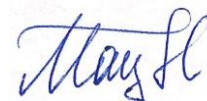


ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



МАЦУКАТОВА АННА НИКОСОВНА

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

Специальность 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
Кашкаров Павел Константинович

Научный консультант:  
кандидат физико-математических наук  
Емельянов Андрей Вячеславович

Москва – 2022

<b>Перечень обозначений и сокращений .....</b>	<b>5</b>
<b>Введение.....</b>	<b>7</b>
<b>ГЛАВА 1. СТРУКТУРЫ С ЭФФЕКТОМ РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ .....</b>	<b>17</b>
1.1. Механизмы резистивного переключения мемристивных структур .....	17
1.1.1. Фазовый переход.....	18
1.1.2. Поляризация сегнетоэлектриков .....	20
1.1.3. Механизм изменения валентности.....	22
1.1.4. Механизм электрохимической металлизации .....	23
1.1.5. Заключение по механизмам резистивного переключения .....	25
1.2. Органические мемристивные структуры.....	25
1.3. Дефекты как способ улучшения мемристивных характеристик.....	28
1.3.1. Дислокации .....	29
1.3.2. Поры в кристаллических структурах.....	30
1.3.3. Высокоэнтропийные оксиды .....	31
1.3.4. Буферный металлический слой .....	32
1.3.5. Наночастицы.....	33
1.4. Практическое применение мемристивных структур.....	35
1.4.1. Симуляция синаптической пластичности .....	35
1.4.2. Мемристивные нейроморфные вычислительные системы .....	41
Выводы к Главе 1 .....	44
<b>ГЛАВА 2. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ТИПА М/НК/М НА ОСНОВЕ ППК-AG И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>	<b>46</b>
2.1. Метод синтеза наноккомпозитных мемристивных структур.....	46
2.2. Мемристоры в архитектуре кроссбар .....	50
2.3. Методика исследования мемристивных характеристик.....	51
2.3.1. Оборудование для исследования электрофизических, емкостных характеристик и кинетик резистивного переключения .....	51

2.3.2. Вольт-амперные характеристики .....	51
2.3.3. Устойчивость к циклическим резистивным переключениям .....	52
2.3.4. Время хранения резистивных состояний .....	53
2.3.5. Кривые потенциации/депрессии .....	54
2.3.6. Изменение резистивного состояния по правилу STDP 1-го порядка .....	54
2.3.7. Кинетики переключения и эффекты 2-го порядка .....	55
2.4. Моделирование НК мемристивной структуры .....	56
2.5. Моделирование формальной нейронной сети на базе мемристоров.....	61
2.5.1. Датасет .....	61
2.5.2. Гиперпараметры и архитектура сети .....	64
2.5.3. Внедрение мемристоров в модель нейронной сети .....	65
<b>ГЛАВА 3. РЕЗИСТИВНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ППК-АГ.....</b>	<b>66</b>
3.1. Определение оптимальной концентрации наночастиц Ag в матрице ППК .....	66
3.2. Влияние отжига на мемристивные характеристики.....	69
3.3. Основные мемристивные характеристики 6% ППК-Ag мемристоров.....	74
3.4. Сравнение мемристоров ППК-Ag с другими органическими и гибридными мемристорами .....	78
3.5. Механизм резистивного переключения.....	80
3.5.1. Общее обсуждение механизма резистивного переключения.....	80
3.5.2. Моделирование резистивного переключения мемристивных структур.....	82
3.5.3. Многофиламентный характер резистивных переключений.....	84
<b>ГЛАВА 4. НЕЙРОМОРФНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМРИСТИВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ППК-АГ.....</b>	<b>88</b>
4.1. Изменение проводимости по различным правилам .....	88
4.1.1. Кривые потенциации/депрессии .....	88

4.1.2. STDP 1-го порядка .....	89
4.1.3. Эффекты 2-го порядка и STDP 2-го порядка .....	90
4.2. Моделирование формальной нейронной сети на основе ППК-Ag мемристоров .....	98
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>101</b>
<b>БЛАГОДАРНОСТИ.....</b>	<b>104</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>105</b>

### Перечень обозначений и сокращений

FTJ	Ferroelectric tunneling junction (сегнетоэлектрический туннельный переход)
$H_0$ -гипотеза	Нулевая гипотеза
$I_{cc}$	Ток ограничения
ITO	Оксид индия-олова
LTP	Long-term plasticity (долговременная пластичность)
PCM	Phase-change materials/memory (материалы с фазовым переходом)
$R_{off}$	Высокоомное состояние
$R_{on}$	Низкоомное состояние
STDP	Spike-timing-dependent plasticity (пластичность, зависящая от времени прихода импульсов)
STP	Short-term plasticity (кратковременная пластичность)
$U_{read}$	Напряжение чтения
$U_{reset}$	Напряжение переключения мемристора из состояния $R_{on}$ в $R_{off}$
$U_{set}$	Напряжение переключения мемристора из состояния $R_{off}$ в $R_{on}$
VCM	Valence change mechanism (механизм изменения валентности)
VAX	Вольт-амперная характеристика
КМОП	Комплементарная структура металл-оксид-полупроводник
М/НК/М	Металл/наноккомпозит/металл
МДМ	Металл/диэлектрик/металл
НВС	Нейроморфные вычислительные системы
НК	Наноккомпозитный

НЧ	Наночастицы
ППК	Поли-( <i>n</i> -ксилилен)
ППК-Ag	Поли-( <i>n</i> -ксилилен) с внедренными наночастицами Ag
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
РП	Резистивное переключение
ЭХМ	Электрохимическая металлизация (механизм резистивного переключения)

## **Введение**

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: SpiNNaker [2], TrueNorth [3], Loihi [4] и т.д. Несмотря на улучшенную архитектуру данных вычислительных систем, для их реализации требуется большое количество транзисторов, например, для создания чипа TrueNorth от IBM с 1 миллионом нейронов и 256 миллионами синапсов потребовалось 5.4 миллиарда транзисторов [5]. Обычно для реализации одного нейрона требуется 10 – 15 транзисторов [6,7], синапса – 6 транзисторов [3]. Для более точного воспроизведения их поведения необходимо еще большее количество транзисторов [8]. Более того сами по себе транзисторы не оптимизированы для нейроморфных вычислений, поэтому даже при их объединении не удастся добиться абсолютно биоподобного поведения нейронов или синапсов. С этой точки зрения перспективно использование так называемых мемристоров, которые могут эмулировать и нейроны [9], и синапсы [10,11]. Мемристор («сопротивление с эффектом памяти») представляет собой

многослойную структуру, которая способна изменять свое состояние в некотором резистивном окне от самого высокоомного состояния  $R_{\text{off}}$  до самого низкоомного  $R_{\text{on}}$  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 для традиционных вычислительных систем) в соответствии с законами Ома и Кирхгофа [12]. Таким образом, мемристоры комбинируют в себе способности запоминания информации и проведения вычислений.

Критическими параметрами для использования мемристивной структуры в НВС является наличие стабильных резистивных переключений с низкими напряжениями переключения ( $< 3$  В, оптимально  $< 1$  В), большого резистивного окна  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  (не менее  $10^3$ ), большого количества циклов переключения (выносливость, более  $10^5$  циклов), возможность установки произвольного резистивного состояния в окне  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  (пластичность, более 16 различных резистивных состояний) и длительное время хранения данных состояний (удержание,  $10^3 - 10^8$  с), быстрое резистивное переключение ( $< 100$  нс), а также отсутствие электроформовки и совместимость с КМОП технологией [13,14]. Хотя различные мемристивные структуры уже были продемонстрированы, до сих пор не был создан идеально подходящий для НВС мемристор [15]. Поэтому поиск новых мемристивных структур и активное исследование их свойств продолжается.

Впервые мемристор был продемонстрирован в 2008 году на основе диэлектрика  $\text{TiO}_2$  в сэндвич-структуре металл/диэлектрик/металл (МДМ) [16]. Стоит отметить, что структуры с гистерезисными вольт-амперными



характеристиками (ВАХ) были описаны в научных статьях и до 2008 года [17–19]. Но именно в статье Струкова и соавторов был сделан акцент на возможности использования МДМ структуры в роли неволатильной памяти, работающей без внешнего источника питания, что привлекло особое внимание исследователей к данной теме. За последующие годы были созданы мемристивные структуры на основе различных неорганических материалов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , и др.) [20–23]. Наряду с неорганическими мемристорами все больший интерес стали 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 [14,24–26]. На сегодняшний день 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 [14].

Многообразие мемристоров, представленных за последние годы, можно классифицировать не только по материалу активного слоя (слоя, в котором происходит резистивное переключение), но и по механизму резистивного переключения (РП). Так, РП может объясняться дрейфом структурных дефектов, фазовым переходом, окислительно-восстановительными реакциями, спин-поляризованным транспортом и т.д. [27]. Один из механизмов РП, механизм электрохимической металлизации (ЭХМ), особенно близок к механизму функционирования биологического синапса [28,29]. РП ЭХМ мемристоров основано на движении катионов металла в диэлектрической матрице в сильных электрических полях, в результате чего 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) [12]. Правило STDP играет роль причинно-следственной связи, поэтому с его помощью можно проводить обучение «без учителя» различных НВС, в том числе НВС на основе мемристоров [30]. Для большинства мемристоров изменение резистивного состояния по правилу STDP происходит только при наложении импульсов напряжения (спайков) от пресинаптического 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 [31]. Кроме этого, при наложении импульсов 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 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) [31,32]. Значение концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  зависит не только от импульсов, поступающих на синапс в данный момент, но и от предыдущих импульсов (концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  повышается при поступлении спайков и естественным образом снижается в их отсутствие) [31,32]. По аналогии эффекты второго порядка уже были продемонстрированы и в мемристивных структурах [31,33–35]. 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. Таким образом, мемристоры на основе поли-(*n*-ксилилена) (ППК), по-видимому, оптимальны для детального исследования возможности их внедрения в НВС. РП

мемристоров на основе ППК происходит по механизму ЭХМ [36]. 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 [36–41]. Кроме этого, ППК одобрен Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США, то есть его можно безопасно использовать в теле человека, например, в качестве части носимой электроники [37]. Однако разброс напряжений переключения структур на основе ППК может достигать 84%, в зависимости от материала верхнего электрода [41]. Этот недостаток осложняет внедрение данных мемристоров в НВС.

Одним из наиболее широко обсуждаемых методов улучшения мемристивных характеристик является инженерия дефектов (defect engineering) [42]. В частности, было продемонстрировано улучшение характеристик, в том числе уменьшение стохастичности РП, мемристоров на основе ППК при нанесении тонкого барьерного слоя графена [39]. Однако такие мемристивные устройства все еще демонстрируют достаточно высокие напряжения переключения ( $\sim 2$  В), и для них не обсуждалась возможность многоуровневого РП (т.е., их пластичность). Другой многообещающий подход к улучшению мемристивных характеристик заключается во внедрении металлических наночастиц (НЧ) в слой диэлектрика мемристивной структуры МДМ [43,44]. 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 модели НВС на основе характеристик ППК мемристоров для решения сложных задач классификации и

распознавания образов. Таким образом, детальное исследование эффекта РП в мемристивных структурах металл/нанокомпозит/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.

### **Цели 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 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.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Мемристивные структуры на основе ППК с внедренными НЧ серебра демонстрируют обратимые РП при концентрациях НЧ Ag до порога перколяции (16 об.%), РП существенно зависят от концентрации внедренных НЧ. Существует оптимальный диапазон концентраций НЧ Ag (3 – 6 об.%), при котором структуры демонстрируют наиболее воспроизводимые и устойчивые РП.
2. Отжиг НК слоя ППК-Ag в вакууме после синтеза в диапазоне температур 100 – 250 °С приводит к уменьшению разброса напряжений РП и увеличению окна РП структур на основе ППК-Ag в связи с коалесценцией внедренных НЧ Ag и увеличением их средних размеров от 4 до 5 – 13 нм.
3. Механизм РП структур на основе ППК-Ag обусловлен электрохимической металлизацией с замыканием/разрывом многочисленных металлических мостиков. НЧ Ag в слое ППК стабилизируют переключения, концентрируя поле и задавая области формирования мостиков.
4. РП 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 НК мемристоров, что в сочетании с возможностью их исполнения в кроссбар архитектуре свидетельствует о перспективности данных структур для эмуляции синапсов при построении формальных НВС.

#### **Научная новизна:**

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.

**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 «Нанопфизика и наноэлектроника», Россия, Нижний Новгород/онлайн, 2021 г.
5. III International Conference «Volga Neuroscience Meeting 2021», Россия, Нижний Новгород, 2021 г.
6. 4<sup>th</sup> 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.

#### **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.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 14 печатных изданиях, 6 из которых статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 8 — тезисы докладов.

**Основные публикации** по теме диссертации приведены в конце Заключения [А1 – А6].

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



## **Глава 1. Структуры с эффектом резистивного переключения**

За последние годы было опубликовано большое количество статей и обзоров, посвященных мемристорам: мемристивным характеристикам и способам их улучшения, механизмам и моделям резистивных переключений, а также применению мемристивных структур, в том числе для создания импульсных и формальных НВС. Данная глава не ставит своей целью подробное описание всех имеющихся на данный момент результатов по этой теме. Здесь представлен краткий обзор мемристивных структур и механизмов их РП с акцентом на структурах с наиболее биоподобными характеристиками и их применении в НВС.

### **1.1. Механизмы резистивного переключения мемристивных структур**

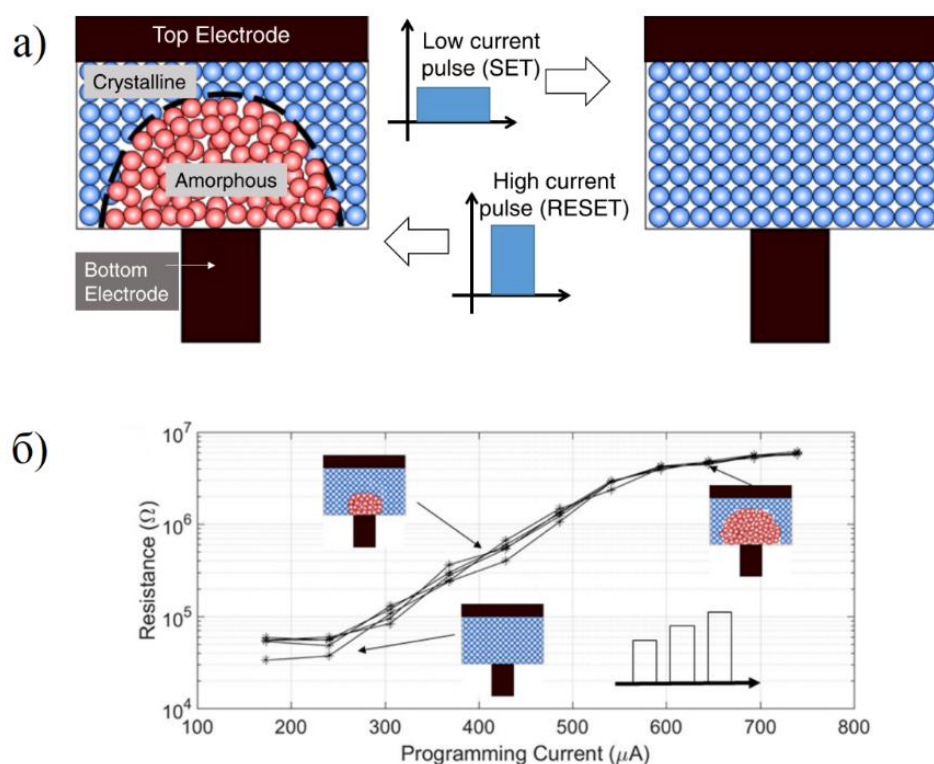
На сегодняшний день эффект резистивного переключения продемонстрирован на самых различных структурах и материалах, включая оксидные соединения, перовскиты, органические полимеры, двумерные и нанокompозитные материалы. Многообразие представленных мемристивных структур можно классифицировать различными способами: по волатильности их переключений (волатильные и неволатильные), по полярности (униполярные и биполярные), а также по механизму РП, что является наиболее интересной классификацией с точки зрения физических основ их функционирования. Существуют материалы, демонстрирующие эффекты РП, которые объясняются фазовым переходом, изменением электрической поляризации, электрохимическими реакциями, спин-зависимым туннельным магнетосопротивлением, стехиометрическими изменениями из-за термических эффектов (например, пиролизом), захватом носителей заряда на ловушках и др. [14,27,45,46]. Остановимся на обзоре основных механизмов РП тех мемристоров, которые признаны многообещающими для внедрения в НВС.

### 1.1.1. Фазовый переход

Структуры, переключение которых связано с фазовым переходом активного материала (phase-change materials/memory, PCM), являются наиболее исследованными кандидатами на внедрение в НВС с налаженным производством и основательно исследованными характеристиками. Такие мемристивные структуры чаще всего создаются на основе халькогенидов. При подаче импульсов напряжения и, следовательно, джоулевым нагреве PCM материалы демонстрируют обратимый переход из аморфной в кристаллическую фазу, проводимость и оптические свойства которых различны (рис. 1.1а). Более того, с помощью малых импульсов напряжения возможно неполное переключение PCM структур с образованием промежуточных состояний (рис. 1.1б). Начиная с 1990-х годов и до сегодняшних дней, PCM структуры активно используются в устройствах оптической памяти на CD, DVD и Blu-Ray дисках [47]. Успех PCM структур в роли энергонезависимой оптической памяти привел к активной работе над созданием резистивной PCM памяти.

Резистивные PCM структуры обладают привлекательными мемристивными характеристиками. PCM мемристорам свойственно достаточно высокое значение окна  $R_{off}/R_{on}$  (3 – 4 порядка) [48], длительное время удержания резистивных состояний (экспериментально показано  $> 16$  часов, по результатам аппроксимации  $\sim 10$  лет при  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , хотя время удержания промежуточных состояний может быть значительно меньше) [27,49,50], высокая устойчивость РП (для большинства PCM мемристоров наблюдается  $> 10^8$  стабильных циклов РП), хорошая пластичность (32 состояния с низким разбросом от устройства к устройству) [48] и возможность масштабирования PCM устройств до нанометрового размера [51]. Кроме этого, возможно постепенное уменьшение резистивного состояния PCM мемристоров при последовательном приложении одинаковых импульсов напряжения (получая так называемые кривые депрессии, важность данной характеристики будет объяснена в разделе 1.4) с низкой

вариативностью от устройства к устройству, что было проверено на 1000 PCM структур на основе  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [52].



**Рис. 1.1.** а) Принцип работы элемента PCM памяти. Прикладывая достаточные импульсы напряжения, можно добиться обратимого фазового перехода материала, находящегося между двумя металлическими электродами. б) Демонстрация установления промежуточного состояния PCM структуры при приложении импульсов напряжения с постепенно возрастающей амплитудой [48].

Перейдем к обсуждению недостатков PCM структур. Одним из важных недостатков PCM мемристоров является высокий ток переключения (необходимый для джоулевого нагрева структуры) и высокое энергопотребление [51]. Также можно отметить их нестабильность при высоких температурах, в том числе при типичных рабочих температурах компьютеров ( $\sim 85$  °C) [27]. Как правило, наилучшая стабильность при высоких температурах наблюдается для PCM материалов с высокой температурой кристаллизации, время РП которых велико (хотя процесс перехода из кристаллического состояния в аморфное занимает  $\sim 80$  нс, для обратного процесса требуется  $> 1000$  нс) [51]. Наконец,

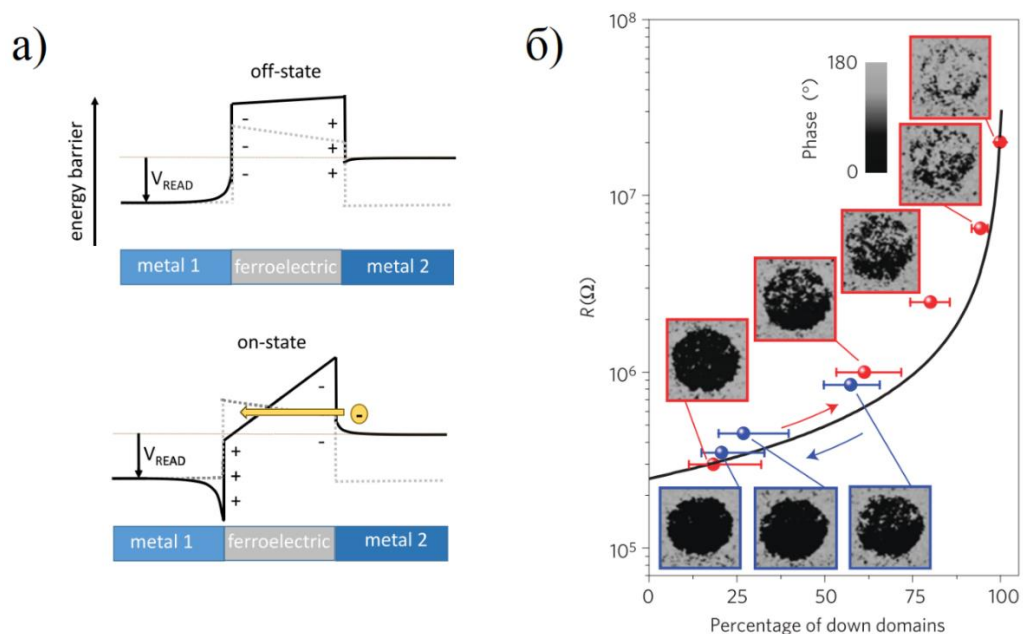
PCM структурам свойственно самопроизвольное увеличение сопротивления (дрейф сопротивления) из-за релаксационных процессов, присущих их аморфной фазе, а их кривые потенциации/депрессии имеют существенно нелинейный характер [52–54]. Все эти недостатки ограничивают использование PCM мемристоров в НВС.

### 1.1.2. Поляризация сегнетоэлектриков

Одной из перспективных мемристивных структур на основе сегнетоэлектриков является простая структура типа металл/сегнетоэлектрик/металл (ferroelectric tunneling junction, FTJ). Сегнетоэлектрики демонстрируют спонтанную электрическую поляризацию, которую можно изменить приложением электрического поля, и которая сохраняется в отсутствие поля. При этом сегнетоэлектрические домены, макроскопические области с одинаковым направлением дипольных моментов, объединяются в один домен, поляризация которого сонаправлена с приложенным полем. Изменением полярности внешнего электрического поля можно повернуть поляризацию получившегося монодомена сегнетоэлектрика на  $180^\circ$  и получить две различные поляризации сегнетоэлектрика. При этом переключение сегнетоэлектрической поляризации в структуре FTJ вызывает изменение высоты барьера для туннелирования электронов через слой сегнетоэлектрика (рис. 1.2а), а, следовательно, и изменение сопротивления структуры ( $R_{\text{off}}$  и  $R_{\text{on}}$  FTJ структур отличаются на несколько порядков [55,56]).

В 2012 году было показано, что доменная структура сегнетоэлектриков может быть использована не только для хранения двух состояний  $R_{\text{off}}$  и  $R_{\text{on}}$ , но и для хранения почти непрерывного набора резистивных состояний [57]. Таким образом, путем тщательного подбора характеристик переключающих электрических импульсов можно добиться постепенного изменения доменной структуры сегнетоэлектрика и сопротивления всей структуры в целом (рис. 1.2б).

Одной из главных проблем таких мемристивных структур является низкое значение резистивного окна  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  [58].



**Рис. 1.2.** а) Механизм переключения FTJ мемристора на основе слоя сегнетоэлектрика, зажатого между двумя металлическими контактами. б) Экспериментально полученное сопротивление FTJ структуры в зависимости от доли доменов сегнетоэлектрика, направленных вниз (выбор направления подробнее описан в статье). Значение доли доменов извлекалось из изображений, полученных с помощью силовой микроскопии пьезоотклика (piezoresponse force microscopy, PFM) [57].

За последние годы была предложена более оптимальная структура FTJ устройств, металл/Ван-дер-ваальсовский сегнетоэлектрик/полуметалл (графен), которая помогает справиться со сложной задачей изменения барьера на границе металл/сегнетоэлектрик [59,60]. Такие FTJ мемристоры показывают достаточно высокие значения  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  ( $> 10^3 - 10^7$ ), стабильные переключения ( $> 5000$  стабильных циклов переключения), хорошее время удержания состояний ( $> 8$  часов – 2 дней в зависимости от  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ , экстраполяция удержания состояний до 10 лет), низкие рабочие токи ( $\sim$  нА), их резистивное состояние может изменяться согласно биоподобным правилам STDP [59,61]. Необходимо дальнейшее исследование и развитие данных мемристивных структур для улучшения

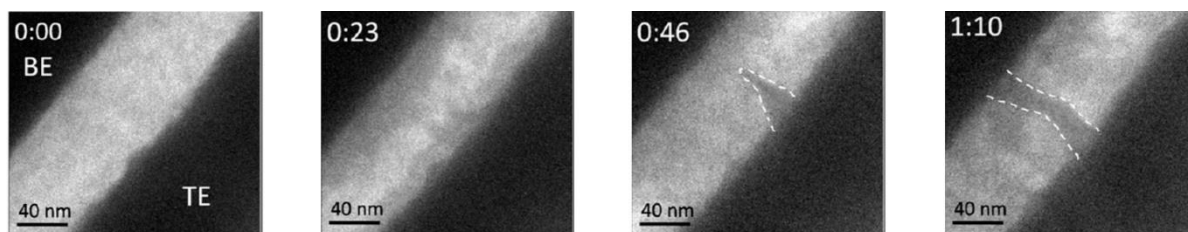
рассмотренных характеристик, а также для исправления их недостатков, например, большого времени переключения (10 – 50 мкс) [59].

### 1.1.3. Механизм изменения валентности

В мемристорах на основе оксидов металлов (например,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) под действием внешнего электрического поля может произойти выход отрицательно заряженных ионов (анионов) кислорода из кристаллической решетки с образованием на их месте положительно заряженных дефектов (кислородных вакансий), выступающих в роли легирующих примесей. Так как появившиеся дефекты имеют электрический заряд, они могут двигаться под действием электрического поля. В результате, либо из появившихся дефектов образуется тонкий проводящий филамент, который замыкает два электрода и переводит структуру в состояние  $R_{\text{on}}$ , либо имеет место однородное движение дефектов по всему объему структуры, что изменяет высоту барьера Шоттки на границе раздела металл/диэлектрик (так называемые, интерфейсные переключения). При этом поступающие из внешнего источника электроны обычно локализуются на появившихся дефектах, незанятых состояниях ионов металлов, что изменяет валентность металлических ионов (поэтому механизм называется *valence change mechanism*, VCM).

Остановимся на наиболее исследованных, а именно филаментарных VCM мемристорах. Несмотря на то, что описанные выше процессы происходят на атомарных масштабах, с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) удалось наблюдать за ростом филамента и подтвердить предполагаемый механизм переключения (рис. 1.3). Филаментарные VCM мемристоры показывают очень высокое количество РП ( $\sim 10^{12}$  стабильных циклов), длительное время удержания состояний (экстраполированное до 10 лет при повышенной температуре), быстрое время переключения ( $< 10$  нс), аналоговый характер РП и возможность изменения проводимости по биоподобным алгоритмам [62–64]. К недостаткам данных мемристоров можно отнести высокую

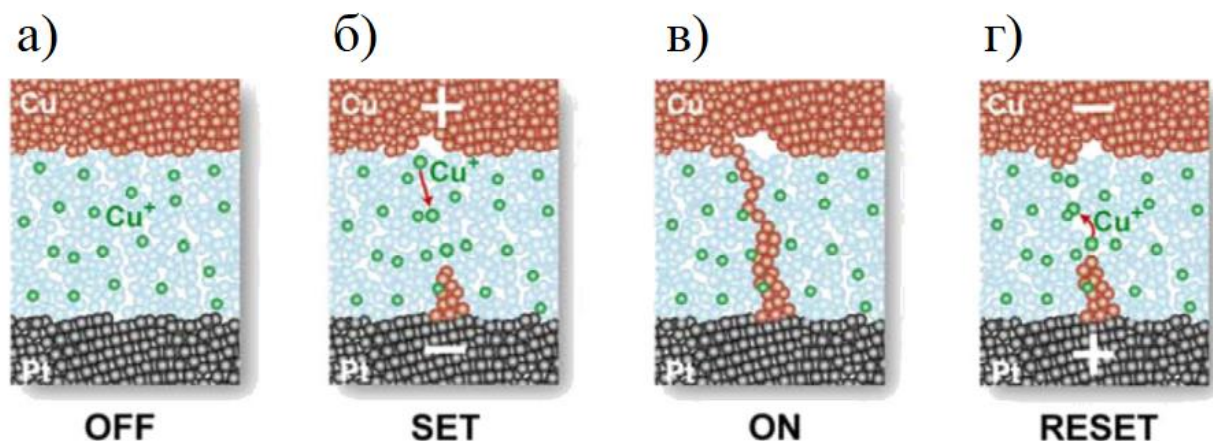
вариативность их характеристик от устройства к устройству, низкое значение  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  ( $\sim 10^2 - 10^4$ ), а также необходимость формовки (то есть предварительной подачи высокого напряжения на структуру для образования проводящих филаментов) [63,64].



**Рис. 1.3.** Серия изображений, полученных с помощью ПЭМ в процессе переключения VCM мемристивной структуры из состояния  $R_{\text{off}}$  в состояние  $R_{\text{on}}$  [65].

#### 1.1.4. Механизм электрохимической металлизации

Механизм электрохимической металлизации (electrochemical metallization, ЭХМ) основан на переносе катионов металлов и окислительно-восстановительных реакциях в простых МДМ структурах (планарных или сэндвич-структурах) [66]. Для переключения МДМ структуры по данному механизму один из электродов (будем называть его верхним) должен быть окисляемым, например, Ag или Cu [67], а второй электрод (нижний) – инертным, например, W или Pt (рис. 1.4а). При приложении положительного напряжения к верхнему электроду происходит окисление металлического электрода и образование катионов металла. Диэлектрик между электродами служит матрицей, по которой происходит движение катионов металла под действием внешнего электрического поля (рис. 1.4б). Достигнув нижнего электрода, катионы металла восстанавливаются на нем, и таким образом постепенно образуется металлический мостик между двумя электродами, что переключает мемристор в состояние  $R_{\text{on}}$  (рис. 1.4в). Когда к верхнему электроду прикладывается напряжение обратной полярности, самая тонкая часть проводящего мостика разрушается из-за джоулева нагрева и/или эффекта электронного ветра (рис. 1.4г) [68]. При этом часть катионов возвращается на верхний электрод, а мемристивная структура переключается в состояние  $R_{\text{off}}$ .



**Рис. 1.4.** Схематическое представление принципов работы ЭХМ мемристоров. а) Изначальное состояние МДМ мемристивной структуры. б) Приложение положительного напряжения приводит к диффузии катионов металла через диэлектрическую матрицу и образованию зародыша металлического мостика на нижнем. в) При достаточно высоком положительном напряжении металлический мостик соединяет два электрода, и мемристивная структура переключается в состояние  $R_{on}$ . г) Приложение напряжения обратной полярности приводит к разрыву металлического мостика и возвращению в состояние  $R_{off}$  [66].

К плюсам ЭХМ мемристоров можно отнести достаточно быстрое время их РП ( $10^{-5} - 10^{-9}$  с в зависимости от амплитуды переключающего импульса) [69], высокое значение  $R_{off}/R_{on}$  ( $> 10^5$ ), длительное время удержания состояний ( $> 10^4$  с экстраполяцией до 10 лет при повышенной температуре), достаточную выносливость для использования в роли флеш-памяти ( $> 10^3$  стабильных циклов РП) [70], возможность изменения резистивного состояния по биоподобным алгоритмам [71]. Кроме этого, ЭХМ механизм РП напоминает механизм функционирования биологических синапсов. Изменение синаптического веса, то есть силы связи двух нейронов (эффективности передачи сигнала между ними), тесно связано с диффузией катионов  $Ca^{+}$  и  $Na^{+}$  в биологической системе, что подобно миграции катионов из верхнего электрода ЭХМ мемристоров [29]. Так как описание ЭХМ мемристоров включено во все недавние обзоры [10,21,27,72], то можно отметить, что это один из самых исследуемых и перспективных механизмов РП на данный момент.



Несмотря на все положительные стороны ЭХМ мемристоров, у них также есть некоторые недостатки. Одним из самых главных недостатков таких мемристоров является высокая стохастичность их мемристивных характеристик [27]. Неконтролируемость ЭХМ мемристоров является серьезным препятствием для их внедрения в НВС.

### **1.1.5. Заключение по механизмам резистивного переключения**

Итак, были рассмотрены основные механизмы РП мемристивных структур, подающих надежды на дальнейшее внедрение в НВС. Ежегодно создается большое количество новых мемристоров, функционирующих в рамках одного из вышеописанных механизмов РП. Исследователи подбирают более оптимальные материалы и совершенные структуры, опираясь на разработанные модели мемристоров и механизмы их РП. Из вышеизложенного краткого обзора следует, что каждый механизм РП имеет свои слабые стороны, и работа над ними важна и с фундаментальной, и с прикладной точки зрения. На данный момент несмотря на многообразие мемристивных устройств, все еще нет мемристора, который бы безупречно подходил по всем своим характеристикам для внедрения в НВС.

## **1.2. Органические мемристивные структуры**

Первая экспериментально продемонстрированная в 2008 году мемристивная структура задала тренд на создание неорганических мемристивных структур. Несмотря на то, что большинство исследовательских групп до сих пор акцентирует свое внимание на неорганических мемристорах, эффект резистивного переключения был продемонстрирован и для структур на основе органических материалов: электроактивных полимеров, полимерных смесей, малых органических молекул, полимеров, выступающих в роли матриц для органических и неорганических наноразмерных структур, и других гибридных структур [25,73]. При этом механизмы РП, описанные в разделе 1.1, применимы как для неорганических мемристоров, так и для органических, хотя существуют

механизмы РП, свойственные преимущественно органическим структурам, например, РП в результате конформационных переходов [14].

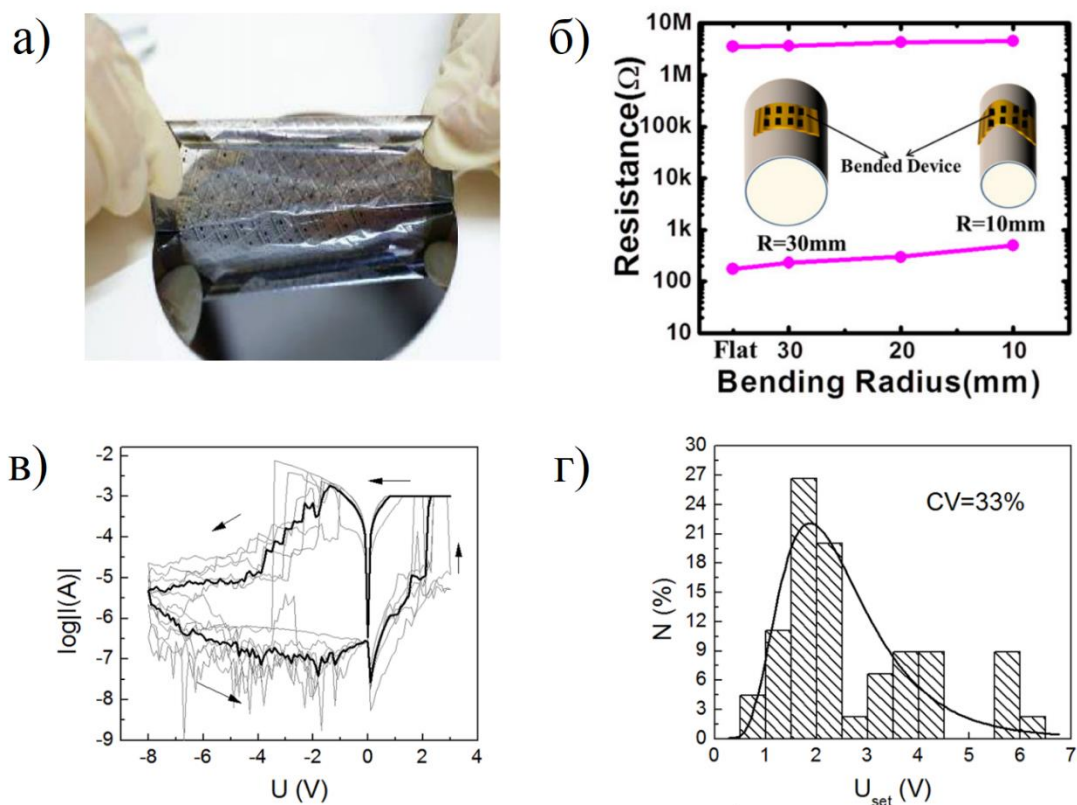
К достоинствам органических мемристоров можно отнести малую стоимость производства и простоту их изготовления, гибкость и биосовместимость, что перспективно для создания носимой и имплантируемой электроники [26]. С помощью молекулярного дизайна возможна настройка электрических, оптических и механических свойств органических материалов, что чрезвычайно важно для создания контролируемых мемристивных структур [74]. Кроме этого, органические мемристивные структуры почти не уступают неорганическим по своим основным мемристивным характеристикам [75]. Однако, как у неорганических, так и у органических мемристоров есть свои слабые стороны. К основным недостаткам большинства органических мемристоров можно отнести низкую воспроизводимость характеристик от цикла к циклу и от устройства к устройству, стохастичность РП, низкое время удержания резистивных состояний, низкое значение  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  [14,24]. Таким образом дальнейшее изучение мемристоров на основе органических мемристоров и совершенствование их мемристивных характеристик представляется перспективной задачей.

