МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научно-образовательный центр «Физика твердотельных наноструктур» (НОЦ ФТНС)

Учебно-научный образовательный комплекс для учащихся школ, лицеев, студентов и магистрантов по направлению «Перспективные материалы и технологии» (Пилотный проект)

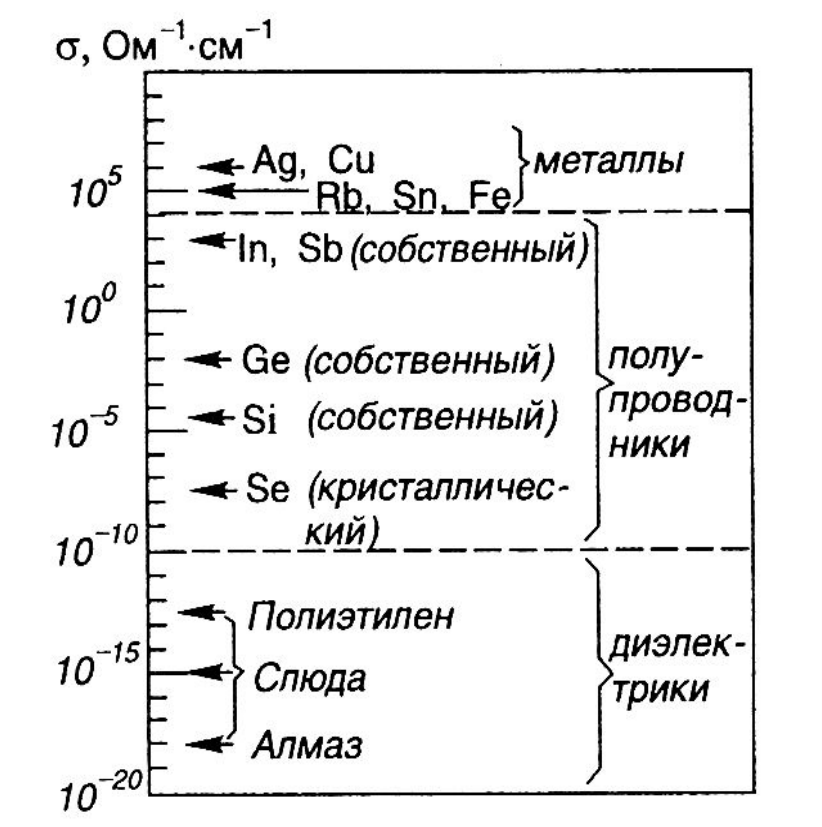
Нижнего Новгорода в 2019 г.

Электронные свойства твёрдых тел

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Классификация твердых тел по величине электропроводности

По величине удельной электропроводности все твердые тела можно разделить на три большие группы: *металлы, диэлектрики и полупроводники.*



Электронные свойства твёрдых тел

Электронная проводимость металлов

Средняя кинетическая энергия одноатомной молекулы идеального газа согласно молекулярно-кинетической теории:

$$m\bar{u}^2 / 2 = (3 / 2)kT,$$

откуда

$$\bar{u} = \sqrt{(3kT / m)},$$

Для комнатной температуры (300 К) скорость хаотического движения электронов около 110 км/с.

В проводнике площадью поперечного сечения *S* и длиной *l* образовать однородное электрическое поле с напряженностью $\bar{E}$, то на каждый свободный электрон будет действовать сила $F = eE$, где *e* — заряд электрона.

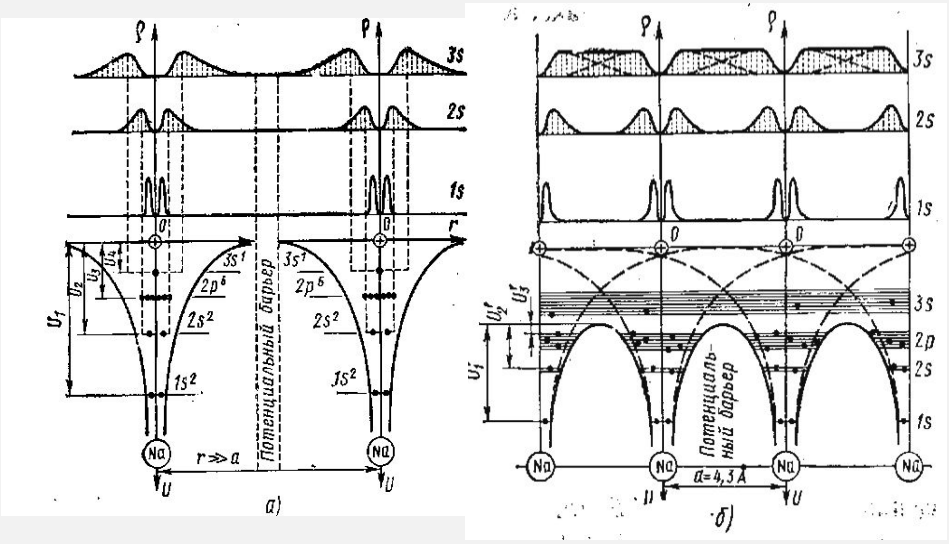
Средняя длина свободного пробега электрона $\bar{\lambda}$ (расстояние, которое проходит электрон между двумя последовательными столкновениями с ионами кристаллической решетки) имеет такой же порядок, как и постоянная кристаллической решетки (приблизительно 10^{-8} см).

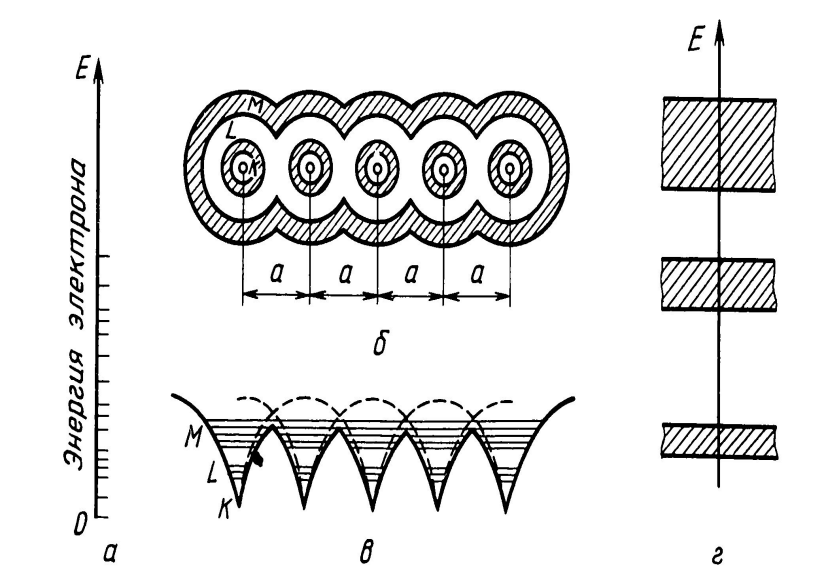
Скорость хаотического движения свободных электронов в металлах во много раз больше, чем скорость их направленного движения при образовании тока, т.е. $\bar{v} << \bar{u}$.

ЗОННАЯ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Обобществление электронов в кристалле

В твердом теле расстояния между атомами настолько малы, что каждый из них оказывается в достаточно сильном поле соседних атомов.



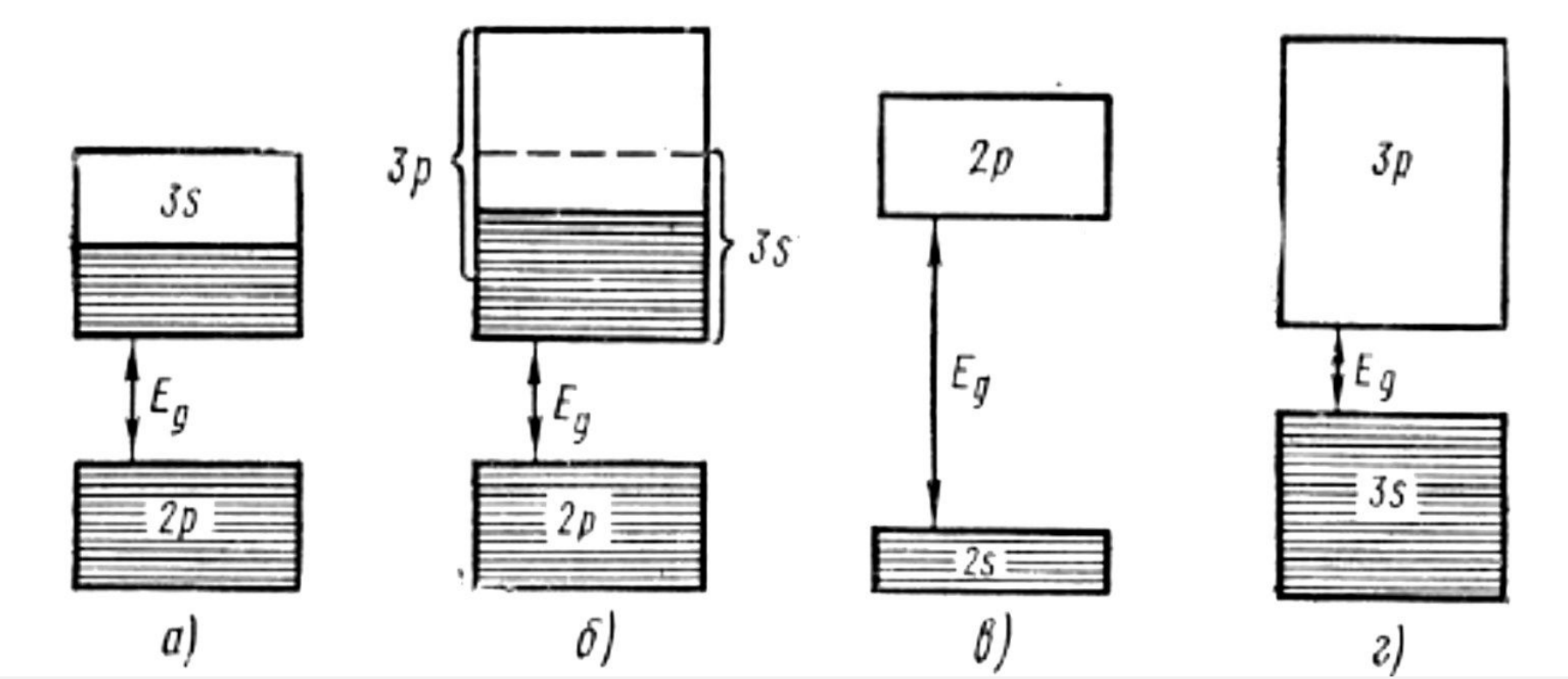


Энергетическая схема

а – энергетические уровни в изолированном атоме
б – атомы в одномерном кристалле
в – внутрикристаллическое потенциальное поле
г – расположение энергетических зон

ЗОННАЯ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

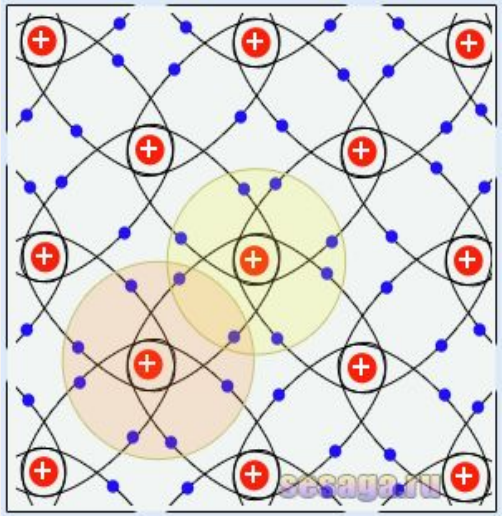
заполнение зон, **ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ**

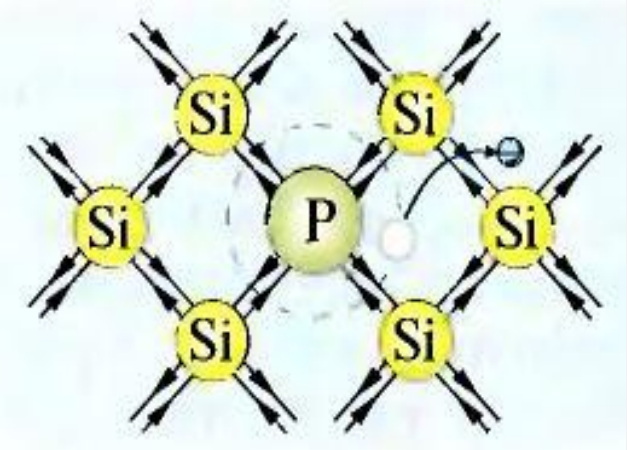


ЗОННАЯ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

При наличии в структуре дефектов в запрещенной зоне возникают энергетические уровни, либо занятые электронами, либо свободные.
Энергетические уровни в запрещенной зоне кристалла могут возникнуть и тогда, когда в нем имеются чужеродные атомы.





Электронная проводимость.

Мемристоры.

Новый тип энергонезависимой памяти и другие применения.

Актуальность

Создание резистивной энергонезависимой памяти (RRAM) – интенсивно развивающееся направление в наноэлектронике.

