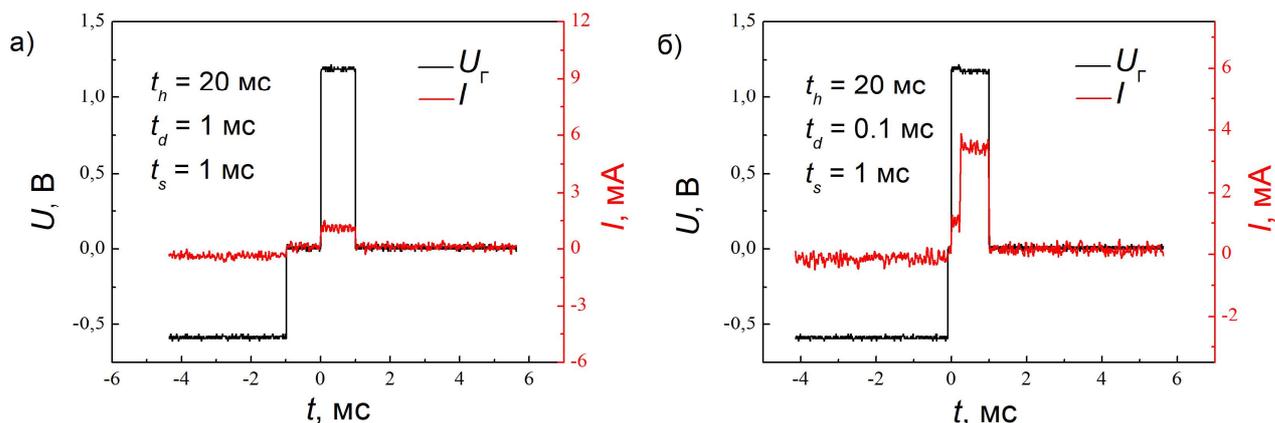


Рис. 6. Зависимости напряжения, подаваемого на верхний электрод мемристивной структуры, (левая шкала) и тока через нее (правая шкала) от времени в эксперименте по изучению эффектов 2-го порядка. а), б) РП из состояния R_{off} в R_{on} , $U_h = -0.6$ В, $U_s = 1.2$ В с разными задержками между разогревающим и переключающим импульсом, длительности импульсов указаны на графиках. Все параметры с нижним индексом h относятся к разогревающему импульсу, с индексом d – к задержке между импульсами, а с индексом s – к переключающему импульсу.

Эффекты второго порядка были продемонстрированы при подаче как парных импульсов (разогревающего и переключающего), так и пакета импульсов (разогревающего и 10 переключающих). Увеличение скорости РП при уменьшении задержек между импульсами во всех экспериментах можно объяснить временным увеличением локальной температуры проводящих мостиков при достаточно малых длительностях задержек между импульсами, что приводит к экспоненциально сильному росту коэффициента диффузии ионов Ag (по закону Аррениуса) и ускорению образования или разрыва проводящих мостиков в мемристивных структурах [A1]. Таким образом локальная температура становится переменной второго порядка для ППК-Ag мемристоров (как говорилось во введении, в биологических синапсах концентрация ионов Ca^{2+} является переменной второго порядка). Полученные экспериментальные результаты были качественно подтверждены в рамках численной динамической модели мемристора [A1].

На рис. 7

продемонстрирована возможность изменения проводимости исследуемых мемристоров по наиболее биоподобному правилу – STDP 2-го порядка, т.е. без пересечения поступающих на мемристор спайков [A2]. Стоит отметить, что в отличие от предыдущих работ пре- и постсинаптические спайки были симметричными, что более предпочтительно для многослойных НВС. Кроме этого, характерные времена полученных STDP кривых схожи с характерными временами функционирования биологических синапсов.

В конце главы приведены результаты моделирования формальной нейронной сети на основе экспериментальных мемристивных характеристик (кривых депрессии с рис. 5а) и их обсуждение. Задача была поставлена таким образом: по признакам из открытого датасета «Ключевые показатели сердечно-сосудистых заболеваний» предсказать наличие проблем с сердцем у опрошенных людей. Изначальное количество признаков равно 36 было уменьшено до 14 с помощью специального метода выделения значимых признаков Boruta (рис. 8а). На рис. 8б и 8в представлены точности классификации тестового набора данных, полученные после 10 эпох обучения мемристивных НВС с изначальной и редуцированной архитектурой соответственно. Значения точностей классификации были получены отдельно для каждого класса (класса “0” респондентов без сердечных заболеваний и класса “1” респондентов с сердечными заболеваниями), значения по горизонтали в сумме равны 1. Оптимизация архитектуры НВС привела к уменьшению дисперсии точности классификации. Важно, что формальная НВС не