Одним из многообещающих материалов для создания органических мемристоров является поли-(*n*-ксилилен) (ППК), совместимый с КМОП технологией. В статье 2016 года ППК был выбран в роли активного слоя органического ЭХМ мемристора, так как он безопасен для человеческого организма (одобрен Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США), что делает такие мемристоры подходящими для различных биомедицинских применений [37]. В данной статье были продемонстрированы ППК мемристоры с достаточно высоким для органических мемристоров окном  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} > 10^4$ , длительным временем удержания двух резистивных состояний ( $> 10^5$  с) и устойчивостью наблюдаемого эффекта РП к сгибанию структуры (рис. 1.5а,б) [37]. Кроме этого, был успешно продемонстрирован эффект РП данных мемристоров при повышенных

температурах (115 °С). На следующий год был продемонстрирован мемристор на основе производного полимера – поли-хлор-(*n*-ксилилена) (ПХПК) [38]. Изменение активного слоя мемристора не привело к значительным изменениям в основных мемристивных характеристиках [38].

В дальнейшие годы было показано, что мемристоры на основе ППК имеют хорошую пластичность (не менее 16 устойчивых резистивных состояний), могут быть реализованы в архитектуре кроссбар, их резистивное состояние может изменяться по правилу STDP первого порядка [36,41]. Более того на данных мемристорах была продемонстрирована простая импульсная НВС, имитирующая поведение собаки Павлова [41]. Однако разброс напряжений переключения мемристоров на основе ППК может достигать 84% в зависимости от верхнего электрода (для верхнего электрода Ti, для Ag электрода – 33%, рис. 1.5в,г) [41], а среднее напряжение переключения из состояния  $R_{off}$  в  $R_{on}$  и обратно приблизительно равно 2 В [36]. В 2019 году была продемонстрирована возможность уменьшения стохастичности характеристик мемристоров на основе ППК путем внедрения в структуру барьерного графенового слоя [39]. С одной стороны, графеновый барьерный слой ограничивает диффузию ионов из верхнего электрода, не допуская прохода чрезмерного количества ионов металла в слой ППК и образования больших металлических мостиков, которые затем сложно разрывать напряжением обратной полярности. С другой стороны, так как ионы могут диффундировать в слой ППК только через нанопоры, присутствующие в структуре графена, то увеличивается контроль над местоположением металлических мостиков и соответственно уменьшается вариативность РП. Хотя стабильность характеристик ППК мемристоров увеличивается при внедрении слоя графена, такие мемристивные устройства все еще демонстрируют достаточно высокие напряжения переключения (~ 2 В), и для них не исследована возможность многоуровневого РП (пластичность), что является одной из ключевых характеристик для эффективного обучения НВС [39]. Кроме дальнейшего поиска способов уменьшения стохастичности и улучшения

остальных характеристик ППК мемристоров, необходимо детальное исследование механизма их РП для установления лучшего контроля над ними и проверки возможности изменения проводимости данных мемристивных структур различными способами (не только по правилу STDP первого порядка, подробнее об этом в разделе 1.4.1) для оценки потенциала их внедрения в НВС.



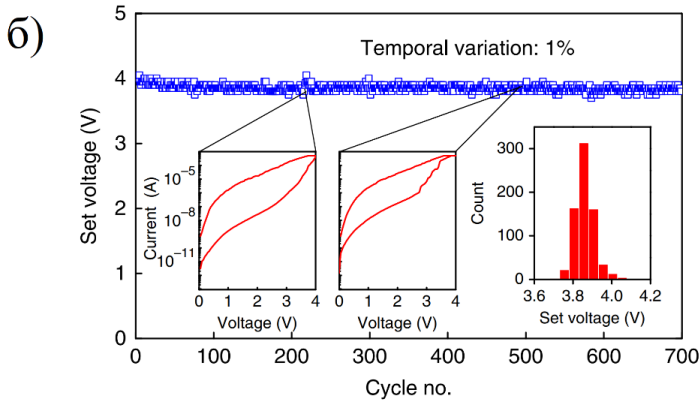
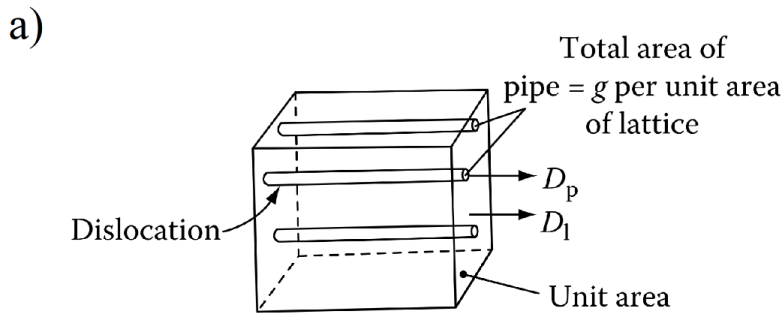
**Рис. 1.5.** Мемристоры на основе ППК. а) Фотография гибких мемристивных структур. б) Сопротивления  $R_{\text{on}}$  и  $R_{\text{off}}$  ППК мемристоров в зависимости от радиуса их изгиба. в) Типичные ВАХи мемристивной структуры на основе ППК, медианная кривая выделена жирной линией. г) Распределение напряжений переключения  $U_{\text{set}}$  для 100 циклов РП мемристоров [37,41].

### 1.3. Дефекты как способ улучшения мемристивных характеристик

Одним из наиболее широко обсуждаемых методов улучшения мемристивных характеристик является внедрение различных дефектов (defect engineering) в мемристивные структуры. Разберем основные типы дефектов и их влияние на РП мемристоров.

### 1.3.1. Дислокации

Хорошо известно, что дислокации в кристаллической структуре ведут себя, как своеобразные полые каналы, по которым атомы могут диффундировать с намного более большим коэффициентом диффузии  $D_p$ , чем по основной матрице



**Рис. 1.6.** а) Схематическое изображение дислокаций в структуре [76]. б) Напряжение переключения  $U_{set}$  для 700 циклов РП мемристивной структуры с дислокациями. На вставках: ВАХи после 250 и 500 циклов РП, а также гистограмма напряжений  $U_{set}$  [77].

(дисперсия напряжения переключения  $U_{set}$  может достигать  $\sim 1\%$ , рис.1.6б) [77,78]. Стоит отметить, что в работе [77] были соблюдены многие нюансы для создания структур с хорошими мемристивными характеристиками, например, дислокации были расширены путем селективного травления для упрощения транспорта металлических ионов и увеличения окна  $R_{off}/R_{on}$ , а верхний контакт мемристивной структуры был сделан из материала, не вступающего в химическую реакцию с матрицей SiGe, чтобы не допустить нежелательных

( $D_1$ , рис. 1.6а) [76]. Поэтому дислокации можно внедрить для увеличения стабильности РП мемристивных структур. Например, в мемристивной структуре на основе кристаллического SiGe дислокации задают форму, размер и местоположение металлических мостиков: катионы из верхнего металла диффундируют через дислокации и образуют строго ограниченные дислокациями металлические мостики – таким образом удастся добиться хорошо повторяющихся РП

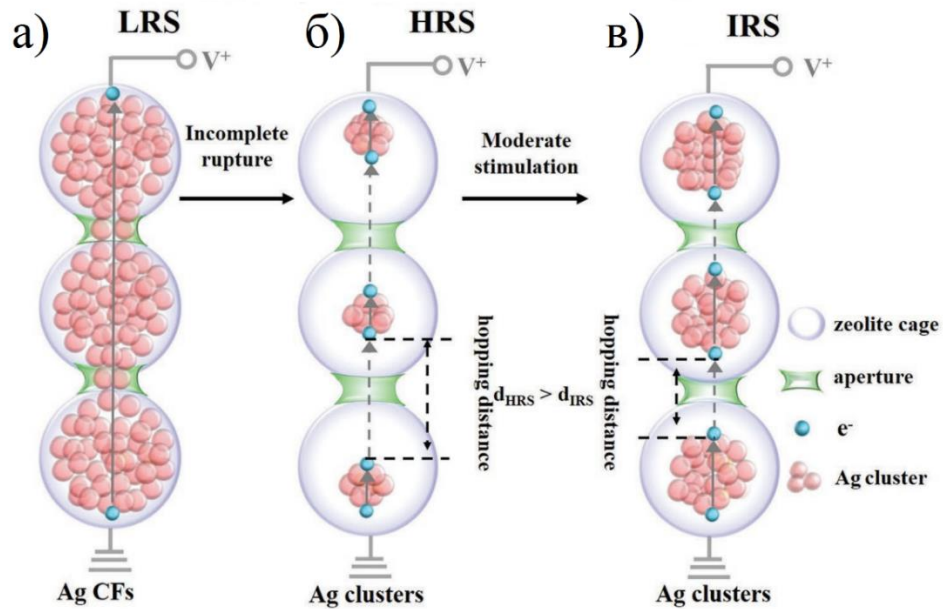
изменений в мемристивной структуре с течением времени. К недостаткам данного метода можно отнести высокие температуры (350 – 750 °С), необходимые для создания таких структур, а также неуниверсальность данного метода (например, для некристаллических структур данный метод не подходит).

### 1.3.2.Поры в кристаллических структурах

Еще одним способом улучшения мемристивных характеристик является использование цеолитов, материалов с упорядоченной пористой структурой, в роли активного слоя ЭХМ мемристоров. При переключении ЭХМ мемристоров замыкается/разрывается металлический мостик между двумя электродами, причем чем тоньше образовавшийся мостик, тем меньшие токи нужны для его замыкания/разрыва и, соответственно, тем меньше энергопотребление таких мемристоров. С другой стороны, тонкие металлические мостики нестабильны и легко изменяют свою морфологию при РП, постепенно уширяясь и разрастаясь. Пористая структура цеолита может выступать ограничителем ширины металлических мостиков, направляя и контролируя их. Для лучшего контроля над РП в цеолит можно добавить зародыши металлических мостиков.

Так, например, в мемристивную структуру Ag/LTA-zeolite/Al изначально были внедрены катионы  $Ag^+$ , при этом в порах цеолита образовались Ag кластеры [79]. При приложении положительного напряжения к верхнему электроду таких мемристоров катионы из него диффундируют по порам цеолита и восстанавливаются на Ag кластерах, постепенно заполняя поры и образуя металлический мостик, соединяющий электроды (рис. 1.7а). С другой стороны, при приложении напряжения обратной полярности в порах остаются только маленькие Ag кластеры, а мемристор возвращается в свое первоначальное (рис. 1.7б) или промежуточное состояние (рис. 1.7в). Таким образом удастся контролировать морфологию металлических мостиков и не давать им разрастаться (в данном случае отверстия пор составляют лишь 0.41 нм). Благодаря такой структуре энергопотребление мемристоров на основе Ag/LTA-

zeolite/Al составляет менее 10 фДж [79]. К недостаткам таких структур можно отнести необходимость их электроформовки, постепенный дрейф промежуточных резистивных состояний в окне между  $R_{off}$  и  $R_{on}$ , а также относительно большую толщину слоя LTA-zeolite (5 мкм).



**Рис. 1.7.** Схематическое изображение мемристора на основе Ag/LTA-zeolite/Al в состояниях а)  $R_{on}$ , б)  $R_{off}$  и в) промежуточном состоянии [79].

### 1.3.3. Высокоэнтропийные оксиды

Высокоэнтропийные мульти-металлические (из смеси 5 или более металлов) оксидные системы могут выступать в роли активного слоя мемристивной структуры для уменьшения стохастичности мемристивных характеристик и увеличения времени удержания резистивных состояний и выносливости мемристоров [80]. Так как каждый элемент такой оксидной системы имеет свою кристаллическую структуру, при их смешении образуется достаточно сильно искаженная решетка. Вакансии кислорода чрезвычайно медленно диффундируют по такой решетке, что приводит к увеличению времени удержания резистивных состояний ( $> 20$  ч при  $100$  °C) и большому количеству стабильных во времени состояний (64 резистивных состояния = 6 бит). Более того, так как в высокоэнтропийных оксидах смешаны элементы различных валентностей, такие оксиды электронейтральны, и вакансии кислорода распределяются равномерно по

активному слою мемристивной структуры. Равномерное распределение вакансий приводит к уменьшению вариативности мемристивных характеристик (дисперсия напряжения переключения  $U_{\text{set}} \sim 7\%$ ). К недостаткам данных мемристоров можно отнести достаточно сложный процесс их изготовления, низкое значение резистивного окна  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ . Более того, данный метод улучшения мемристивных характеристик не является универсальным и подходит не для всех материалов.

#### 1.3.4. Буферный металлический слой

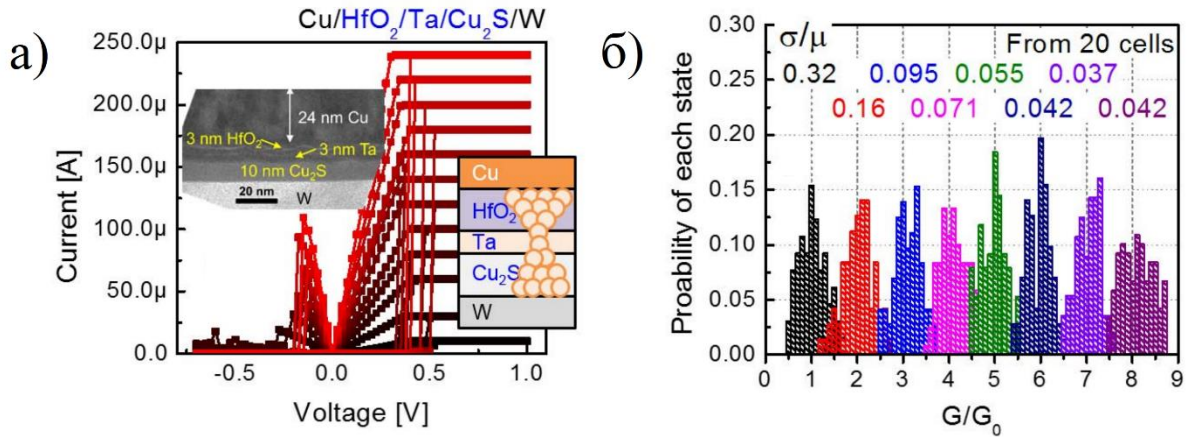
Стабильность РП увеличивается при внедрении в основной диэлектрический слой мемристивной структуры тонкого металлического буферного слоя, например, Cr [81], Pt [82], Cu [83]. При этом между внедренным металлическим слоем и основным диэлектрическим слоем мемристора может образоваться дефектный пограничный слой, влияющий на перенос носителей заряда, попадающих в него [81]. Кроме этого, внедрение металлического слоя приводит к уменьшению диэлектрического слоя, в котором происходит РП, что также стабилизирует мемристивные характеристики [81,82].

Металлический слой может играть и роль диффузионного барьера для металлических ионов в ЭХМ мемристоре. При свободной диффузии катионов из верхнего электрода может образоваться чрезмерное количество проводящих мостиков и/или слишком толстые мостики, которые будет тяжело разорвать и переключить структуру в состояние  $R_{\text{off}}$ . Поэтому, например, можно использовать тонкий слой Ta, который ограничит инжекцию катионов Cu в структуре Cu/HfO<sub>2</sub>/Ta/Cu<sub>2</sub>S/W (рис. 1.8а) [84]. В такой мемристивной структуре удастся устанавливать резистивные состояния с хорошей точностью, ограничивая максимальный ток через структуру (усредненная дисперсия резистивных состояний  $R_{\text{on}}$ , полученных при различных токах ограничения  $\sim 10\%$ , рис. 1.8б).

Одним из недостатков данного метода улучшения мемристивных характеристик является необходимость внедрения тонкого (2 – 5 нм) и



однородного металлического слоя, что является достаточно сложной с технологической точки зрения задачей.



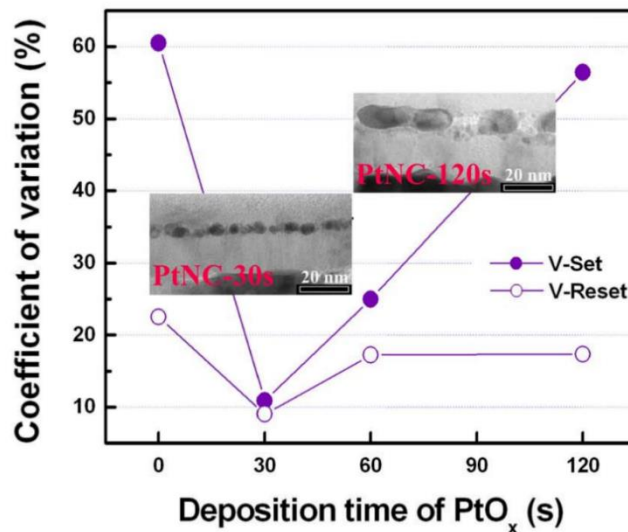
**Рис. 1.8.** Мемристивные структуры на основе Cu/HfO<sub>2</sub>/Ta/Cu<sub>2</sub>S/W. а) Типичные ВАХи мемристоров с изображениями мемристивной структуры (схематичное и ПЭМ). б) Распределения  $R_{on}$  при установке с разными токами ограничения [84].

### 1.3.5. Наночастицы

Наночастицы, внедренные в мемристивные структуры, могут играть различные роли в их РП. Например, НЧ могут выступать в роли центров для захвата зарядов [85,86]. Так в мемристорах на основе Ni-Au НЧ никель легко окисляется на воздухе, таким образом на поверхности НЧ появляются кислородные вакансии [85]. На эти вакансии при приложении внешнего напряжения может захватываться заряд, изменяя барьер Шоттки на границе раздела между НЧ и нижним электродом (в данном случае Nb-легированным SrTiO<sub>3</sub>) и переключая мемристор в состояние  $R_{off}$ . При приложении напряжения обратной полярности, электроны покидают кислородные вакансии, что переключает структуру обратно в состояние  $R_{on}$ . Подобный механизм РП наблюдается и в некоторых других структурах, например, в структуре на основе коллоидных ZnO НЧ в полимерной матрице [87].

Кроме этого, металлические НЧ могут выступать в роли концентраторов электрического поля в слое диэлектрика, задавая и фиксируя направление образования филаментов (в оксидных VCM мемристорах) или металлических

мостиков (в ЭХМ мемристорах). Так, внедрение слоя Pt НЧ в слой  $\text{TiO}_2$  приводит к уменьшению дисперсии напряжения переключения  $U_{\text{set}}$  от  $\sim 60\%$  до  $\sim 10\%$  (рис. 1.9), а также увеличению времени удержания резистивных состояний [88]. При этом существуют оптимальные параметры НЧ, внедрение слишком больших НЧ приводит к возрастанию дисперсии  $U_{\text{set}}$  до ее первоначального значения в структуре без НЧ (рис. 1.9).



**Рис. 1.9.** Дисперсия напряжений  $U_{\text{set}}$  и  $U_{\text{reset}}$  в зависимости от времени осаждения слоя  $\text{PtO}_x$  в слой  $\text{TiO}_2$ , от чего зависит размер внедренных НЧ, как видно из ПЭМ изображений мемристивных структур [88].

В работе [89] подчеркивается, что внедрение слоя Ru НЧ в слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к уменьшению дисперсии сопротивлений  $R_{\text{off}}$  от 76% до 13%. Также металлические гомогенные НЧ могут быть внедрены в непосредственной близости от верхнего или нижнего электрода, таким образом создавая зародыш металлического мостика [90]. Эти и многие другие работы посвящены внедрению равномерного слоя металлических НЧ (как на рис. 1.9) или упорядоченно распределенных по активному слою гомогенных НЧ [91–94]. Создание таких структур может оказаться нетривиальным и трудоемким с технологической точки зрения заданием, требующим использования высоких температур ( $> 400\text{ }^\circ\text{C}$ ) [88].

С другой стороны, интересно влияние металлических НЧ, расположенных хаотическим образом, на характеристики мемристоров, чему посвящено малое

количество работ [71,95,96]. Данный метод обладает рядом преимуществ: он не требует высоких температур, прост в использовании, теоретически применим к любым мемристорам (включая органические). Поэтому в рамках данной диссертационной работы для улучшения характеристик мемристоров на основе ППК используется данный метод.

#### **1.4. Практическое применение мемристивных структур**

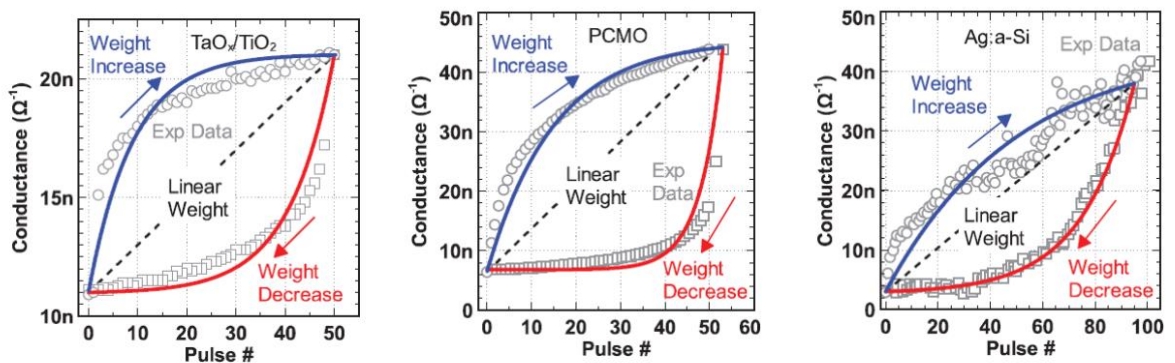
Мемристивные структуры имеют большой потенциал для применения в различных областях: в НВС в роли нейронов или синапсов [9,46,97], для повышения производительности различных радиочастотных/микроволновых систем [98], в роли осцилляторов и фильтров [99–101], а также для уменьшения уязвимости традиционных методов шифрования и других задач криптографии [102]. Особый интерес вызывает применение мемристоров в роли синапсов для НВС, приходящих на смену традиционным архитектурам фон Неймана, которые почти достигли максимума своей эффективности [1]. Синапсы в НВС должны контролировать силу связи между нейронами, причем связь должна уменьшаться/увеличиваться при определенном внешнем воздействии (синаптическая пластичность) и сохраняться в течение некоторого времени в покое (память). В прошлых разделах обсуждались важнейшие характеристики мемристоров для успешной эмуляции синапсов в НВС. В данном разделе приведены примеры функционирования мемристоров в роли синапсов и их внедрения в формальные и импульсные НВС.

##### **1.4.1. Симуляция синаптической пластичности**

Процесс обучения НВС с учителем состоит в том, чтобы приблизить результат ее работы к заранее известному верному ответу, полученному от учителя. Для этого веса всех синапсов НВС  $w_i$  должны иметь возможность дискретным или аналоговым образом изменяться в некотором промежутке ( $w_{\min}$ ,  $w_{\max}$ ), подстраиваясь таким образом, чтобы уменьшать совершаемую сетью

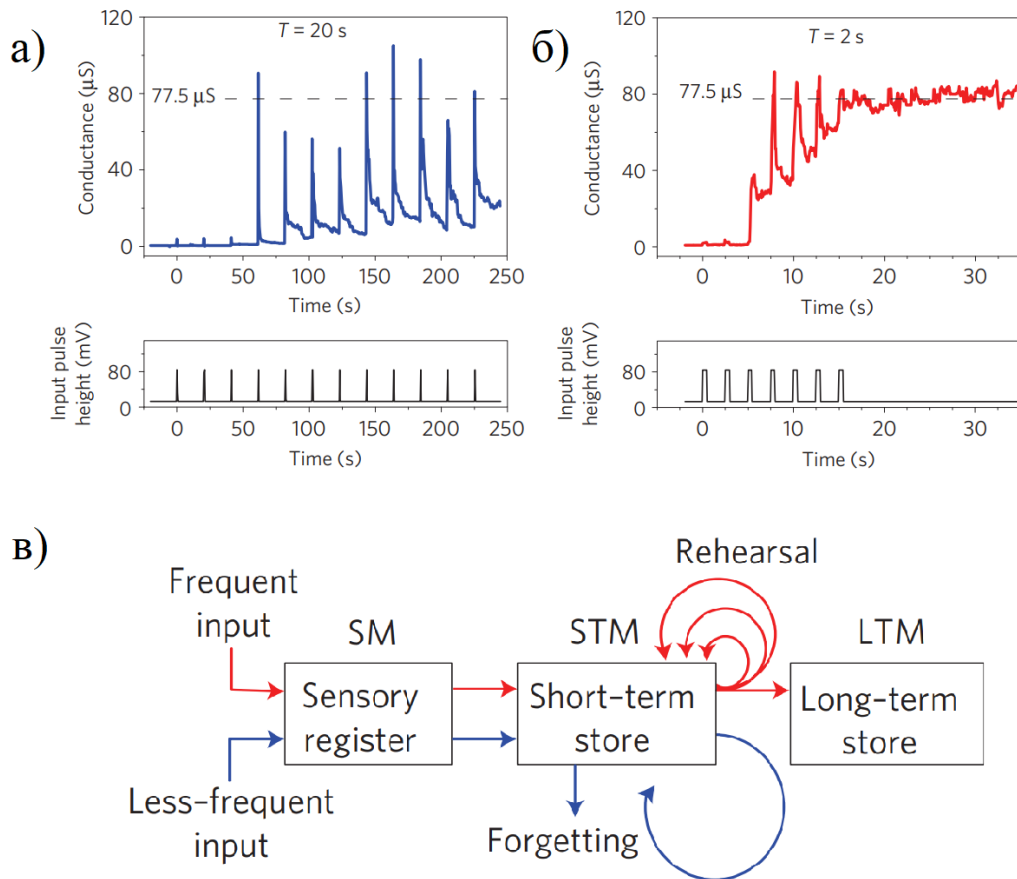
ошибку. Поэтому если проводимость мемристора  $G$  (которая играет роль синаптического веса  $w$ ) нельзя предсказуемым образом изменять по некоторым правилам, то такой мемристор непригоден для внедрения в НВС. Разберем типы синаптической пластичности, а также различные биоподобные модели и правила изменения синаптического веса, которые могут быть воспроизведены с помощью мемристоров.

Синаптическая пластичность может быть долгосрочной (несколько часов и более, long-term plasticity, LTP) и краткосрочной (несколько минут и менее, short-term plasticity, STP). Оба типа пластичности важны: считается, что в человеческом мозге STP отвечает за вычисления, а LTP – за память и обучение [14]. Простейшим правилом долгосрочного изменения проводимости для мемристора является линейное изменение его проводимости в зависимости от количества и полярности поступающих на него импульсов напряжения. В таком случае легко привести мемристор в любое из его стабильных состояний, прикладывая к нему необходимое количество импульсов, что используется для создания формальных НВС на основе мемристоров (подробнее в разделе 1.4.2). В реальных мемристивных структурах зависимость проводимости от количества поступающих импульсов напряжения чаще всего достаточно сильно отличается от линейной (кривые потенциации/депрессии реальных мемристоров представлены на рис. 1.10), что в некоторой степени затрудняет их применение в формальных НВС [46,103].



**Рис. 1.10.** Три примера кривых потенциации/депрессии для реальных мемристивных структур [46].

Более биоподобная модель изменения проводимости была продемонстрирована для мемристоров, сочетающих в себе STP и LTP [104]. В зависимости от темпа приложения импульсов напряжения проводимость таких мемристоров либо релаксировала к своему первоначальному состоянию (при большой задержке между импульсами, рис. 1.11а), либо увеличивалась и оставалась на высоком уровне (при короткой задержке между импульсами, рис. 1.11б). Такие мемристоры могут функционировать в рамках модели памяти Аткинсона-Шиффрина. В данной модели краткосрочная память может стать долгосрочной при достаточном количестве и высоком темпе повторений поступающей сенсорной информации (рис. 1.11в).

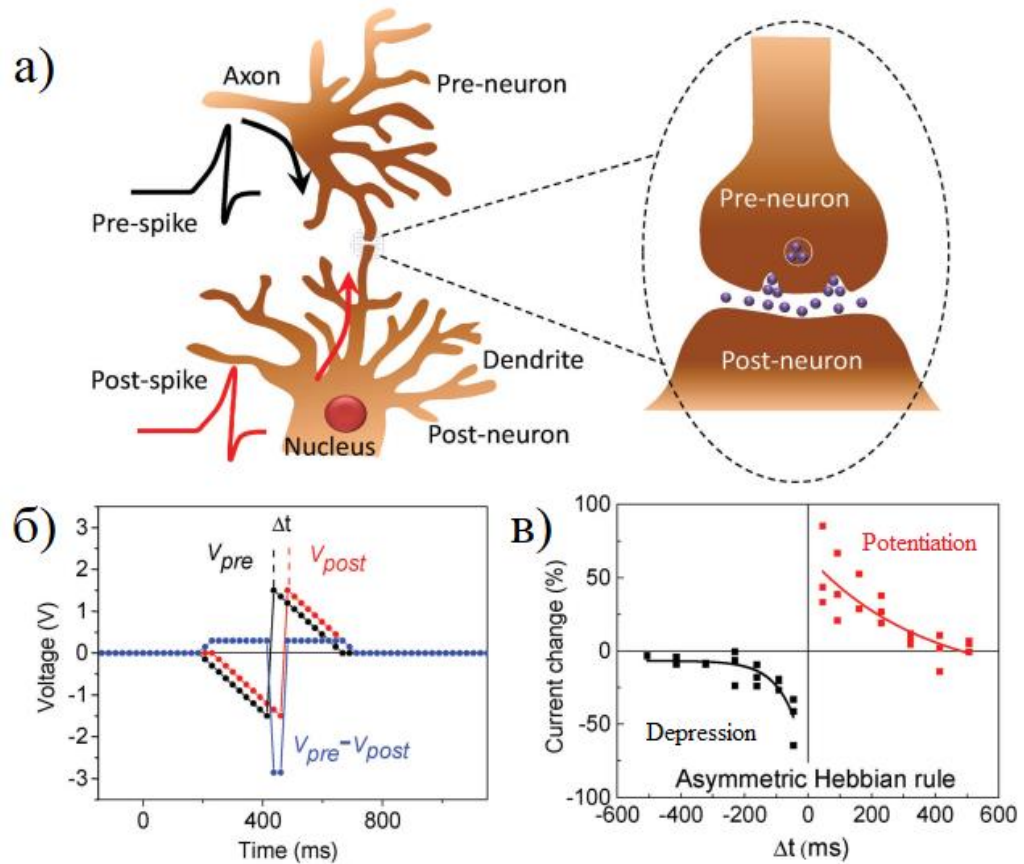


**Рис. 1.11.** Изменение проводимости мемристивной структуры Pt/Ag<sub>2</sub>S/Ag при приложении последовательности импульсов напряжения  $V = 80$  мВ длительностью  $t = 0.5$  с интервалами длительностью а)  $T = 20$  с, б)  $T = 2$  с. в) Модель памяти Аткинсона-Шиффрина. Эта модель состоит из трех типов памяти (сенсорной, кратковременной и долговременной памяти) [104].

Далее остановимся на самом важном биоподобном правиле изменения проводимости мемристоров, которому посвящено значительное количество статей – STDP [10,14,21,105,106]. Данное правило используется для создания импульсных НВС на основе мемристоров (подробнее в разделе 1.4.2) [107]. Правило STDP в биологических синапсах играет роль причинно-следственной связи [108]. После генерации спайка (импульса напряжения) пресинаптическим нейроном он через синапс проходит к постсинаптическому нейрону, в последнем возникает отклик, т.е. генерируется постсинаптический спайк, который в свою очередь тоже проходит через тот же синапс (рис. 1.12а). Таким образом если пресинаптический спайк поступает в синапс раньше постсинаптического, то между нейронами существует причинно-следственная связь, а вес соответствующего синапса должен увеличиться для закрепления данной связи. С другой стороны, если постсинаптический спайк поступает в синапс раньше пресинаптического, причинно-следственная связь между ними нарушена, а вес соответствующего синапса должен уменьшиться, чтобы ослабить и забыть неверную связь. С помощью спайков, подобных рис. 1.12б, можно продемонстрировать аналогичную STDP зависимость на многих мемристивных структурах (рис. 1.12в). На рис. 1.12б и 1.12в при положительном межспайковом интервале  $\Delta t$  пресинаптический спайк поступает на мемристор первым, а при отрицательном  $\Delta t$  – постсинаптический опережает пресинаптический.

По правилу STDP каждый спайк в отдельности не изменяет состояние мемристора. Для описанного выше правила STDP (STDP 1-го порядка) только пересечение спайков (как показано на рис. 1.12б) приводит к РП мемристора. Так как изменение состояния так называемого мемристора 1-го порядка напрямую контролируется амплитудой и длительностью поступающего на него импульса напряжения, то именно наложение спайков друг на друга приводит к достаточно большому по амплитуде и длительности импульсу напряжения для переключения такого мемристора (рис. 1.13а). В данном случае только с помощью пересечения спайков можно закодировать информацию об относительном времени прихода

пресинаптического и постсинаптического спайка на мемристор. Если мемристор 1-го порядка переключается по ЭХМ механизму, то его состояние можно описать в рамках модели, основанной на изменении длины или диаметра проводящего металлического мостика (переменной состояния 1-го порядка) под действием импульсов напряжения [110].