- RRAM имеет простую структуру;
- Мощность переключения (пикоджоули), что в сотню раз меньше, чем это необходимо для операций с элементами флэш-памяти;
- Может быть достигнута высокая плотность записи (размер одного элемента ~ 10 nm2);
- Сейчас время записи в RRAM составляет ~5нс;
- Время хранения информации ограничено химическими процессами деградации материала (более 10 лет);
- Большее число циклов переключения (10 миллионов);
- Процесс изготовления совместим с CMOS технологией.

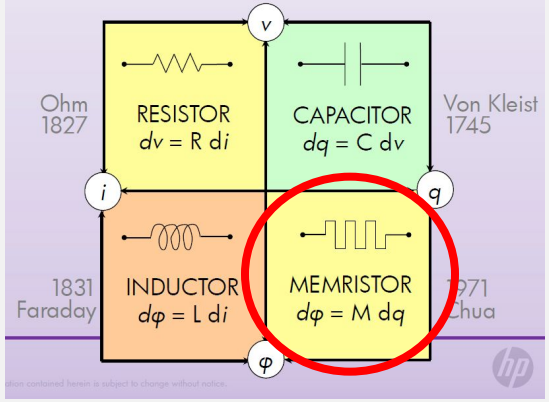
Мемристивные системы – новая парадигма в электронике

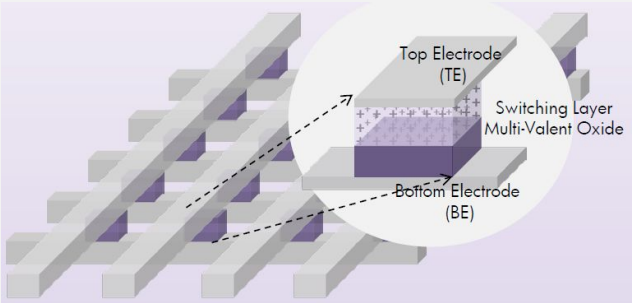
Мемристор

Эффект резистивного переключения, известный с 1960-х, в настоящее время считается основой для “…нового поколения компьютеров и устройств хранения данных с низким энергопотреблением, а также нового класса нейроморфных самообучающихся систем” M.D. Ventra, Yu.V. Pershin, L.O. Chua. Proc. IEEE **97**, 1717 (2009)

L.O. Chua. IEEE Trans. Cirquit Theory **18**, 507 (1971)

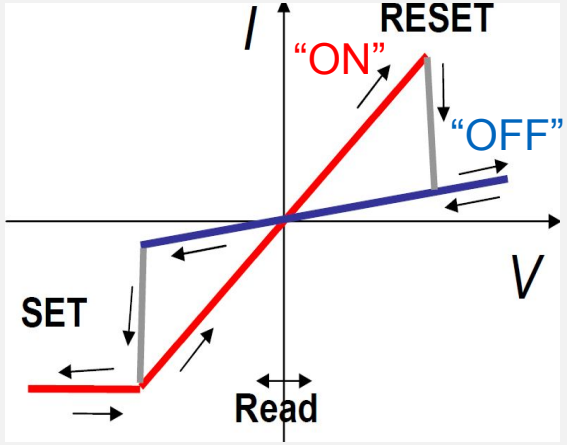
“Мозг сделан из мемристоров…”





D. B. Strukov et al. Nature **453**, 80 (2008)

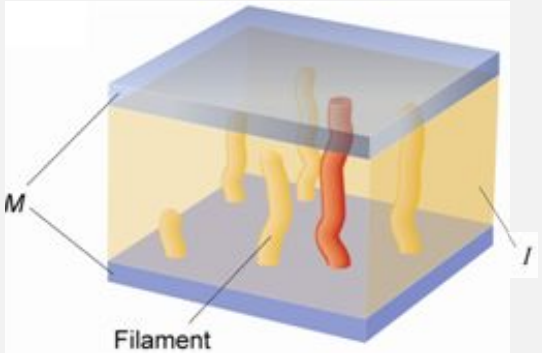
Эффект биполярного переключения



Мемристор реализуется в простой тонкопленочной структуре **металл/диэлектрик (полупроводник)/металл**, которая демонстрирует воспроизводимое изменение сопротивления при подаче импульса напряжения (тока).

Наиболее распространенным механизмом переключения является обратимое формирование (разрыв) проводящих нитей (филаментов) в изолирующем слое.

Модель проводящих нитей



R. Waser et al. Nature Materials **6**, 833 (2007)

Актуальность

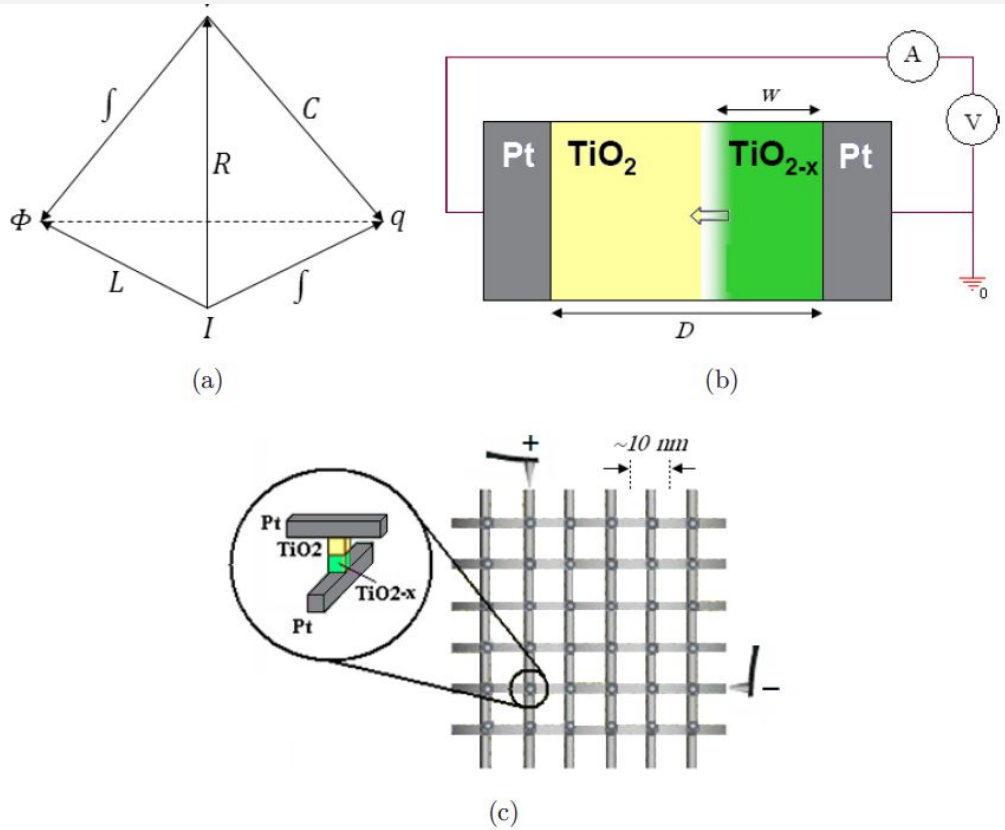
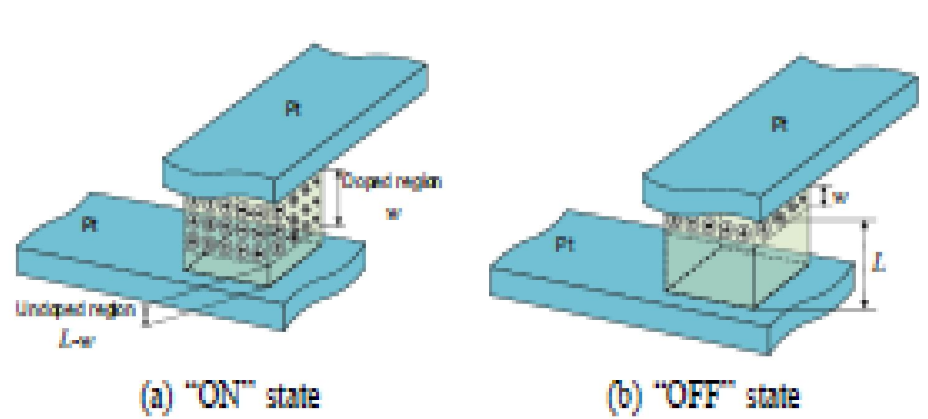


Fig. 1. Relationship, structure and architecture of memristor, (a) shows the Chua's pyramid and the new proposed element — memristor. The old circuit elements and relations are shown with solid lines and the new element is shown with a dashed line, (b) shows a conceptual graph of hp's memristor. By moving the boundary between TiO_2 (high resistance) and TiO_2-x (low resistance) regions, under the applying electric field, the total resistance of the device changes which results in a memristive effect, (c) shows hp's memristors in a crossbar ultra dense structure.

Резистивная память RRAM

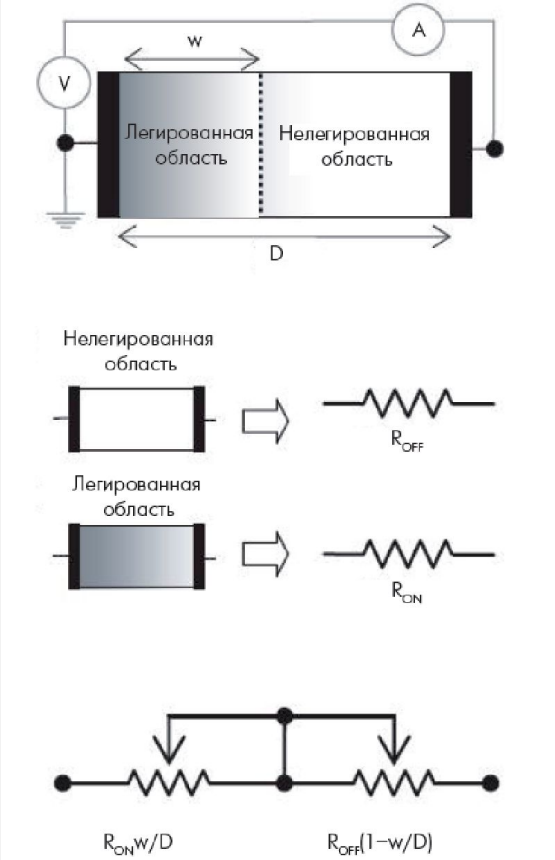
RRAM – мемристор – устройство, способное изменять сопротивление в зависимости от величины проходящего тока.



$$v(t) = \left(R_{ON}\frac{w(t)}{D} + R_{OFF}\left(1 - \frac{w(t)}{D}\right)\right)i(t).$$

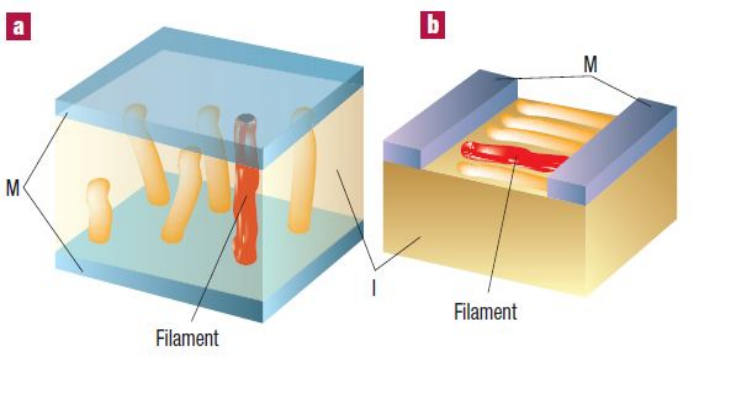
При этом граница смещается по закону [2]:

$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_V \frac{R_{ON}}{D} i(t),$$



Электроформовка

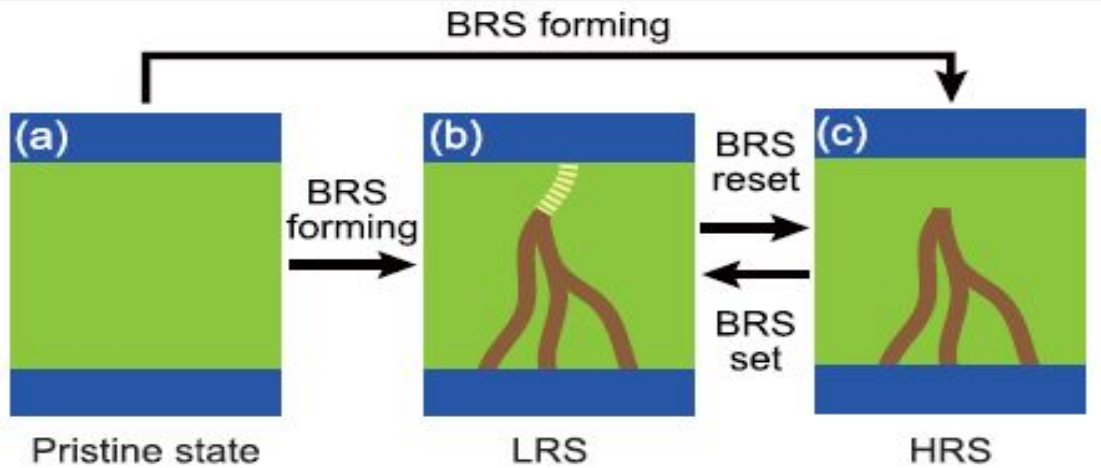
Электроформовка – радикальное изменения электрических свойств диэлектрика при приложении некоторого минимального напряжения Vф, где Vф – напряжение формовки. Накопленные экспериментальные результаты показывают, что степень формовки зависит от толщины диэлектрика и контролируется напряжением.
Наиболее легко формовка осуществляется в диэлектриках с химически активными анионами (TiOx, Ta2O5, Al2O3, NiOx, HfOx,фториды и др.) и облегчается, когда диэлектрик нестехиометрический.