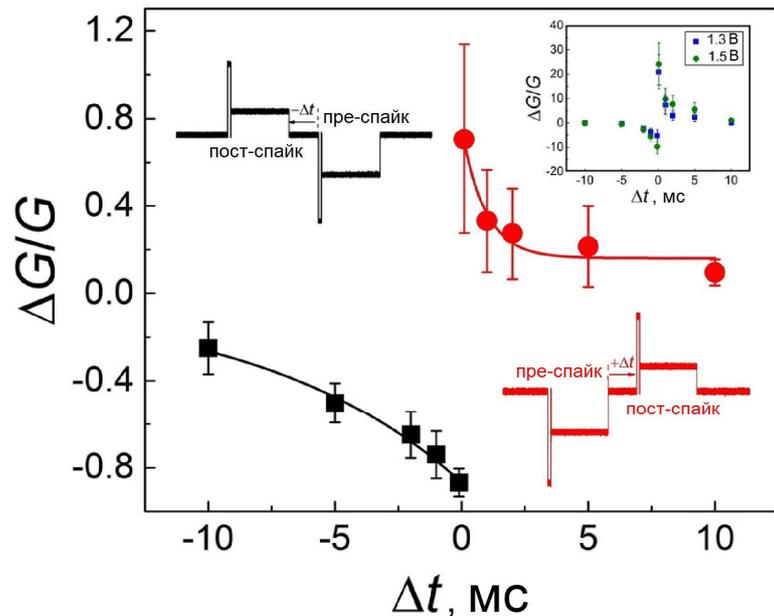


Рис. 7. Кривые STDP 2-го порядка, полученные с помощью непересекающихся спайков, которые схематично представлены в углах рисунка. Каждый спайк состоит из импульса амплитудой 1.1 В с длительностью 1 мс и импульса амплитудой 0.4 В с длительностью 20 мс, задержка между импульсами длилась 0.1 мс. На вставке представлены кривые STDP 2-го порядка с более большими амплитудами первых импульсов спайков, остальные параметры спайков были неизменны.

демонстрировала практически никакого ухудшения средних значений точности классификации после внедрения мемристивных характеристик [А6]. Можно утверждать, что внедрение мемристивных характеристик в модель НВС оказало незначительное влияние на производительность сети из-за низкой вариативности характеристик мемристивных структур на основе ППК-Ag.