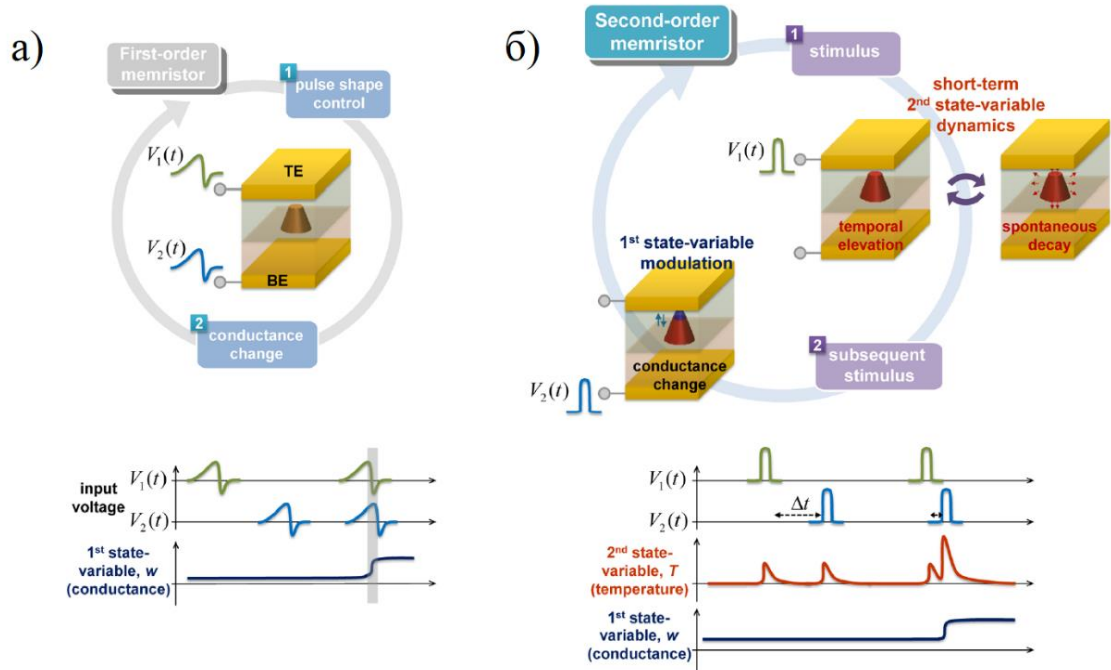


**Рис. 1.12.** а) Схематическое изображение биологического синапса. б) Пре- и постсинаптический спайк с выделенным межспайковым интервалом  $\Delta t$ . в) Типичное окно STDP с долгосрочной депрессией для отрицательных  $\Delta t$  и долгосрочной потенциацией для положительных  $\Delta t$  [109].

С другой стороны, в реальных биологических системах спайки не пересекаются друг с другом. Синаптический вес контролируется частотой и относительным временем прихода спайков, а не их амплитудой и продолжительностью. Для кодирования временной информации в данном случае используется кратковременная переменная 2-го порядка – концентрация ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  [31]. Концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  повышается при поступлении спайков, причем ее значение определяется суммированием эффекта от текущего спайка и



остаточного значения от предыдущей активности, и естественным образом снижается в отсутствие спайков. По аналогии с биологическими системами уже были продемонстрированы мемристоры 2-го порядка (рис. 1.13б).



**Рис. 1.13.** Демонстрация различий мемристоров 1-го и 2-го порядка. а) Схематическое изображение принципа функционирования мемристора первого порядка. Поступающие импульсы напряжения при их пересечении непосредственно изменяют проводимость мемристора. б) Схематическое изображение принципа функционирования мемристора второго порядка. Входной импульс может влиять как на переменную состояния 1-го, так и 2-го порядка. Активность кратковременной переменной состояния 2-го порядка определяет эволюцию переменной состояния 1-го порядка, которая приводит к долгосрочному изменению проводимости [31].

У мемристора 2-го порядка тоже существует кратковременная переменная состояния 2-го порядка. Такая переменная не должна определять сопротивление мемристора напрямую, но должна влиять на динамику изменения долгосрочной переменной 1-го порядка в процессе электрической стимуляции и некоторое время после нее (рис. 1.13б) [31,32]. Для ЭХМ мемристоров за переменную 2-го порядка можно принять локальную температуру проводящего мостика [32]. Тогда изменение резистивного состояния мемристора при приложении некоторого



импульса напряжения будет зависеть от степени разогрева проводящего мостика предыдущими импульсами, причем зависимость будет не только от амплитуды и длительности поступающих на мемристор импульсов, но и от их частоты. Уже были продемонстрированы неорганические мемристоры 2-го порядка, а также возможность изменения их проводимости по правилу STDP 2-го порядка без пересечения спайков [31,33–35,111]. Переменная 2-го порядка является важным фактором в описании динамических процессов биоподобных НВС, поэтому интересно исследование эффектов 2-го порядка и для органических мемристивных структур.

#### 1.4.2. Мемристивные нейроморфные вычислительные системы

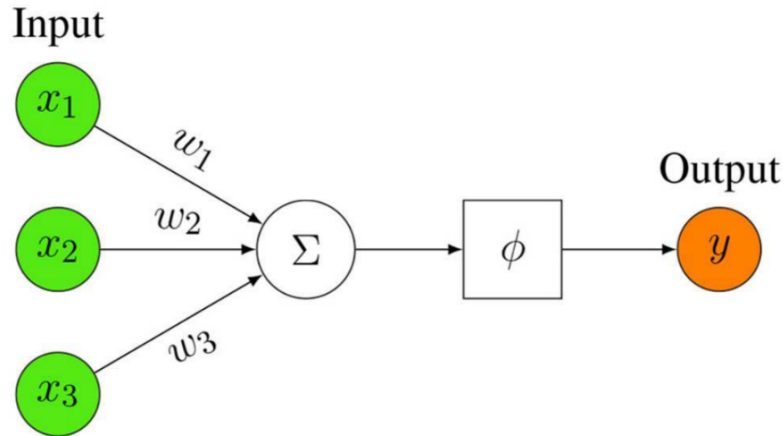
НВС на основе мемристоров можно разделить на две большие группы: формальные и импульсные. Обсудим каждый тип НВС в отдельности для наиболее простой методики обучения – обучения с учителем.

Разберем принцип работы формальной НВС на примере простейшего перцептрона с математической точки зрения (рис. 1.14) [112]. Нейрон – это вычислительная единица, которая получает информацию, производит над ней простые вычисления и передает ее дальше (нейроны из входного слоя не производят никаких вычислений). Синапс – это показатель силы связи двух нейронов друг с другом, характеризующийся одним параметром – весом. В случае простейшего однослойного перцептрона выходной нейрон получает информацию от нейронов входного слоя, помноженную на соответствующие веса, и нормализует полученное значение с помощью некоторой функции активации:

$$y_{pred} = \Phi(w_1x_1 + w_2x_2 + w_3x_3),$$

где  $x_1, x_2, x_3$  – значения, поступившие на входные нейроны,  $w_1, w_2, w_3$  – веса синапсов, а  $\Phi$  – функция активации (например, сигмоида). Таким образом, происходит перемножение матрицы значений, полученных от нейронов, и матрицы весов синапсов. Мемристоры в кроссбар архитектуре могут быть использованы для эффективного выполнения такого векторно-матричного

умножения (наиболее ресурсоемкой операции для традиционных вычислительных систем при достаточно больших размерах матриц) в соответствии с законами Ома и Кирхгофа.



**Рис. 1.14.** Схематическое изображение простейшего однослойного перцептрона [112].

Итак, было получено уравнение, по которому вычисляется выход простейшего перцептрона (прямое распространение информации). Теперь можно вычислить функцию потерь ( $C$ ), которая покажет разницу между предсказанным значением  $y_{\text{pred}}$  и реальным значением  $y_{\text{real}}$ . Для примера, функция  $C$  может вычисляться по формуле среднеквадратической ошибки. Именно с помощью функции  $C$  далее вычисляется насколько сильно необходимо скорректировать каждый вес НВС, чтобы приблизить выход нейронной сети к  $y_{\text{real}}$ :

$$\Delta w_i = -\varepsilon \frac{\delta C}{\delta w_i},$$

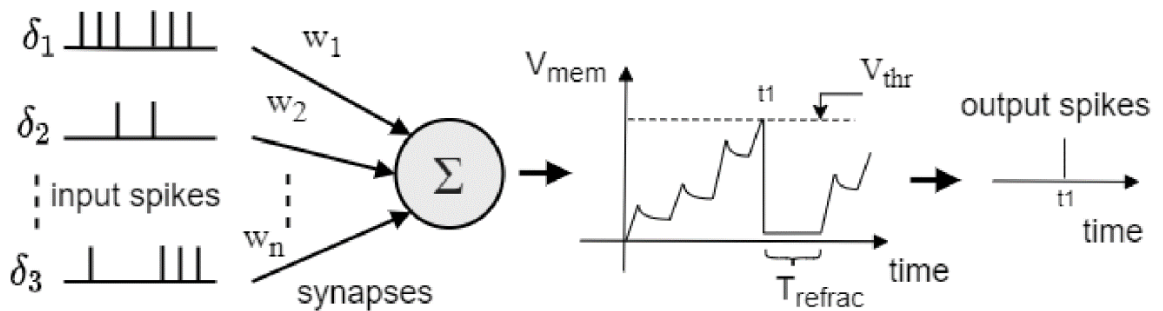
где  $\varepsilon$  – скорость обучения, дополнительный параметр, который подбирается вручную и позволяет управлять влиянием градиента функции потерь на веса НВС. Такой алгоритм обновления весов называется обратным распространением ошибки. Так как корректировка весов происходит после каждой эпохи (прямого распространения всех тренировочных данных по НВС) или после каждого мини-батча (прямого распространения фиксированной части тренировочных данных по НВС при большом их количестве), становится очевидна важность предсказуемой

и точной установки проводимостей мемристоров в мемристивных НВС, о чем говорилось в прошлом разделе.

Мемристивные формальные НВС показывают хорошие результаты для различных задач, например, для классификации изображений. Яркий пример мемристивной формальной НВС – пятислойная сверточная НВС, которая была продемонстрирована аппаратно для классификации изображений с рукописными цифрами (датасет MNIST) и показала точность классификации изображений выше 95% [113]. Несмотря на такие высокие результаты, формальные мемристивные НВС имеют свои недостатки. Например, каждый вес формальной НВС задается не одним мемристором, а разностью между проводимостями двух мемристоров. Только таким образом можно получить отрицательные веса, которые необходимы для эффективного функционирования формальной НВС. Кроме этого, для настройки весов мемристоров в такой НВС необходимо либо проверять их начальное резистивное состояние (чтобы затем изменять его по кривой потенциации/депрессии), либо перед настройкой приводить все мемристоры в одно и то же фиксированное начальное состояние, что осложняет процесс обучения формальных мемристивных НВС.

Недостатков, свойственных формальным НВС, удастся избежать при использовании более биоподобных импульсных НВС, основным отличием которых является их зависимость от времени [62,114]. Данные в импульсных НВС поступают не в виде цифр, а в виде спайков одинаковой амплитуды и длительности. При этом информация может быть закодирована частотой [30] или временем [115] поступления спайков на входные нейроны. По аналогии с биологическими нейронами, у каждого нейрона импульсной НВС есть свой мембранный потенциал. Изменение мембранного потенциала чаще всего происходит по модели «интегрировать-и-сработать» с утечками (leaky integrate-and-fire, LIF нейрон, схематично изображен на рис. 1.15) [114,116]. Мембранный потенциал нейрона увеличивается при поступлении взвешенных спайков (например, на рис. 1.15  $n$  нейронов отправляют последовательности спайков  $\delta_1, \delta_2$ ,

...,  $\delta_n$ , которые с соответствующими весами  $w_1, w_2, \dots, w_n$  приходят на один LIF нейрон) и плавно стремится к среднему значению в их отсутствие. Если мембранный потенциал превышает некоторое пороговое значение, то нейрон сам генерирует спайк, а его мембранный потенциал падает до среднего уровня. При этом наступает рефрактерный период, во время которого нейрон остается неактивным и не реагирует на входящие спайки.



**Рис. 1.15.** Схематическое изображение части импульсной нейронной сети с подробным изображением одного из нейронов, работающего по модели «интегрировать-и-сработать» с утечками (LIF нейрона) [116].

На данный момент нет единого эффективного и общепризнанного метода обучения импульсных НВС, хотя их можно обучать даже с помощью алгоритма обратного распространения ошибки [27,117]. Разнообразие алгоритмов обучения обусловлено возможностью внедрения правил изменения синаптического веса по биоподобным правилам, зависящим от времени (в том числе по правилу STDP для обучения с учителем и без него) [118]. Мемристивные импульсные НВС устойчивы к разбросу мемристивных характеристик и демонстрируют точность классификации изображений MNIST выше 90% [119].

## Выводы к Главе 1

Итак, на данный момент продемонстрировано большое количество различных мемристоров. Несмотря на разнообразие их структур и механизмов их РП, до сих пор не существует оптимальной мемристивной структуры для

внедрения в НВС. В связи с этим важным направлением исследования становится инженерия дефектов для изучения возможности улучшения уже существующих мемристивных структур. Так как инженерия дефектов предлагает большое разнообразие способов улучшения мемристоров, до сих пор многие способы не исследованы должным образом, например, исследования влияния внедрения НЧ, хаотически распределенных в изолирующих матрицах мемристоров, на момент начала работы находились в зачаточном состоянии.

В данной диссертационной работе были выбраны перспективные мемристоры на основе ППК для исследования возможности улучшения их мемристивных характеристик. Для мемристоров на основе ППК не была исследована возможность улучшения характеристик путем внедрения металлических НЧ. Стоит отметить, что вообще на момент начала работы над диссертацией интерес к органо-неорганическим, гибридным мемристорам только начинал возникать. Поэтому исследование НК мемристивных структур на основе ППК-Ag ценно не только с точки зрения исследования возможности улучшения характеристик мемристоров на основе определенного полимера, но и с точки зрения фундаментального исследования гибридных мемристоров. Для таких структур отсутствуют или недостаточно детальны исследования

- влияния неорганических НЧ, хаотически распределенных по изолирующей матрице, на мемристивные характеристики;
- механизма РП;
- эффектов второго порядка;
- возможности их применения в НВС.

Решению указанных задач на примере НК гибридных ППК-Ag мемристивных структур и посвящена настоящая диссертационная работа.

## Глава 2. Нанокompозитные образцы типа М/НК/М на основе ППК-Ag и методы их исследования

### 2.1. Метод синтеза нанокompозитных мемристивных структур

Поли-(*n*-ксилилен), по-английски *parylene* – общее название целой серии полимеров [120]. В зависимости от заместителя в бензольном кольце выделяется чистый ППК (*parylene N*, в данной диссертационной работе обозначается просто ППК), хлорзамещенный поли-(хлоро-*n*-ксилилен) (*parylene C*, ПХПК) (рис. 2.1) и другие. Полимер ППК и его производные обладают интересными и важными свойствами. Так ППК оптически прозрачен, химически инертен, биосовместим, а также демонстрирует стойкость к растворителям, отличные барьерные и изолирующие свойства (диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 2.65$ , удельное сопротивление  $\rho = 10^{17}$  Ом\*см) [121]. Благодаря данным свойствам ППК и его производные находят свое применение в различных областях науки и техники, в том числе они используются в качестве покрытия для различных изделий, начиная от передовой аэрокосмической электроники и заканчивая промышленными изделиями, например, медицинскими устройствами [120].

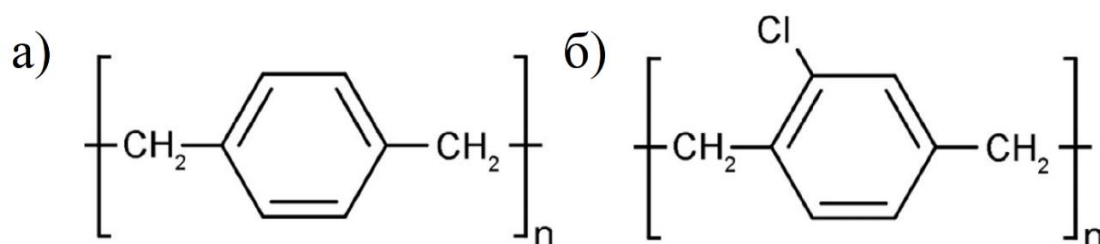
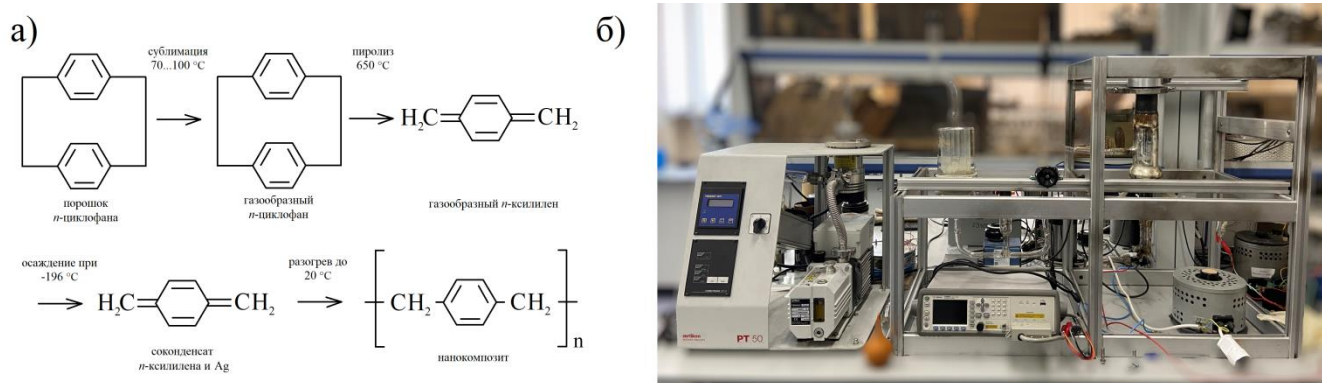


Рис. 2.1. Химическая структура а) ППК и его производной б) ПХПК [122].

В данной работе для получения мономера *n*-ксилилена использовался метод Горхэма [123], т.е. вакуумная сублимация и пиролизное разложение исходного прекурсора – [2,2]*n*-циклофана (рис. 2.2а). Температура пиролиза была постоянна и равна 650 °С. После синтеза необходимого мономера, он попадал в камеру для дальнейшего синтеза НК (рис. 2.2б).

Пленки НК ППК-Ag были получены методом низкотемпературной газофазной полимеризации на поверхности [124,125]. Процесс осуществляется в высоком вакууме и в отличие от так называемых «мокрых» химических методов синтеза не требует каких-либо растворителей, катализаторов, стабилизаторов и других побочных продуктов. Данный метод позволяет формировать НК пленки с регулируемой толщиной (от десятков нанометров до микрона) и регулируемой концентрацией неорганического наполнителя (от единиц до десятков процентов). Процесс состоял из двух этапов: осаждения и полимеризации (рис. 2.2а). На первом этапе происходила совместная конденсация паров Ag, полученных путем термического испарения, и мономера *n*-ксилилена на подложках, охлажденных до -196 °С. Образовавшийся соконденсат был метастабилен при такой температуре, т.к. температура полимеризации *n*-ксилилена равна -130 °С [124]. При этом атомы и кластеры Ag находились в замороженном состоянии и не агрегировали. Скорость осаждения соконденсата составляла около десятков нм/мин, а время роста плёнок – от 12 до 70 минут. Таким образом получались пленки соконденсата толщиной ~ 400 нм. Во время осаждения в камере поддерживалось остаточное давление паров ~ 10<sup>-5</sup> Торр. На втором этапе при медленном нагревании соконденсата до комнатной температуры (~ 100 °С в час) происходила полимеризация *n*-ксилилена в ППК, а также агрегация кластеров и атомов Ag в наночастицы. Такое разделение процесса синтеза на два этапа позволяет формировать частицы нанометровых размеров и более точно контролировать распределение наночастиц в диэлектрической матрице.

Аналогичным образом создавались и НК ПХПК-Ag. Для синтеза мономера хлоро-*n*-ксилилена также использовался метод Горхэма: дихлоро[2,2]*n*-циклофан сублимировался при температуре 60 – 80 °С с последующим пиролизом при температуре 670 °С. Затем полученный мономер поступал в камеру для дальнейшей совместной конденсации с парами Ag и образования НК пленки ПХПК-Ag.



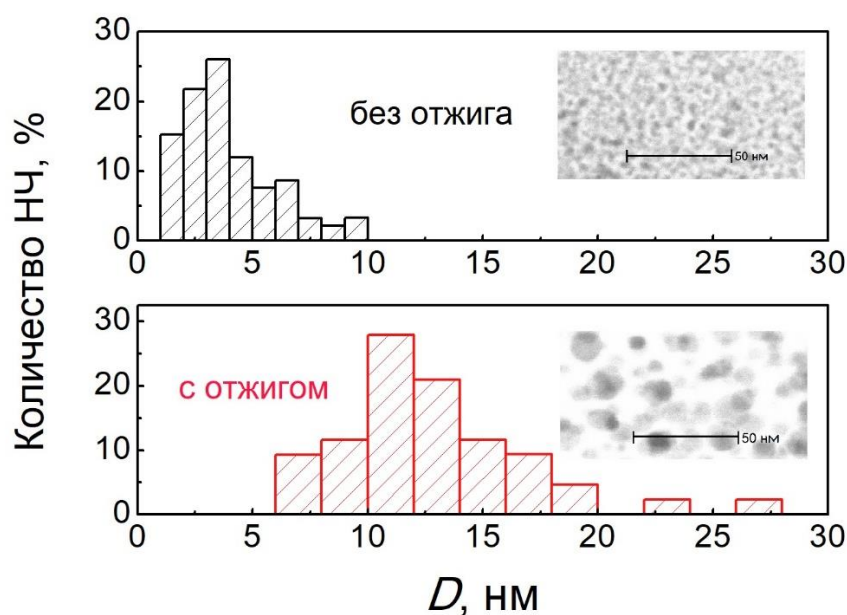
**Рис. 2.2.** а) Схематическое изображение маршрута синтеза НК на основе ППК (рисунок сделан на основе [126]). б) Фотография установки для синтеза НК ППК.

В данной диссертационной работе для получения образцов с различными концентрациями Ag НЧ варьировалась температура сублимации (от 60 до 83 °С), в то время как мощность испарителя Ag была постоянной. Таким образом были получены НК ППК-Ag и НК ПХПК-Ag с концентрациями Ag 0, 3, 6, 9, 12 и 16 об.%. Полученная концентрация Ag была подтверждена спектроскопией характеристических потерь энергии электронами (electron energy-loss spectroscopy) с использованием сканирующего электронного микроскопа Phenom XL (ThermoFisher Scientific, США). Содержание углерода и серебра, измеренное с помощью спектроскопии потерь энергии, было непосредственно преобразовано в объемные концентрации, учитывая, что плотность Ag составляет 10.5 г/см<sup>3</sup>, ППК – 1.1 г/см<sup>3</sup>, а ПХПК – 1.3 г/см<sup>3</sup>.

Для стабилизации электрофизических свойств и удаления низкомолекулярных примесей некоторые образцы были подвержены отжигу в двух режимах: при 100 °С в течение 8 часов и при 250 °С в течение 2 часов. После отжига средние размеры НЧ увеличивались, распределение НЧ по матрице ППК изменялось, например, увеличивалось расстояние между НЧ. Описанные изменения особенно заметны при сравнении НК образца без дополнительного отжига и с отжигом при 250 °С (рис. 2.3): средний диаметр ( $D$ ) НЧ увеличился с 3.9 нм до 12.8 нм. Также можно показать и увеличение наименьшего расстояния от произвольной НЧ до ближайшей к ней НЧ после отжига: для неотожженных

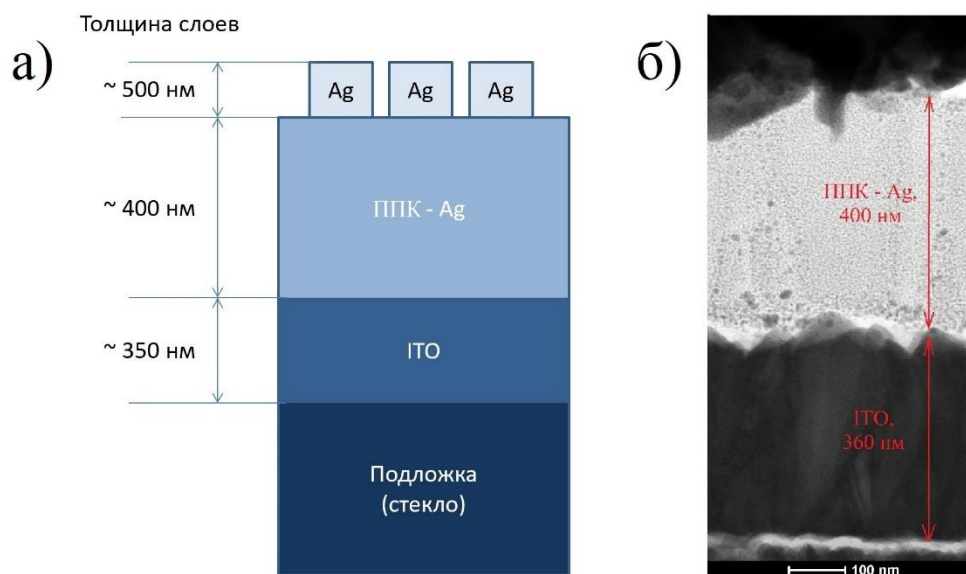


образцов наименьшее расстояние в среднем  $\sim 2$  нм, для отожженных  $\sim 7$  нм (усреднение по 10 измерениям для произвольных НЧ на ПЭМ изображении). ПЭМ изображения здесь и далее были получены с помощью сканирующего/просвечивающего электронного микроскопа Osiris (Thermo Fisher Scientific, США). Аналогичные результаты были получены и для образцов ПХПК-Ag. Полученные результаты согласуются с литературой [124].



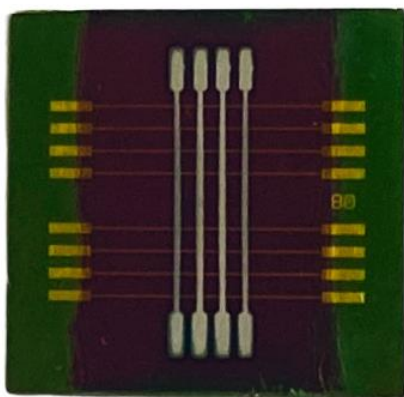
**Рис. 2.3.** Гистограмма распределения НЧ Ag по размерам для НК ППК-Ag без дополнительного отжига и с отжигом при 250 °C в течение 2 часов. Аппроксимация диаметров НЧ была выполнена с помощью ПЭМ изображений НК ППК-Ag, представленных на вставках.

Полученные НК осаждались на стекла со слоем оксида индия-олова (ITO), который выступал в роли нижнего контакта мемристивной структуры. Верхний металлический электрод наносился термическим распылением серебра через теньную маску. Размеры верхних электродов составляли  $0.2 \times 0.5$  мм<sup>2</sup>. Таким образом были получены одиночные мемристивные структуры на основе ППК-Ag (рис. 2.4) и ПХПК-Ag. Так как исследовались мемристоры с 6 разными концентрациями НЧ, 3 различными условиями отжига (без отжига, с отжигом при 100 °C и при 250 °C) и 2 различными матрицами (ППК и ПХПК), то всего в рамках данной диссертационной работы было исследовано 36 серий одиночных мемристивных образцов.



**Рис. 2.4.** а) Схематическое изображение мемристивной структуры на основе ППК-Ag на стеклянной подложке. б) ПЭМ изображение полученной мемристивной структуры.

## 2.2. Мемристоры в архитектуре кроссбар

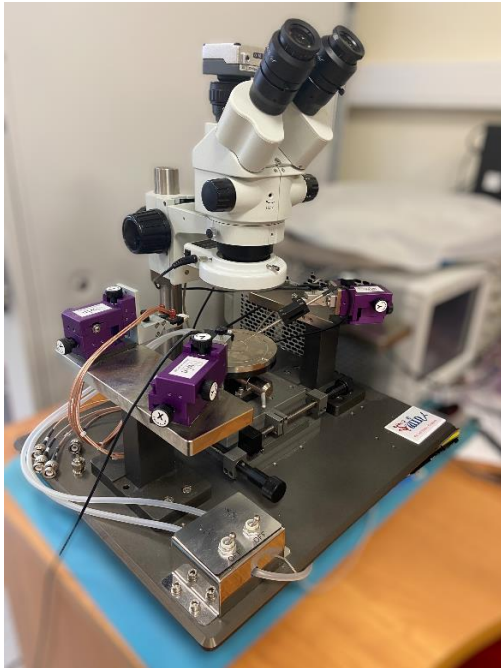


**Рис. 2.5.** Фотография НК ППК-Ag мемристоров в кроссбар архитектуре.

В отличие от одиночной мемристивной структуры, нижний электрод которой покрывает всю стеклянную подложку, в случае мемристивных структур в архитектуре кроссбар (рис. 2.5) нижние Au электроды были получены с помощью оптической литографии [127], их ширина составляла 0.03, 0.06 или 0.08 мм. Изменений в процессе синтеза и осаждения НК ППК-Ag не было. Верхние Ag электроды наносились магнетронным распылением через теньную маску, ширина верхнего контакта составляла 0.3 мм. Исследованная кроссбар структура имела концентрацию Ag НЧ равную 6%.

## 2.3. Методика исследования мемристивных характеристик

### 2.3.1. Оборудование для исследования электрофизических, емкостных характеристик и кинетик резистивного переключения



**Рис. 2.6.** Аналитическая зондовая станция 3S SWINE PS4.

Мемристивные характеристики измерялись с помощью аналитической зондовой станции 3S SWINE PS4 (рис. 2.6). Импульсы напряжения подавались на верхний электрод от источника-измерителя Keithley 2636B, в то время как нижний электрод был заземлен. Для изучения кинетик РП мемристоров и эффектов 2-го порядка импульсы напряжения подавались на верхний электрод мемристивной структуры с помощью генератора Keysight 81150A, а изменение состояния структуры фиксировалось с помощью осциллографа Agilent Technologies DSO8104A. Электрофизические эксперименты

автоматизировались с помощью специального программного обеспечения, написанного в среде LabVIEW.

Импедансная спектроскопия структур была выполнена с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500B в диапазоне частот  $f$  от 20 Гц до 13 МГц с амплитудой переменного сигнала 50 мВ. Емкость структур измерялась на частоте  $f = 100$  кГц.

### 2.3.2. Вольт-амперные характеристики

Для измерения ВАХ подаваемое на мемристор напряжение линейно по времени увеличивалось от 0 до положительного напряжения  $U_+ = (2 - 5)$  В, далее понижалось до отрицательного напряжения  $U_- = -(2 - 5)$  В, а затем вновь повышалось до 0 (1 цикл ВАХ снимался по схеме  $0 \rightarrow U_+ \rightarrow U_- \rightarrow 0$ ). Напряжение изменялось с шагом 0.05 В при длительности каждого шага 100 мс. Токи

ограничения ( $I_{cc}$ ) были установлены на уровне +1 мА и -50 мА, чтобы избежать термического разрушения мемристора при измерении его ВАХ. При измерении ВАХов мемристоров в архитектуре кроссбар  $I_{cc}$  были уменьшены до +0.2 мА и -10 мА. Таким образом снималось 10 – 20 циклов ВАХ для 5 – 10 мемристоров с общей подложки в случае одиночной структуры, т.е. для мемристоров с одинаковыми концентрациями Ag НЧ и условиями синтеза. Для мемристоров в кроссбар архитектуре снималось по 10 циклов для каждого контакта с подложки (всего было  $4 \times 8 = 32$  контакта). По ВАХам производилась оценка резистивного окна  $R_{off}/R_{on}$ , напряжений РП  $U_{set}$  и  $U_{reset}$ , а также вариативность указанных характеристик от цикла к циклу и от устройства к устройству. Напряжение  $U_{set}$  определялось как напряжение, при котором значение производной тока по напряжению увеличивалось более чем в 3 – 4 раза и после которого ток только увеличивался до достижения ограничения  $I_{cc}$ . Напряжение  $U_{reset}$  приравнивалось напряжению, при котором значение производной тока по напряжению меняло свой знак.

### 2.3.3. Устойчивость к циклическим резистивным переключениям

Устойчивость к циклическим РП (выносливость, endurance) – важная мемристивная характеристика, равная максимальному числу стабильных (без деградации) циклов РП из состояния  $R_{off}$  в  $R_{on}$  и обратно [128]. Деградация многих МДМ мемристивных структур связана с необратимым проникновением чрезмерного количества атомов металла из электродов и/или образованием чрезмерного количества атомных вакансий в изоляторе, что приводит к «застреванию» мемристивной структуры в состоянии  $R_{on}$ . Возможно «застревание» мемристивной структуры и в состоянии  $R_{off}$ , например, из-за плавления металлических контактов при прохождении больших токов через мемристивную структуру.

В данной работе для измерения выносливости мемристивной структуры сначала исследовались ВАХи мемристивной структуры, затем она переключалась

в состояние  $R_{\text{off}}$ . Каждый цикл измерения РП проводился по следующему алгоритму:

1. К мемристору прикладывался импульс напряжения амплитудой  $U_{\text{set}}$ , а затем импульс напряжения амплитудой  $U_{\text{read}} = 0.1$  В, для чтения резистивного состояния мемристора.
2. Считанное состояние мемристора сравнивалось с заданным  $R_{\text{on}}$ . Если оно было меньше  $R_{\text{on}}$ , то можно было переходить к 3 шагу, а если нет, то шаги 1 и 2 повторялись (максимум 5 раз).
3. К мемристору прикладывался импульс напряжения амплитудой  $U_{\text{reset}}$ , а затем импульс напряжения амплитудой  $U_{\text{read}} = 0.1$  В, для чтения резистивного состояния мемристора.
4. Считанное состояние мемристора сравнивалось с заданным  $R_{\text{off}}$ . Если оно было больше  $R_{\text{off}}$ , то цикл измерения РП заканчивался, а если нет, то повторялся 3 и 4 шаг (максимум 5 раз).

#### **2.3.4. Время хранения резистивных состояний**

Для того, чтобы измерить время хранения некоторого резистивного состояния, сначала необходимо перевести мемристор в это состояние. В данной работе установка резистивного состояния проводилась двумя способами: по алгоритму, подробно описанному в [129], или посредством установления различных токов ограничения, как в работе [84] (различные резистивные состояния, полученные данным методом в работе [84] продемонстрированы на рис. 1.8). При этом существенной разницы в результатах, полученных разными методами, не наблюдалось. После того, как резистивное состояние было установлено, к мемристору каждую секунду прикладывался импульс напряжения амплитудой  $U_{\text{read}} = 0.1$  В для контроля изменения резистивного состояния мемристивной структуры с течением времени. Аналогичным образом исследовалась и пластичность мемристивных структур.

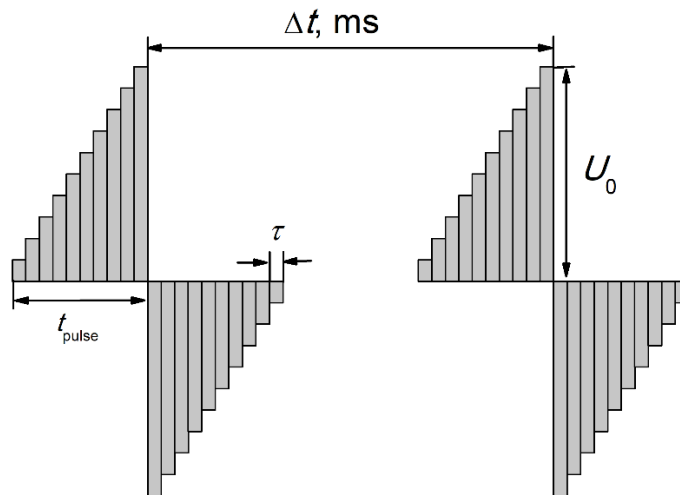
### 2.3.5. Кривые потенциации/депрессии

Для моделирования формальной нейронной сети на основе мемристоров необходимо получить кривые потенциации/депрессии (кривые увеличения/уменьшения проводимости) мемристивной структуры и внедрить их в модель. Для получения кривой потенциации (депрессии) к мемристивной структуре было последовательно приложено 100 импульсов длительностью 50 мс и амплитудой 1.2 В (-1.2 В). Один цикл состоял из последовательного измерения кривой потенциации и кривой депрессии, для каждой мемристивной структуры проводилось 10 циклов измерений подряд.