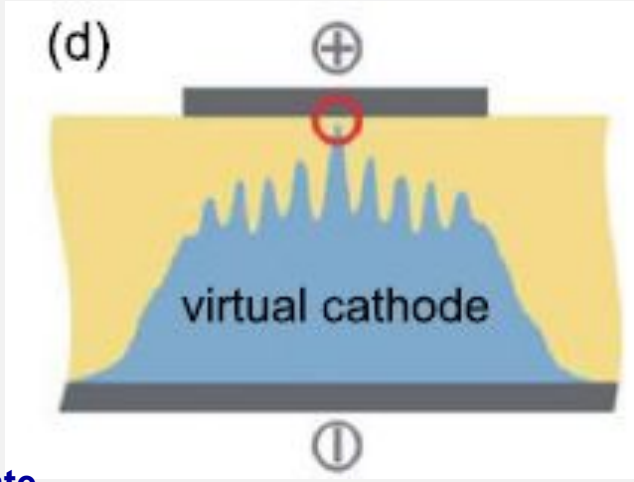


Модели процесса электроформовки в основном базируются на представлениях об образовании областей в диэлектрике, в которых происходят структурные изменения, приводящие к возникновению проводящего шнура через плёнку (R~ 10-100 nm). Наличие проводящих шнуров наблюдают экспериментально!

Филаментарная концепция резистивного переключения

Today's understanding of the resistive switching mechanisms are based mainly on the concept of conductive filaments (2-50 nm thick) emerging inside the insulator under the electric voltage applied to the electrodes of memristive stack
Inside the filaments, the modification of the atomic structure of the material takes place, which lead to local increasing of the electron conductivity of the material



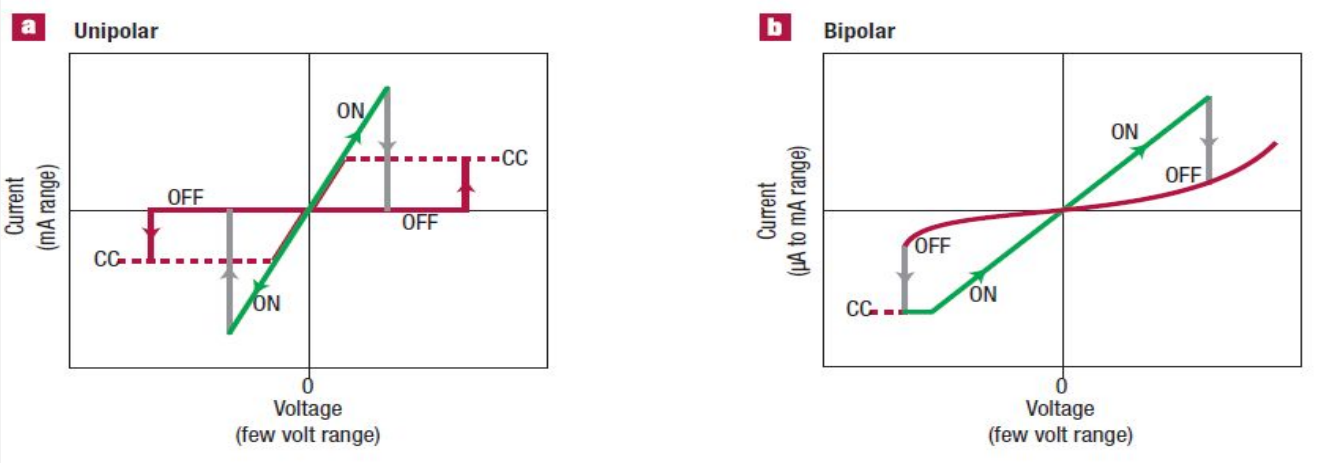


Low resistance state **High resistance state**

J.S. Lee et al. Appl. Phys. Rev. 2015, 2, 031303

R. Waser et al. Adv. Mater. 2009, 21, 2632

Резистивная память RRAM

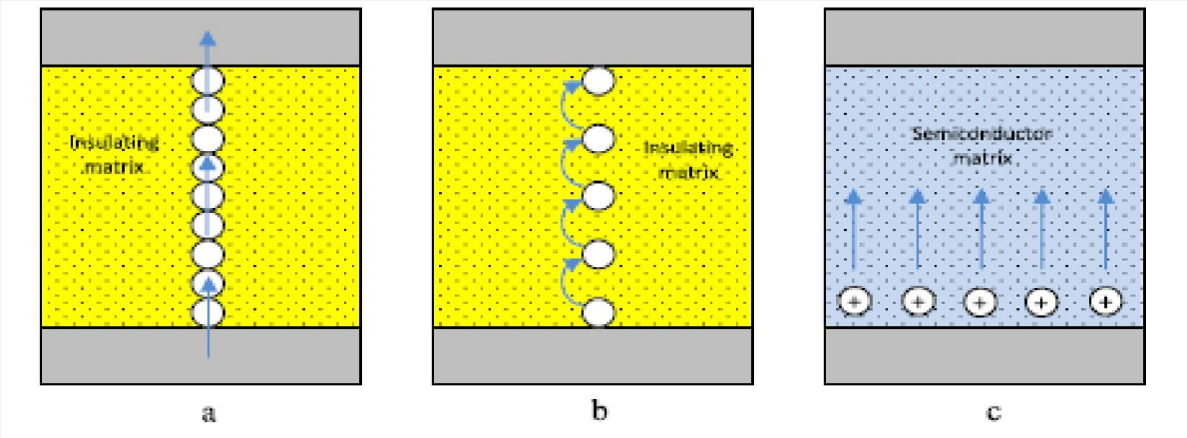


Из работы Rainer Waser, Masakazu Aono/ Nanoionics-based resistive switching memories // Nature Mater. 2007,Vol/6, P.833-840.

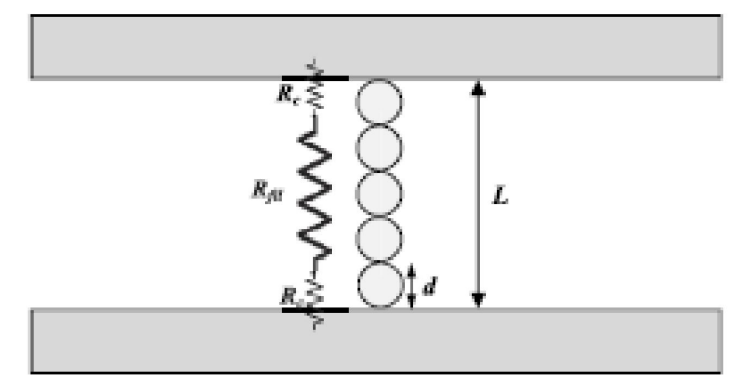
Одно из этих пороговых напряжений Voff повышает сопротивление и "открывает" мемристор (разрывает соединение). Это состояние обозначают как логический "0". Другое пороговое напряжение –Von– вызывает уменьшение сопротивления и "закрывает" мемристор, т.е. обеспечивает протекание тока.

***В* зависимости от конкретной системы МДМ, существуют два типа переключения из состояния с малым сопротивлением (ON) в состояние с большим значением сопротивления (OFF).**
а-униполярный механизм переключения происходит при одной полярности тока и напряжения; б- биполярный механизм переключения происходит при разной полярности напряжения и тока.

Три механизма резистивного переключения, обусловленные атомной перестройкой заряженных дефектов или примесей в материале

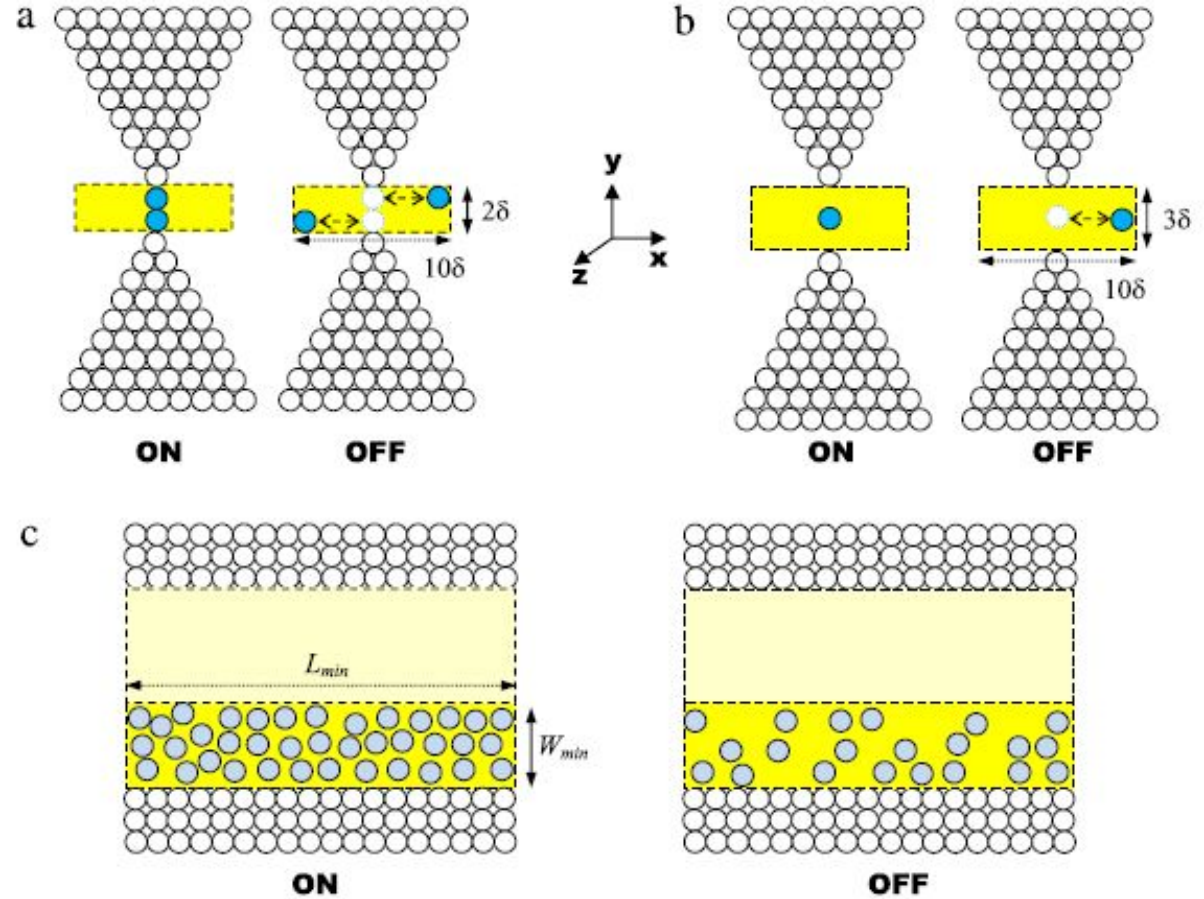


a) непрерывная проводящая нить в матрице между контактами;
b) дискретный канал с прыжковой проводимостью;
c) изменение интерфейсного сопротивления на границе раздела контакт – матрица.



$$R\text{bridge} = R\text{fil} + 2RC$$

Иллюстрация критических размеров памяти

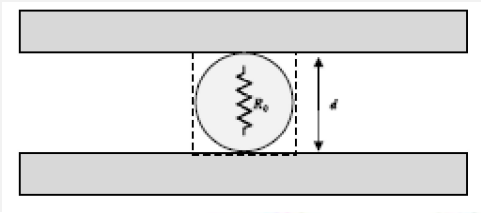


Nanotechnology **22** (2011) 254027 (21pp) doi:10.1088/0957-4484/22/25/254027

Scaling limits of resistive memories

Victor V Zhirnov1**, Roy Meade**2**, RalphK Cavin**1 **and Gurtej Sandhu**2

Оценка величины сопротивления одного атома между электродами



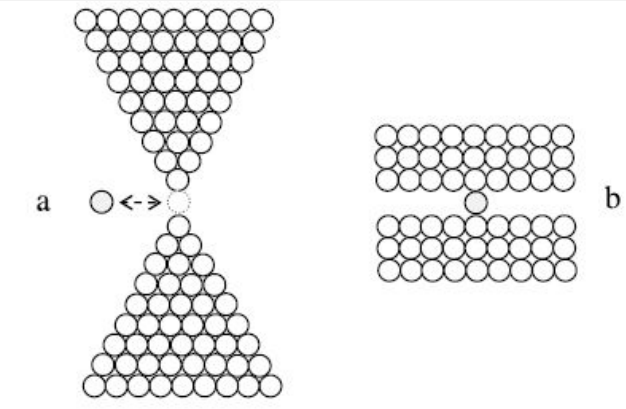
$$R_{\text{bridge}} = \rho_0 \left(\frac{\lambda_0}{\delta^2} + \frac{2}{\delta} \right).$$