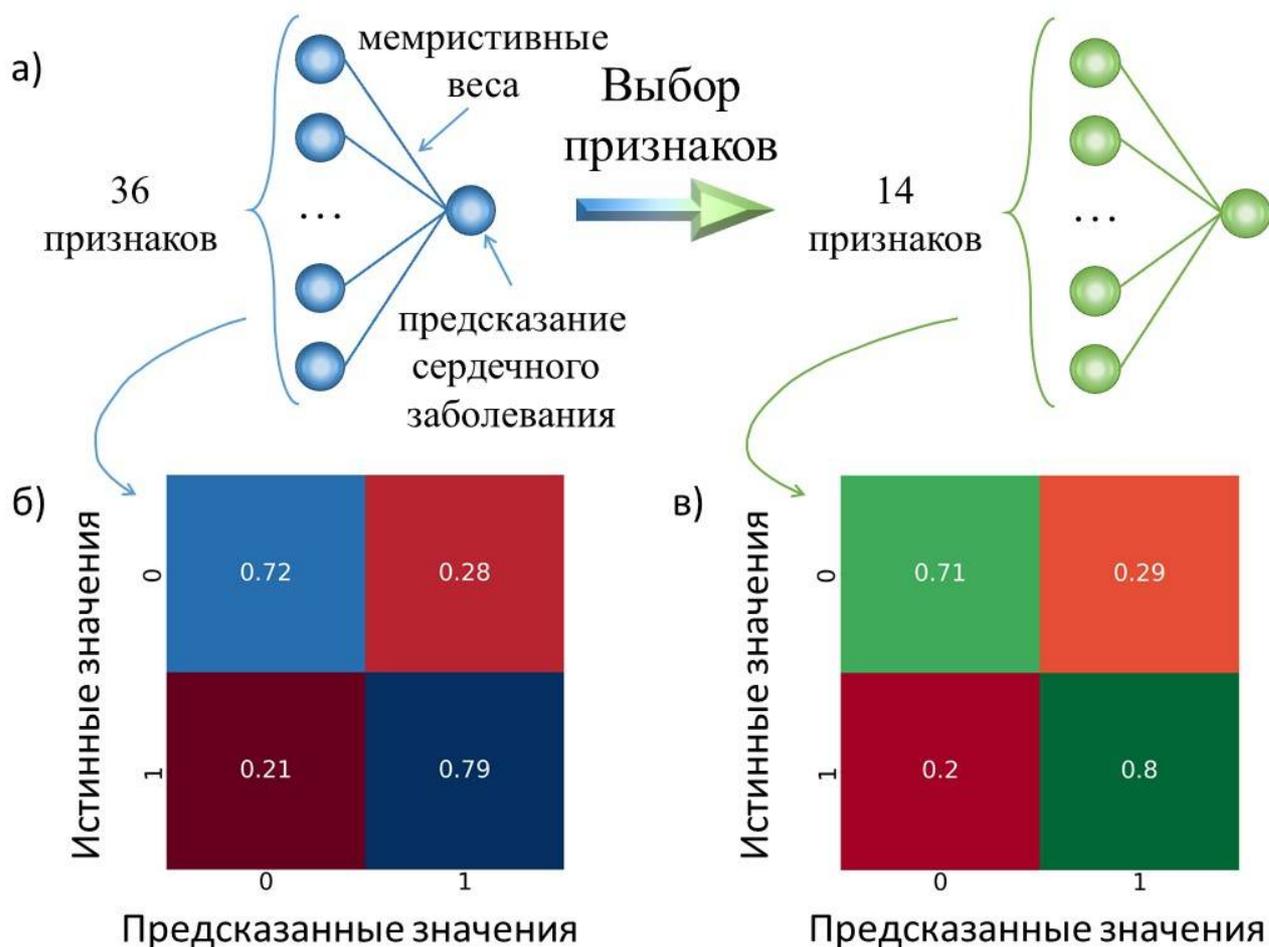


Рис. 8. а) Схематическое изображение изменения архитектуры формальной НВС после выбора признаков. б) Матрица ошибок для тестового набора данных, полученная на предварительно обученной смоделированной мемристивной НВС 36x1 и в) смоделированной мемристивной НВС 14x1. Значения точности в каждом квадрате усреднены по 10 прогонам процесса обучения НВС.

В **Заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы и перспективы ее развития. Основные результаты заключаются в следующем:

1. Обнаружен эффект неволатильного биполярного резистивного переключения 1-го порядка в сэндвич структурах на основе ППК с внедренными наночастицами Ag. Обнаруженный эффект зависит от концентрации внедренных наночастиц Ag: при 3 – 6 об.% наночастиц Ag наблюдается наиболее стабильное поведение структуры, а при концентрациях равных 16 об.% достигается порог перколяции, т.е.

нанокомпозитная структура остается в низкоомном состоянии вне зависимости от приложенного к ней напряжения.

2. Мемристивные структуры на основе ППК-Ag с 6 об.% наночастиц Ag демонстрируют конкурентоспособные характеристики в сравнении с другими органическими мемристорами: низкие напряжения переключения с низкой вариативностью (например, $U_{set} = (1.5 \pm 0.1) \text{ В}$), высокое окно сопротивлений ($R_{off}/R_{on} > 10^6$), высокую пластичность (16 стабильных состояний), длительное время хранения состояний ($> 10^4$).
3. Мемристивные структуры на основе нанокомпозита ППК-Ag в сравнении со структурами на основе чистого ППК демонстрируют меньший разброс напряжений переключения и большее количество стабильных циклов переключений из одного состояния в другое и обратно, а также более низкую энергию резистивных переключений.
4. Показано, что отжиг нанокомпозитного слоя ППК-Ag после синтеза приводит к уменьшению разброса напряжений переключения и увеличению резистивного окна структур. Полученные результаты можно объяснить коалесценцией внедренных наночастиц Ag, что приводит к увеличению их средних размеров и расстояний между ними.
5. Показано, что при резистивном переключении мемристивных структур на основе ППК-Ag замыкаются/разрываются многочисленные серебряные мостики. Многофиламентный механизм резистивного переключения, в отличие от монофиламентного механизма для чистого ППК, приводит к стабильным переключениям и более плавным изменениям проводимости.
6. Не наблюдается деградации эффекта резистивного переключения при масштабировании исследуемых мемристоров, а также при небольших изменениях матрицы (например, при замене ППК на ПХПК).
7. Обнаружены эффекты резистивного переключения 2-го порядка, зависящие от локальной температуры структуры вследствие джоулева нагрева.
8. Проводимость мемристивных структур на основе ППК-Ag можно изменять различными способами: поимпульсно (кривые потенциации/депрессии) и по биоподобным правилам (например, пластичности, зависящей от времени прихода импульсов, 1-го и 2-го порядка).