### 2.3.6. Изменение резистивного состояния по правилу STDP 1-го порядка

Для исследования возможности изменения проводимости мемристивной структуры по правилу STDP 1-го порядка (т.е. для измерения окна STDP) использовались биттреугольные импульсы, они играли роль пре- и постсинаптических спайков. Параметры спайков (отмеченные на рис. 2.7) тщательно подбирались таким образом, чтобы одного спайка было недостаточно для РП мемристора, при этом чтобы их наложение с определенной временной задержкой  $\Delta t$  приводило к заметному изменению резистивного состояния мемристора. Полярности пре- и постсинаптического спайка были различными (в отличие от рис. 2.7), чтобы сымитировать их приход с разных электродов.

Кривые STDP измерялись 10 раз, затем полученные изменения мемристивного веса усреднялись для каждого времени  $\Delta t$ . Так, были получены финальные кривые STDP.

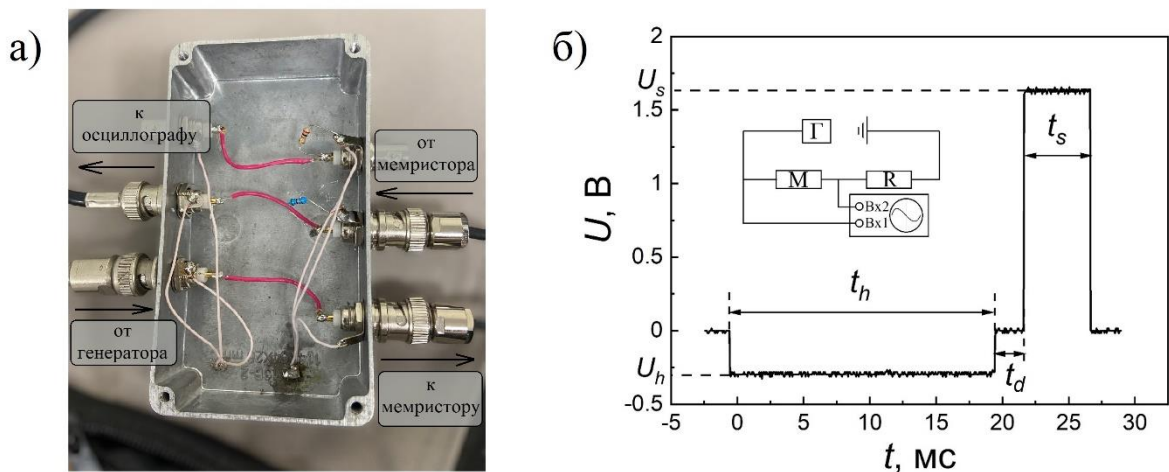


**Рис. 2.7.** Схематическое изображение спайков, используемых в экспериментах по исследованию STDP 1-го порядка. Параметры спайков:  $t_{\text{pulse}}$  – длительность 1 треугольной части спайка, т.е. длительность половины всего спайка,  $\tau$  – длительность составляющих спайк импульсов с линейно увеличивающимся/уменьшающимся амплитудами,  $U_0$  – амплитуда спайка. Подобранные значения параметров:  $t_{\text{pulse}} = 400$  мс,  $\tau = 25$  мс,  $U_0 = (0.9 - 1)$  В. Время  $\Delta t$  варьировалось для исследования окна STDP.

### 2.3.7. Кинетики переключения и эффекты 2-го порядка

Для исследования кинетик РП и эффектов 2-го порядка была собрана схема, частично представленная на рис. 2.8а и полностью на вставке к рис. 2.8б. На один канал осциллографа (будем называть его первым каналом) подавался сигнал с генератора. Для контроля изменения резистивного состояния мемристивной структуры падение напряжения на последовательно подключенном нагрузочном сопротивлении  $R = 50$  Ом измерялось на другом канале осциллографа (будем называть его вторым каналом). Оба канала осциллографа были заземлены через сопротивление 50 Ом. Для исследования кинетик РП на мемристор подавался один импульс напряжения с амплитудами  $U = (1.3 - 2)$  В. Для исследования эффектов 2-го порядка подавалось два импульса: разогревающий импульс большой длительности  $t_h$  амплитудой  $U_h$  и переключающий импульс малой длительности  $t_s$ , но с большей по величине амплитудой  $U_s$ , при этом задержка

между импульсами  $t_d$  варьировалась (рис. 2.8б). Полярности разогревающего и переключающего импульсов были противоположными для исключения возможных эффектов 1-го порядка при воздействии разогревающих импульсов. Параметры переключающего импульса были подобраны таким образом, чтобы сам по себе переключающий импульс не изменял резистивное состояние мемристора.



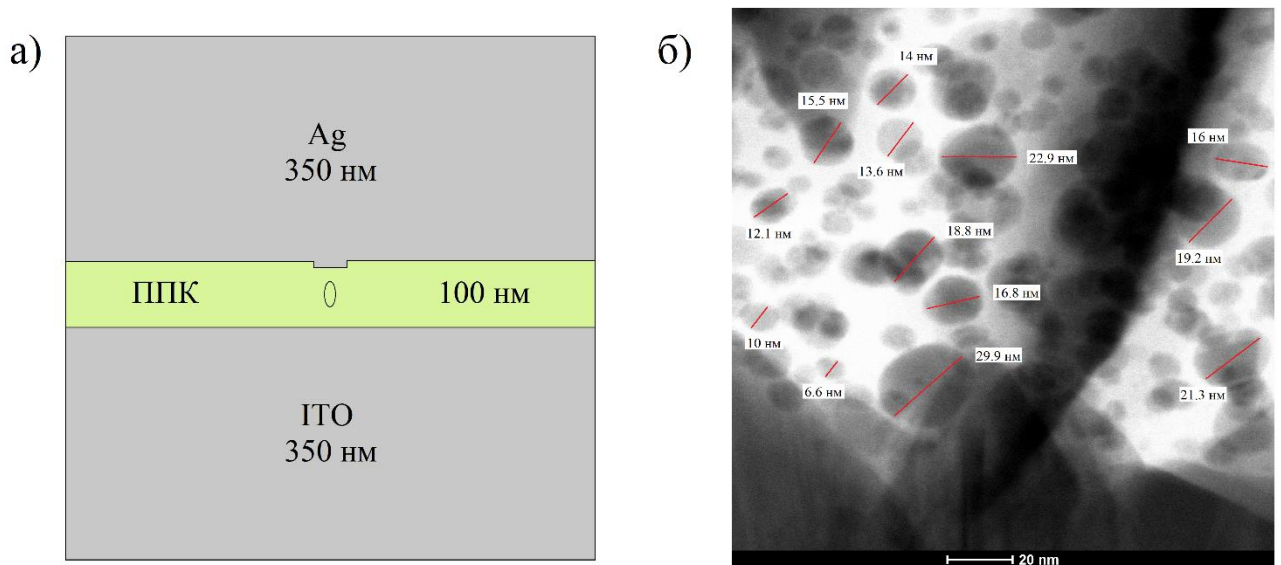
**Рис. 2.8.** а) Фотография части собранной схемы для исследования временных характеристик с пояснениями. б) Схематический пример подаваемых на мемристор импульсов с генератора для исследования эффектов 2-го порядка. На вставке: схематическое изображение экспериментальной схемы, где  $\Gamma$  — генератор,  $M$  — мемристор,  $R$  — нагрузочное сопротивление,  $\text{Вх1}$  и  $\text{Вх2}$  — входы (каналы) осциллографа.

## 2.4. Моделирование НК мемристивной структуры

С помощью программного обеспечения COMSOL Multiphysics была построена численная динамическая модель мемристора, основанная на учете дрейфа-диффузии ионов серебра в матрице ППК. Было смоделировано две двумерные структуры: мемристор на основе чистого ППК и на основе ППК с внедренной Ag НЧ. Обе смоделированные мемристивные структуры состояли из слоя ППК толщиной 100 нм, зажатого между двумя идеальными электродами (верхний — Ag, нижний — ITO) толщиной 350 нм (рис. 2.9а). Для моделирования НК мемристора в слой ППК была добавлена одна овальная Ag НЧ (рис. 2.9а).



Размер НЧ был выбран близким к максимальному размеру НЧ, полученному при аппроксимации эллипсами НЧ из ПЭМ изображения отоженной при 250 °С мемристовой структуры: большая полуось равна 15 нм, а малая – 8 нм (рис. 2.9б). Такой большой размер НЧ был выбран для лучшего анализа различий модели ППК и ППК-Ag мемристовой структуры. Кроме этого, вблизи верхнего контакта обеих структур была внедрена небольшая неоднородность для инициации процесса РП в смоделированных структурах. Такая модель была выбрана для упрощения и ускорения вычислений.



**Рис. 2.9.** а) Смоделированная мемристовая структура. б) ПЭМ изображение слоя мемристора ППК-Ag после отжига при 250 °С с указанием размеров Ag НЧ.

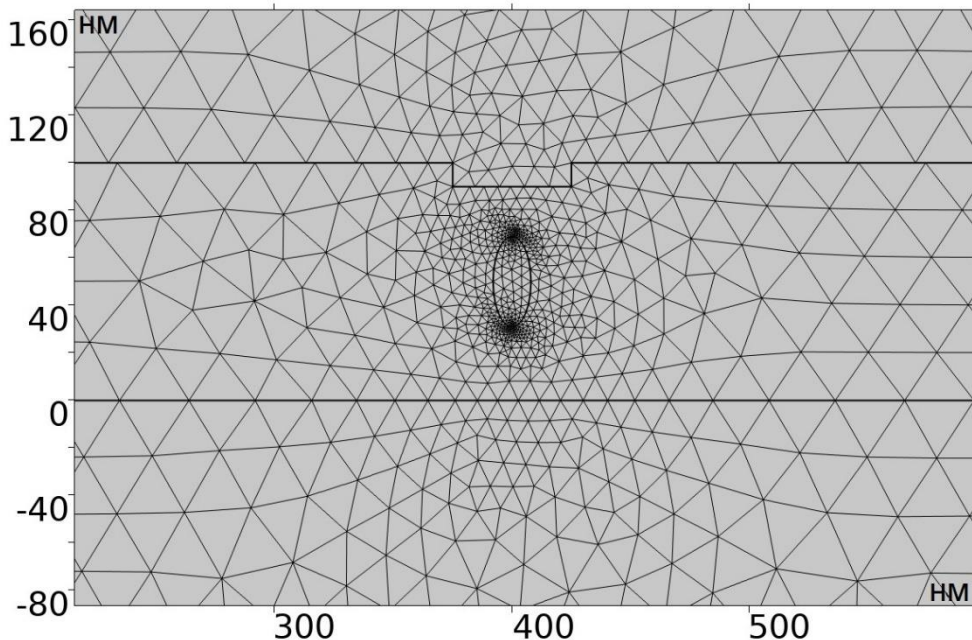
Состояние мемристора в каждый момент времени рассчитывалось решением уравнения непрерывности для расчета электронной проводимости образца, уравнения Фурье для расчета джоулева нагрева и уравнения дрейфа-диффузии ионов серебра для расчета распределения их концентрации и соответствующего распределения потенциала. Итак, решалась система уравнений:

$$\nabla(\sigma \nabla \varphi) = 0,$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(k(\nabla T)) = Q_{joule},$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(-D \nabla c - z u_m F c \nabla \varphi) = 0,$$

где  $\sigma$  – электрическая проводимость,  $\varphi$  – электрический потенциал,  $\rho$  – плотность,  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении,  $T$  – температура,  $t$  – время,  $k$  – теплопроводность,  $Q_{\text{joule}}$  – тепло от джоулевого нагрева,  $c$  – концентрация ионов серебра,  $D$  – коэффициент диффузии ионов серебра,  $z$  – заряд ионов,  $u_m$  – подвижность ионов, задаваемая уравнением Нернста – Эйнштейна,  $F$  – постоянная Фарадея. Данная система уравнений была дополнена начальными и граничными условиями (температурные условия как в [130], остальные условия как в [131]). Для решения уравнений использовался метод конечных элементов, с помощью которого система дифференциальных уравнений превращалась в систему линейных алгебраических уравнений. Для проведения вычислений методом конечных элементов смоделированный образец разбивался на конечные элементы (треугольники) с максимальным размером элементов  $\sim 30$  нм, а минимальным  $\sim 0.1$  нм. Размер элементов особенно сильно уменьшался вблизи Ag НЧ (рис. 2.10). Вычисления проводились методом Ньютона с помощью решателя «MUMPS» (MULTifrontal Massively Parallel sparse direct Solver) [132].



**Рис. 2.10.** Пример разбиения смоделированного образца ППК-Ag на конечные элементы.

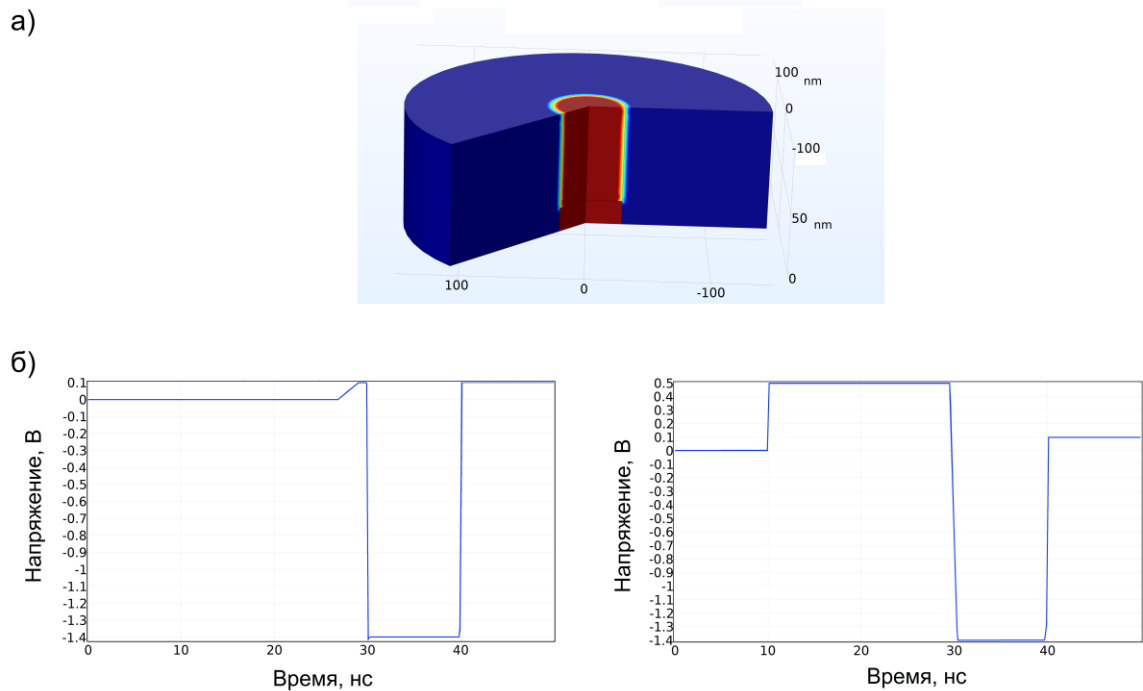
Значения всех использованных для моделирования параметров и переменных представлены в таблице 2.1. Так как по умолчанию все смоделированные в COMSOL Multiphysics системы трехмерные, для создания модели в двумерной геометрии (X-Y) третье измерение (Z) толщиной 1 м фиксировалось, т.е. все задаваемые и вычисляемые параметры и величины не изменялись по направлению Z. Из-за номинального наличия третьего измерения, некоторые параметры и величины имели трехмерные единицы измерения (см. таблицу 2.1).

**Таблица 2.1.** Значения параметров и переменных, использованных для моделирования мемристора на основе чистого ППК и ППК с внедренной Ag НЧ.

Название переменной	Вещество	Значение	Ссылка
Проводимость матрицы ППК без зависимости от температуры, $\sigma_0$	ППК	$10^{-7} \left[ \frac{\text{СМ}}{\text{СМ}} \right] + 100 \left[ \frac{\text{СМ}}{\text{СМ}} \right] * \frac{c}{2000 \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3} \right]}$	[133]
	Ag	$60 * 10^6 \left[ \frac{\text{СМ}}{\text{М}} \right]$	[134]
	ITO	$10^4 \left[ \frac{\text{СМ}}{\text{СМ}} \right]$	[135]
Проводимость в зависимости от температуры, $\sigma$	ППК	$\sigma_0 * \exp\left(-\frac{E_{ac}}{k * T}\right)$	[133]
Энергия активации, $E_{ac}$	ППК	Если $c > 500 \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3} \right]$ : 0[эВ]	[133]
		Иначе: $0.2[\text{эВ}] - 0.2[\text{эВ}] * \frac{c}{500 \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3} \right]}$	
Теплоемкость при постоянном давлении, $C_p$	ППК	$840 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} * \text{К}} \right]$	[136]
	Ag	$235 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} * \text{К}} \right]$	[137]

	ITO	$340 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} * \text{К}} \right]$	[138]
Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	ППК	2.65	[136]
	Ag	1	Не учитывается
	ITO	1	
Плотность, $\rho$	ППК	$1.1 \left[ \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right]$	[136]
	Ag	$10.5 \left[ \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right]$	[139]
	ITO	$7.1 \left[ \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right]$	[138]
Теплопроводность, $k$	ППК	$0.12 \left[ \frac{\text{Вт}}{\text{м} * \text{К}} \right] + 5.5 \left[ \frac{\text{Вт}}{\text{м} * \text{К}} \right] * \frac{c}{2000 \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^3} \right]}$	[133,136]
	Ag	$420 \left[ \frac{\text{Вт}}{\text{м} * \text{К}} \right]$	[137]
	ITO	$10.2 \left[ \frac{\text{Вт}}{\text{м} * \text{К}} \right]$	[140]
Коэффициент диффузии ионов серебра, $D$	Ag в матрице ППК	$4 * 10^{-11} \left[ \frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right] * \exp \left( - \frac{0.1 [\text{эВ}]}{k * T} \right)$	[133,141]
Максимальная концентрация ионов серебра в верхнем электроде, $c_0$	Ag	$2000 \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^3} \right]$	[133]
Заряд ионов, $z$	Ag в матрице	Если $ V  < 0.1 \text{ В}$ : 0	По механизму ЭХМ
	ППК	Иначе: 1	

Аналогичная трехмерная модель использовалась для исследования эффектов 2-го порядка в мемристорах (рис. 2.11а). Образец состоял из 100 нм слоя ППК и двух бесконечно тонких идеальных электродов по обе его стороны. Кроме этого, изначально в центре образца помещался тонкий мостик радиусом 30 нм, обогащенный ионами Ag, который соединял два электрода, т.е. образец изначально находился в состоянии  $R_{on}$ . В части мостика, ближайшей к нижнему электроду, концентрация серебра не изменялась, то есть она представляла собой неразрушаемый зародыш металлического мостика. На данную структуру подавались импульсы напряжения (рис. 2.11б): одиночный импульс (-1.4 В) и парные импульсы (разогревающий 0.5 В и переключающий -1.4 В).



**Рис. 2.11.** а) Смоделированный образец. Синим цветом обозначен слой ППК, красным – проводящий мостик с ионами серебра. б) Подаваемые на образец импульсы напряжения.

## 2.5. Моделирование формальной нейронной сети на базе мемристоров

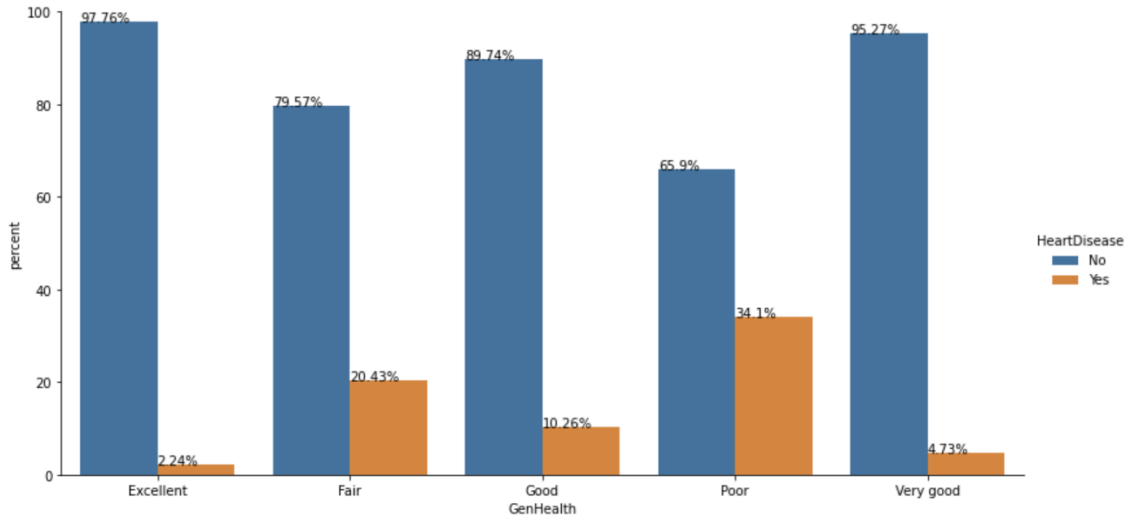
### 2.5.1. Датасет

Для моделирования формальной нейронной сети на основе мемристоров был выбран открытый датасет «Ключевые показатели сердечно-сосудистых

заболеваний» [142]. Данный датасет включает в себя данные 2020 года из ежегодного опроса 400 тысяч взрослых о состоянии их здоровья. Задача была поставлена таким образом: по 17 признакам из датасета, таким как «индекс массы тела», «возрастная группа», «курение» и т.д., предсказать наличие проблем с сердцем у опрошенных людей.

Большинство признаков из датасета были категориальными, а не численными, например, у признака «курение» было два значения – «да» и «нет». Для дальнейшей работы с датасетом все категориальные признаки должны быть преобразованы в численные, поэтому они были закодированы (one-hot encoding) [143], за исключением возрастного признака. Возрастные группы были заменены числами от 1 (для группы «18 – 24») до 13 (для группы «80 и старше»). После первоначальной необходимой обработки данных количество признаков в датасете увеличилось до 36.

Затем весь датасет был разделен на обучающий, валидационный и тестовый датасет. Тестовый датасет не влиял на последующую обработку данных, оптимизацию гиперпараметров и процесс обучения сети в целом, а использовался только для оценки эффективности сети после завершения процесса обучения. Уменьшение количества признаков датасета производилось двумя способами: вручную и методом Boruta [144]. Вручную некоторые группы признака «общий уровень здоровья» были объединены в одну группу, таким образом из 5 групп (отличный, очень хороший, хороший, посредственный и плохой общий уровень здоровья) данного признака получилось 3 (отличный, хороший и плохой общий уровень здоровья). Такое сокращение оправдано схожестью изначальных групп данного признака (рис. 2.12). Таким образом количество признаков в датасете уменьшилось до 34. Далее использовался автоматический метод Boruta, цель которого состоит в поиске всех полезных для задачи признаков и отказе от лишних признаков. Этот метод сократил количество признаков до 14.



**Рис. 2.12.** Сравнение процентного соотношения респондентов с и без проблем с сердцем в зависимости от их отношения к одной из групп признака «общий уровень здоровья».

Выбранный датасет имел сильно несбалансированные данные, так как примерно 91% респондентов указали на отсутствие сердечных заболеваний. Следовательно, в процессе обучения использовался метод *over-sampling* (дублирование данных из класса меньшинства, т.е. класса респондентов с сердечными заболеваниями), чтобы выровнять количество данных из разных классов в процессе обучения нейронной сети. Кроме этого, точность (accuracy), стандартная метрика для оценки эффективности нейронной сети (равная количеству верных предсказаний, деленному на общее число сделанных предсказаний), неинформативна в данном случае. Сеть может научиться предсказывать метку класса большинства для любых входных данных и игнорировать класс меньшинства, однако значение точности классификации все равно будет высоким. Таким образом, для оценки эффективности нейронной сети использовалась другая метрика – ROC AUC score [145,146]. Стоит отметить, что точность все равно может быть использована для оценки эффективности нейронной сети в случае несбалансированных данных, если она вычисляется для каждого класса в отдельности, а не для всех классов вместе.

## 2.5.2. Гиперпараметры и архитектура сети

Моделирование формальной мемристивной нейронной сети проводилось с помощью фреймворка машинного обучения PyTorch на языке программирования Python. В рамках данной диссертационной работы было исследовано 2 формальные нейронные сети: с нередуцированным количеством входных нейронов и архитектурой 36x1 и с редуцированным количеством входных нейронов и архитектурой 14x1.

Для подбора гиперпараметров нейронной сети использовался автоматизированный метод оптимизации гиперпараметров Optuna [147], работавший на основе метрики ROC AUC score. Все подобранные с его помощью гиперпараметры указаны в таблице 2.2.

**Таблица 2.2.** Значения гиперпараметров нейронной сети, оптимизированных с помощью Optuna.

Название гиперпараметра	Значение
Скорость обучения	1
Размер мини-батча	35000
Изначальное распределение весов нейронной сети	Нормальное распределение со средним значением равным 0 и стандартным отклонением равным 0.1
Количество эпох обучения	10
Функция потерь	Бинарная кросс-энтропия
Функция активации	Сигмоида

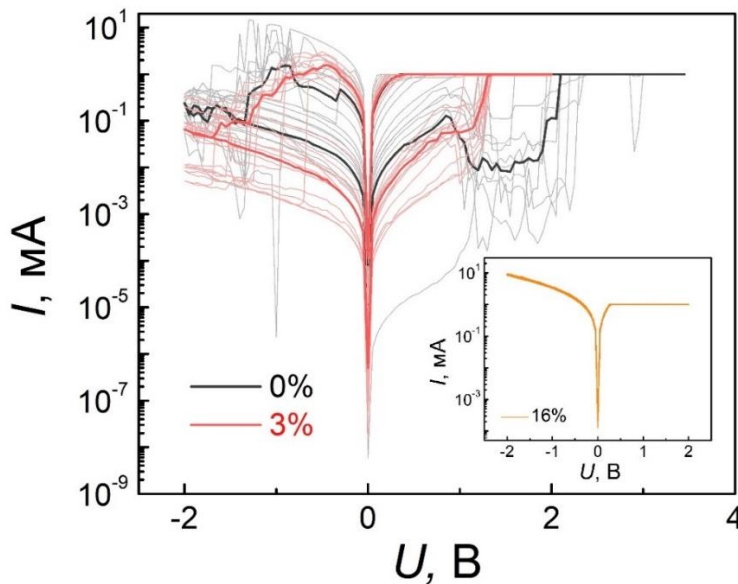


### 2.5.3. Внедрение мемристоров в модель нейронной сети

Мемристоры могут выступать в роли синаптических весов в нейронных сетях. Чтобы смоделировать внедрение экспериментальных мемристивных характеристик в нейронную сеть, для каждого веса сети была проведена следующая процедура. После прямого распространения мини-батча по нейронной сети по алгоритму обратного распространения ошибки было рассчитано теоретически необходимое обновление веса. Затем было найдено ближайшее к теоретическому, экспериментальное значение веса, равное разности между проводимостями двух мемристоров (значения проводимости выбирались из усредненной экспериментальной кривой депрессии). Так как любая экспериментальная кривая депрессии демонстрирует некоторую вариативность от цикла к циклу, выбранные проводимости двух мемристоров были заменены на случайные величины, выбранные из нормального распределения, для построения которого использовалось экспериментальное среднее значение и стандартное отклонение. Наконец, вес приравнивался разнице между получившимися двумя проводимостями.

## Глава 3. Резистивные переключения нанокompозитных структур на основе ППК-Ag

### 3.1. Определение оптимальной концентрации наночастиц Ag в матрице ППК

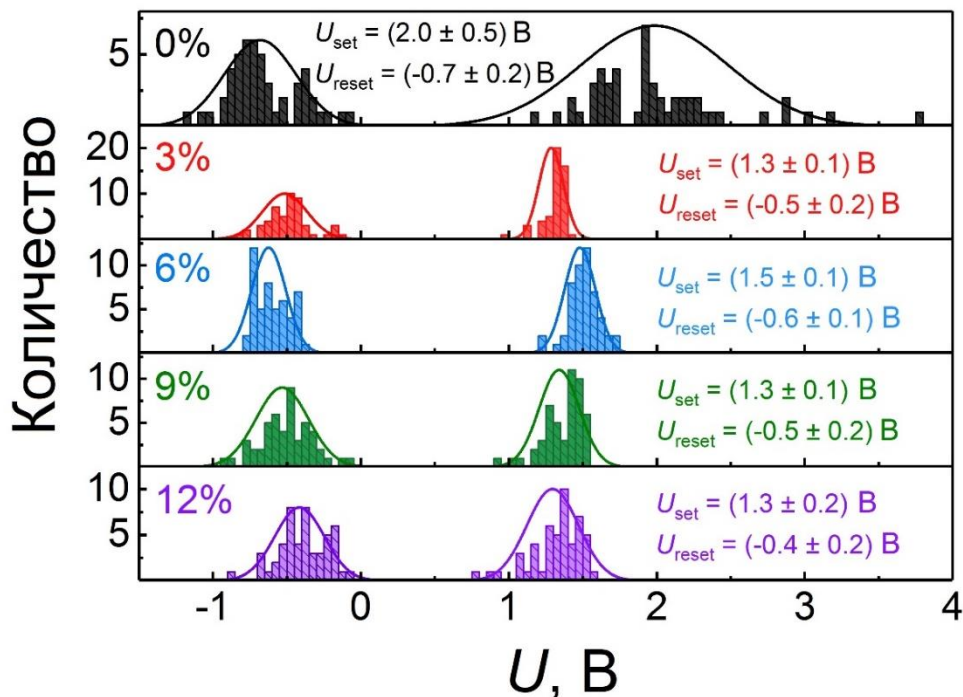


**Рис. 3.1.** Типичные ВАХи мемристоров на основе чистого ППК (0%) и НК ППК (3%) в логарифмическом масштабе. На вставке: типичные ВАХи НК ППК с 16% Ag НЧ.

на уменьшение приложенного напряжения, даже когда полярность приложенного напряжения изменяется. Только когда к мемристору прикладывается отрицательное напряжение  $U_{\text{reset}}$  достаточно высокой амплитуды, он начинает постепенно переключаться обратно в состояние  $R_{\text{off}}$ . Стоит отметить, что для РП обеих структур не требовалась электроформовка. Качественно похожие ВАХи были получены для всех НК структур, за исключением структур с 16% Ag НЧ (см. вставку к рис. 3.1). Такие структуры изначально находились в состоянии  $R_{\text{on}}$  и не изменяли своего состояния при любых напряжениях, что указывает на избыточную концентрацию внедренных НЧ и достижение порога перколяции в таких структурах.

На рис. 3.1 представлены типичные ВАХи мемристоров на основе чистого и НК ППК. Качественно процесс РП обеих структур похож. Каждый мемристор изначально находится в состоянии  $R_{\text{off}}$ . Когда к мемристору прикладывается достаточно высокое напряжение  $U_{\text{set}}$ , он резко переключается в состояние  $R_{\text{on}}$ . Затем он остается в данном состоянии, несмотря

Несмотря на схожесть процесса РП, ВАХи чистых и НК мемристивных структур отличаются. Для лучшей иллюстрации различий ВАХов мемристоров на основе чистого ППК и НК ППК на рис. 3.2 представлены гистограммы напряжений переключения  $U_{set}$  и  $U_{reset}$ , с уточнением их средних значений и стандартных отклонений. По полученным результатам можно выдвинуть гипотезу о том, что среднее значение  $U_{set}$  и дисперсии обоих напряжений переключения уменьшаются при внедрении Ag НЧ в мемристивную структуру.



**Рис. 3.2.** Гистограммы напряжений переключения  $U_{set}$  и  $U_{reset}$  для мемристоров на основе ППК, концентрация Ag НЧ приведена на каждом графике.

Уменьшение среднего значения  $U_{set}$  для всех НК мемристивных структур значительно и не требует дополнительного доказательства. Для проверки же гипотезы об уменьшении дисперсий напряжений переключения был проведен тест Левина – тест на равенство дисперсий для  $k$  выборок [148]. Такой тест был выбран в связи с его малой чувствительностью к отклонениям выборок от нормального распределения. В рамках данного теста проверялась нулевая гипотеза ( $H_0$ -гипотеза) о равенстве дисперсий напряжения переключения  $U_{set}$  чистых и НК мемристивных структур. Вычисления проводились с помощью

библиотеки `scipy.stats` для языка программирования Python. Вычисленное в рамках теста Левина  $p$ -значение должно было указать на возможность принятия  $H_0$ -гипотезы или на необходимость ее отклонения. Уточним, что в данном случае  $p$ -значение – это вероятность получения наблюдаемых или даже более больших различий в дисперсиях при условии выполнения  $H_0$ -гипотезы. Экспериментальные данные, использованные для теста, представлены в таблице 3.1. Расчет усредненного значения  $U_{\text{set}}$  и его дисперсии проводился по 50 ВАХам для каждой мемристивной структуры. Так как дисперсия  $U_{\text{set}}$  НК мемристоров на основе ППК с 12% Ag НЧ была самой высокой среди всех НК мемристоров (см. таблицу 3.1), то именно 12% НК мемристоры были выбраны для сравнения с мемристорами на основе чистого ППК. Так, если различия между чистым ППК и 12% НК ППК статистически значимы, то этот вывод можно распространить на все НК мемристоры. Было получено  $p$ -значение равное  $8 \cdot 10^{-5}$ . Такой результат означает, что при условии равенства дисперсий  $U_{\text{set}}$  мемристоров на основе чистого и НК ППК экспериментальные результаты из таблицы 3.1 могли быть получены лишь с вероятностью  $8 \cdot 10^{-5}$ . Настолько малое  $p$ -значение означает, что  $H_0$ -гипотеза может быть отвергнута, а разница между дисперсиями  $U_{\text{set}}$  мемристоров на основе чистого и НК ППК является статистически значимой.

Далее проверялась вторая  $H_0$ -гипотеза – о равенстве дисперсий  $U_{\text{reset}}$  мемристоров на основе чистого и НК ППК. В данном случае для сравнения с мемристивной структурой на основе чистого ППК был выбран 9% НК мемристор, потому что его дисперсия  $U_{\text{reset}}$  была самой большой среди всех НК мемристоров (см. таблицу 3.1). Было получено  $p$ -значение равное 0.09, большее стандартного  $p$ -значения (0.05), то есть мы не можем отклонить  $H_0$ -гипотезу, а дисперсии напряжения  $U_{\text{reset}}$  мемристивной структуры на основе чистого ППК и 9% НК ППК могут быть одинаковыми. То же самое относится и к 12% НК мемристорам (в данном случае  $p$ -значение равно 0.055). Только 3% ( $p$ -значение равно 0.008) и 6% ( $p$ -значение равно 0.0007) НК мемристоры имеют статистически значимые различия дисперсий напряжения  $U_{\text{reset}}$  при сравнении с чистыми ППК

мемристорами. Итак, уменьшение дисперсии как напряжения  $U_{\text{set}}$ , так и напряжения  $U_{\text{reset}}$  по сравнению с чистыми ППК мемристорами наблюдается только для 3% и 6% НК ППК-Ag мемристоров. Таким образом, был найден диапазон оптимальных концентраций Ag НЧ для исследуемых НК мемристоров – 3 – 6 об.%. Для дальнейших исследований в рамках данной диссертационной работы был выбран 6% НК ППК-Ag мемристор.

**Таблица 3.1.** Усредненные значения  $U_{\text{set}}$  и  $U_{\text{reset}}$ , а также их дисперсии для мемристоров на основе чистого ППК и ППК-Ag.