В классическом приближении

$$R_{\text{fil}} = \rho^* \frac{L}{d^2} \qquad \rho^* = \rho_0 \frac{1-s}{1+s} \frac{\lambda_0}{d} \qquad \text{for } d \ll \lambda_0,$$

$$L = N\delta. \qquad \delta \approx n_{\text{at}}^{-\frac{1}{3}}.$$

$$R_{\text{bridge}} = 12.87\ \text{k}\Omega.$$



Возможные реальные конфигурации для мостиковых структур

В квантовом приближении

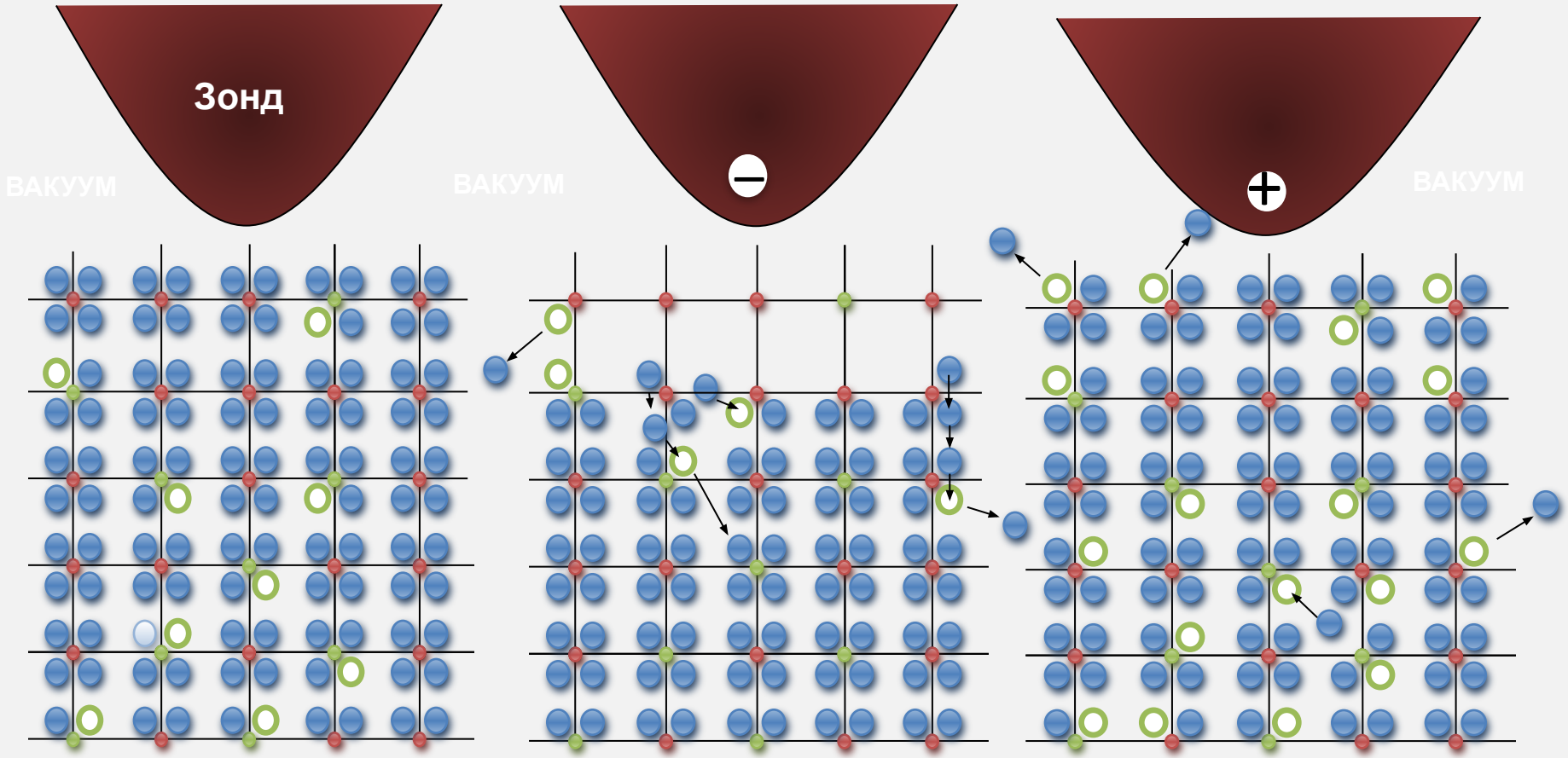
$$\Delta E \Delta t \geqslant \frac{h}{2} \qquad \Delta t = \frac{h}{2\Delta E} = \frac{h}{2eV}.$$

$$I_{\text{AB}} = \frac{e}{\Delta t}. \qquad I_{\text{AB}} = \frac{2e^2}{h} V = \frac{V}{R_0}$$

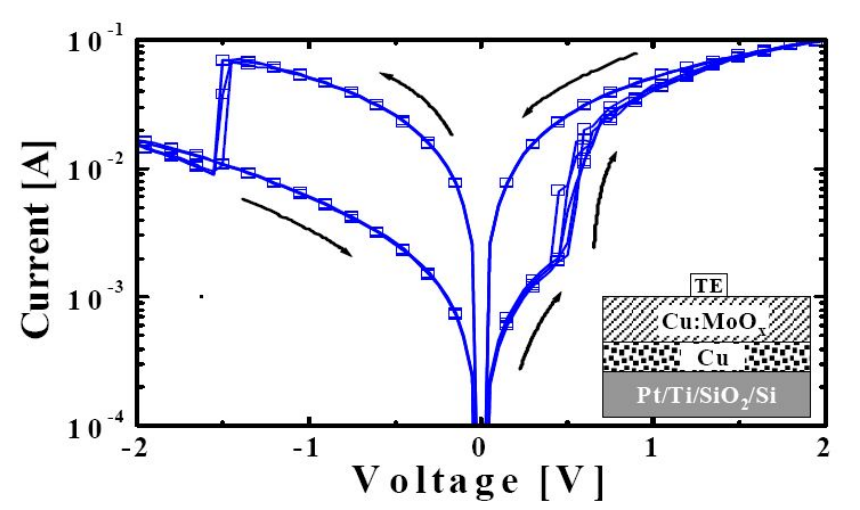
$$R_0 = \frac{h}{2e^2} = 12.95\ \text{k}\Omega$$

Nanotechnology **22** (2011) 254027 (21pp) doi:10.1088/0957-4484/22/25/254027
Scaling limits of resistive memories
Victor V Zhirnov1**, Roy Meade**2**, RalphK Cavin**1 **and Gurtej Sandhu**2

Качественная модель электрополевого биполярного переключения в макроскопических структурах на основе YSZ



Выбор материалов структуры для элементов RRAM



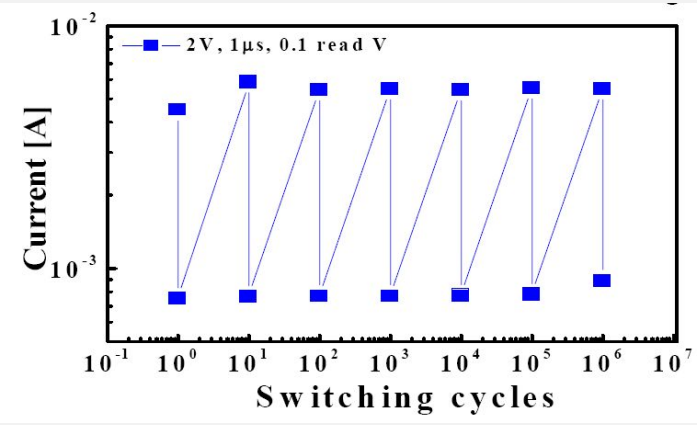
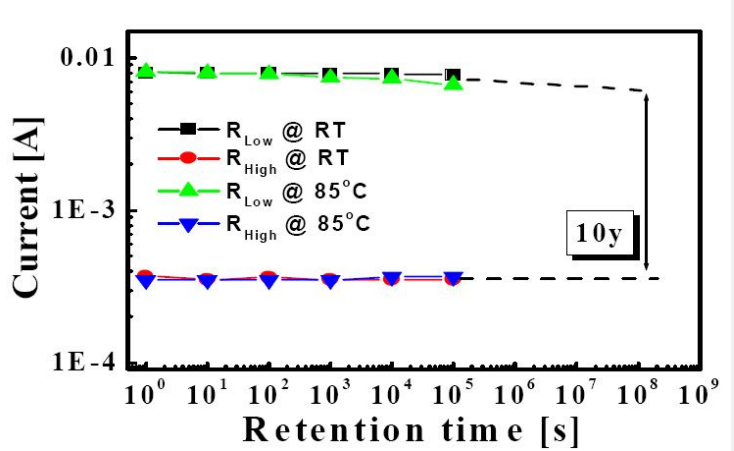
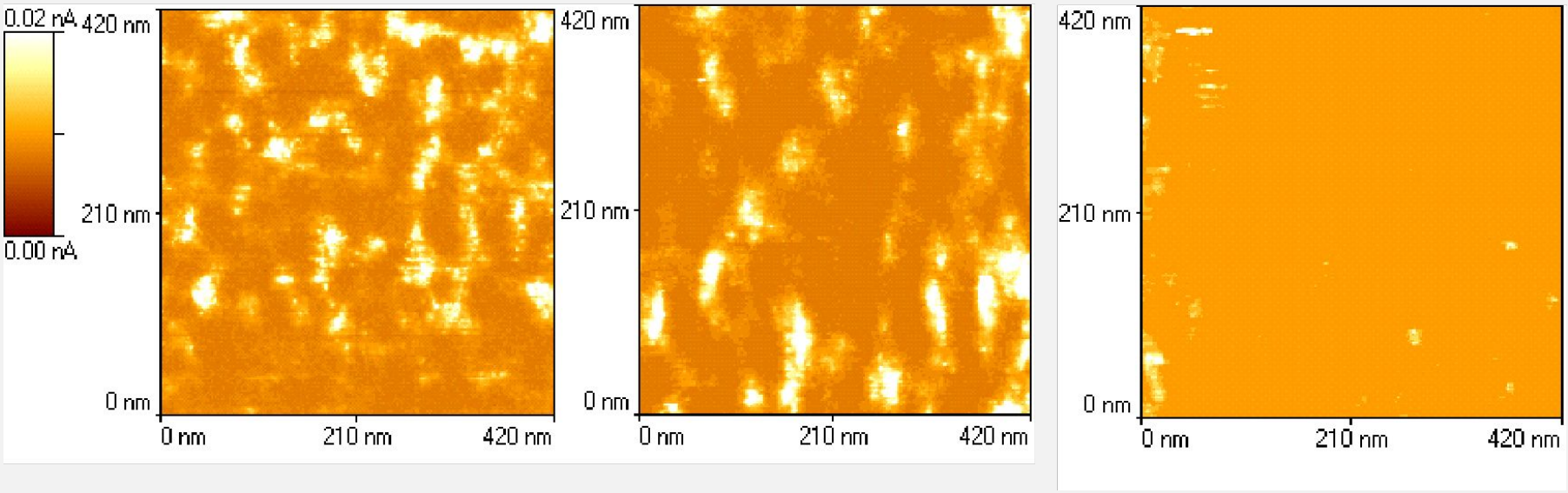


Fig. 1. Typical *I-V characteristics of Pt/Cu:MoOx/Cu devices.*



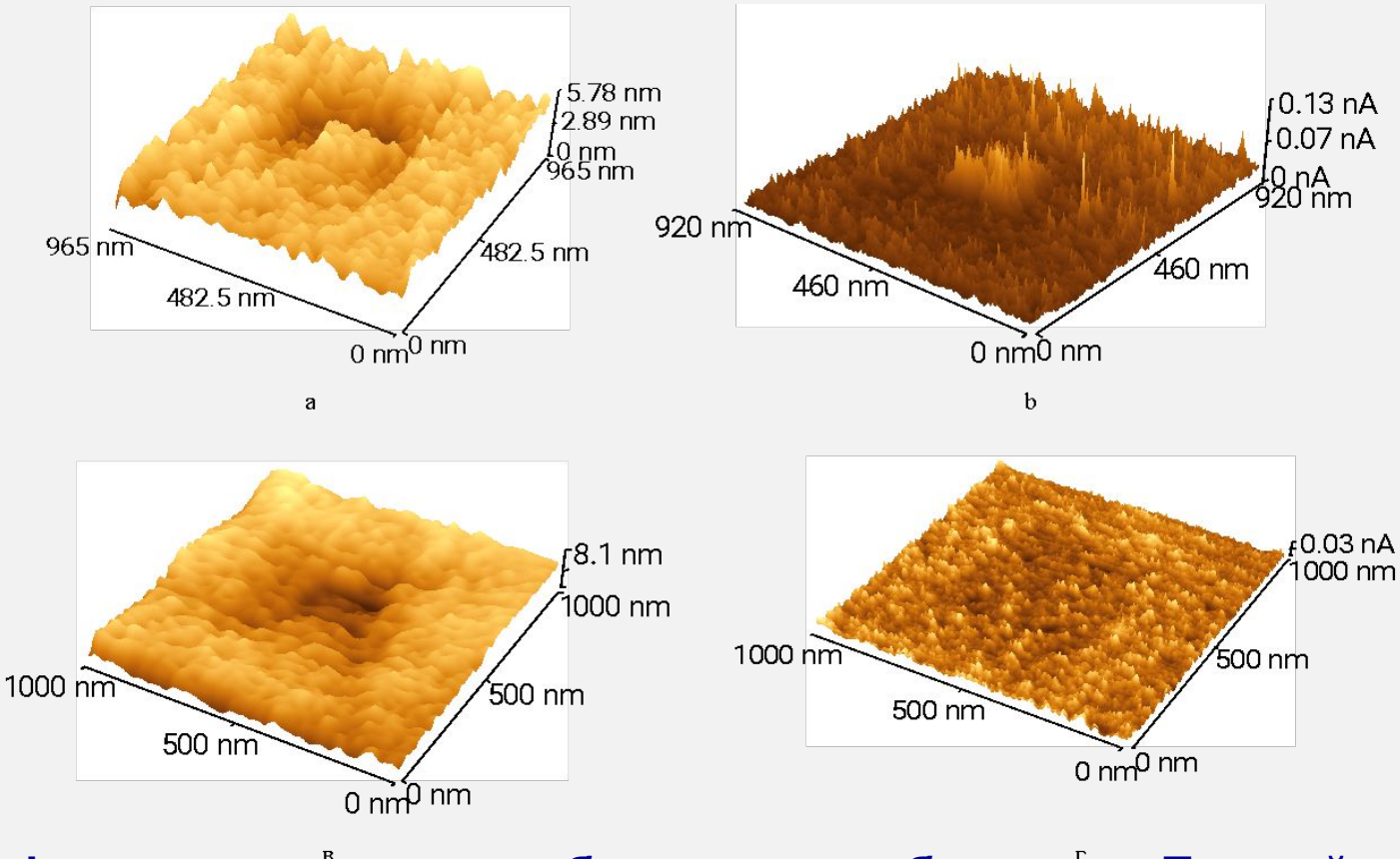
JOURNAL OF SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY AND SCIENCE, VOL.8, NO.1, MARCH, 2008

Локальная электрополевая модификация проводимости наноразмерного слоя диоксида циркония



Токовые изображения поверхности структуры ZrO_2(Y)/Si, полученные последовательным сканированием в одной области. Потенциал на зонде -8В. (1,8 с.)