9. Промоделировано внедрение мемристоров в формальную нейронную сеть для решения биомедицинской классификационной задачи. После обучения сеть демонстрировала высокую точность классификации благодаря низкой вариативности внедренных в нее мемристивных характеристик.

Публикации по теме диссертации

- A1. **Мацукатова А.Н.**, Емельянов А.В., Миннеханов А.А., Демин В.А., Рыльков В.В., Форш П.А., Кашкаров П.К. Наномасштабные тепловые эффекты второго порядка в мемристивных структурах на основе поли-п-ксилилена // Письма в "Журнал экспериментальной и теоретической физики". – 2020. – Т. 112. – № 5-6(9). – С. 379-386. <https://doi.org/10.31857/s123456782018007x> (Q2)
- A2. **Matsukatova A.N.**, Emelyanov A.V., Minnekhanov A.A., Nesmelov A.A., Vdovichenko A.Yu., Chvalun S.N., Rylkov V.V., Forsh P.A., Demin V.A., Kashkarov P.K., Kovalchuk M.V. Resistive switching kinetics and second-order effects in parylene-based memristors // Applied Physics Letters. – 2020. – V. 117. – № 24. – P. 243501. <https://doi.org/10.1063/5.0030069> (Q1)
- A3. **Мацукатова А.Н.**, Емельянов А.В., Миннеханов А.А., Сахарутов Д.А., Вдовиченко А.Ю., Камышинский Р.А., Демин В.А., Рыльков В.В., Форш П.А., Чвалун С.Н., Кашкаров П.К. Мемристоры на основе поли-п-ксилилена с внедренными наночастицами серебра // Письма в "Журнал технической физики". – 2020. – Т. 46. – № 2. – С. 25-28. <https://doi.org/10.21883/PJTf.2020.02.48948.18064> (Q3)
- A4. **Matsukatova A.N.**, Minnekhanov A.A., Rylkov V.V., Demin V.A., Emelyanov A.V. Resistive switching kinetics of parylene-based memristive devices with Cu active electrodes // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1758. – № 1. – P. 012025. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1758/1/012025> (Q4)
- A5. **Matsukatova A.N.**, Emelyanov A.V., Kulagin V.A., Vdovichenko A.Yu., Minnekhanov A.A., Demin V.A. Nanocomposite parylene-C memristors with embedded Ag nanoparticles for biomedical data processing // Organic Electronics. – 2022. – V. 102. – P. 106455. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106455> (Q1)
- A6. **Matsukatova A.N.**, Vdovichenko A.Yu., Patsaev T.D., Forsh P.A., Kashkarov P.K., Demin V.A., Emelyanov A.V. Scalable nanocomposite parylene-based memristors: multifilamentary resistive switching and neuromorphic applications принята к публикации в Nano Research. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-5027-6> (Q1)