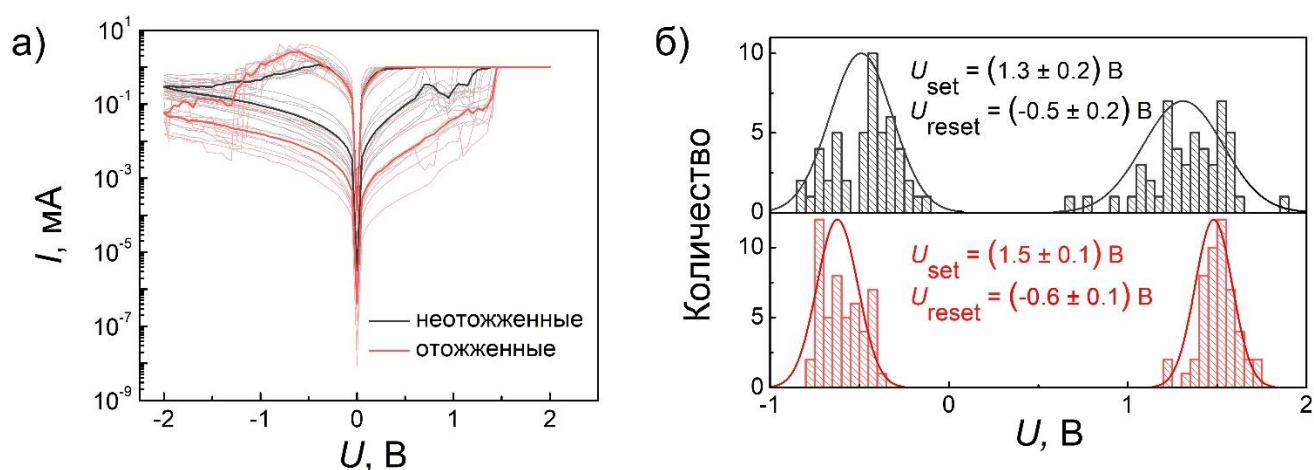
Концентрация Ag НЧ, %	$\langle U_{\text{set}} \rangle$ , В	Дисперсия $\langle U_{\text{set}} \rangle$ , В <sup>2</sup>	$\langle U_{\text{reset}} \rangle$ , В	Дисперсия $\langle U_{\text{reset}} \rangle$ , В <sup>2</sup>
0	1.99	0.250	-0.68	0.058
3	1.29	0.006	-0.51	0.023
6	1.48	0.010	-0.62	0.014
9	1.34	0.020	-0.53	0.032
12	1.30	0.032	-0.41	0.029

### 3.2. Влияние отжига на мемристивные характеристики

В предыдущем разделе обсуждались мемристоры, дополнительно отожженные при 250 °С. Необходимость дополнительного отжига будет обсуждаться в данном разделе.

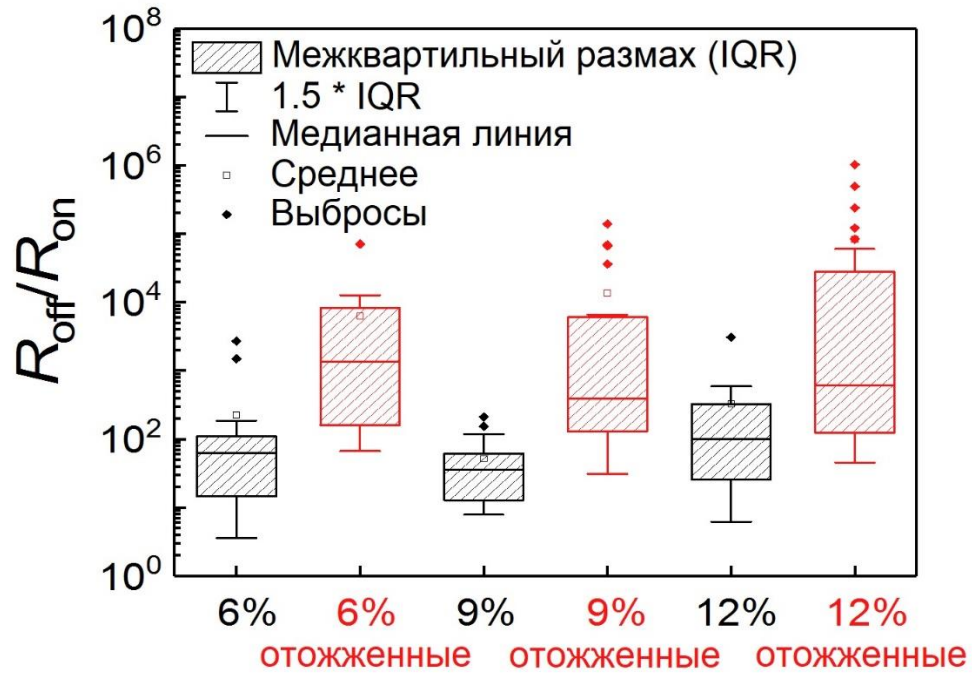
На рис. 3.3а представлены ВАХи 6% ППК-Ag мемристоров без дополнительного отжига и с ним. Анализируя ВАХи, можно выделить две основные тенденции – отжиг уменьшает стандартное отклонение  $U_{\text{set}}$  и  $U_{\text{reset}}$ , а также увеличивает резистивное окно  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ . Гистограммы  $U_{\text{set}}$  и  $U_{\text{reset}}$  ППК-Ag мемристоров с дополнительным отжигом и без него представлены на рис. 3.3б. Если мы проведем статистический анализ, аналогичный выполненному в прошлом разделе, то мы получим р-значение для  $U_{\text{set}} \sim 8 \cdot 10^{-5}$  и для  $U_{\text{reset}} \sim 0.04$ .

Здесь  $p$ -значение оценивает вероятность получения экспериментальных результатов, представленных на рис. 3.3а и 3.3б, при равенстве дисперсий напряжений РП отоженных и неотоженных мемристоров. Так как эти вероятности малы, можно утверждать, что уменьшение дисперсий напряжений  $U_{\text{set}}$  и  $U_{\text{reset}}$  для мемристоров с дополнительным отжигом является статистически значимым.



**Рис. 3.3.** а) ВАХи мемристивных структур на основе ППК-Ag с дополнительным отжигом после синтеза и без него. б) Гистограммы напряжений РП отоженных и неотоженных ППК-Ag мемристоров.

Далее проводилось сравнение резистивных окон  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  отоженных и неотоженных НК мемристивных структур с различными концентрациями Ag. С помощью рис. 3.4 можно выдвинуть гипотезу о том, что отжиг увеличивает резистивное окно  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ , в то время как концентрация Ag НЧ не влияет на него.



**Рис. 3.4.** Зависимость резистивного окна НК мемристивных структур от условий отжига и концентрации Ag НЧ. Значения  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  получены из ВАХов.

Выполним статистическую проверку данной гипотезы. Так как характер распределения значений  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  сильно отличается от нормального для всех мемристоров, для сравнения распределений  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  использовался U-критерий Манна-Уитни [148]. Проверялась  $H_0$ -гипотеза об идентичности распределений резистивных окон отожженных и неотожженных мемристоров. Размеры выборок отожженных и неотожженных мемристоров были равны 20. Критическое значение U-критерия для выборок таких размеров равно 127 (при  $p$ -значении  $< 0.05$ ) или 105 (при  $p$ -значении  $< 0.01$ ). Если вычисленное значение U-критерия меньше критического значения, то  $H_0$ -гипотеза может быть отклонена. Более того, чем меньше значение U-критерия, тем выше достоверность отклонения  $H_0$ -гипотезы. Вычисления U-критерия проводились с помощью библиотеки `scipy.stats.mannwhitneyu` для языка программирования Python. Вычисленные значения U-критерия приведены в таблице 3.2. Значения U-критериев для мемристоров с различными условиями отжига и одинаковыми концентрациями Ag НЧ ниже обоих вышеупомянутых критических значений, то есть

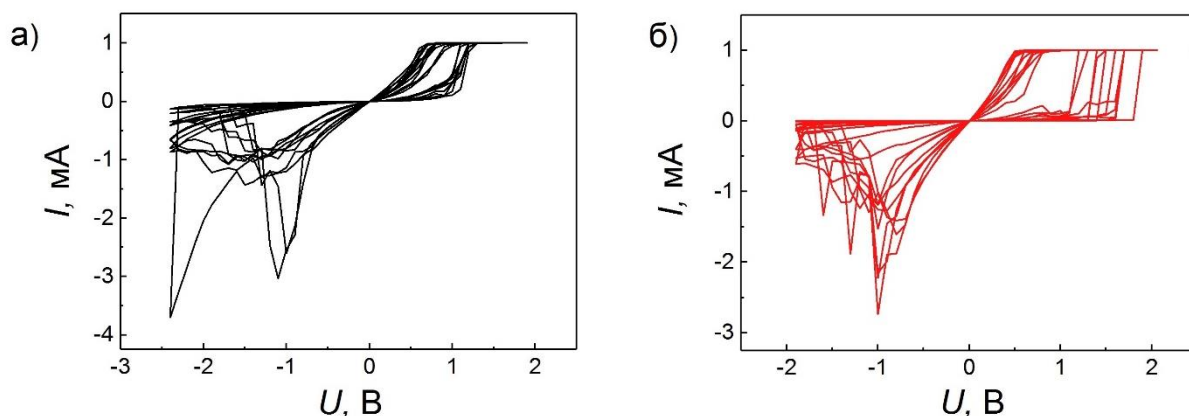
распределения резистивных окон для отожженных и неотожженных мемристоров различаются. С другой стороны, при сравнении мемристоров с различными концентрациями Ag НЧ и одинаковыми условиями отжига имеют место настолько большие значения U-критерия, что можно допустить отсутствие зависимости резистивного окна  $R_{off}/R_{on}$  от концентрации Ag НЧ.

**Таблица 3.2.** Значения U-критерия и соответствующие им р-значения при анализе распределений резистивных окон для мемристоров с различными условиями отжига или с различными концентрациями Ag НЧ.

Варьируемый параметр	Сравниваемые образцы	Значение U-критерия	р-значение
условия отжига	6% отожженные и 6% неотожженные	35	$8.6 \cdot 10^{-6}$
условия отжига	9% отожженные и 9% неотожженные	39	$1.4 \cdot 10^{-5}$
условия отжига	12% отожженные и 12% неотожженные	96	0.005
концентрация Ag НЧ	6% неотожженные и 9% неотожженные	206	0.88
концентрация Ag НЧ	6% неотожженные и 12% неотожженные	140	0.11
концентрация Ag НЧ	9% неотожженные и 12% неотожженные	124	0.04
концентрация Ag НЧ	6% отожженные и 9% отожженные	211	0.78
концентрация Ag НЧ	6% отожженные и 12% отожженные	198	0.96
концентрация Ag НЧ	9% отожженные и 12% отожженные	181	0.62



Стоит отметить еще одно важное изменение, происходящее после отжига мемристивных структур. Была исследована стабильность характеристик ППК-Ag мемристоров при повышенных температурах в зависимости от условий отжига. Как отмечалось в Главе 1 мемристивные структуры должны функционировать при температурах  $\sim 85$  °С. На рис. 3.5 представлены ВАХи 6% ППК-Ag мемристоров при 85 °С. Видно, что мемристорам, созданным без дополнительного отжига, свойственна некоторая деградация характеристик, особенно заметно уменьшение резистивного окна  $R_{off}/R_{on}$  (его величина на повышенных температурах снижается до  $\sim 10$ ). Однако, видимой деградации для отожженных мемристивных структур не наблюдается.



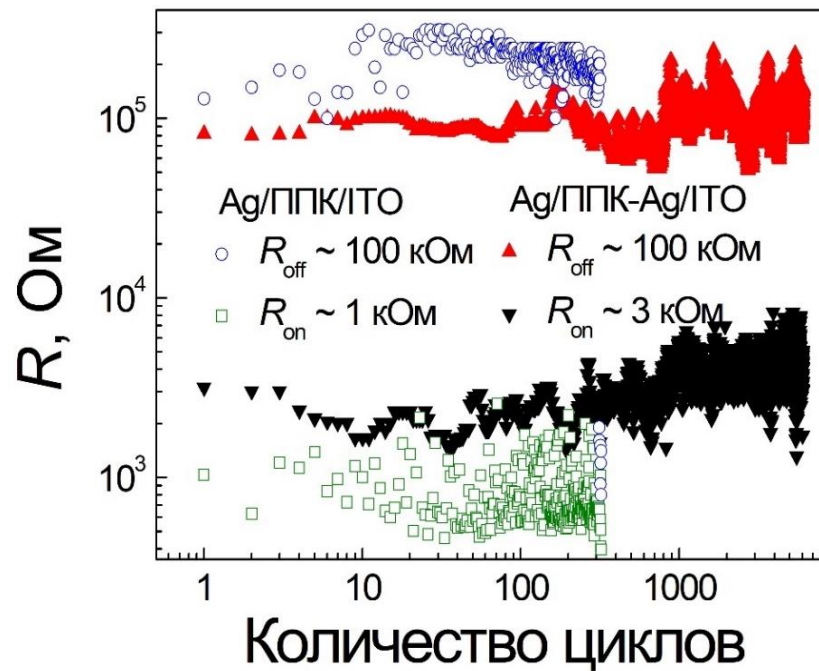
**Рис. 3.5.** ВАХи при температуре 85 °С 6% ППК-Ag мемристоров а) без дополнительного отжига после синтеза, б) с дополнительным отжигом после синтеза при температуре 250 °С.

Итак, дополнительный отжиг мемристивной структуры на основе ППК-Ag приводит к значительным изменениям ее мемристивных характеристик. Во-первых, наблюдается снижение дисперсии напряжений РП. Во-вторых, увеличивается резистивное окно структуры, что потенциально увеличивает вероятность найти большее количество стабильных резистивных состояний между двумя крайними состояниями  $R_{off}$  и  $R_{on}$ . Здесь стоит отметить, что увеличение резистивного окна в основном вызвано увеличением сопротивления  $R_{off}$ , в то время как сопротивление  $R_{on}$  не демонстрирует значительной зависимости от условий отжига. Наконец, дополнительный отжиг приводит к

улучшению поведения исследуемых мемристоров при повышенных температурах.

### 3.3. Основные мемристивные характеристики 6% ППК-Ag мемристоров

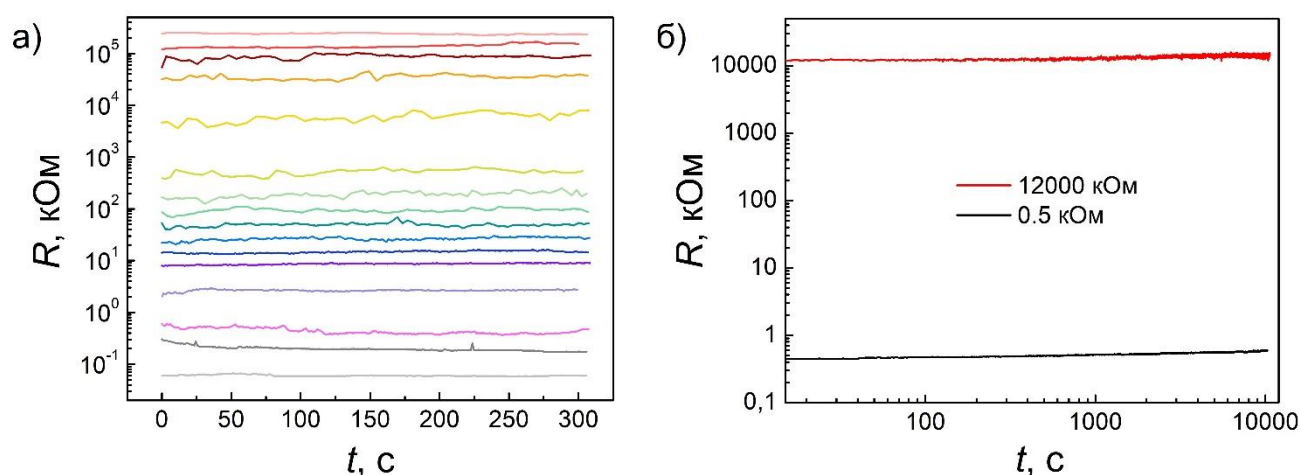
На рис. 3.6 представлены выносливости мемристивных структур на основе ППК и ППК-Ag. Мемристивные структуры с Ag НЧ демонстрируют не менее 6000 стабильных циклов РП из состояния  $R_{off}$  в  $R_{on}$  и обратно, что более чем на порядок превосходит значение, достигнутое для структур на основе однородного ППК ( $\sim 300$ ).



**Рис. 3.6.** Выносливость мемристивных структур на основе чистого ППК (пустые круги и квадраты) и ППК-Ag (закрашенные треугольники).

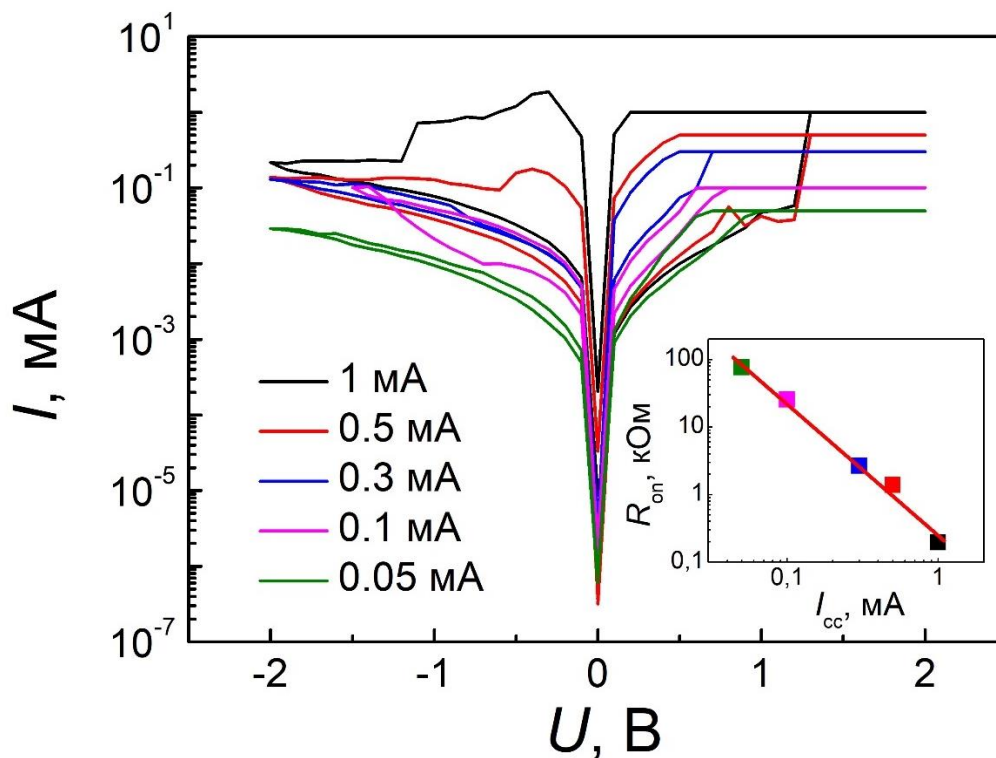
На рис. 3.7а представлены 16 стабильных состояний в резистивном окне  $R_{off}/R_{on}$  НК мемристивных структур. Как обсуждалось в литературном обзоре, такое количество непересекающихся состояний достаточно для применения мемристоров в НВС. В экспериментах по исследованию пластичности мемристивных структур затруднительно оценить максимальное количество резистивных состояний, поэтому полученные результаты не исключают наличия

большого количества стабильных состояний. По рис. 3.7а можно более точно определить резистивное окно  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ . Для РП мемристора в заданное состояние использовался специальный алгоритм (см. раздел 2.3.4), поэтому удавалось получить более высоко- и низкоомные состояния, чем на ВАХах. Было получено резистивное окно  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} > 10^6$ . Далее была продемонстрирована возможность длительного хранения резистивных состояний (рис. 3.7б). Время хранения резистивных состояний превышало несколько часов, что сравнимо с результатами, полученными для структур на основе чистого ППК [37].



**Рис. 3.7.** а) 16 стабильных резистивных состояний. б) Демонстрация возможности долговременного хранения двух резистивных состояний, выбранных из 16 возможных.

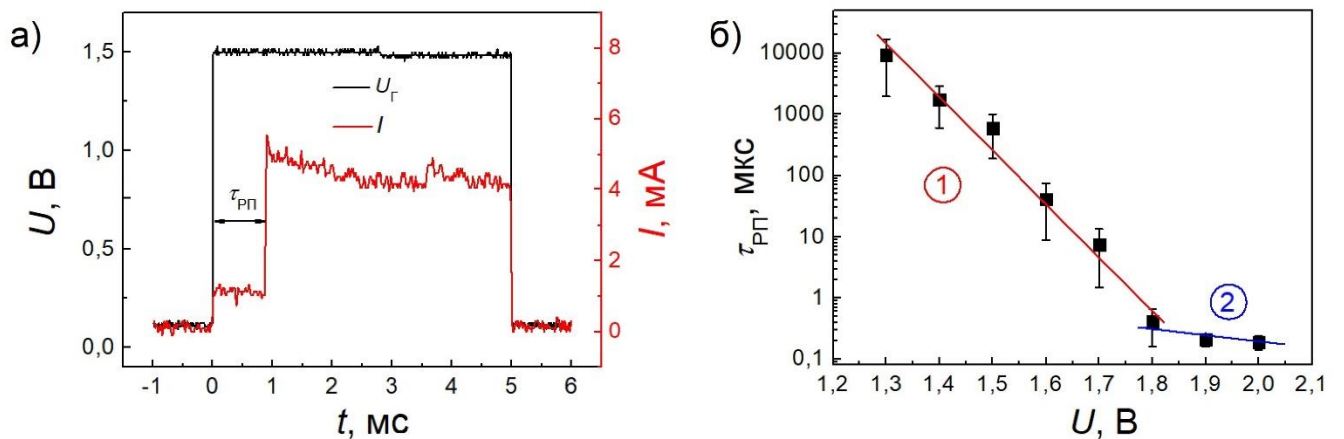
Как упоминалось в разделе 2.3.4, различные состояния мемристивной структуры можно получить и путем подбора  $I_{\text{cc}}$ . На рис. 3.8 представлены ВАХи НК мемристора, полученные с различными  $I_{\text{cc}}$ . Сопротивление мемристора в состоянии  $R_{\text{on}}$  можно изменять в широком диапазоне путем изменения  $I_{\text{cc}}$ . Вставка к рис. 3.8 демонстрирует зависимость результирующего сопротивления от  $I_{\text{cc}}$ , причем имеет место зависимость  $R_{\text{on}} \sim I_{\text{cc}}^{-1.2}$ . Данный метод установки резистивного состояния может быть полезен при переходе к архитектуре 1Т1М (один управляющий транзистор на один мемристор), в которой  $I_{\text{cc}}$  можно задавать напряжением на затворе транзистора.



**Рис. 3.8.** ВАХи с различными  $I_{cc}$ , значения которых приведены на графике. На вставке: зависимость сопротивления  $R_{on}$ , измеренного на  $U_{read} = 0.1$  В, от  $I_{cc}$ .

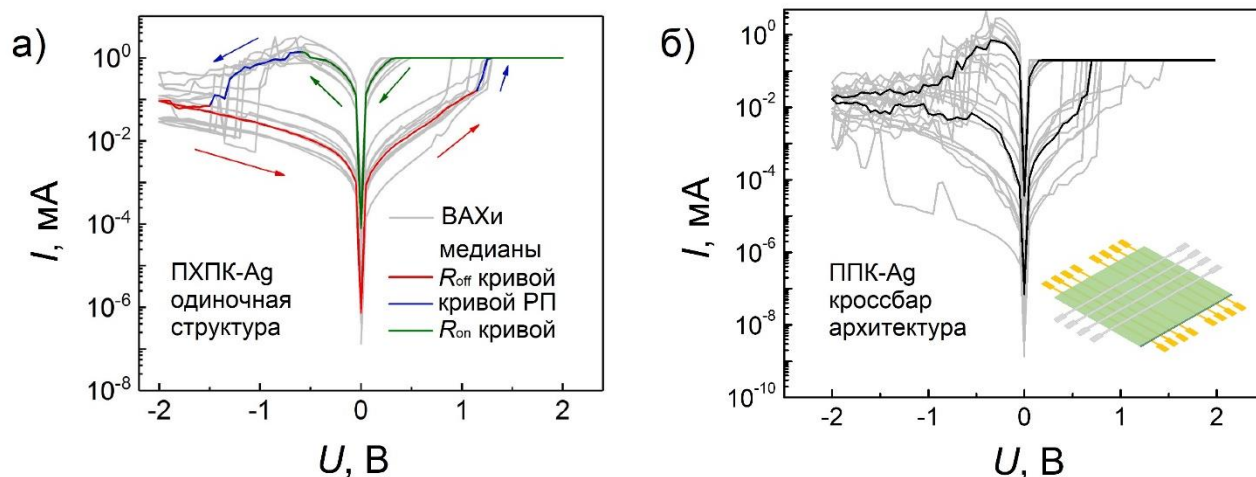
Для изучения кинетик РП на верхний электрод мемристивных структур подавались импульсы напряжения различной амплитуды. Пример такого импульса показан на рис. 3.9а. В этом эксперименте мемристор изначально находился в состоянии  $R_{off}$ , но при подаче импульса напряжения он через некоторое время  $\tau_{RP}$  переключался в состояние  $R_{on}$ , что видно по резкому увеличению тока на рис. 3.9а. На рис. 3.9б представлена зависимость времени  $\tau_{RP}$  от амплитуды переключающего импульса напряжения. Каждая точка графика представляет собой усредненное значение для пяти различных мемристоров (то есть учтена вариативность от устройства к устройству). Можно видеть, что первоначальная экспоненциальная зависимость претерпевает резкое изменение при более высоких амплитудах импульса переключения, то есть можно выделить две области для напряжений РП. Обсуждение полученных результатов приведено в разделе 3.5.

По полученным данным была рассчитана энергия РП по формуле:  $I_1^2 * R_1 * t_1 + I_2^2 * R_2 * t_2$ , где  $I_1, R_1$  – ток и сопротивление до РП,  $t_1$  – время задержки до начала процесса РП, а  $I_2, R_2$  – ток и сопротивление после РП,  $t_2$  – время нарастания тока от  $I_1$  до  $I_2$ . В данных обозначениях  $\tau_{\text{РП}} = t_1 + t_2$ . По мере увеличения амплитуды переключающего импульса вклад первого слагаемого в энергию РП уменьшался, до тех пор, пока  $t_1$  не принимало нулевое значение. Таким образом, при переключениях импульсами с большими амплитудами энергия РП целиком определялась вторым слагаемым. Минимальная энергия РП для исследуемых НК мемристоров равнялась  $\sim 100$  пДж.



**Рис. 3.9.** а) Пример зависимости напряжения (отложено по левой оси ординат) от времени, полученной с первого входа осциллографа, и зависимости тока (отложено по правой оси ординат) от времени, полученной со второго входа осциллографа. б) Зависимость времени резистивного переключения  $\tau_{\text{РП}}$  от амплитуды переключающего импульса напряжения для мемристоров на основе ППК-Ag.

Отметим также, что аналогичные результаты и мемристивные характеристики были получены и для мемристоров на основе ПХПК-Ag с различными концентрациями Ag НЧ, и для 6% ППК-Ag мемристивных структур в архитектуре кроссбар (пример ВАХов приведен на рис. 3.10). Таким образом, НК мемристоры устойчивы к незначительным изменениям матрицы активного слоя, а также не деградируют при масштабировании. Последний результат особенно важен для применения НК ППК-Ag мемристоров в НВС.



**Рис. 3.10.** ВАХи НК мемристивной структуры а) 6% ПХПК-Аг одиночной структуры, б) ППК-Аг в архитектуре кроссбар.

### 3.4. Сравнение мемристоров ППК-Аг с другими органическими и гибридными мемристорами

Для демонстрации конкурентоспособности и высокого потенциала полученных ППК-Аг мемристивных структур в таблице 3.3 приведено сравнение их основных мемристивных характеристик с характеристиками других современных органических и гибридных мемристоров, в том числе других мемристоров на основе ППК. Зеленым цветом в таблице у каждого мемристора выделены характеристики, лучшие или такие же как у мемристивных структур на основе ППК-Аг, в то время как красным цветом выделены более плохие характеристики. Видно, что на данный момент нет органических мемристоров, все характеристики которых были бы лучше, чем характеристики мемристоров на основе ППК-Аг.

**Таблица 3.3.** Сравнительная таблица для некоторых современных органических и гибридных мемристоров с их основными характеристиками.

Активный слой, ссылка	$U_{set}$ , В	SET $\sigma/\mu$ , %	$R_{off}/R_{on}$	Устойчивость, циклов	Время хранения, с	Пластичность, состояний	Энергия РП, пДЖ
pPPI <sup>1</sup> , [149]	~ 2.5	~ 30	$10^7$	~ 2000	$10^5$	-	560
PEDOT: PSS <sup>2</sup> /PMMA <sup>3</sup> , [150]	~ 7	16	$10^3$	$10^4$	2500	-	-
PEDOT:PSS <sup>2</sup> , [151]	~ 1	> 30	$10^4$	150	$10^6$	-	-
PFTPA-AZO <sup>4</sup> , [152]	1.2	-	165	-	$10^4$	32	-
ППК, [36,41,153]	1.9	42	$10^4$	1000	$10^4$	16	~ 300
ПХПК, [38]	2.3	-	$10^4$	300	$10^5$	-	-
ППК/графен, [39]	2.5	-	$10^2$	120	$10^4$	-	-
<b>ППК-Ag</b>	<b>1.5</b>	<b>7</b>	<b><math>10^6</math></b>	<b>6000</b>	<b><math>10^4</math></b>	<b>16</b>	<b>100</b>

<sup>1</sup> 1-phenyl-2-(4-(pyren-1-yl)phenyl)-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole

<sup>2</sup> poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)

<sup>3</sup> poly(methyl methacrylate)

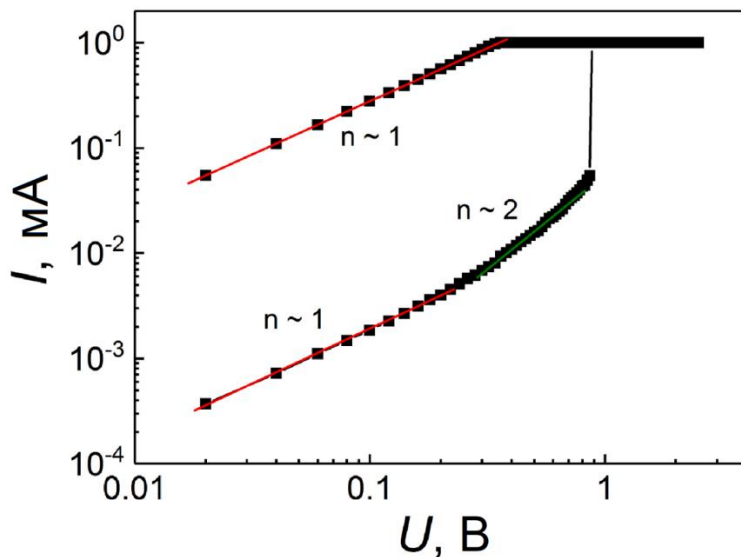
<sup>4</sup> incorporated photo-isomerizing chromophores of azobenzene (AZO) and redox active units of triphenylamine (TPA) into the pendants of fluorene skeletons



### 3.5. Механизм резистивного переключения

#### 3.5.1. Общее обсуждение механизма резистивного переключения

Уменьшение среднего значения  $U_{set}$  и дисперсии обоих напряжений РП при внедрении Ag НЧ можно объяснить с учетом перколяционного характера проводимости нанокompозитной пленки, рассмотренного в [44]. Как упоминалось в литературном обзоре, резистивные переключения в мемристивной структуре на основе ППК происходят по механизму ЭХМ. Из-за сходства ВАХов ППК и ППК-Ag мемристоров можно предположить, что НК мемристоры также переключаются



**Рис. 3.11.** Результаты аппроксимации ВАХов мемристивной структуры ПХПК-Ag функцией  $I \sim U^n$  для процесса РП из состояния  $R_{off}$  в  $R_{on}$ . Полученные аппроксимации были идентичны для ППК-Ag и ПХПК-Ag мемристоров.

По рис. 3.11 видно, что первоначальная линейная зависимость  $I \sim U$  на низких напряжениях сменяется квадратичной зависимостью  $I \sim U^2$  на более высоких напряжениях. Такая зависимость характерна для ловушечной проводимости, ограниченной токами пространственного заряда [105]. Ловушки, распределенные по НК активному слою мемристора, захватывают инжектированные из омического контакта носители заряда. При этом образуется пространственный заряд, который ограничивает ток через ППК-Ag слой.

по ЭХМ механизму. Например, образование металлического мостика при РП можно подтвердить по линейной зависимости  $I \sim U$  для мемристора в состоянии  $R_{on}$  (рис. 3.11). Остановимся и на обсуждении механизма проводимости в  $R_{off}$  состоянии. По рис. 3.11 видно, что первоначальная линейная зависимость  $I \sim U$  на низких напряжениях сменяется квадратичной зависимостью  $I$



Для НК мемристивной структуры металлические НЧ Ag в слое ППК формируют перколяционные цепочки, концентрируют поле и задают направление образования проводящего мостика. При этом подавляется стохастический характер РП, повышается их стабильность и уменьшается напряжение, необходимое для переключений. В разделе 3.1 было показано, что существует оптимальная концентрация внедренных Ag НЧ (3 – 6 об. %), а внедрение большего количества Ag НЧ приводит к повышению дисперсии обоих напряжений РП. Можно предположить, что высокая концентрация Ag НЧ приводит к образованию чрезмерного количества перколяционных цепочек, то есть увеличивается количество направлений для образования проводящего мостика, и таким образом уменьшается положительный эффект от внедрения Ag НЧ.

В рамках данной модели можно объяснить и изменения мемристивных характеристик отожженных образцов (см. раздел 3.2). Уменьшение дисперсии напряжений РП можно связать с увеличением размеров НЧ после отжига. Более большие НЧ приводят к более интенсивной концентрации поля и к подавлению вариативности напряжений РП от цикла к циклу.