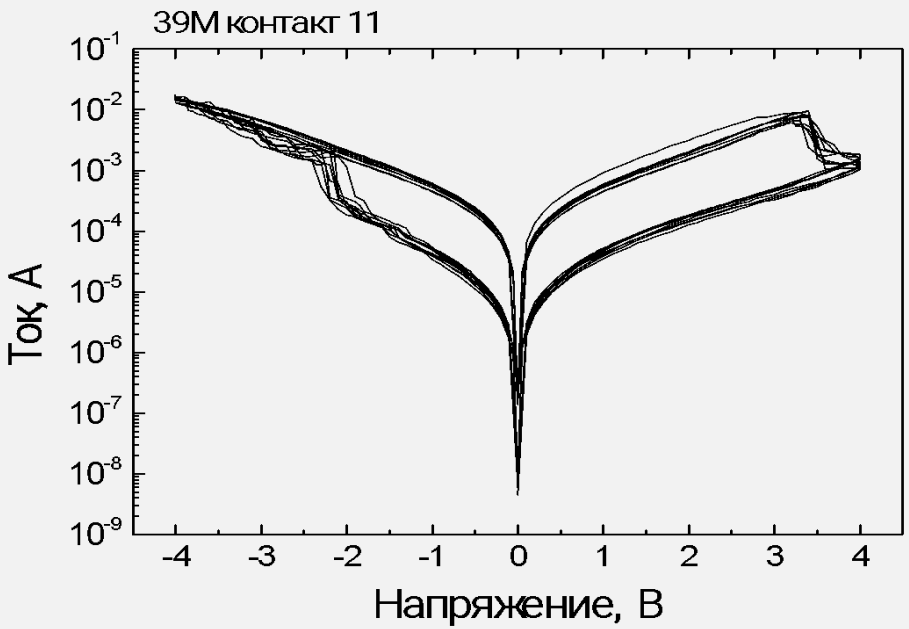
Эффект переключения проводимости в наноразмерном слое диоксида циркония

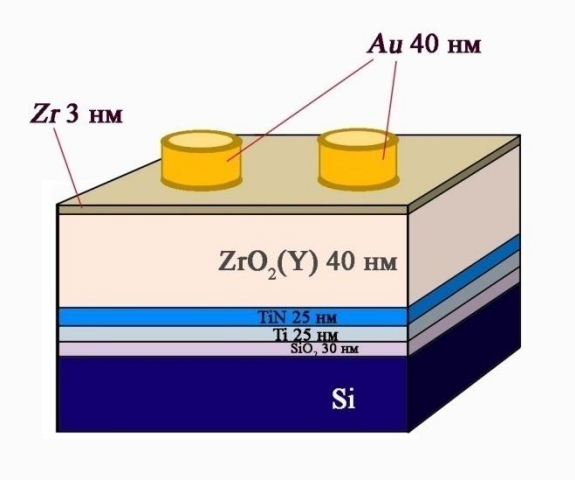


а - морфология поверхности; б–токовое изображение. Темный участок на токовом изображении с пониженной проводимостью, получен путем трех кратного сканирования поверхности (500X500 nm) при напряжении на зонде -8В.

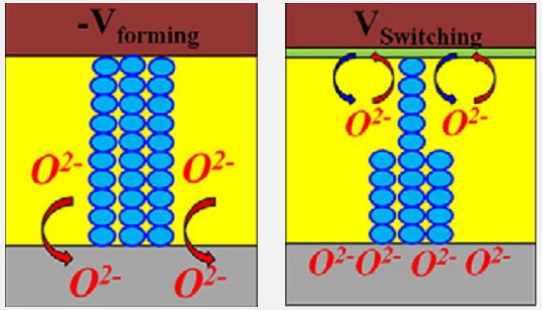
Внутренний участок (200X200 nm) получен путем однократного сканирования поверхности с полярностью на зонде +8В;

Резистивное переключение в структурах TiN – YSZ – (Zr-Au)

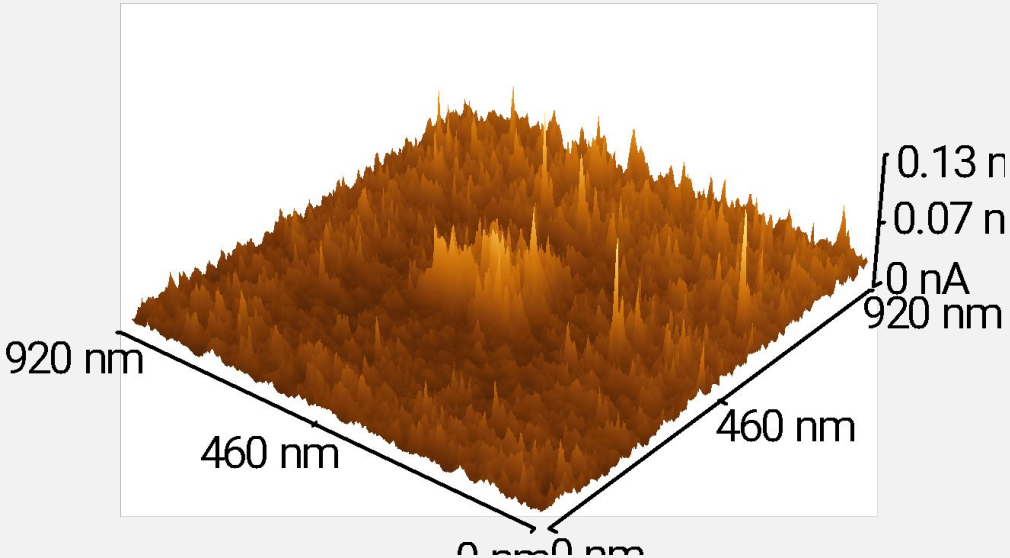




ВАХ структуры TiN – YSZ – (Zr-Au)
(площадь структуры 8,2×10^{-3} см^2). RH/RL ~ 10

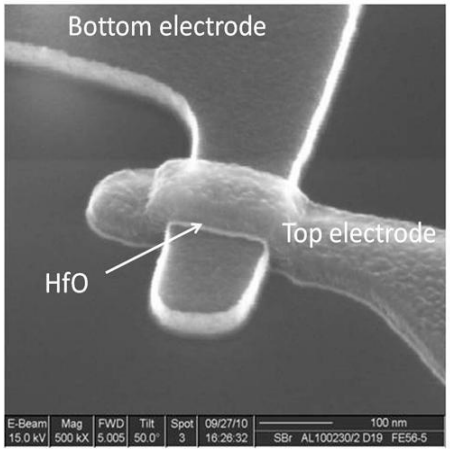


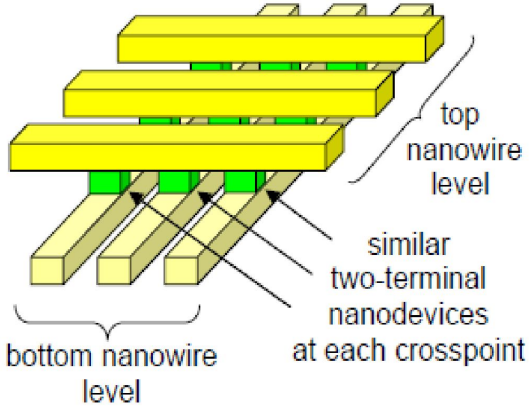
Локальная электрополевая модификация проводимости наноразмерного слоя диоксида циркония

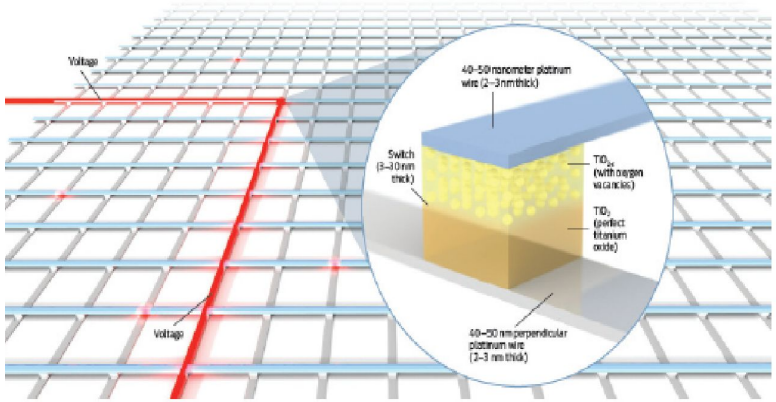


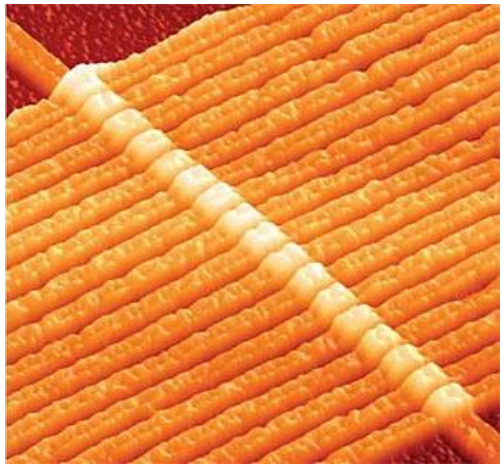
Токовое изображение модифицированного участка поверхности

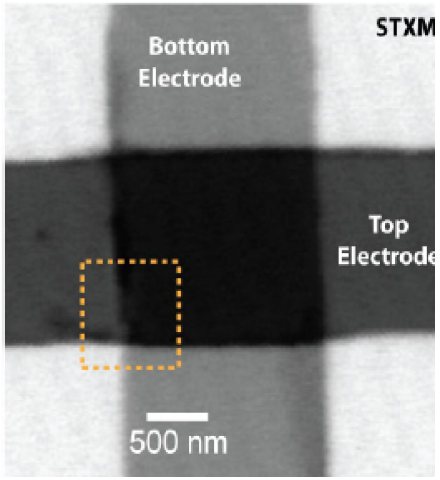
Резистивные элементы памяти и кросс-бар структуры