Цитируемая литература

1. Shalf J. The future of computing beyond Moore's Law // Philos. Trans. R. Soc. A.– 2020.– Vol. 378.– № 2166.– P. 20190061.
2. Davies M., Srinivasa N., Lin T.-H., Chinya G., Cao Y., et al. Loihi: A Neuromorphic Manycore Processor with On-Chip Learning // IEEE Micro.– 2018.– Vol. 38.– № 1.– P. 82–99.
3. Lee J.-J., Park J., Kwon M.-W., Hwang S., Kim H., et al. Integrated neuron circuit for implementing neuromorphic system with synaptic device // Solid. State. Electron.– 2018.– Vol. 140.– P. 34–40.
4. Akopyan F., Sawada J., Cassidy A., Alvarez-Icaza R., Arthur J., et al. TrueNorth: Design and Tool Flow of a 65 mW 1 Million Neuron Programmable Neurosynaptic Chip // IEEE Trans. Comput. Des. Integr. Circuits Syst.– 2015.– Vol. 34.– № 10.– P. 1537–1557.
5. Zhang X., Wang W., Liu Q., Zhao X., Wei J., et al. An Artificial Neuron Based on a Threshold Switching Memristor // IEEE Electron Device Lett.– 2018.– Vol. 39.– № 2.– P. 308–311.
6. Zhang Y., Wang Z., Zhu J., Yang Y., Rao M., et al. Brain-inspired computing with memristors: Challenges in devices, circuits, and systems // Appl. Phys. Rev.– 2020.– Vol. 7.– № 1.– P. 011308.
7. Xia Q., Yang J.J. Memristive crossbar arrays for brain-inspired computing // Nat. Mater.– 2019.– Vol. 18.– № 4.– P. 309–323.
8. Lanza M., Wong H.-S.P., Pop E., Ielmini D., Strukov D., et al. Recommended Methods to Study Resistive Switching Devices // Adv. Electron. Mater.– 2019.– Vol. 5.– № 1.– P. 1800143.
9. Del Valle J., Ramírez J.G., Rozenberg M.J., Schuller I.K. Challenges in materials and devices for resistive-switching-based neuromorphic computing // J. Appl. Phys.– 2018.– Vol. 124.– № 21.– P. 211101.
10. Ielmini D. Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling // Semicond. Sci. Technol.– 2016.– Vol. 31.– № 6.– P. 063002.
11. Yuan L., Liu S., Chen W., Fan F., Liu G. Organic Memory and Memristors: From Mechanisms, Materials to Devices // Adv. Electron. Mater.– 2021.– Vol. 7.– № 11.– P. 2100432.
12. Christensen D. V, Dittmann R., Linares-Barranco B., Sebastian A., Le Gallo M., et al.

- 2022 roadmap on neuromorphic computing and engineering // *Neuromorphic Comput. Eng.*– 2022.– Vol. 2.– № 2.– P. 022501.
13. Valov I., Waser R., Jameson J.R., Kozicki M.N. Electrochemical metallization memories - Fundamentals, applications, prospects // *Nanotechnology.*– 2011.– Vol. 22.– № 25.– P. 254003.
 14. Emelyanov A.V. V., Nikiruy K.E., Serenko A.V. V., Sitnikov A. V., Presnyakov M.Y., et al. Self-adaptive STDP-based learning of a spiking neuron with nanocomposite memristive weights // *Nanotechnology.*– 2020.– Vol. 31.– № 4.– P. 045201.
 15. Kim S., Du C., Sheridan P., Ma W., Choi S., et al. Experimental Demonstration of a Second-Order Memristor and Its Ability to Biorealistically Implement Synaptic Plasticity // *Nano Lett.*– 2015.– Vol. 15.– № 3.– P. 2203–2211.
 16. Minnekhanov A.A., Shvetsov B.S., Martyshov M.M., Nikiruy K.E., Kukueva E. V., et al. On the resistive switching mechanism of parylene-based memristive devices // *Org. Electron.*– 2019.– Vol. 74.– № 6.– P. 89–95.
 17. Cai Y., Tan J., Yefan L., Lin M., Huang R. A flexible organic resistance memory device for wearable biomedical applications // *Nanotechnology.*– 2016.– Vol. 27.– № 27.– P. 275206.
 18. Minnekhanov A.A., Emelyanov A. V., Lapkin D.A., Nikiruy K.E., Shvetsov B.S., et al. Parylene Based Memristive Devices with Multilevel Resistive Switching for Neuromorphic Applications // *Sci. Rep.*– 2019.– Vol. 9.– № 1.– P. 10800.
 19. Shvetsov B., Minnekhanov A., Emelyanov A.V., Ilyasov A.I., Grishchenko Y. V., et al. Parylene-based memristive crossbar structures with multilevel resistive switching for neuromorphic computing // *Nanotechnology.*– 2022.– Vol. 33.– № 25.– P. 255201.
 20. Banerjee W., Liu Q., Hwang H. Engineering of defects in resistive random access memory devices // *J. Appl. Phys.*– 2020.– Vol. 127.– № 5.– P. 051101.
 21. Chen Q., Lin M., Wang Z., Zhao X., Cai Y., et al. Low Power Parylene□Based Memristors with a Graphene Barrier Layer for Flexible Electronics Applications // *Adv. Electron. Mater.*– 2019.– Vol. 5.– № 9.– P. 1800852.
 22. Li W., Liu X., Wang Y., Dai Z., Wu W., et al. Design of high-performance memristor cell using W-implanted SiO₂ films // *Appl. Phys. Lett.*– 2016.– Vol. 108.– № 15.– P. 153501.