Как было показано в разделе 2.1 после дополнительного отжига промежутки между НЧ увеличиваются. Поэтому наблюдаемое увеличение окна  $R_{off}/R_{on}$  (рис. 3.4), а именно увеличение сопротивления  $R_{off}$ , можно объяснить именно увеличением промежутков между НЧ после отжига и, следовательно, уменьшением туннельного тока в НК мемристивных структурах. В полимерно-металлических композитах ниже порога перколяции именно прыжковая проводимость может быть доминирующим механизмом проводимости [154]. Здесь стоит отметить, что в органических структурах под механизмом прыжковой проводимости подразумевается туннелирование электронов между соседними центрами локализации [155]. Причем туннелирование в зависимости от расстояния между НЧ может происходить как напрямую между металлическими НЧ (при малых расстояниях между НЧ), так и через промежуточные

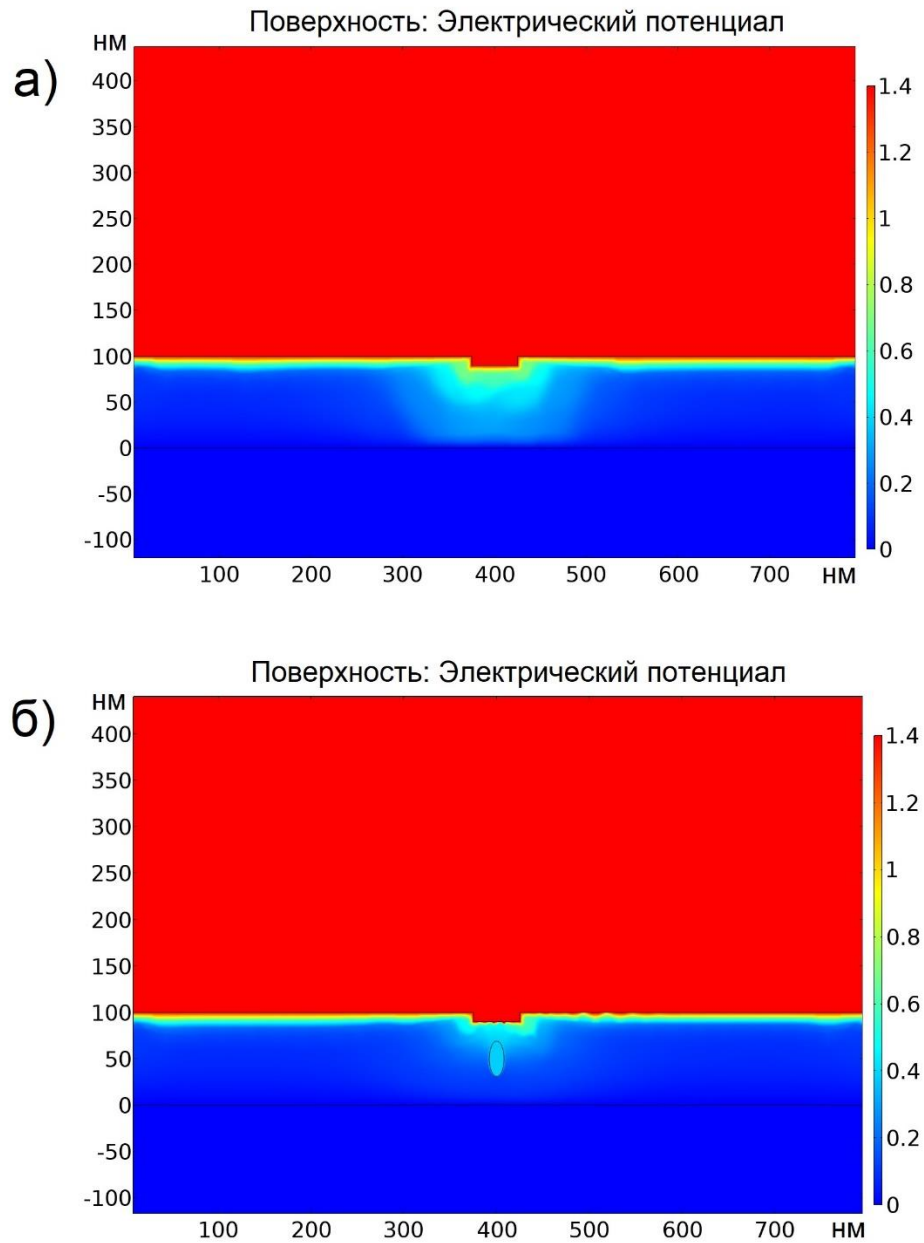
локализованные состояния (при больших расстояниях между НЧ), которые можно объяснить наличием мелкодисперсной и атомарной металлической фазы в НК слое [156]. Прямое туннелирование осложняется после отжига из-за увеличения расстояний между НЧ. При этом не прямое туннелирование также может осложняться после отжига в связи со снижением количества дефектов в матрице ППК-Ag [125]. Итак, дополнительный отжиг НК мемристивных структур может значительно влиять на туннельный ток в таких структурах и, соответственно, на их состоянии  $R_{off}$ .

Наконец, если НК мемристоры на основе ППК-Ag переключаются по механизму ЭХМ, то можно объяснить и появление двух областей на кинетиках РП (рис. 3.9б). При переключении мемристоров по механизму ЭХМ есть три достаточно времязатратных процесса: процесс диффузии ионов металла по диэлектрической матрице, процесс нуклеации ионов металла на нижнем электроде мемристивной структуры, а также процесс переноса электронов при образовании катионов металла на верхнем контакте и нуклеации на нижнем. При низких напряжениях процесс нуклеации дает наибольший вклад во время РП и является наиболее долгим, в то время как при высоких напряжениях процессы переноса электронов и диффузии ионов по диэлектрической матрице становятся ограничивающими, таким образом появляются две области с различными зависимостями на кинетиках РП [69,157].

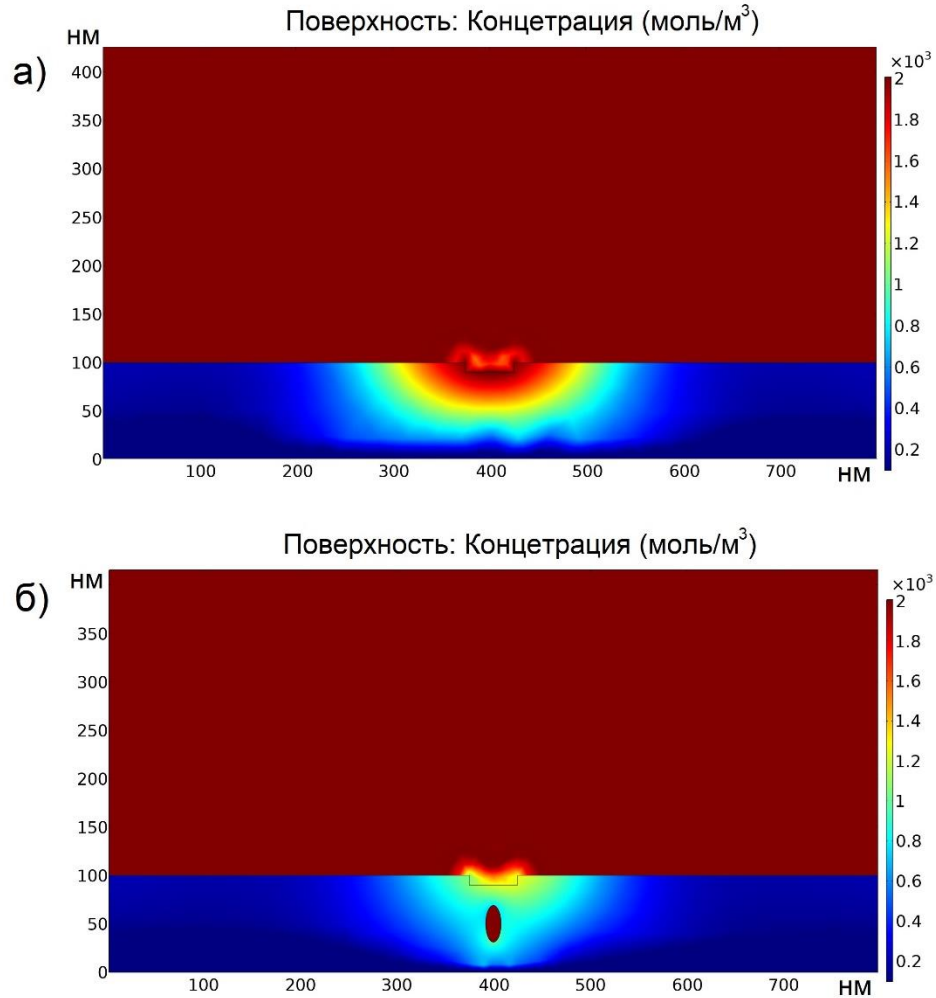
### **3.5.2. Моделирование резистивного переключения мемристивных структур**

Для исследования процесса РП к обеим смоделированным структурам была приложена одинаковая развертка по напряжению, аналогичная той, что подавалась при экспериментальном измерении ВАХов. На рис. 3.12 видно, что Ag НЧ действительно концентрирует поле, как и было предположено ранее. На рис. 3.13 можно увидеть влияние такой дополнительной концентрации электрического поля на распределение ионов в диэлектрической матрице. В отсутствие Ag НЧ образуется широкий металлический мостик. Чрезмерные размеры металлического

мостика могут привести к осложнению процесса РП. С другой стороны, в случае НК мемристора ППК-Ag образуется узкий и концентрированный металлический мостик, задающий строгое направление для последующего процесса РП.



**Рис. 3.12.** Моделирование распределения электрического поля при переключении мемристора из состояния  $R_{\text{off}}$  в состояние  $R_{\text{on}}$  ( $U = 1.4$  В) для мемристора на основе а) чистого ППК, б) НК ППК-Ag.

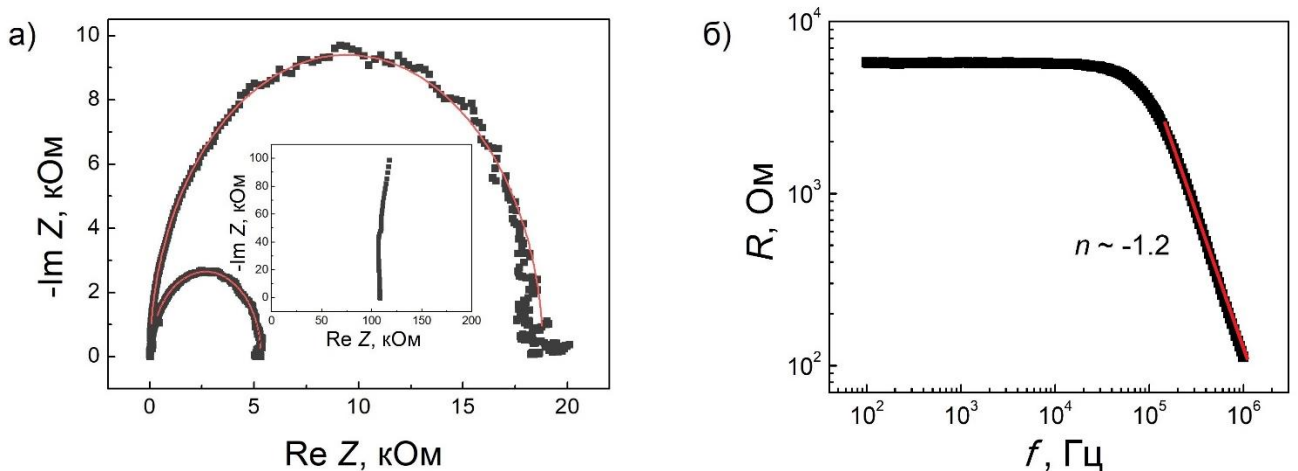


**Рис. 3.13.** Распределение концентрации ионов Ag после переключения мемристора из состояния  $R_{on}$  обратно в состояние  $R_{off}$  ( $U = -1$  В) для мемристора на основе а) чистого ППК, б) НК ППК-Ag.

### 3.5.3. Многофиламентный характер резистивных переключений

Для дальнейшего более глубокого исследования процесса РП были проведены исследования методом импедансной спектроскопии. На рис. 3.14а представлены годографы импеданса для различных резистивных состояний мемристоров на основе ППК-Ag. При переключении мемристора из состояния  $R_{off}$  в состояние  $R_{on}$  годограф меняется с полуокружности (что соответствует конденсаторной структуре) на вертикальную прямую (что соответствует проводнику). Аналогичные результаты были получены и для мемристоров на основе чистого ППК [36]. В обоих случаях изменение вида годографов при РП

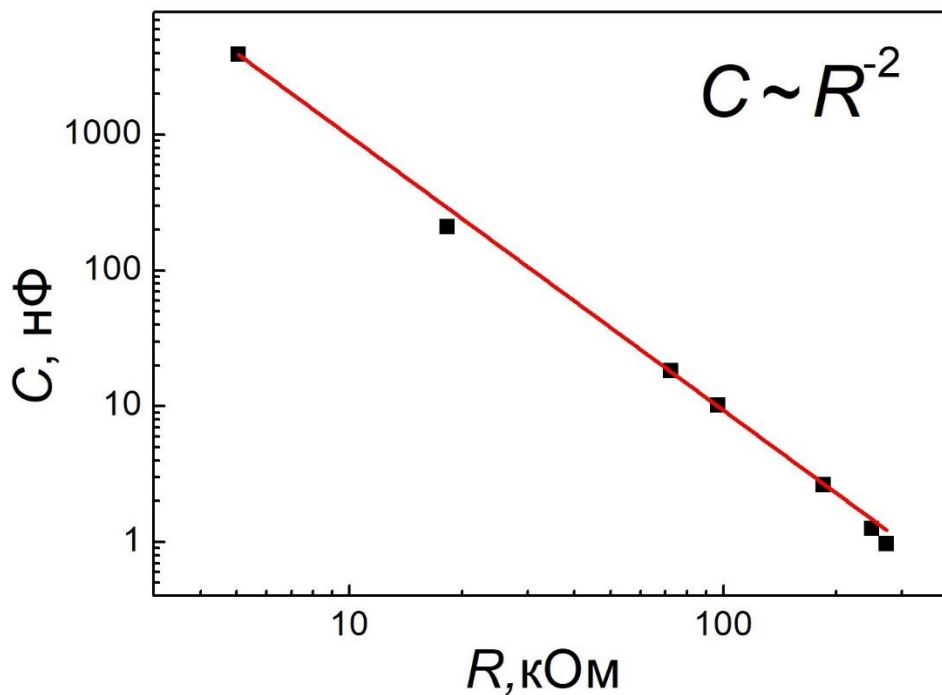
является доказательством ЭХМ механизма РП. Годографы для ППК-Ag мемристоров аппроксимируются простой RC-цепью с последовательно подключенным сопротивлением, которое выступает в роли сопротивления контактов [158]. Стоит отметить, что центры полученных полуокружностей лежат ниже действительной оси, что может быть связано с наличием распределенных элементов в исследуемой системе [159]. Также импедансная спектроскопия подтверждает предположение о прыжковой проводимости в  $R_{\text{off}}$  состоянии исследуемых образцов. На рис. 3.14б видно, что отсутствие зависимости сопротивления НК структуры от частоты (до  $f \sim 10^4$  Гц) сменяется зависимостью сопротивления от частоты со степенью близкой к -1, что характерно для НК пленок с прыжковой проводимостью [158,160].



**Рис. 3.14.** а) Годографы двух состояний  $R_{\text{off}}$  и одного состояния  $R_{\text{on}}$  (на вставке). б) Зависимость сопротивления мемристивной структуры от частоты переменного сигнала ( $R \sim f^n$ ).

На рис. 3.15 представлена зависимость емкости НК мемристора ППК-Ag от его резистивного состояния. Наблюдаемую зависимость можно объяснить следующим образом. Обозначим емкость одного металлического мостика после его разрыва (т.е. емкость зазора, промежутка между концом разорванного мостика и нижним контактом мемристивной структуры) как  $C_i = \frac{\epsilon\epsilon_0 S_i}{d_i}$ , где  $S_i$  – площадь мостика, а  $d_i$  – линейный размер зазора, оба параметра индивидуальны для каждого отдельного металлического мостика. Итак, как только все мостики

разрываются, полученное сопротивление  $R_{\text{off}}$  все еще относительно низкое, поскольку зазоры между мостиками и нижним электродом малы, а общая емкость всей структуры относительно велика ( $C = \sum C_i$ ). По мере того, как мемристор переключается во все более и более высокое резистивное состояние, некоторые мостики полностью разрушаются, зазоры для остальных мостиков увеличиваются, а общая емкость  $C$  уменьшается.

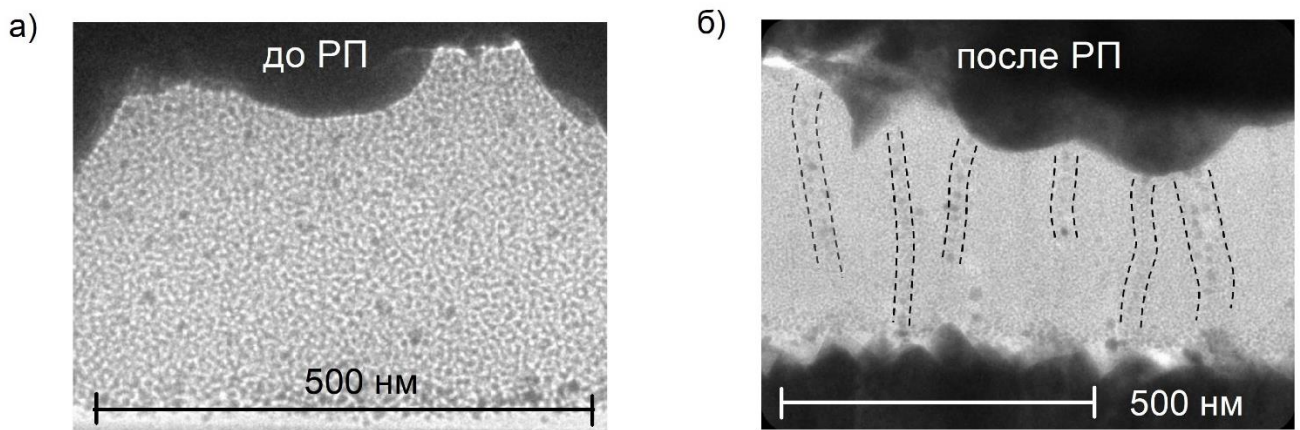


**Рис. 3.15.** Зависимость емкости мемристивной структуры от ее резистивного состояния.

Полученные с помощью импедансной спектроскопии результаты приводят к предположению, что механизм РП мемристоров на основе чистого ППК и НК ППК-Ag все же достаточно различны. Так, для мемристоров на основе чистого ППК емкость не зависит от сопротивления структуры [36]. Такое может иметь место при образовании малого количества металлических мостиков в процессе РП, тогда диэлектрическая матрица имеет преобладающее влияние на емкость структуры. С другой стороны, емкость мемристивной структуры на основе ППК-Ag зависит 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-Аг мемристивных структур имеет место многофиламентный механизм РП.

Многофиламентный механизм РП также был подтвержден с помощью микроскопии мемристивных структур ППК-Аг. На рис. 3.16а представлен слой ППК-Аг до РП мемристивной структуры. Только после нескольких циклов РП появляется большое количество металлических мостиков в активном слое мемристивной структуры (рис. 3.16б). Очевидно, что металлические мостики возникают только при приложении значительного напряжения к мемристивной структуре.

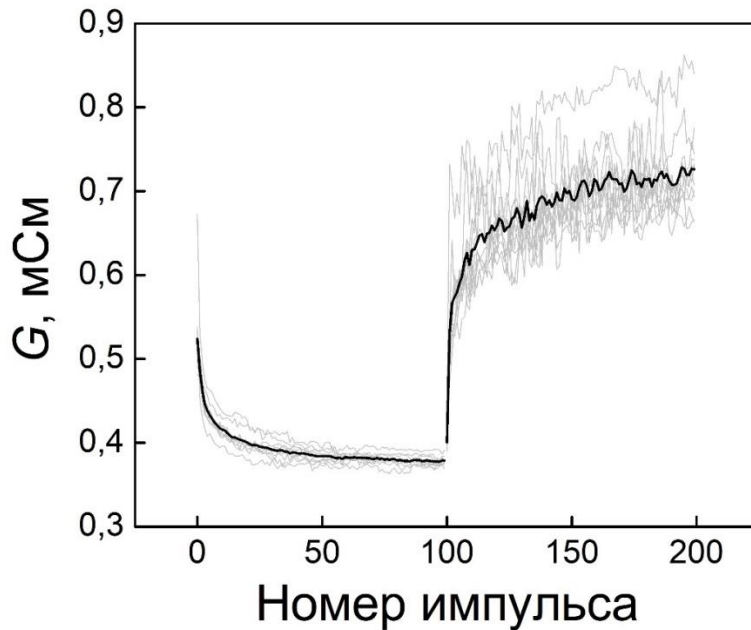


**Рис. 3.16.** ПЭМ изображения ППК-Аг мемристоров до и после РП.

## Глава 4. Нейроморфные применения мемристивных структур на основе ППК-Ag

### 4.1. Изменение проводимости по различным правилам

#### 4.1.1. Кривые потенциации/депрессии



**Рис. 4.1.** Кривые потенциации/депрессии для мемристоров на основе ППК-Ag (серые) и усредненная кривая (черная).

На рис. 4.1 представлены кривые потенциации/депрессии для НК ППК-Ag мемристоров. Видно, что кривой депрессии свойственна меньшая вариативность. Дисперсия, рассчитанная для каждой экспериментальной точки кривой депрессии, а затем усредненная по всем экспериментальным точкам,

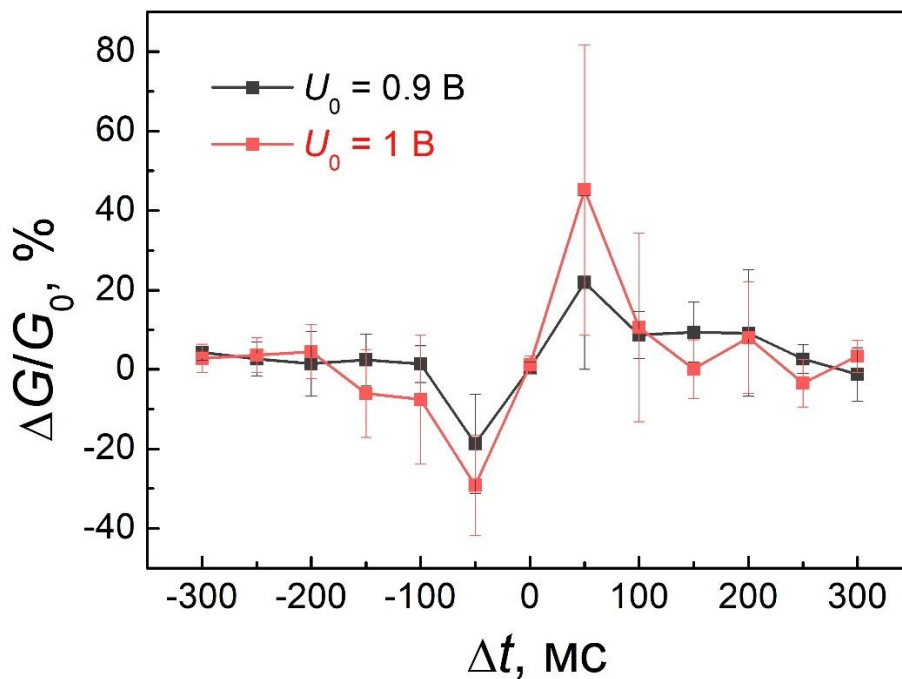
составила всего 2.5%. Поэтому для исследуемых НК мемристивных структур можно предложить двухэтапный алгоритм приведения мемристора к необходимому весу. Сначала импульсом напряжения  $U_{set}$  необходимо перевести мемристор в состояние  $R_{on}$ , а затем можно получить желаемое резистивное состояние, прикладывая необходимое количество отрицательных импульсов к мемристивной структуре. Здесь стоит отметить, что даже если обе усредненные кривые потенциации/депрессии имели бы низкую дисперсию, процесс приведения мемристивной структуры к необходимому весу все равно проходил бы в два этапа. В таком случае, сначала нужно было бы подать напряжение чтения  $U_{read}$ , чтобы проверить состояние мемристора, а затем из кривых потенциации/депрессии определить необходимое количество положительных или



отрицательных импульсов для перевода мемристора в данное состояние и подать их на мемристивную структуру.

#### 4.1.2. STDP 1-го порядка

На рис. 4.2 представлены кривые STDP для мемристивных структур ППК-Ag. В данном эксперименте выбранное начальное состояние находилось примерно посередине между крайними состояниями  $R_{\text{off}}$  и  $R_{\text{on}}$  (рис. 3.7a), и равнялось  $R_0 = 30$  кОм. По рис. 4.2 видно, что для положительного межспайкового интервала  $\Delta t$  имеет место увеличение проводимости мемристора  $G$  (проводимость мемристора играет роль синаптического веса), и наоборот для отрицательного  $\Delta t$ . Полученная зависимость хорошо согласуется с зависимостями, получаемыми для биологических систем [108].



**Рис. 4.2** STDP кривые для ППК-Ag мемристоров, полученные с разными амплитудами спайков.

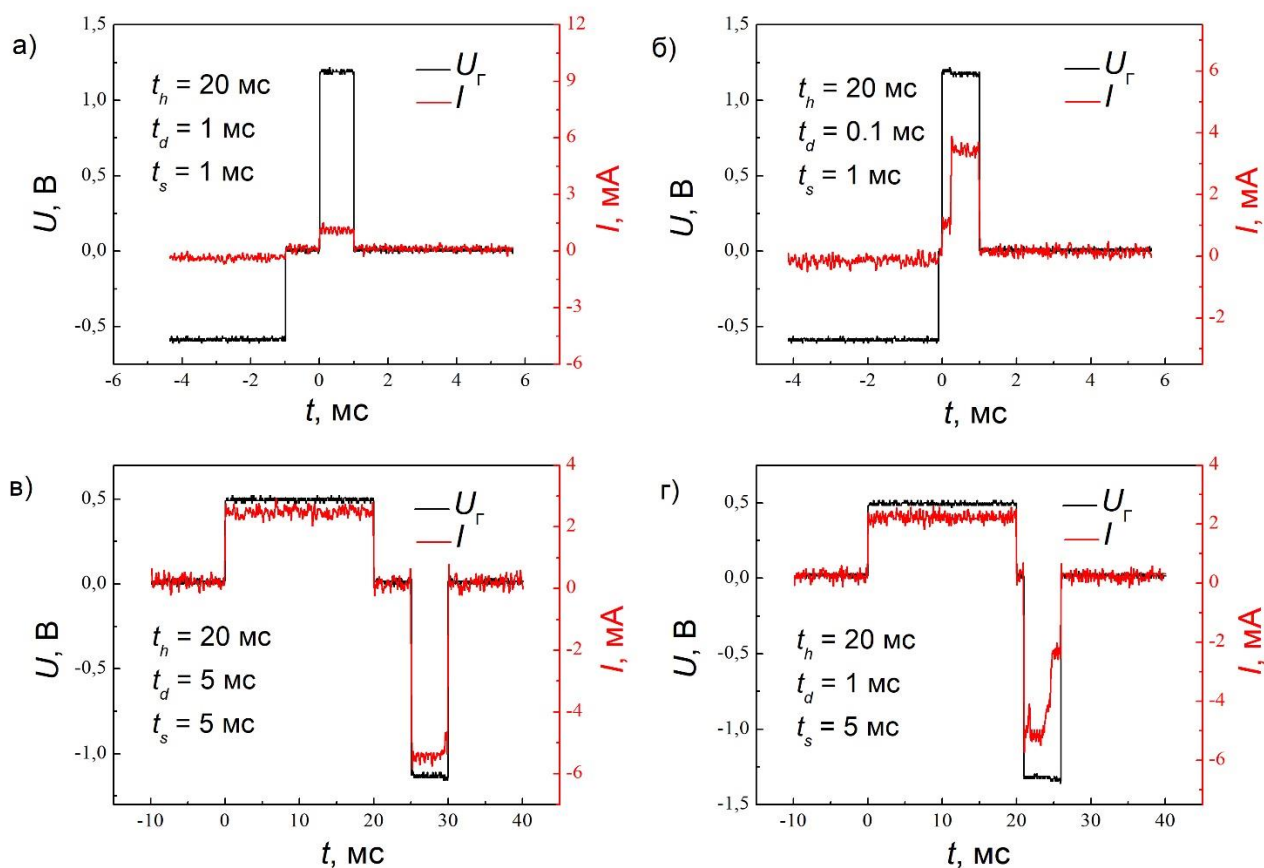
Подчеркнем три важные для внедрения в импульсные нейронные сети особенности полученных кривых STDP. Во-первых, видно, что отклик мемристивной структуры  $\Delta G$  можно настраивать, изменяя амплитуды пре- и постсинаптических спайков. Возможность такой настройки  $\Delta G$  подчеркивает

универсальность исследуемых НК мемристивных структур. Во-вторых, значения  $\Delta G$  при потенциации и депрессии структуры почти идентичны. Такая симметричность кривых STDP важна для реализации многослойных импульсных нейронных сетей. Наконец, значения  $\Delta G$  для STDP кривой мемристоров ППК-Ag и в области потенциации, и в области депрессии достаточно небольшие. При этом мемристоры на основе чистого ППК демонстрируют чрезмерно большие значения  $\Delta G$  [41], что осложняет тонкую настройку весов мемристоров, необходимую для их внедрения в импульсную нейронную сеть. Полученный результат можно объяснить в рамках многофиламентной модели: разрыв/образование тонких мостиков в ППК-Ag мемристорах не приводит к излишне резкому изменению состояния мемристоров, в то время как разрыв/образование мостика в ППК мемристорах может значительно изменить состояние мемристивной структуры. Итак, можно заключить, что мемристоры на основе ППК-Ag – перспективные кандидаты для эмуляции синапсов в импульсных нейронных сетях.

#### 4.1.3. Эффекты 2-го порядка и STDP 2-го порядка

В исследуемых мемристивных структурах были обнаружены эффекты 2-го порядка. Из рис. 4.3а и 4.3в видно, что при достаточно больших временах задержки  $t_d$  мемристор остается в изначальном состоянии после переключающего импульса. Однако при достаточно малых  $t_d \leq 1$  мс происходит РП мемристора (рис. 4.3б и 4.3г), несмотря на то, что разогревающий импульс имеет противоположную полярность. Полученные результаты можно объяснить, если предположить, что локальная температура проводящих мостиков играет роль переменной второго порядка [31]. При больших  $t_d$  локальная температура успевает приблизиться к своему первоначальному значению, и второй импульс не переключает мемристор. С другой стороны, при меньших  $t_d$  локальная температура не успевает опуститься до первоначального состояния, что способствует диффузии атомов металла и образованию проводящих мостиков переключающим импульсом. Таким образом, можно сделать вывод о влиянии

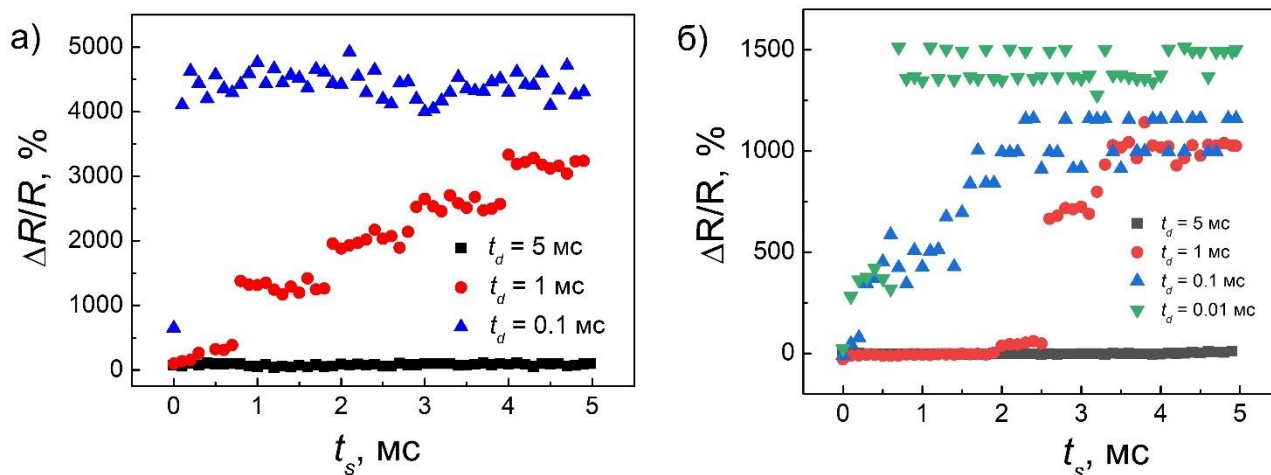
разогрева током на последующее РП изучаемых структур при достаточно малых  $t_d$  вне зависимости от полярности разогревающего импульса.



**Рис. 4.3.** 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  $R_{\text{off}}$  в  $R_{\text{on}}$ ,  $U_h = -0.6$  В,  $U_s = 1.2$  В; в), г): РП из состояния  $R_{\text{on}}$  в  $R_{\text{off}}$ ,  $U_h = 0.5$  В,  $U_s = -1.3$  В; длительности импульсов указаны на графиках. Все параметры с нижним индексом  $h$  относятся к разогревающему импульсу, а с индексом  $s$  – к переключающему.

На рис. 4.4 представлено относительное изменение сопротивления мемристивной структуры во время импульса переключения при переключении из состояния  $R_{\text{off}}$  в  $R_{\text{on}}$  (рис. 4.4а) и обратно (рис. 4.4б) в зависимости от времени задержки  $t_d$ . Параметры разогревающего и переключающего импульсов были зафиксированы. Видно, что импульсы с меньшей задержкой  $t_d$  между ними не только быстрее переключают мемристор, но и переводят его в более (при переходе в  $R_{\text{on}}$ ) или менее (при переходе в  $R_{\text{off}}$ ) проводящее состояние. При этом

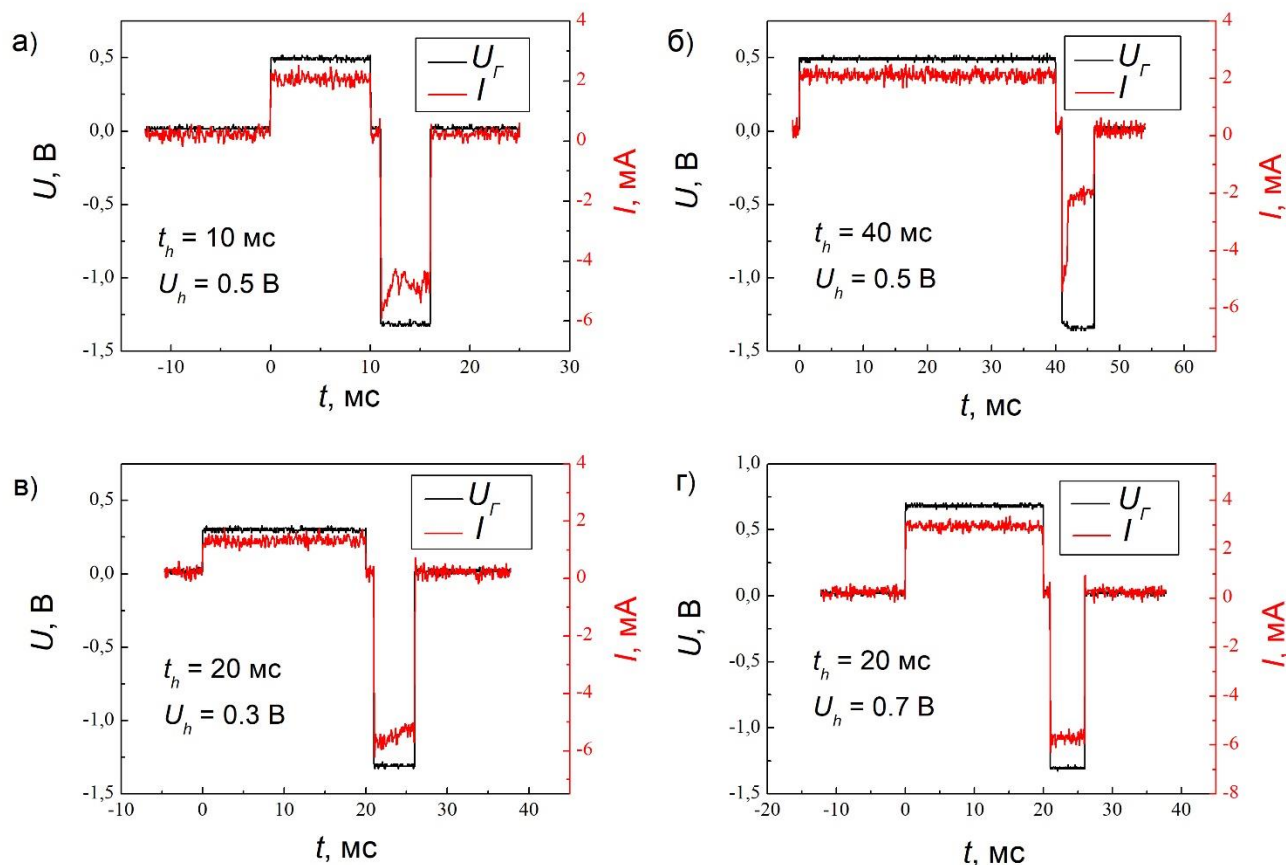
для промежуточных значений  $t_d$  наблюдается постепенное РП, а для больших  $t_d$  РП не наблюдается вовсе.