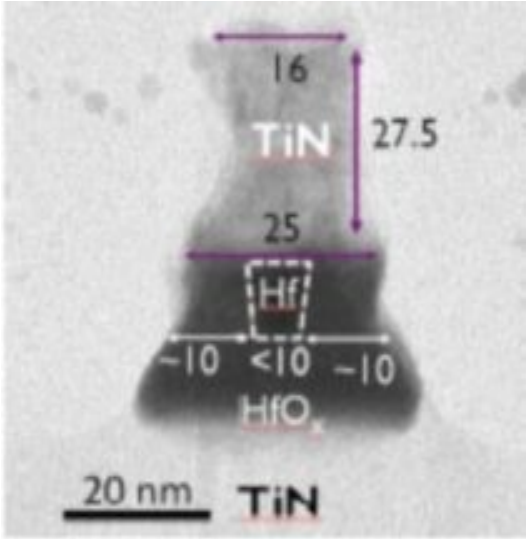






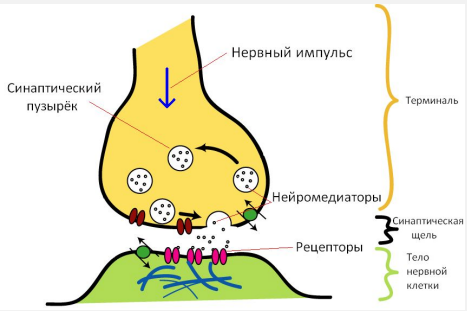




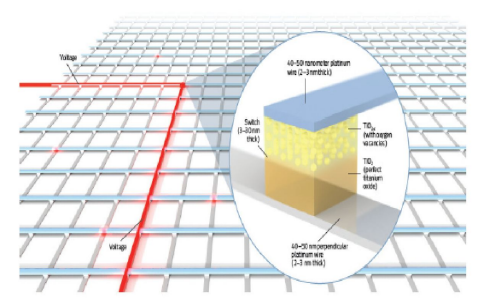


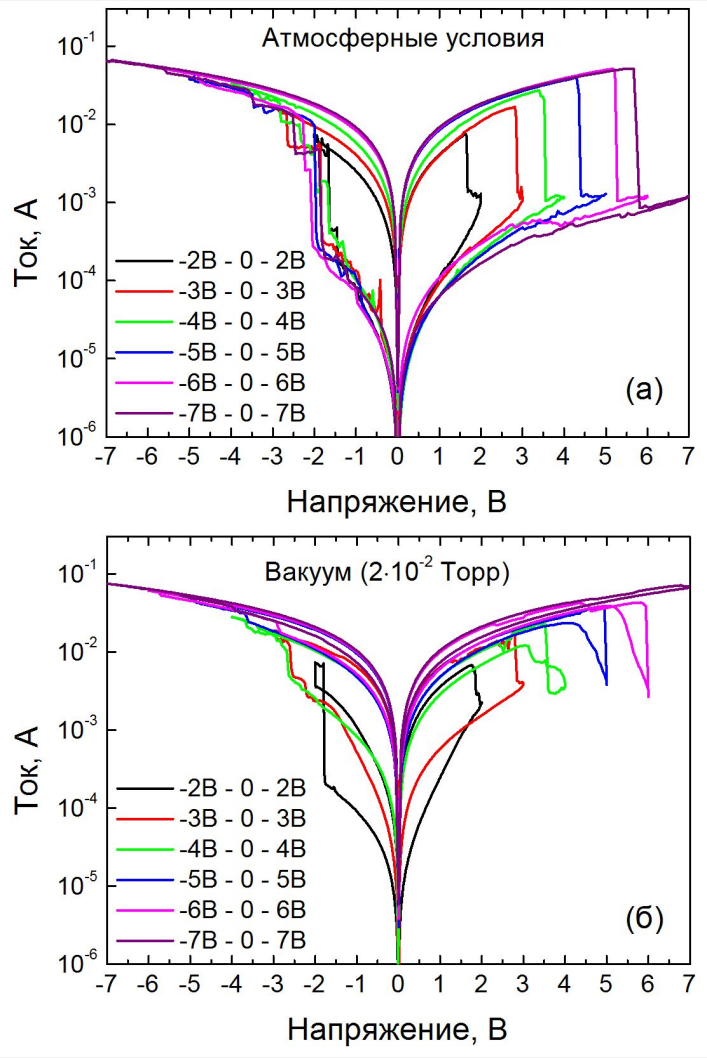
Другие применения

Синапс



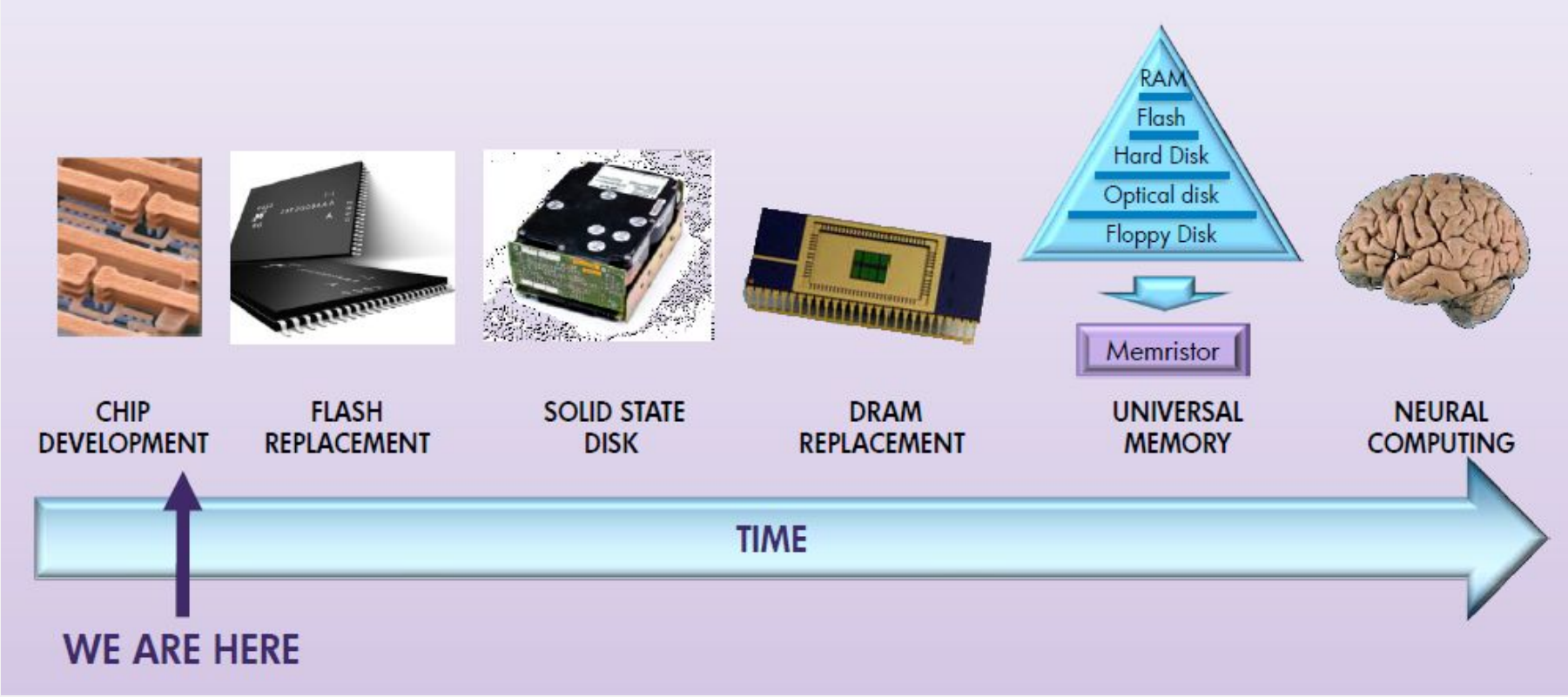
Электронный синапс





Изменяя величину электрического поля и длительность его приложения, можно получить любое значение проводимости структуры из непрерывного ряда состояний СНС. Такое поведение мемристора аналогично изменению пропускной способности биологического синапса и рассматривается в качестве одного из главных условий для применения мемристоров в нейроморфных системах и элементной базе синаптической электроники

Применение мемристоров



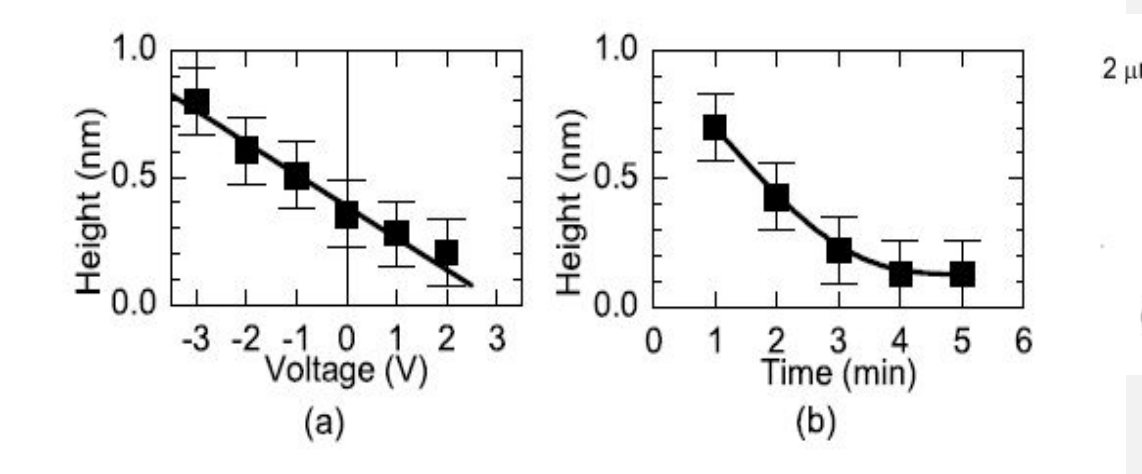
J. Nickel. IEDM Advanced Memory Technology Workshop (2011)

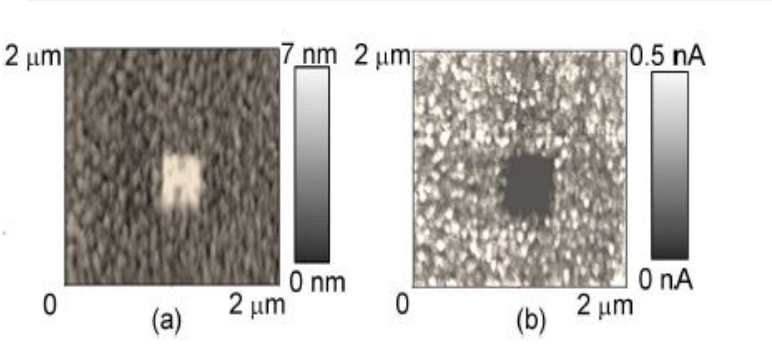
К прорывным научно-техническим результатам ближайших лет относится создание на базе мемристоров **универсальной памяти**, которая объединит в себе характеристики существующих видов оперативных и постоянных запоминающих устройств, а в перспективе должен произойти постепенный отказ от классических программируемых машин фон Неймана и переход к искусственным когнитивным системам на основе мемристоров (**ассоциативным компьютерам**).

Благодарю за внимание

Год 2019 г.

Modification of the surface morphology of the yttria stabilized zirconia films during resisitive switching by Conductive Atomic Force Microscopy

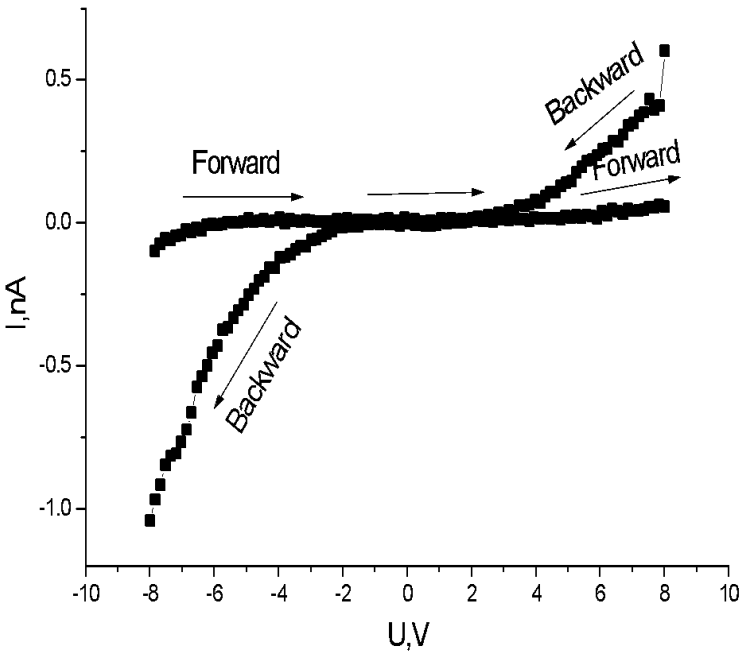


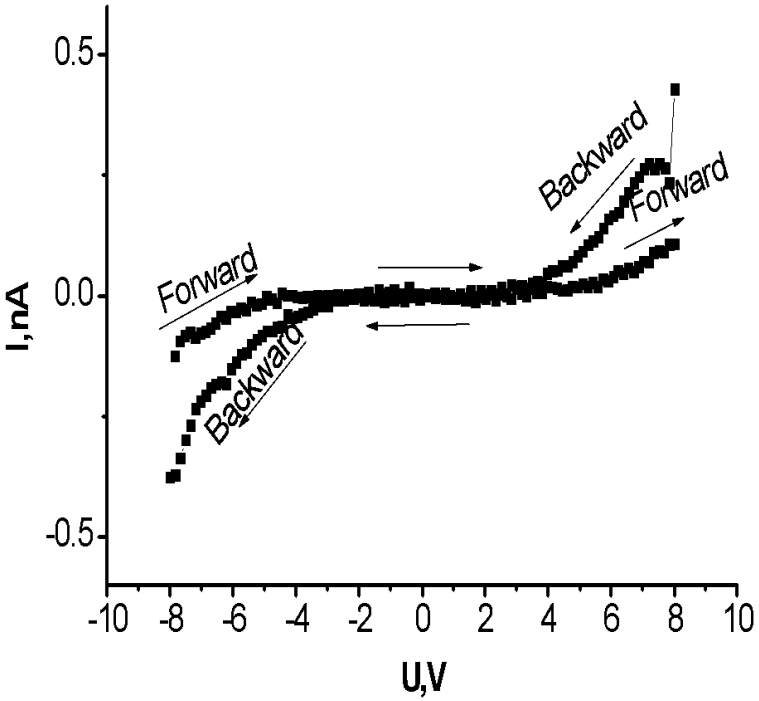


The dependence of the averaged height of the modifiedarea of the YSZ/Si film *< H > on Vread (a).*; the kinetics of *< H > at Vread = 0 V (b).*

O. N. Gorshkov, D. A. Antonov, A. P. Kasatkin, M. E. Shenina, A. Yu. Dudin and D. O. Filatov
Modification of the surface morphology of the yttria stabilized zirconia films during resisitive switching by Conductive Atomic Force Microscopy
Nova Science Publishers, New **York, 2014,p.335**

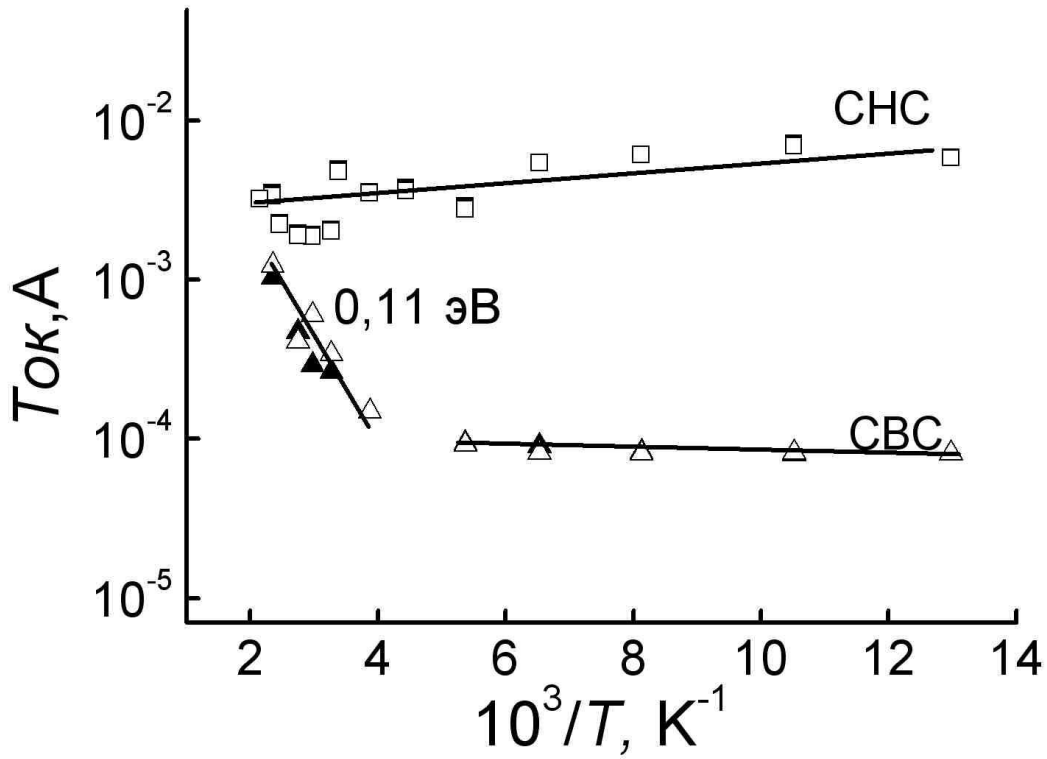
Типичные ВАХ структур АСМ зонд – ZrO_2 /Si (n-тип)





ВАХ туннельного контакта АСМ зонд – ZrO_2 /Si (n-тип) измеренная в направлении от - 8В до + 8В и от +8В до -8В

Температурная зависимость низкоомного и высокоомного состояний



Образец Au+Zr(3нм)/ СДЦ(12 нм)/TiN.
Измерено при напряжении 1В.

Сравнительные характеристики устройств памяти

TRADITIONAL AND EMERGING MEMORY TECHNOLOGIES

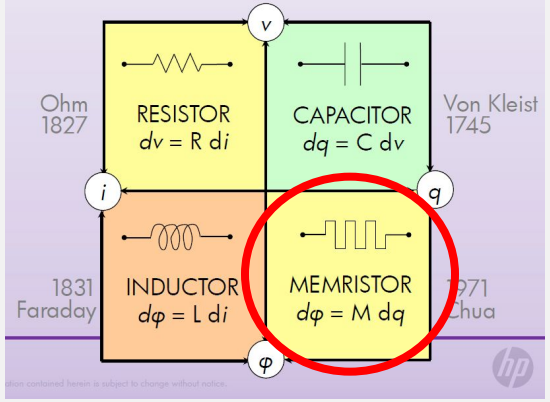
	Traditional Technologies				Emerging Technologies			
			Improved Flash					
	DRAM	SRAM	NOR	NAND	FeRAM	MRAM	PCRAM	Memristor
Knowledge level	mature		advanced		product		advanced	early stage
Cell Elements	1T1C	6T	1T		1T1C	1T1R	1T1R	1M
Half pitch (F) (nm)	50	65	90	90	180	130	65	3-10
Smallest cell area (F^2)	6	140	10	5	22	45	16	4
Read time (ns)	< 1	< 0.3	< 10	< 50	< 45	< 20	< 60	< 50
Write/Erase time (ns)	< 0.5	< 0.3	10^5	10^6	10	20	60	< 250
Retention time (years)	seconds	N/A	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
Write op. voltage (V)	2.5	1	12	15	0.9-3.3	1.5	3	< 3
Read op. voltage (V)	1.8	1	2	2	0.9-3.3	1.5	3	< 3
Write endurance	10^{16}	10^{16}	10^5	10^5	10^{14}	10^{16}	10^9	10^{15}
Write energy (fJ/bit)	5	0.7	10	10	30	1.5×10^5	6×10^3	< 50
Density (Gbit/cm^2)	6.67	0.17	1.23	2.47	0.14	0.13	1.48	250
Voltage scaling	fairly scalable					no	poor	promising
Highly scalable	major technological barriers				poor		promising	promising

Мемристивные системы – новая парадигма в электронике

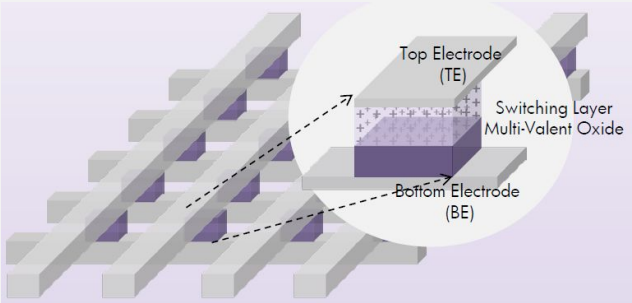
Эффект резистивного переключения, известный с 1960-х, в настоящее время считается основой для "…нового поколения компьютеров и устройств хранения данных с низким энергопотреблением, а также нового класса нейроморфных самообучающихся систем"

"Мозг сделан из мемристоров…"

L.O. Chua. IEEE Trans. Cirquit Theory **18**, 507 (1971)

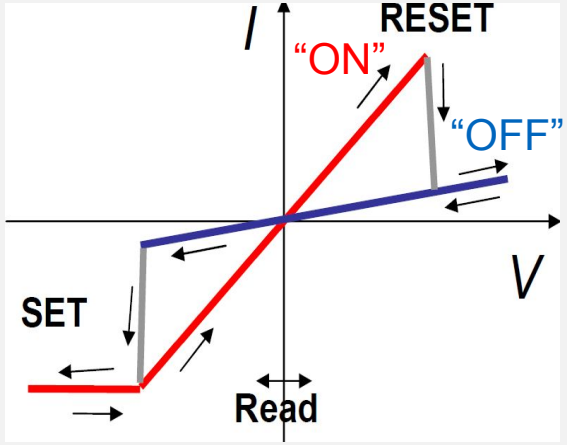


M.D. Ventra, Yu.V. Pershin, L.O. Chua. Proc. IEEE **97**, 1717 (2009)



D. B. Strukov et al. Nature **453**, 80 (2008)

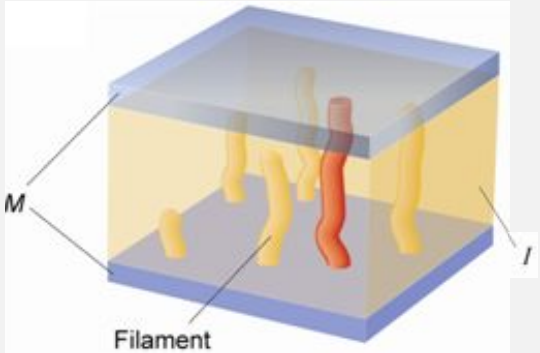
Эффект биполярного переключения



Мемристор реализуется в простой тонкопленочной структуре **металл/диэлектрик (полупроводник)/металл**, которая демонстрирует воспроизводимое изменение сопротивления при подаче импульса напряжения (тока).

Наиболее распространенным механизмом переключения является обратимое формирование (разрыв) проводящих нитей (филаментов) в изолирующем слое.

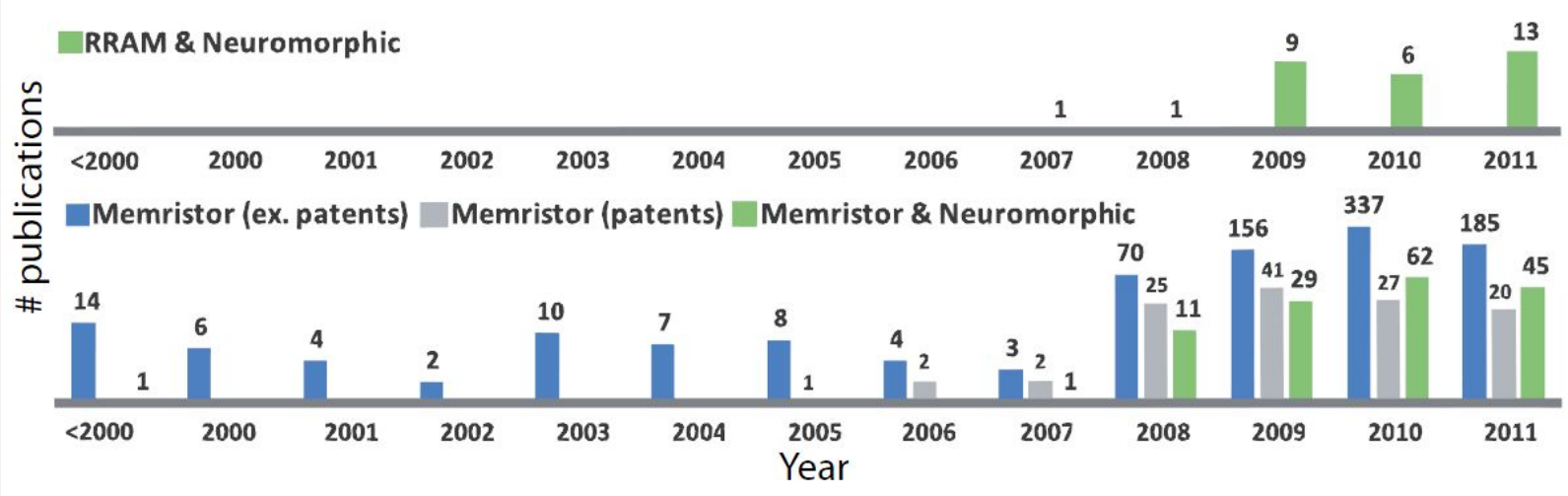
Модель проводящих нитей



R. Waser et al. Nature Materials **6**, 833 (2007)

Публикационная активность

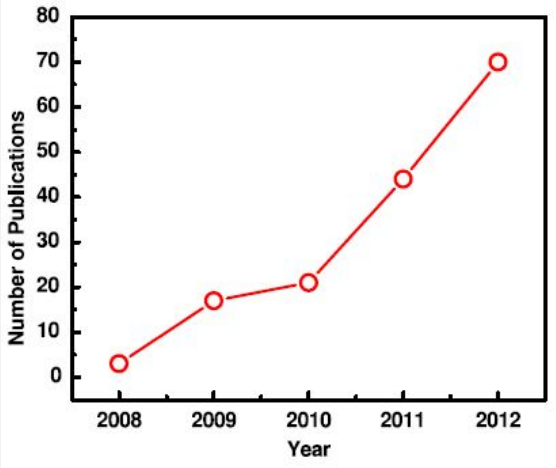
Всплеск работ по RRAM и нейроморфным системам на основе мемристоров начался примерно в одно время (2008-2009 гг).



O. Kavehei. PhD Thesis, The University of Adelaide (2011)

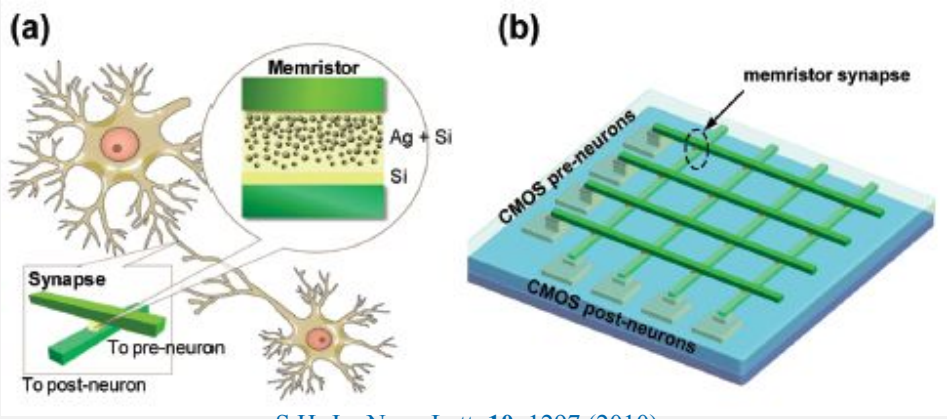
Свежие обзоры по синаптической электронике:

D. Kuzum et al. Nanotechnology **24**, 382001 (2013); A. Thomas et al. J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 093001 (2013)



Синаптическое поведение

Мемристор является электронным аналогом биологического синапса, который обладает свойством пластичности – способностью изменять свой вес, то есть силу связи между нейронами.