**Рис. 4.4.** а) Зависимость усредненного относительного изменения сопротивления в течение 5 мс положительного переключающего импульса в эксперименте по исследованию 2-го порядка для различных задержек  $t_d$ ,  $U_h = -0.4$  В,  $t_h = 50$  мс,  $U_s = 1.3$  В и  $t_s = 5$  мс. б) Зависимость, аналогичная а), но для отрицательного переключающего импульса,  $U_h = 0.4$  В,  $t_h = 20$  мс,  $U_s = -1.2$  В и  $t_s = 5$  мс.

Кроме этого, для более детального изучения эффектов 2-го порядка было проведено исследование влияния параметров разогревающего импульса на последующее РП мемристивной структуры из состояния  $R_{\text{on}}$  в  $R_{\text{off}}$  при постоянной задержке  $t_d = 1$  мс (рис. 4.5). При длительности разогревающего импульса  $t_h < 20$  мс парные импульсы не изменяют состояние мемристора (рис. 4.5а). Однако при  $t_h \geq 20$  мс переключающий импульс переводит мемристор в состояние  $R_{\text{off}}$  (рис. 4.3г и 4.5б), то есть разогревающий импульс должен быть достаточной длительности для влияния на последующее РП. Далее исследовалось влияние амплитуды разогревающего импульса  $U_h$  при его постоянной длительности  $t_h = 20$  мс. При  $U_h = 0.4 - 0.6$  В (рис. 4.3г) переключающий импульс изменял состояние мемристора, в то время как при  $U_h < 0.4$  В и  $U_h > 0.6$  В РП не наблюдались (рис. 4.5в, г). Это может быть связано с тем, что для фиксированной длительности  $t_h$  при  $U_h < 0.4$  В разогрев мемристивной структуры оказывается недостаточным, а

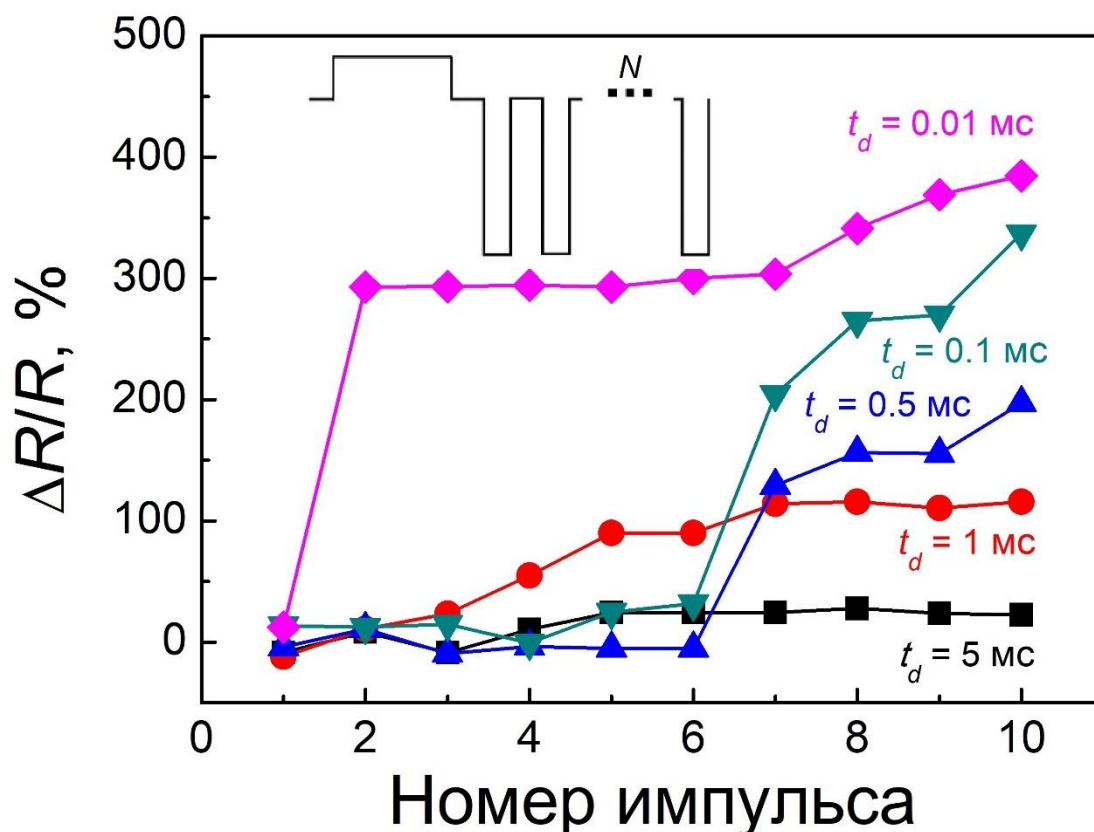
разогревающий импульс амплитудой  $U_h > 0.6$  В закрепляет мемристор в проводящем состоянии. Таким образом, для проявления эффектов второго порядка необходимо подбирать параметры разогревающего импульса.



**Рис. 4.5.** Зависимости напряжения, подаваемого на верхний электрод мемристоривной структуры, (левая шкала) и тока через нее (правая шкала) от времени в эксперименте по изучению эффектов 2-го порядка РП из состояния  $R_{\text{off}}$  в  $R_{\text{on}}$ . Используемые параметры:  $t_d = 1$  мс,  $t_s = 5$  мс,  $U_s = -1.3$  В; остальные параметры импульсов указаны на графиках.

Аналогично, эффекты 2-го порядка можно продемонстрировать при подаче пакета переключающих импульсов на мемристоривную структуру. После одного длительного разогревающего импульса подавалась последовательность из 10 коротких переключающих импульсов с постоянной задержкой между ними (схематичное изображение подаваемых импульсов представлено на вставке к рис. 4.6, параметры подаваемых импульсов приведены в описании к рисунку). Изменение сопротивления мемристоривной структуры при подаче такой

последовательности импульсов зависит от задержки между импульсами  $t_d$  (рис. 4.6): для  $t_d \geq 1$  мс переключение происходит постепенно, а для  $t_d \leq 0.5$  мс РП происходит тем резче и быстрее, чем меньше  $t_d$ , что также является проявлением эффектов 2-го порядка.

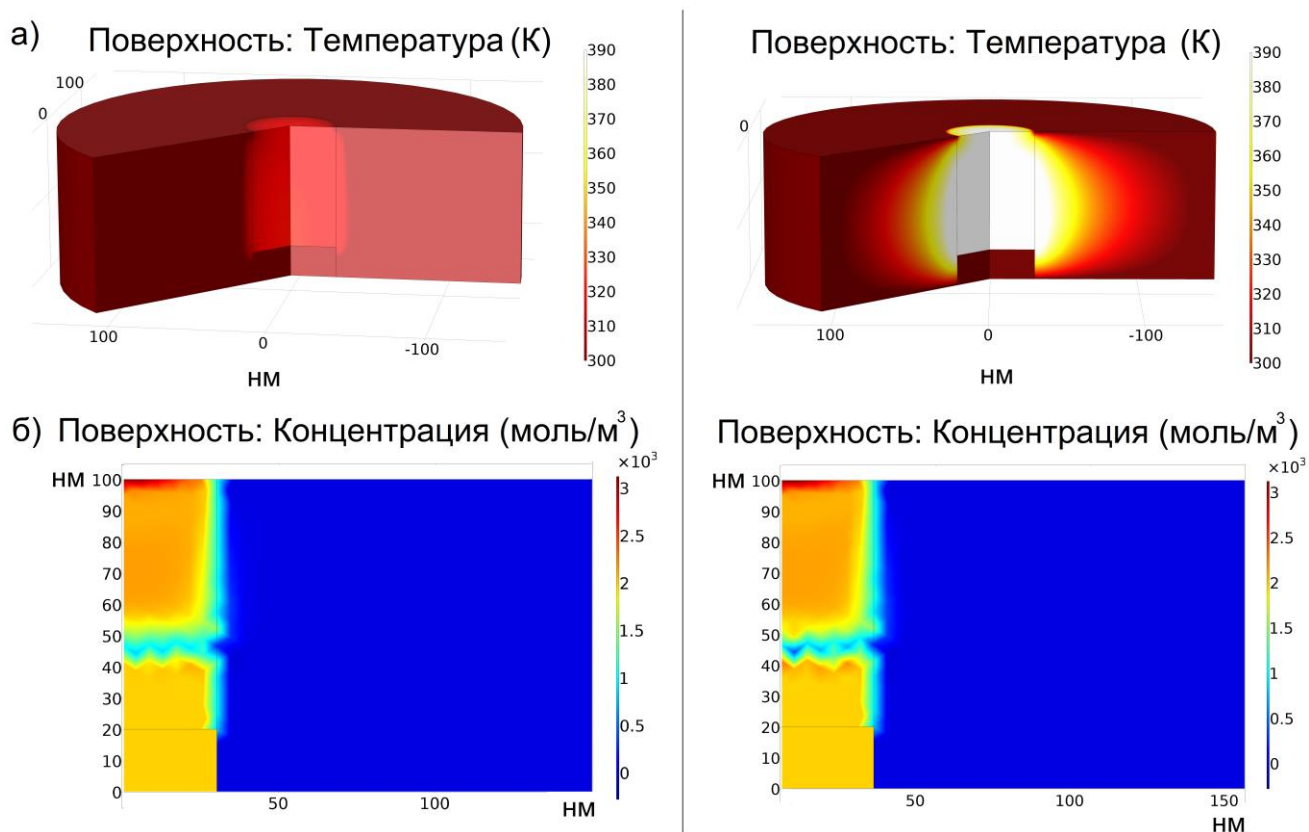


**Рис. 4.6.** Зависимость отношения изменения сопротивления мемристивной структуры к ее первоначальному сопротивлению от номера переключающего импульса при переключении из состояния  $R_{on}$  в  $R_{off}$  для различных  $t_d$ , их значения указаны на графиках. На вставке: схематическое изображение подаваемых на структуру импульсов. После разогревающего импульса длительностью  $t_h = 20$  мс и амплитудой  $U_h = 0.4$  В с задержкой  $t_d$  на структуру подавалось  $N = 10$  переключающих импульсов длительностью  $t_s = 1$  мс и амплитудой  $U_s = -1.2$  В с задержкой между ними длительностью  $t_d$ .

Итак, описанное выше увеличение скорости РП при уменьшении задержек между импульсами в экспериментах с парными импульсами и с пакетом импульсов 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 ускоряет образование или разрыв проводящих мостиков в мемристоривных структурах [161].

Такое объяснение подтверждается и в рамках модели Comsol. На рис. 4.7 показано влияние наличия разогревающего импульса на процесс РП из состояния  $R_{on}$  в состояние  $R_{off}$  (левые картинки для одиночного импульса, правые для парных импульсов). Видно, что наличие разогревающего импульса приводит к значительному нагреву структуры перед переключением импульсом, что в свою очередь приводит к более значительному разрыву проводящего мостика и, соответственно, большему изменению резистивного состояния мемристора.



**Рис. 4.7.** Зависимость процесса РП от наличия разогревающего импульса (слева – без разогревающего импульса, справа – с разогревающим импульсом) а) Температура образца в начале действия разогревающего импульса. б) Концентрация ионов Ag после окончания действия переключющего импульса.

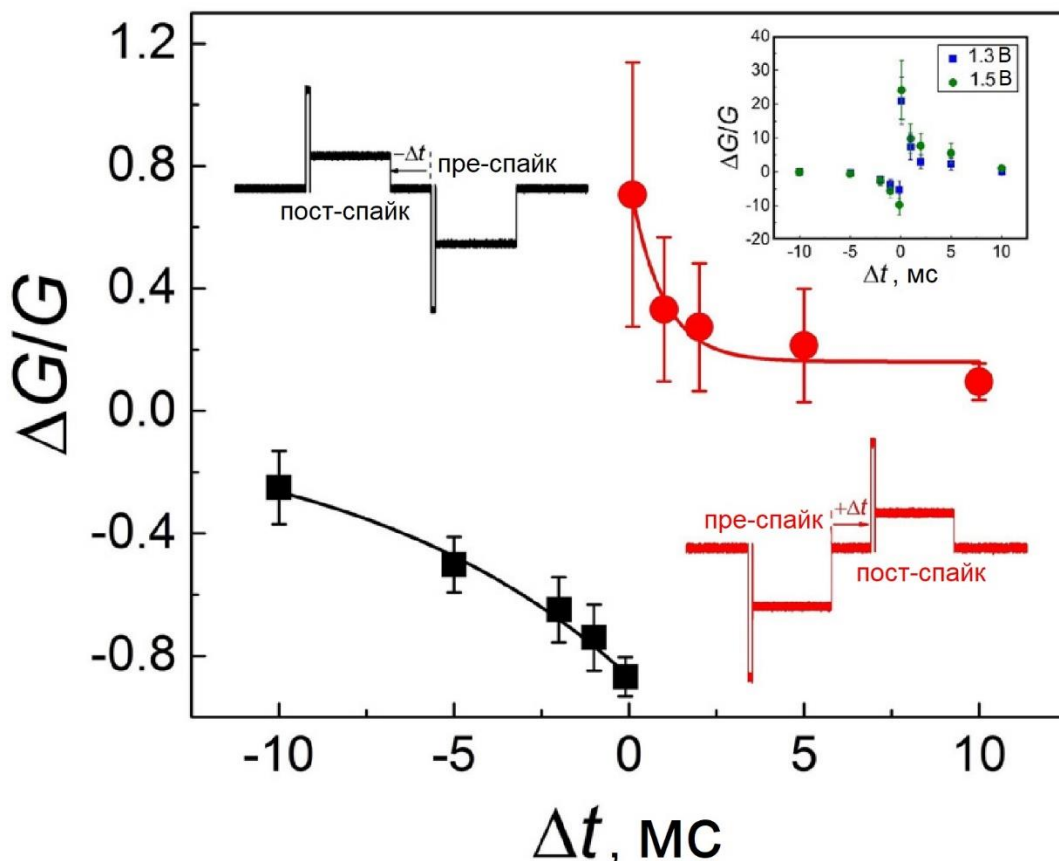
Наконец, была продемонстрирована возможность изменения проводимости исследуемых мемристоров по правилу STDP 2-го порядка. В данном



эксперименте каждый спайк состоял из пары импульсов (рис. 4.8): за коротким 1 мс импульсом большой амплитуды (1.1 В) следовал длинный 20 мс импульс малой амплитуды (0.4 В) с фиксированной задержкой между ними 0.1 мс. При этом варьировалась задержка  $\Delta t$  между спайками. Амплитуда и длительность импульсов в спайках были недостаточными для РП мемристора одним спайком. Аналогично эксперименту по получению кривых STDP 1-го порядка, оба спайка подавались на верхний электрод, а их полярности были различны. Следует отметить, что в данной работе пре- и постсинаптические спайки были симметричными, в отличие от предыдущих работ на данную тему [31], что более предпочтительно для многослойных НВС. Из рис. 4.8 видно, что экспериментальные результаты качественно похожи на кривые STDP 1-го порядка, то есть имеет место биоподобный характер изменения проводимости [108]. Для положительного  $\Delta t$ , пресинаптический спайк предварительно нагревает мемристор, а затем постсинаптический спайк увеличивает проводимость мемристора, если задержка  $\Delta t$  между спайками достаточно мала. Обратная ситуация наблюдается для отрицательных  $\Delta t$ . Величину отклика мемристивной структуры можно модулировать, изменяя параметры спайков. Например, на вставке к рис. 4.8 изображены кривые STDP с амплитудами первого импульса спайков 1.3 В и 1.5 В, что приводит к увеличению относительного изменения проводимости мемристоров. Отметим, что для лучшего представления результатов изменение проводимости на графике рассчитывалось как  $\frac{\Delta G}{G} =$

$$\frac{G_{\text{конечная}} - G_{\text{начальная}}}{\min(G_{\text{конечная}}, G_{\text{начальная}})}$$





**Рис. 4.8.** 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.

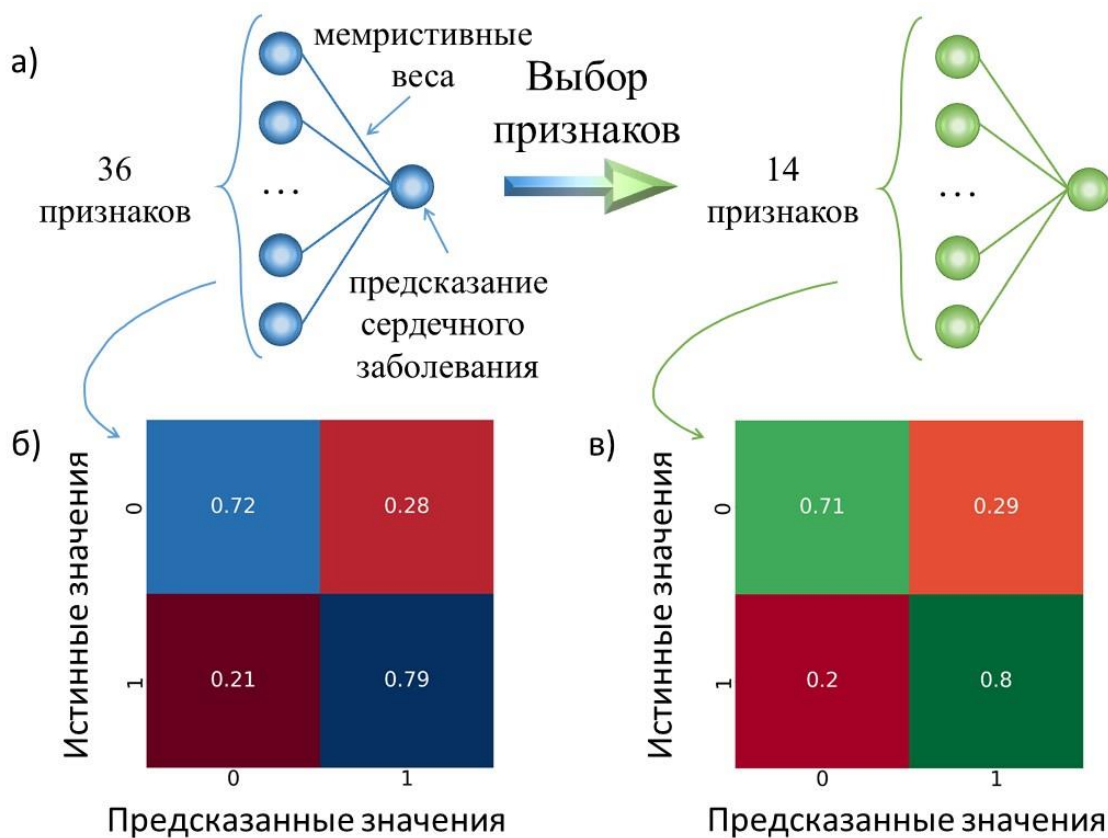
Как обсуждалось в литературном обзоре, STDP 2-го порядка – это более биоподобное правило изменения проводимости мемристоров. Стоит отметить, что характерные времена полученных STDP кривых схожи с характерными временами функционирования биологических синапсов [162], в отличие от предыдущих работ, где были получены наносекундные характерные времена [31]. Поэтому, например, исследуемые мемристоры могут быть использованы в НВС, которые будут имитировать определение местоположения звука мозгом. У людей и животных мозг определяет местоположение звука по разнице во времени поступления звука в оба уха, которая как раз имеет миллисекундный масштаб.

## 4.2. Моделирование формальной нейронной сети на основе ППК-Ag мемристоров

Полученные кривые потенциации/депрессии ППК-Ag мемристоров были внедрены в формальную нейронную сеть, чтобы исследовать перспективность использования исследуемых мемристоров в роли синапсов таких сетей. На рис. 4.9 схематично изображена изначальная и редуцированная архитектура формальной НВС (подробнее об уменьшении архитектуры написано в разделе 2.5.1). На рис. 4.9б и 4.9в представлены точности классификации тестового набора данных, полученные после 10 эпох обучения с помощью НВС с изначальной и редуцированной архитектурой соответственно. Поясним полученные результаты на примере рис. 4.9б. После обучения мемристивной НВС с архитектурой 3бх1 с помощью тренировочного и валидационного датасета, через нее был пропущен тестовый датасет. Точность 0.72 в первой строке означает, что для 72% тестовых данных с истинным классом 0 (респондентов без сердечных заболеваний) сеть смогла верно предсказать класс. Но 28% тестовых данных с истинным классом 0 были неверно определены НВС, им был присвоен класс 1. Так значения точностей классификации были получены отдельно для каждого класса (класса 0 и класса 1), и значения по горизонтали в сумме равны 1.

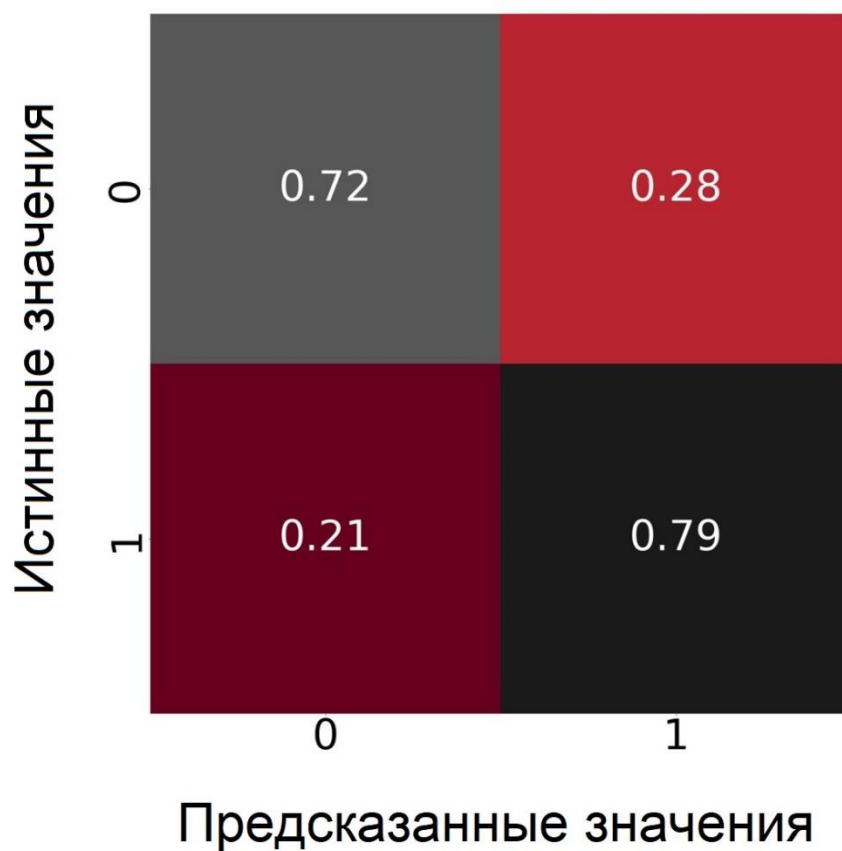
Видно, что оптимизация архитектуры НВС не приводит к ухудшению точности классификации (сравним рис. 4.9б и 4.9в), более того дисперсия точности классификации уменьшается: ~1.9% для мемристивной модели 3бх1 и ~1.0% для мемристивной модели 14х1. Здесь можно предположить, что использование мемристора с более стохастичными характеристиками и/или более сложной задачи классификации приведут лишь к увеличению разницы между дисперсиями мемристивных НВС с изначальной архитектурой и редуцированной. Следует отметить, что дисперсия точности классификации для редуцированной мемристивной модели довольно низкая, всего в два раза больше, чем для немемристивной ("идеальной") модели (~0.5%). Можно предположить, что оптимизация архитектуры сети для любой задачи классификации будет

способствовать созданию эффективных аппаратных формальных НВС на основе мемристоров ППК-Ag.



**Рис. 4.9.** 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.

Стоит отметить, что формальная НВС не продемонстрировала практически никакого ухудшения средних значений точности классификации после внедрения мемристивных характеристик: для модели 36x1 следует сравнивать рис. 4.9б и рис. 4.10, а для модели 14x1 – рис. 4.9в и рис. 4.10. Таким образом, можно сделать вывод, что внедрение мемристивных характеристик в модель НВС мало влияет на производительность сети, что можно объяснить низкой вариативностью характеристик мемристивных структур ППК-Ag.



**Рис. 4.10.** Матрица ошибок для тестового набора данных, полученная с помощью предварительно обученной НВС без введения мемристивных весов с изначальной и редуцированной архитектурой НВС (матрицы ошибок в обоих случаях одинаковы). Точности классификации усреднены по 10 прогонам процесса обучения НВС.

## Заключение

В рамках данной диссертационной работы были обнаружены и исследованы эффекты резистивного переключения нанокompозитных структур металл/ППК-Ag/металл и металл/ПХПК-Ag/металл. Все полученные результаты отражены в публикациях [A1 – A6], список которых приведен ниже, и 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. нанокompозитная 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 нанокompозита 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 нанокompозитного 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.

К дальнейшему развитию полученных в данной работе результатов можно подойти с разных сторон. С одной стороны, вызывает интерес создание более детальной модели резистивных переключений для более глубокого понимания этого процесса и исследования возможностей его контроля и дальнейшей стабилизации. С другой стороны, полученные результаты, включая хорошие результаты по моделированию внедрения мемристоров в нейронную сеть, указывают на необходимость создания спайковых и формальных нейронных сетей на основе исследуемых мемристоров.

**Список публикаций 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., Nsmelov 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 accepted in Nano Research. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-5027-6> (Q1)

## Благодарности

Прежде всего автор выражает самую искреннюю признательность научному руководителю П.К. Кашкарову и научному консультанту А.В. Емельянову за постановку актуальной задачи, постоянное внимание и неоценимую помощь на всех этапах написания данной диссертационной работы.

Автор благодарит А.Ю. Вдовиченко за синтез исследуемых мемристоров и плодотворные обсуждения полученных результатов.

Автор благодарит всех сотрудников Лаборатории технологий искусственного интеллекта за ценные советы, интересные дискуссии, теплую и дружественную атмосферу.

Особую благодарность автор выражает своему научному руководителю в бакалавриате и магистратуре П.А. Форшу за наставничество и поддержку с самого начала научного пути.

Автор благодарит Фонд развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (грант №19-2-6-57-1) за финансовую поддержку. Автор благодарит некоммерческий Фонд развития науки и образования «Интеллект» за финансовую поддержку и возможность участия в курсе «Нейронные сети и их применение в научных исследованиях».

Наконец, автор выражает благодарность своей семье, особенно своим родителям, без их поддержки данная диссертационная работа не была бы написана.



**Литература**

1. Shalf J. The future of computing beyond Moore's Law // *Philos. Trans. R. Soc. A.*– 2020.– Vol. 378.– № 2166.– P. 20190061.
2. Painkras E., Plana L.A., Garside J., Temple S., Galluppi F., Patterson C., Lester D.R., Brown A.D., Furber S.B. SpiNNaker: A 1-W 18-Core System-on-Chip for Massively-Parallel Neural Network Simulation // *IEEE J. Solid-State Circuits.*– 2013.– Vol. 48.– № 8.– P. 1943–1953.
3. Akopyan F., Sawada J., Cassidy A., Alvarez-Icaza R., Arthur J., Merolla P., Imam N., Nakamura Y., Datta P., Nam G.-J., Taba B., Beakes M., Brezzo B., Kuang J.B., Manohar R., Risk W.P., Jackson B., Modha D.S. 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.
4. Davies M., Srinivasa N., Lin T.-H., Chinya G., Cao Y., Choday S.H., Dimou G., Joshi P., Imam N., Jain S., Liao Y., Lin C.-K., Lines A., Liu R., Mathaikutty D., McCoy S., Paul A., Tse J., Venkataramanan G., Weng Y.-H., Wild A., Yang Y., Wang H. Loihi: A Neuromorphic Manycore Processor with On-Chip Learning // *IEEE Micro.*– 2018.– Vol. 38.– № 1.– P. 82–99.
5. Merolla P.A., Arthur J. V., Alvarez-Icaza R., Cassidy A.S., Sawada J., Akopyan F., Jackson B.L., Imam N., Guo C., Nakamura Y., Brezzo B., Vo I., Esser S.K., Appuswamy R., Taba B., Amir A., Flickner M.D., Risk W.P., Manohar R., Modha D.S. A million spiking-neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface // *Science.*– 2014.– Vol. 345.– № 6197.– P. 668–673.
6. Cruz-Albrecht J.M., Yung M.W., Srinivasa N. Energy-Efficient Neuron, Synapse and STDP Integrated Circuits // *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.*– 2012.– Vol. 6.– № 3.– P. 246–256.
7. Lee J.-J., Park J., Kwon M.-W., Hwang S., Kim H., Park B.-G. Integrated neuron circuit for implementing neuromorphic system with synaptic device // *Solid. State. Electron.*– 2018.– Vol. 140.– P. 34–40.

8. Dai S., Zhao Y., Wang Y., Zhang J., Fang L., Jin S., Shao Y., Huang J. Recent Advances in Transistor-Based Artificial Synapses // *Adv. Funct. Mater.*– 2019.– Vol. 29.– № 42.– P. 1903700.
9. Zhang X., Wang W., Liu Q., Zhao X., Wei J., Cao R., Yao Z., Zhu X., Zhang F., Lv H., Long S., Liu M. An Artificial Neuron Based on a Threshold Switching Memristor // *IEEE Electron Device Lett.*– 2018.– Vol. 39.– № 2.– P. 308–311.
10. Zhang Y., Wang Z., Zhu J., Yang Y., Rao M., Song W., Zhuo Y., Zhang X., Cui M., Shen L., Huang R., Joshua Yang J. Brain-inspired computing with memristors: Challenges in devices, circuits, and systems // *Appl. Phys. Rev.*– 2020.– Vol. 7.– № 1.– P. 011308.
11. Tang J., Yuan F., Shen X., Wang Z., Rao M., He Y., Sun Y., Li X., Zhang W., Li Y., Gao B., Qian H., Bi G., Song S., Yang J.J., Wu H. Bridging Biological and Artificial Neural Networks with Emerging Neuromorphic Devices: Fundamentals, Progress, and Challenges // *Adv. Mater.*– 2019.– Vol. 31.– № 49.– P. 1902761.
12. Xia Q., Yang J.J. Memristive crossbar arrays for brain-inspired computing // *Nat. Mater.*– 2019.– Vol. 18.– № 4.– P. 309–323.
13. Lanza M., Wong H.-S.P., Pop E., Ielmini D., Strukov D., Regan B.C., Larcher L., Villena M.A., Yang J.J., Goux L., Belmonte A., Yang Y., Puglisi F.M., Kang J., Magyari-Köpe B., Yalon E., Kenyon A., Buckwell M., Mehonic A., Shluger A., Li H., Hou T.-H., Hudec B., Akinwande D., Ge R., Ambrogio S., Roldan J.B., Miranda E., Suñe J., Pey K.L., Wu X., Raghavan N., Wu E., Lu W.D., Navarro G., Zhang W., Wu H., Li R., Holleitner A., Wurstbauer U., Lemme M.C., Liu M., Long S., Liu Q., Lv H., Padovani A., Pavan P., Valov I., Jing X., Han T., Zhu K., Chen S., Hui F., Shi Y. Recommended Methods to Study Resistive Switching Devices // *Adv. Electron. Mater.*– 2019.– Vol. 5.– № 1.– P. 1800143.
14. 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.
15. 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.
16. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. The missing memristor found // *Nature.*– 2008.– Vol. 453.– P. 80–83.
  17. Francis V.J. *Fundamentals of Discharge Tube Circuits.*– Methuen & Co., 1948.– 134 p.
  18. Hickmott T.W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films // *J. Appl. Phys.*– 1962.– Vol. 33.– № 9.– P. 2669–2682.
  19. Argall F. Switching phenomena in titanium oxide thin films // *Solid State Electron.*– 1968.– Vol. 11.– № 5.– P. 535–541.
  20. Ielmini D. Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling // *Semicond. Sci. Technol.*– 2016.– Vol. 31.– № 6.– P. 063002.
  21. Sun K., Chen J., Yan X. The Future of Memristors: Materials Engineering and Neural Networks // *Adv. Funct. Mater.*– 2021.– Vol. 31.– № 8.– P. 2006773.
  22. Tominov R., Avilov V., Vakulov Z., Khakhulin D., Ageev O., Valov I., Smirnov V. Forming-Free Resistive Switching of Electrochemical Titanium Oxide Localized Nanostructures: Anodization, Chemical Composition, Nanoscale Size Effects, and Memristive Storage // *Adv. Electron. Mater.*– 2022.– Vol. 8.– № 8.– P. 2200215.
  23. Томинов Р.В., Вакулов З.Е., Авиллов В.И., Шиховцов И.А., Смирнов В.А. Исследование влияния материала контактов и толщины пленок на резистивное переключение в не требующих формовки нанокристаллических пленках ZnO для нейроморфных устройств на основе мемристорных структур // *Наноиндустрия.*– 2022.– Т. 15.– № 8s.– С. 509–515.
  24. van de Burgt Y., Melianas A., Keene S.T., Malliaras G., Salleo A. Organic electronics for neuromorphic computing // *Nat. Electron.*– 2018.– Vol. 1.– № 7.– P. 386–397.
  25. Mu B., Hsu H.H., Kuo C.C., Han S.T., Zhou Y. Organic small molecule-based

- RRAM for data storage and neuromorphic computing // *J. Mater. Chem. C.*– 2020.– Vol. 8.– № 37.– P. 12714–12738.
26. Park H.-L., Lee T.-W. Organic and perovskite memristors for neuromorphic computing // *Org. Electron.*– 2021.– Vol. 98.– № 8.– P. 106301.
27. Christensen D. V, Dittmann R., Linares-Barranco B., Sebastian A., Le Gallo M., Redaelli A., Slesazek S., Mikolajick T., Spiga S., Menzel S., Valov I., Milano G., Ricciardi C., Liang S.-J., Miao F., Lanza M., Quill T.J., Keene S.T., Salleo A., Grollier J., Marković D., Mizrahi A., Yao P., Yang J.J., Indiveri G., Strachan J.P., Datta S., Vianello E., Valentian A., Feldmann J., Li X., Pernice W.H.P., Bhaskaran H., Furber S., Neftci E., Scherr F., Maass W., Ramaswamy S., Tapson J., Panda P., Kim Y., Tanaka G., Thorpe S., Bartolozzi C., Cleland T.A., Posch C., Liu S., Panuccio G., Mahmud M., Mazumder A.N., Hosseini M., Mohsenin T., Donati E., Tolu S., Galeazzi R., Christensen M.E., Holm S., Ielmini D., Pryds N. 2022 roadmap on neuromorphic computing and engineering // *Neuromorphic Comput. Eng.*– 2022.– Vol. 2.– № 2.– P. 022501.
28. Valov I., Waser R., Jameson J.R., Kozicki M.N. Erratum: Electrochemical metallization memories - Fundamentals, applications, prospects // *Nanotechnology.*– 2011.– Vol. 22.– № 28.– P. 254003.
29. Liu N., Yang G., He Y., Ma G., Chen A., Chen Q., Xiong Z., Liu C., Tseng Y.-T., Chang T.-C., Wang H. Realization of Synapse Behaviors Based on Memristor and Simulation Study With KMC Method // *IEEE J. Electron Devices Soc.*– 2020.– Vol. 8.– P. 981–985.
30. Emelyanov A.V. V., Nikiruy K.E., Serenko A.V. V., Sitnikov A. V., Presnyakov M.Y., Rybka R.B.B., Sboev A.G.G., Rylkov V.V. V., Kashkarov P.K.K., Kovalchuk M. V., Demin V.A.A. Self-adaptive STDP-based learning of a spiking neuron with nanocomposite memristive weights // *Nanotechnology.*– 2020.– Vol. 31.– № 4.– P. 045201.
31. Kim S., Du C., Sheridan P., Ma W., Choi S., Lu W.D. Experimental Demonstration of a Second-Order Memristor and Its Ability to Biorealistically

- Implement Synaptic Plasticity // *Nano Lett.*– 2015.– Vol. 15.– № 3.– P. 2203–2211.
32. Kim S., Kim H.-D., Choi S.-J. Compact Two-State-Variable Second-Order Memristor Model // *Small.*– 2016.– Vol. 12.– № 24.– P. 3320–3326.
33. Zidan M.A., Jeong Y., Lu W.D. Temporal Learning Using Second-Order Memristors // *IEEE Trans. Nanotechnol.*– 2017.– Vol. 16.– № 4.– P. 721–723.
34. Rodriguez-Fernandez A., Cagli C., Perniola L., Miranda E., Suñé J. Characterization of HfO<sub>2</sub>-based devices with indication of second order memristor effects // *Microelectron. Eng.*– 2018.– Vol. 195.– № 4.– P. 101–106.
35. Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Y., Zarubin S., Matveyev Y., Kondratyuk E., Kozodaev M.G., Markeev A.M., Zenkevich A., Negrov D. Ferroelectric Second-Order Memristor: research-article // *ACS Appl. Mater. Interfaces.*– 2019.– Vol. 11.– № 35.– P. 32108–32114.
36. Minnekhanov A.A., Shvetsov B.S., Martyshov M.M., Nikiruy K.E., Kukueva E. V., Presnyakov M.Y., Forsh P.A., Rylkov V. V., Erokhin V. V., Demin V.A., Emelyanov A. V. On the resistive switching mechanism of parylene-based memristive devices // *Org. Electron.*– 2019.– Vol. 74.– № 6.– P. 89–95.
37. 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.
38. Lin M., Chen Q., Wang Z., Fang Y., Liu J., Yang Y., Wang W., Cai Y., Huang R. Flexible Polymer Device Based on Parylene-C with Memory and Temperature Sensing Functionalities // *Polymers.*– 2017.– Vol. 9.– № 12.– P. 310.
39. Chen Q., Lin M., Wang Z., Zhao X., Cai Y., Liu Q., Fang Y., Yang Y., He M., Huang R. Low Power Parylene-Based Memristors with a Graphene Barrier Layer for Flexible Electronics Applications // *Adv. Electron. Mater.*– 2019.– Vol. 5.– № 9.– P. 1800852.
40. Швецов Б.С., Емельянов А.В., Миннеханов А.А., Никируй К.Э., Несмелов А.А., Мартышов М.Н., Рыльков В.В., Демин В.А. Синаптическая

- пластичность мемристивных структур на основе поли-пара-ксилилена // Российские нанотехнологии.– 2019.– Т. 14.– № 1–2.– С. 85–91.
41. Minnekhanov A.A., Emelyanov A. V., Lapkin D.A., Nikiruy K.E., Shvetsov B.S., Nesmelov A.A., Rylkov V. V., Demin V.A., Erokhin V. V. Parylene Based Memristive Devices with Multilevel Resistive Switching for Neuromorphic Applications // *Sci. Rep.*– 2019.– Vol. 9.– № 1.– P. 10800.
  42. Banerjee W., Liu Q., Hwang H. Engineering of defects in resistive random access memory devices // *J. Appl. Phys.*– 2020.– Vol. 127.– № 5.– P. 051101.
  43. Li W., Liu X., Wang Y., Dai Z., Wu W., Cheng L., Zhang Y., Liu Q., Xiao X., Jiang C. Design of high-performance memristor cell using W-implanted SiO<sub>2</sub> films // *Appl. Phys. Lett.*– 2016.– Vol. 108.– № 15.– P. 153501.
  44. Рыльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А., Емельянов А.В., Ситников А.В., Никируй К.Э., Леванов В.А., Пресняков М.Ю., Талденков А.Н., Васильев А.Л., Черноглазов К.Ю., Веденеев А.С., Калинин Ю.Е., Грановский А.Б., Тугушев В.В., Бугаев А.С. Транспортные, магнитные и мемристивные свойства наногранулированного композита (CoFeB)<sub>x</sub>(LiNbO)<sub>100-x</sub> // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.*– 2018.– Т. 153.– № 3.– С. 424–441.
  45. Wang L., Yang C.H., Wen J., Gai S., Peng Y.X. Overview of emerging memristor families from resistive memristor to spintronic memristor // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*– 2015.– Vol. 26.– № 7.– P. 4618–4628.
  46. Ielmini D. Brain-inspired computing with resistive switching memory (RRAM): Devices, synapses and neural networks // *Microelectron. Eng.*– 2018.– Vol. 190.– P. 44–53.
  47. Song Z., Wang L. CMP for phase change materials // *Advances in Chemical Mechanical Planarization.*– 2022.– Vol. 6.– № 11.– P. 557–566.
  48. Sebastian A., Le Gallo M., Eleftheriou E. Computational phase-change memory: beyond von Neumann computing // *J. Phys. D: Appl. Phys.*– 2019.– Vol. 52.– № 44.– P. 443002.

49. Cheng H.Y., Hsu T.H., Raoux S., Wu J.Y., Du P.Y., Breitwisch M., Zhu Y., Lai E.K., Joseph E., Mittal S., Cheek R., Schrott A., Lai S.C., Lung H.L., Lam C. A high performance phase change memory with fast switching speed and high temperature retention by engineering the  $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  phase change material // 2011 International Electron Devices Meeting.– 2011.– P. 3.4.1-3.4.4.
50. Tai M., Ohyanagi T., Kinoshita M., Morikawa T., Akita K., Kato S., Shirakawa H., Araidai M., Shiraishi K., Takaura N. 1T-1R pillar-type topological-switching random access memory (TRAM) and data retention of  $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  super-lattice films // 2014 Symposium on VLSI Technology (VLSI-Technology): Digest of Technical Papers.– 2014.– P. 1–2.
51. Burr G.W., Brightsky M.J., Sebastian A., Cheng H.-Y., Wu J.-Y., Kim S., Sosa N.E., Papandreou N., Lung H.-L., Pozidis H., Eleftheriou E., Lam C.H. Recent Progress in Phase-Change Memory Technology // IEEE J. Emerg. Sel. Top. Circuits Syst.– 2016.– Vol. 6.– № 2.– P. 146–162.
52. Gong N., Idé T., Kim S., Boybat I., Sebastian A., Narayanan V., Ando T. Signal and noise extraction from analog memory elements for neuromorphic computing // Nat. Commun.– 2018.– Vol. 9.– P. 2102.
53. Boniardi M., Ielmini D. Physical origin of the resistance drift exponent in amorphous phase change materials // Appl. Phys. Lett.– 2011.– Vol. 98.– P. 243506.
54. Le Gallo M., Krebs D., Zipoli F., Salinga M., Sebastian A. Collective Structural Relaxation in Phase-Change Memory Devices // Adv. Electron. Mater.– 2018.– P. 1700627.
55. Gruverman A., Wu D., Lu H., Wang Y., Jang H.W., Folkman C.M., Zhuravlev M.Y., Felker D., Rzechowski M., Eom C.-B., Tsymbal E.Y. Tunneling Electroresistance Effect in Ferroelectric Tunnel Junctions at the Nanoscale // Nano Lett.– 2009.– Vol. 9.– № 10.– P. 3539–3543.
56. Slesazeck S., Mikolajick T. Nanoscale resistive switching memory devices: a review // Nanotechnology.– 2019.– Vol. 30.– № 35.– P. 352003.

57. Chanthbouala A., Garcia V., Cherifi R.O., Bouzehouane K., Fusil S., Moya X., Xavier S., Yamada H., Deranlot C., Mathur N.D., Bibes M., Barthélémy A., Grollier J. A ferroelectric memristor // *Nat. Mater.*– 2012.– Vol. 11.– № 10.– P. 860–864.
58. Yu T., He F., Zhao J., Zhou Z., Chang J., Chen J., Yan X. Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-based ferroelectric memristor with multilevel storage potential and artificial synaptic plasticity // *Sci. China Mater.*– 2021.– Vol. 64.– № 3.– P. 727–738.
59. Wu J., Chen H.-Y., Yang N., Cao J., Yan X., Liu F., Sun Q., Ling X., Guo J., Wang H. High tunnelling electroresistance in a ferroelectric van der Waals heterojunction via giant barrier height modulation // *Nat. Electron.*– 2020.– Vol. 3.– № 8.– P. 466–472.
60. Wang X., Wang J. Ferroelectric tunnel junctions with high tunnelling electroresistance // *Nat. Electron.*– 2020.– Vol. 3.– № 8.– P. 440–441.
61. Xue F., He X., Wang Z., Retamal J.R.D., Chai Z., Jing L., Zhang C., Fang H., Chai Y., Jiang T., Zhang W., Alshareef H.N., Ji Z., Li L., He J., Zhang X. Giant Ferroelectric Resistance Switching Controlled by a Modulatory Terminal for Low-Power Neuromorphic In-Memory Computing // *Adv. Mater.*– 2021.– Vol. 33.– № 21.– P. 2008709.
62. Prezioso M., Merrikh Bayat F., Hoskins B., Likharev K., Strukov D. Self-Adaptive Spike-Time-Dependent Plasticity of Metal-Oxide Memristors // *Sci. Rep.*– 2016.– Vol. 6.– № 1.– P. 21331.
63. Mohammad B., Jaoude M.A., Kumar V., Al Homouz D.M., Nahla H.A., Al-Qutayri M., Christoforou N. State of the art of metal oxide memristor devices // *Nanotechnol. Rev.*– 2016.– Vol. 5.– № 3.– P. 311–329.
64. Jiang H., Li C., Xia Q. Ta/HfO<sub>2</sub> memristors: from device physics to neural networks // *Jpn. J. Appl. Phys.*– 2022.– Vol. 61.– № SM.– P. SM0802.
65. Chen J.-Y., Hsin C.-L., Huang C.-W., Chiu C.-H., Huang Y.-T., Lin S.-J., Wu W.-W., Chen L.-J. Dynamic Evolution of Conducting Nanofilament in Resistive Switching Memories // *Nano Lett.*– 2013.– Vol. 13.– № 8.– P. 3671–3677.



66. Valov I., Kozicki M.N. Cation-based resistance change memory // *J. Phys. D. Appl. Phys.*—2013.— Vol. 46.— № 7.— P. 074005.
67. Lübber M., Valov I. Active Electrode Redox Reactions and Device Behavior in ECM Type Resistive Switching Memories // *Adv. Electron. Mater.*—2019.— Vol. 5.— № 9.— P. 1800933.
68. Веденеев А.С., Рыльков В.В., Напольский К.С., Леонтьев А.П., Клименко А.А., Козлов А.М., Лузанов В.А., Николаев С.Н., Темиряева М.П., Бугаев А.С. Эффекты электронного увлечения золота в порах анодного оксида алюминия: обратимое резистивное переключение в цепочке точечных контактов // *Письма в ЖЭТФ.*—2017.— Т. 106.— № 6.— С. 387–391.
69. Valov I. Redox-Based Resistive Switching Memories (ReRAMs): Electrochemical Systems at the Atomic Scale // *ChemElectroChem.*—2014.— Vol. 1.— № 1.— P. 26–36.
70. Valov I., Waser R., Jameson J.R., Kozicki M.N. Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects // *Nanotechnology.*—2011.— Vol. 22.— № 28.— P. 289502.
71. Ilyas N., Wang J., Li C., Fu H., Li D., Jiang X., Gu D., Jiang Y., Li W. Controllable resistive switching of STO:Ag/SiO<sub>2</sub>-based memristor synapse for neuromorphic computing // *J. Mater. Sci. Technol.*—2022.— Vol. 97.— P. 254–263.
72. Kim S.J., Kim S., Jang H.W. Competing memristors for brain-inspired computing // *iScience.*—2021.— Vol. 24.— № 1.— P. 101889.
73. Gao S., Yi X., Shang J., Liu G., Li R.-W. Organic and hybrid resistive switching materials and devices // *Chem. Soc. Rev.*—2019.— Vol. 48.— № 6.— P. 1531–1565.
74. Lee Y., Park H.L., Kim Y., Lee T.W. Organic electronic synapses with low energy consumption // *Joule.*—2021.— Vol. 5.— № 4.— P. 794–810.
75. van de Burgt Y., Gkoupidenis P. Organic materials and devices for brain-inspired computing: From artificial implementation to biophysical realism // *MRS Bull.*—2020.— Vol. 45.— № 8.— P. 631–640.
76. Porter D.A., Easterling K.E., Sherif M.Y. Phase transformations in metals and

- alloys, third edition // Taylor & Francis Group.– 2009.– 521 p.
77. Choi S., Tan S.H., Li Z., Kim Y., Choi C., Chen P.-Y., Yeon H., Yu S., Kim J. SiGe epitaxial memory for neuromorphic computing with reproducible high performance based on engineered dislocations // *Nat. Mater.*– 2018.– Vol. 17.– № 4.– P. 335–340.
  78. Горшков О.Н., Шенгуров В.Г., Денисов С.А., Чалков В.Ю., Антонов И.Н., Круглов А.В., Шенина М.Е., Котомина В.Е., Филатов Д.О., Серов Д.А. Резистивное переключение в мемристорах на основе гетероструктур Ag/Ge/Si // *Письма в журнал технической физики.*– 2020.– Т. 46.– № 2.– С. 44.
  79. Zeng T., Zou X., Wang Z., Yu G., Yang Z., Rong H., Zhang C., Xu H., Lin Y., Zhao X., Ma J., Zhu G., Liu Y. Zeolite-Based Memristive Synapse with Ultralow Sub-10-fJ Energy Consumption for Neuromorphic Computation // *Small.*– 2021.– Vol. 17.– № 13.– P. 2006662.
  80. Ahn M., Park Y., Lee S.H., Chae S., Lee J., Heron J.T., Kioupakis E., Lu W.D., Phillips J.D. Memristors Based on (Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W) High-Entropy Oxides // *Adv. Electron. Mater.*– 2021.– Vol. 7.– № 5.– P. 2001258.
  81. Lin C.-Y., Lin M.-H., Wu M.-C., Lin C.-H., Tseng T.-Y. Improvement of Resistive Switching Characteristics in SrZrO<sub>3</sub> Thin Films With Embedded Cr Layer // *IEEE Electron Device Lett.*– 2008.– Vol. 29.– № 10.– P. 1108–1111.
  82. Lin M.-H., Wu M.-C., Lin C.-H., Tseng T.-Y. Resistive switching characteristics and mechanisms of Pt-embedded SrZrO<sub>3</sub> memory devices // *J. Appl. Phys.*– 2010.– Vol. 107.– № 12.– P. 124117.
  83. Wang Y., Liu Q., Long S., Wang W., Wang Q., Zhang M., Zhang S., Li Y., Zuo Q., Yang J., Liu M. Investigation of resistive switching in Cu-doped HfO<sub>2</sub> thin film for multilevel non-volatile memory applications // *Nanotechnology.*– 2010.– Vol. 21.– № 4.– P. 045202.
  84. Lim S., Sung C., Kim H., Kim T., Song J., Kim J.-J., Hwang H. Improved Synapse Device With MLC and Conductance Linearity Using Quantized Conduction for

- Neuromorphic Systems // *IEEE Electron Device Lett.*– 2018.– Vol. 39.– № 2.– P. 312–315.
85. Zhong S., Duan S., Cui Y. Electrode dependence of resistive switching in Au/Ni–Au nanoparticle devices // *RSC Adv.*– 2014.– Vol. 4.– № 77.– P. 40924–40929.
86. Филатов Д.О., Шенина М.Е., Роженцов И.А., Коряжкина М.Н., Новиков А.С., Антонов И.Н., Ершов А.В., Горшков А.П., Горшков О.Н. Влияние оптического излучения на резистивное переключение в МДП-структурах на основе пленок  $ZrO_2(Y)$  с наночастицами Au // *Физика и техника полупроводников.*– 2021.– Т. 55.– № 9.– С. 754.
87. Li C., Beirne G.J., Kamita G., Lakhwani G., Wang J., Greenham N.C. Probing the switching mechanism in ZnO nanoparticle memristors // *J. Appl. Phys.*– 2014.– Vol. 116.– № 11.
88. Chang W.Y., Cheng K.J., Tsai J.M., Chen H.J., Chen F., Tsai M.J., Wu T.B. Improvement of resistive switching characteristics in  $TiO_2$  thin films with embedded Pt nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.*– 2009.– Vol. 95.– № 4.– P. 042104.
89. Chen L., Gou H.-Y., Sun Q.-Q., Zhou P., Lu H.-L., Wang P.-F., Ding S.-J., Zhang D. Enhancement of Resistive Switching Characteristics in  $Al_2O_3$ -Based RRAM With Embedded Ruthenium Nanocrystals // *IEEE Electron Device Lett.*– 2011.– Vol. 32.– № 6.– P. 794–796.
90. Liu Q., Long S., Lv H., Wang W., Niu J., Huo Z., Chen J., Liu M. Controllable growth of nanoscale conductive filaments in solid-electrolyte-based ReRAM by using a metal nanocrystal covered bottom electrode // *ACS Nano.*– 2010.– Vol. 4.– № 10.– P. 6162–6168.
91. Uenuma M., Kawano K., Zheng B., Okamoto N., Horita M., Yoshii S., Yamashita I., Uraoka Y. Resistive random access memory utilizing ferritin protein with Pt nanoparticles // *Nanotechnology.*– 2011.– Vol. 22.– № 21.– P. 215201.
92. Banerjee W., Maikap S., Tien T.-C., Li W.-C., Yang J.-R. Impact of metal nano layer thickness on tunneling oxide and memory performance of core-shell iridium-oxide nanocrystals // *J. Appl. Phys.*– 2011.– Vol. 110.– № 7.– P. 074309.

93. Banerjee W., Maikap S. Improvement of resistive switching memory parameters using  $\text{IrO}_x$  Nanodots in high- $\kappa$   $\text{AlO}_x$  Cross-Point // Proceedings of Technical Program of 2012 VLSI Technology, System and Application.– 2012.– Vol. 31.– № 6.– P. 1–2.
94. Wang D.-T., Dai Y.-W., Xu J., Chen L., Sun Q.-Q., Zhou P., Wang P.-F., Ding S.-J., Zhang D.W. Resistive Switching and Synaptic Behaviors of  $\text{TaN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{ITO}$  Flexible Devices With Embedded Ag Nanoparticles // IEEE Electron Device Lett.– 2016.– Vol. 37.– № 7.– P. 878–881.
95. Martyshov M.N., Emelyanov A.V., Demin V.A., Nikiruy K.E., Minnekhanov A.A., Nikolaev S.N., Taldenkov A.N., Ovcharov A.V., Presnyakov M.Y., Sitnikov A.V., Vasiliev A.L., Forsh P.A., Granovsky A.B., Kashkarov P.K., Kovalchuk M.V., Rylkov V.V. Multifilamentary Character of Anticorrelated Capacitive and Resistive Switching in Memristive Structures Based on  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$  Nanocomposite // Phys. Rev. Appl.– 2020.– Vol. 14.– № 3.– P. 034016.
96. Никируй К.Э., Ильясов А.И., Емельянов А.В., Ситников А.В., Рыльков В.В., Демин В.А. Мемристоры на основе наноразмерных слоев  $\text{LiNbO}_3$  и композита  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$  // Физика твердого тела.– 2020.– Т. 62.– № 9.– С. 1562.
97. Shchanikov S., Zuev A., Bordanov I., Danilin S., Lukoyanov V., Korolev D., Belov A., Pigareva Y., Gladkov A., Pimashkin A., Mikhaylov A., Kazantsev V., Serb A. Designing a bidirectional, adaptive neural interface incorporating machine learning capabilities and memristor-enhanced hardware // Chaos, Solitons & Fractals.– 2021.– Vol. 142.– P. 110504.
98. Potrebić M., Tošić D., Biolek D. RF/Microwave Applications of Memristors // Studies in Computational Intelligence.– 2017.– Vol. 701.– P. 159–185.
99. Ascoli A., Tetzlaff R., Corinto F., Mirchev M., Gilli M. Memristor-based filtering applications // 2013 14th Latin American Test Workshop - LATW.– 2013.– Vol. 20.– № 1.– P. 1–6.

100. Sah M.P., Rajamani V., Mannan Z.I., Eroglu A., Kim H., Chua L. A Simple Oscillator Using Memristor // *Studies in Computational Intelligence*.– 2017.– Vol. 701.– P. 19–58.
101. Jothimurugan R., Sabarathinam S., Suresh K., Thamilmaran K. Experimental Analogue Implementation of Memristor Based Chaotic Oscillators // *Studies in Computational Intelligence*.– 2017.– Vol. 701.– P. 343–370.
102. James A.P. An overview of memristive cryptography // *Eur. Phys. J. Spec. Top.*– 2019.– Vol. 228.– № 10.– P. 2301–2312.
103. Andreeva N., Mazing D., Romanov A., Gerasimova M., Chigirev D., Luchinin V. Contact Engineering Approach to Improve the Linearity of Multilevel Memristive Devices // *Micromachines*.– 2021.– Vol. 12.– № 12.– P. 1567.
104. Ohno T., Hasegawa T., Tsuruoka T., Terabe K., Gimzewski J.K., Aono M. Short-term plasticity and long-term potentiation mimicked in single inorganic synapses // *Nat. Mater.*– 2011.– Vol. 10.– № 8.– P. 591–595.
105. Pan R., Li J., Zhuge F., Zhu L., Liang L., Zhang H., Gao J., Cao H., Fu B., Li K. Synaptic devices based on purely electronic memristors // *Appl. Phys. Lett.*– 2016.– Vol. 108.– № 1.– P. 013504.
106. Zhu J., Zhang T., Yang Y., Huang R. A comprehensive review on emerging artificial neuromorphic devices // *Appl. Phys. Rev.*– 2020.– Vol. 7.– № 1.– P. 011312.
107. Tavanaei A., Ghodrati M., Kheradpisheh S.R., Masquelier T., Maida A. Deep learning in spiking neural networks // *Neural Networks*.– 2019.– Vol. 111.– P. 47–63.
108. Zamarreño-Ramos C., Camuñas-Mesa L.A., Pérez-Carrasco J.A., Masquelier T., Serrano-Gotarredona T., Linares-Barranco B. On Spike-Timing-Dependent-Plasticity, Memristive Devices, and Building a Self-Learning Visual Cortex // *Front. Neurosci.*– 2011.– Vol. 5.– № 3.– P. 26.
109. Xiao Z., Huang J. Energy-Efficient Hybrid Perovskite Memristors and Synaptic Devices // *Adv. Electron. Mater.*– 2016.– Vol. 2.– № 7.– P. 1600100.

110. Wang W., Wang M., Ambrosi E., Bricalli A., Laudato M., Sun Z., Chen X., Ielmini D. Surface diffusion-limited lifetime of silver and copper nanofilaments in resistive switching devices // *Nat. Commun.*– 2019.– Vol. 10.– № 1.– P. 81.
111. Yang R., Huang H.-M., Hong Q.-H., Yin X.-B., Tan Z.-H., Shi T., Zhou Y.-X., Miao X.-S., Wang X.-P., Mi S.-B., Jia C.-L., Guo X. Synaptic Suppression Triplet-STDP Learning Rule Realized in Second-Order Memristors // *Adv. Funct. Mater.*– 2018.– Vol. 28.– № 5.– P. 1704455.
112. Emmert-Streib F., Yang Z., Feng H., Tripathi S., Dehmer M. An Introductory Review of Deep Learning for Prediction Models With Big Data // *Front. Artif. Intell.*– 2020.– Vol. 3.– № 2.– P. 4.
113. Yao P., Wu H., Gao B., Tang J., Zhang Q., Zhang W., Yang J.J., Qian H. Fully hardware-implemented memristor convolutional neural network // *Nature.*– 2020.– Vol. 577.– № 7792.– P. 641–646.
114. Nguyen D.-A., Tran X.-T., Iacopi F. A Review of Algorithms and Hardware Implementations for Spiking Neural Networks // *J. Low Power Electron. Appl.*– 2021.– Vol. 11.– № 2.– P. 23.
115. Sboev A., Vlasov D., Rybka R., Serenko A. Solving a classification task by spiking neurons with STDP and temporal coding // *Procedia Comput. Sci.*– 2018.– Vol. 123.– P. 494–500.
116. Irmak H., Corradi F., Detterer P., Alachiotis N., Ziener D. A Dynamic Reconfigurable Architecture for Hybrid Spiking and Convolutional FPGA-Based Neural Network Designs // *J. Low Power Electron. Appl.*– 2021.– Vol. 11.– № 3.– P. 32.
117. Lee J.H., Delbruck T., Pfeiffer M. Training Deep Spiking Neural Networks Using Backpropagation // *Front. Neurosci.*– 2016.– Vol. 10.– № 11.– P. 508.
118. Andreeva N.V., Ryndin E.A., Gerasimova M.I. Memristive Logic Design of Multifunctional Spiking Neural Network with Unsupervised Learning // *Bionanoscience.*– 2020.– Vol. 10.– № 4.– P. 824–833.
119. Querlioz D., Bichler O., Dollfus P., Gamrat C. Immunity to Device Variations in a

- Spiking Neural Network With Memristive Nanodevices // IEEE Trans. Nanotechnol.– 2013.– Vol. 12.– № 3.– P. 288–295.
120. Massey L.K. Parylene // Permeability Properties of Plastics and Elastomers.– 2003.– P. 131–133.
121. Zhang Y., Zhang J., Le S., Niu L., Tao J., Liang J., Zhang L., Kang X. Parylene C as an Insulating Polymer for Implantable Neural Interfaces: Acute Electrochemical Impedance Behaviors in Saline and Pig Brain In Vitro // Polymers.– 2022.– Vol. 14.– № 15.– P. 3033.
122. Raos B.J., Simpson M.C., Doyle C.S., Graham E.S., Unsworth C.P. Evaluation of parylene derivatives for use as biomaterials for human astrocyte cell patterning // PLoS One.– 2019.– Vol. 14.– № 6.– P. e0218850.
123. Gorham W.F. A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes // J. Polym. Sci. Part A-1.– 1966.– Vol. 4.– № 12.– P. 3027–3039.
124. Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A. V., Ryzhikov I.A., Erina N.A., Su C., Pebalk A. V., Ozerin S.A., Chvalun S.N. Electrical properties, structure, and surface morphology of poly(p-xylylene)–silver nanocomposites synthesized by low-temperature vapor deposition polymerization // Appl. Phys. A.– 2013.– Vol. 110.– № 2.– P. 413–422.
125. Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A. V., Ryzhikov I.A., Kiryukhin Y.I., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Erina N.A., Pebalk A. V., Odarchenko Y.I., Chvalun S.N., Ivanov D.A. Structure and optical properties of thin poly(p-xylylene) – silver nanocomposite films prepared by low-temperature vapor deposition polymerization // Polymer.– 2015.– Vol. 71.– P. 60–69.
126. Википедия. Поли-пара-ксилилен [Электронный ресурс].– URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Поли-пара-ксилилен>.
127. Shvetsov B., Minnekhanov A., Emelyanov A.V., Ilyasov A.I., Grishchenko Y. V., Zhanaveskin M.L., Nesmelov A.A., Streltsov D.R., Patsaev T.D., Vasiliev A.L., Rylkov V., Demin V. Parylene-based memristive crossbar structures with

- multilevel resistive switching for neuromorphic computing // *Nanotechnology*.– 2022.– Vol. 33.– № 25.– P. 255201.
128. Lanza M., Waser R., Ielmini D., Yang J.J., Goux L., Suñe J., Kenyon A.J., Mehonic A., Spiga S., Rana V., Wiefels S., Menzel S., Valov I., Villena M.A., Miranda E., Jing X., Campabadal F., Gonzalez M.B., Aguirre F., Palumbo F., Zhu K., Roldan J.B., Puglisi F.M., Larcher L., Hou T.-H., Prodromakis T., Yang Y., Huang P., Wan T., Chai Y., Pey K.L., Raghavan N., Dueñas S., Wang T., Xia Q., Pazos S. Standards for the Characterization of Endurance in Resistive Switching Devices // *ACS Nano*.– 2021.– Vol. 15.– № 11.– P. 17214–17231.
129. Никируй К.Э., Емельянов А.В., Демин В.А., Рыльков В.В., Ситников А.В., Кашкаров П.К. Прецизионный алгоритм переключения мемристора в состояние с заданным сопротивлением // *Письма в журнал технической физики*.– 2018.– Т. 44.– № 10.– С. 20.
130. Marchewka A., Roesgen B., Skaja K., Du H., Jia C.L., Mayer J., Rana V., Waser R., Menzel S. Nanoionic Resistive Switching Memories: On the Physical Nature of the Dynamic Reset Process // *Adv. Electron. Mater.*– 2016.– Vol. 2.– № 1.– P. 1500233.
131. Pahinkar D.G., Basnet P., West M.P., Zivasatienraj B., Weidenbach A., Doolittle W.A., Vogel E., Graham S. Experimental and computational analysis of thermal environment in the operation of HfO<sub>2</sub> memristors // *AIP Adv.*– 2020.– Vol. 10.– № 3.
132. MUMPS: a parallel sparse direct solver [Electronic resource].– URL: <https://graal.ens-lyon.fr/MUMPS/index.php>.
133. Kim S., Kim S.-J., Kim K.M., Lee S.R., Chang M., Cho E., Kim Y.-B., Kim C.J., - In Chung U., Yoo I.-K. Physical electro-thermal model of resistive switching in bi-layered resistance-change memory // *Sci. Rep.*– 2013.– Vol. 3.– P. 1680.
134. Cameron R.J., Kudsia C.M., Mansour R.R. Conductivities of Metals // *Microwave Filters for Communication Systems*.– 2018.– P. 863.
135. Chen Z., Li W., Li R., Zhang Y., Xu G., Cheng H. Fabrication of Highly



- Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing // *Langmuir*.– 2013.– Vol. 29.– № 45.– P. 13836–13842.
136. Specialty Coating Systems Inc. Product datasheet Parylene [Electronic resource].– 2007.– P. 1–12.– URL: <https://www.physics.rutgers.edu/~podzorov/parylene%20properties.pdf>.
137. Carvill J. Thermodynamics and heat transfer // *Mechanical Engineer's Data Handbook*.– Elsevier, 1993.– Vol. 1.– 102–145 p.
138. Wang L., Wen J., Yang C., Xiong B. Potential of ITO thin film for electrical probe memory applications // *Sci. Technol. Adv. Mater.*– 2018.– Vol. 19.– № 1.– P. 791–801.
139. Korobeinikov I.I., Chebykin D., Yu X., Seetharaman S., Volkova O. Density of tin, silver and copper // *Arch. Mater. Sci. Eng.*– 2018.– Vol. 1.– № 92.– P. 28–32.
140. Thuau D., Koymen I., Cheung R. A microstructure for thermal conductivity measurement of conductive thin films // *Microelectron. Eng.*– 2011.– Vol. 88.– № 8.– P. 2408–2412.
141. Katayama K., Nomura H., Ogata H., Eitoku T. Diffusion coefficients for nanoparticles under flow and stop-flow conditions // *Phys. Chem. Chem. Phys.*– 2009.– Vol. 11.– № 44.– P. 10494–10499.
142. Pytlak K. Personal Key Indicators of Heart Disease [Electronic resource].– 2022.– URL: <https://www.kaggle.com/datasets/kamilpytlak/personal-key-indicators-of-heart-disease>.
143. Potdar K., Pardawala T.S., Pai C.D. A Comparative Study of Categorical Variable Encoding Techniques for Neural Network Classifiers // *Int. J. Comput. Appl.*– 2017.– Vol. 175.– № 4.– P. 7–9.
144. Kurska M.B., Rudnicki W.R. Feature Selection with the Boruta Package // *J. Stat. Softw.*– 2010.– Vol. 36.– № 11.– P. 1–13.
145. Flach P., Hernández-Orallo J., Ferri C. A coherent interpretation of AUC as a measure of aggregated classification performance // *Proc. 28th Int. Conf. Mach.*

- Learn. ICML 2011.– 2011.– № 1.– P. 657–664.
146. Hajian-Tilaki K. Receiver Operating Characteristic (ROC) Curve Analysis for Medical Diagnostic Test Evaluation. // *Casp. J. Intern. Med.*– 2013.– Vol. 4.– № 2.– P. 627–635.
147. Akiba T., Sano S., Yanase T., Ohta T., Koyama M. Optuna: A Next-generation Hyperparameter Optimization Framework // *KDD '19 Proc. 25th ACM SIGKDD Int. Conf. Knowl. Discov. Data Min.*– 2019.– P. 2623–2631.
148. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods [Electronic resource].– 2012.– URL: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>.
149. Ren Y., Chang C.-L., Ting L.-Y., Zhou L., Mao J.-Y., Zhang S.-R., Chou H.-H., Yang J.-Q., Zhou Y., Han S.-T. Flexible Pyrene/Phenanthro[9,10-*d*]imidazole-Based Memristive Devices for Mimicking Synaptic Plasticity // *Adv. Intell. Syst.*– 2019.– Vol. 1.– № 1.– P. 1900008.
150. Park H., Kim M., Lee S. Introduction of Interfacial Load Polymeric Layer to Organic Flexible Memristor for Regulating Conductive Filament Growth // *Adv. Electron. Mater.*– 2020.– Vol. 6.– № 10.– P. 2000582.
151. Wang Z., Zeng F., Yang J., Chen C., Pan F. Resistive Switching Induced by Metallic Filaments Formation through Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) // *ACS Appl. Mater. Interfaces.*– 2012.– Vol. 4.– № 1.– P. 447–453.
152. Sun J., Chen Q., Fan F., Zhang Z., Han T., He Z., Wu Z., Yu Z., Gao P., Chen D., Zhang B., Liu G. A dual-mode organic memristor for coordinated visual perceptive computing // *Fundam. Res.*– 2022.
153. 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 // *J. Phys. Conf. Ser.*– 2021.– Vol. 1758.– № 1.– P. 012025.
154. Wei H., Eilers H. Electrical conductivity of thin-film composites containing silver nanoparticles embedded in a dielectric fluoropolymer matrix // *Thin Solid Films.*– 2008.– Vol. 517.– № 2.– P. 575–581.

155. Почтенный А.Е. Прыжковая проводимость на постоянном токе в собственных и примесных органических полупроводниках: монография.— Минск : БГТУ, 2016.— 171 стр.
156. Кудряшов М.А., Машин А.И., Логунов А.А., Chidichimo G., Filpo G. De. Частотная зависимость проводимости в нанокompозитах Ag/PAN // Журнал технической физики.— 2012.— № 7.— С. 69.
157. Chekol S.A., Menzel S., Ahmad R.W., Waser R., Hoffmann-Eifert S. Effect of the Threshold Kinetics on the Filament Relaxation Behavior of Ag-Based Diffusive Memristors // Adv. Funct. Mater.— 2022.— Vol. 32.— № 15.— P. 2111242.
158. Kotova M.S., Drozdov K.A., Dubinina T. V., Kuzmina E.A., Tomilova L.G., Vasiliev R.B., Dudnik A.O., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. In situ impedance spectroscopy of filament formation by resistive switches in polymer based structures // Sci. Rep.— 2018.— Vol. 8.— № 1.— P. 9080.
159. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Second Edition / ed. Barsoukov E., Macdonald J.R.— John Wiley & Sons, Inc., 2015.— 606 p.
160. Koltunowicz T.N., Zukowski P., Milosavljević M., Saad A.M., Kasiuk J.V., Fedotova J.A., Kalinin Y.E., Sitnikov A.V., Fedotov A.K. AC/DC conductance in granular nanocomposite films  $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  // J. Alloys Compd.— 2014.— Vol. 586.— P. S353–S356.
161. Michel D. Test of the formal basis of Arrhenius law with heat capacities // Phys. A Stat. Mech. its Appl.— 2018.— Vol. 510.— P. 188–199.
162. Bi G.Q., Poo M.M. Synaptic modifications in cultured hippocampal neurons: Dependence on spike timing, synaptic strength, and postsynaptic cell type // J. Neurosci.— 1998.— Vol. 18.— № 24.— P. 10464–10472.