S.H. Jo. Nano Lett. **10**, 1297 (2010)

Для того, чтобы воспроизвести синапс, резистивное устройство (мемристор) должно проявлять следующие свойства:

Свойство I: Непрерывный набор резистивных состояний

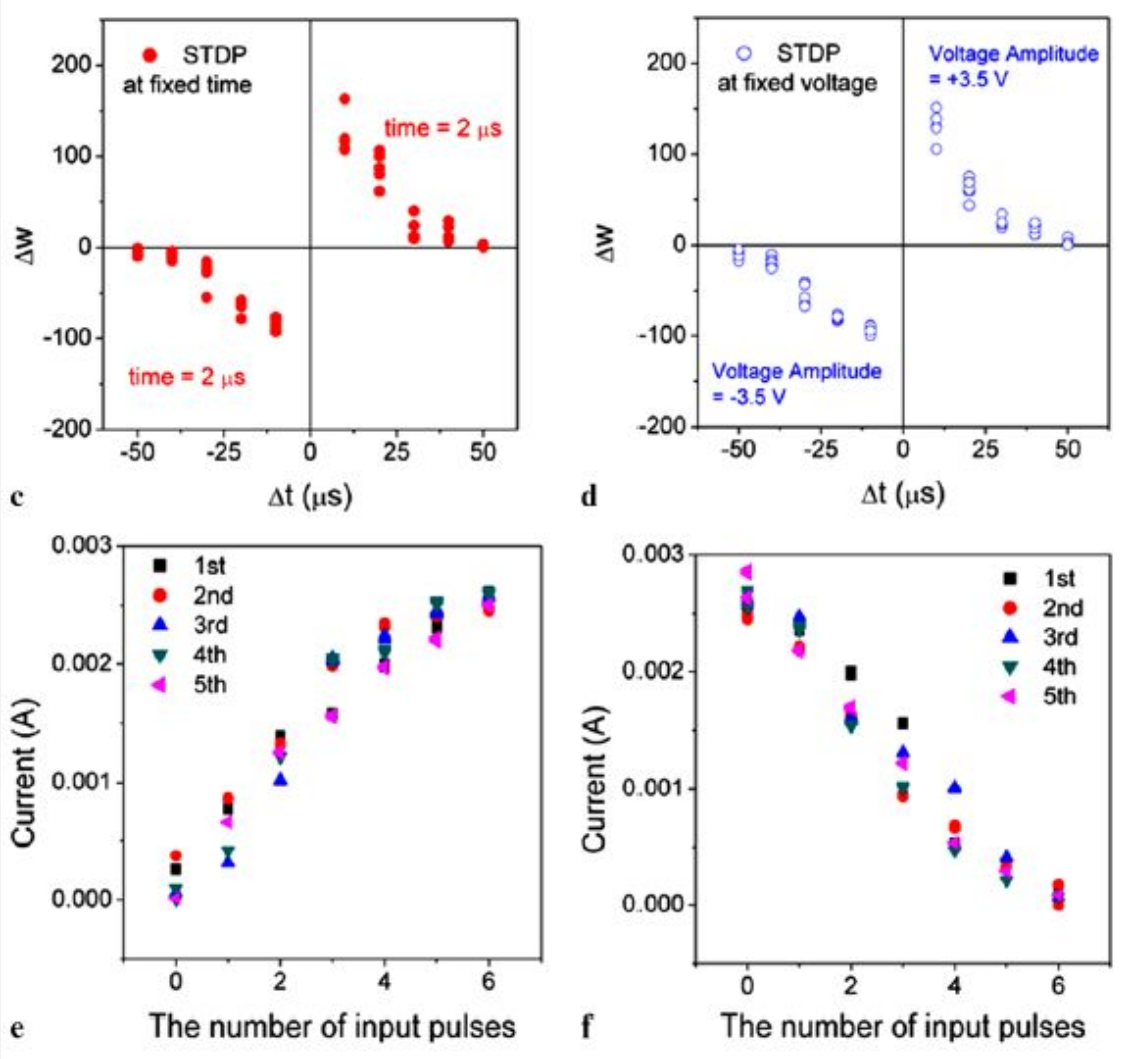
Проявляется в изменении сопротивления электронного устройства в зависимости от параметров импульсов прикладываемого напряжения

Свойство II: Эволюция резистивного состояния в соответствии с историей входного сигнала, соответствующая последовательной потенциации или депрессии биологического синапса

Проявляется в изменении сопротивления электронного устройства при приложении последовательностей импульсов напряжения с одинаковыми амплитудой и длительностью

S.-J. Choi et al. Appl. Phys. A **102**, 1019 (2011)

Свойство II: Эволюция резистивного состояния в соответствии с историей входного сигнала, соответствующая последовательной потенциации или депрессии биологического синапса

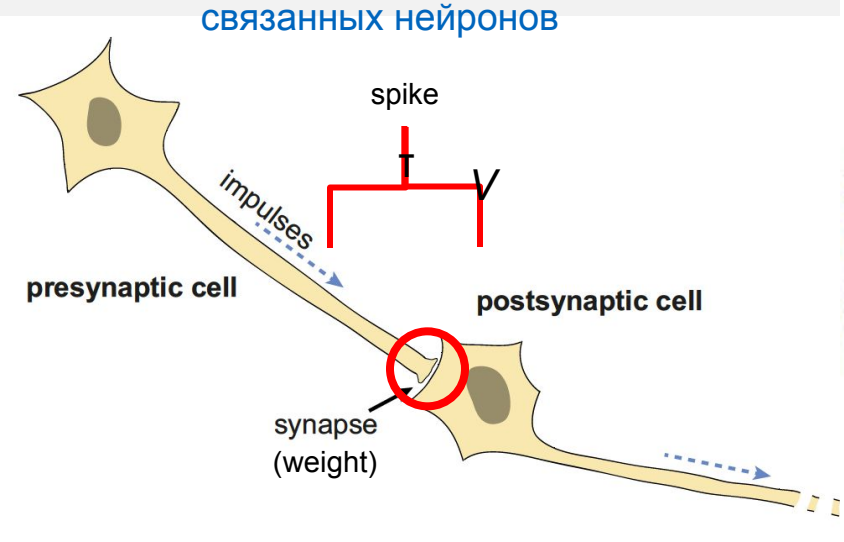


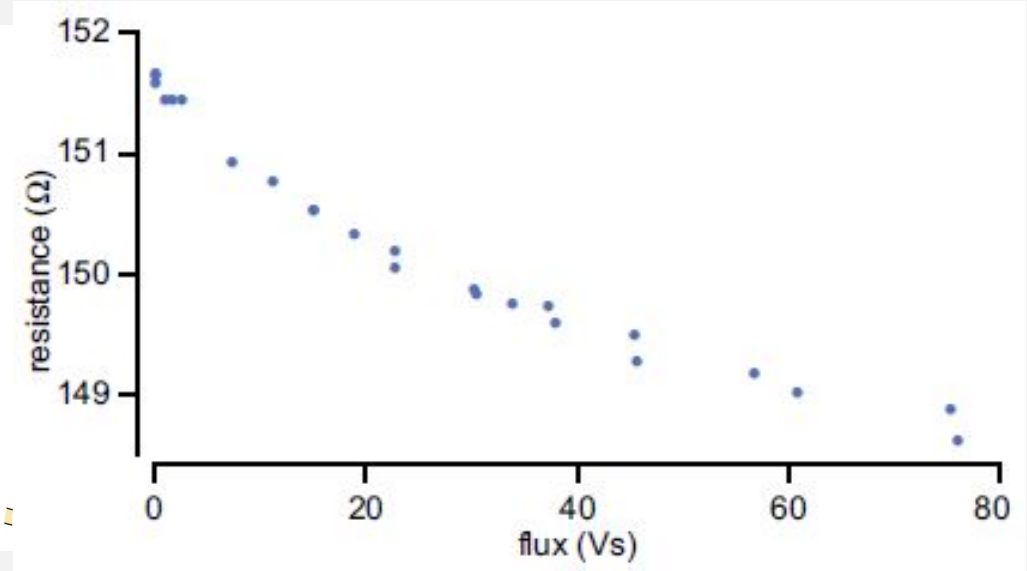
S.-J. Choi et al. Appl. Phys. A **102**, 1019 (2011)

Свойство I: Непрерывный набор резистивных состояний

Проявляется в изменении сопротивления электронного устройства в зависимости от параметров импульсов прикладываемого напряжения

Схематическое изображение связанных нейронов

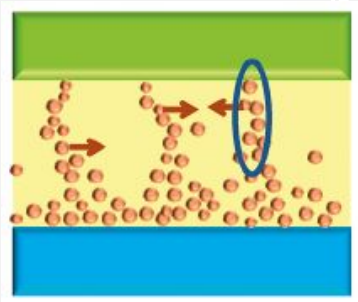




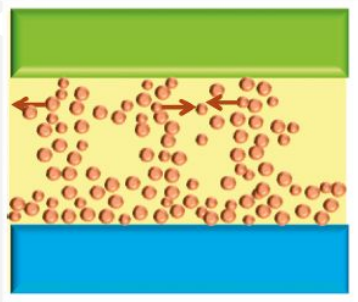
A. Thomas. J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 093001 (2013)

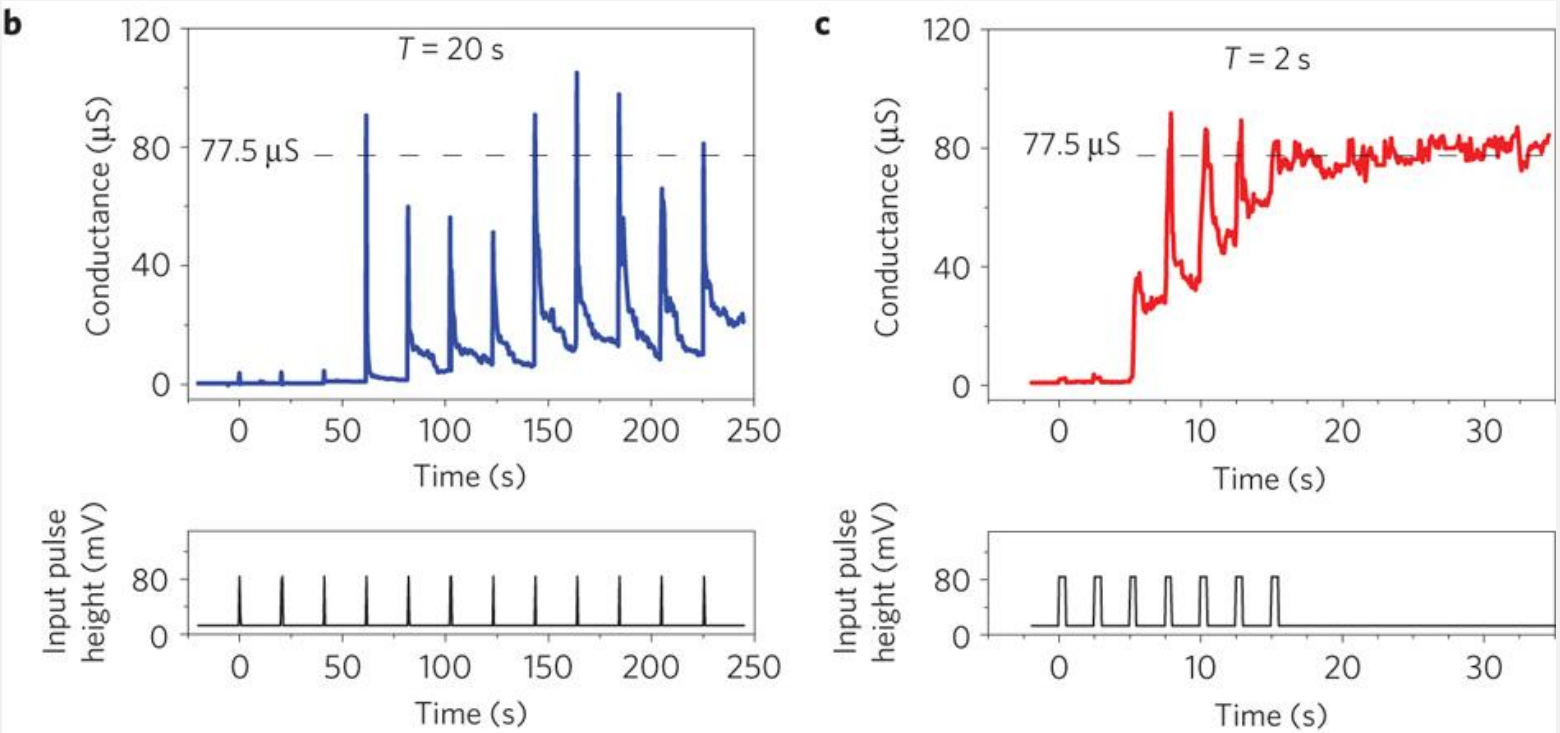
Синаптическое поведение мемристора

Свойство II: Эволюция резистивного состояния в соответствии с историей входного сигнала, соответствующая последовательной потенциации или депрессии биологического синапса



T. Chang et al. ASC Nano **5**, 7669 (2011)

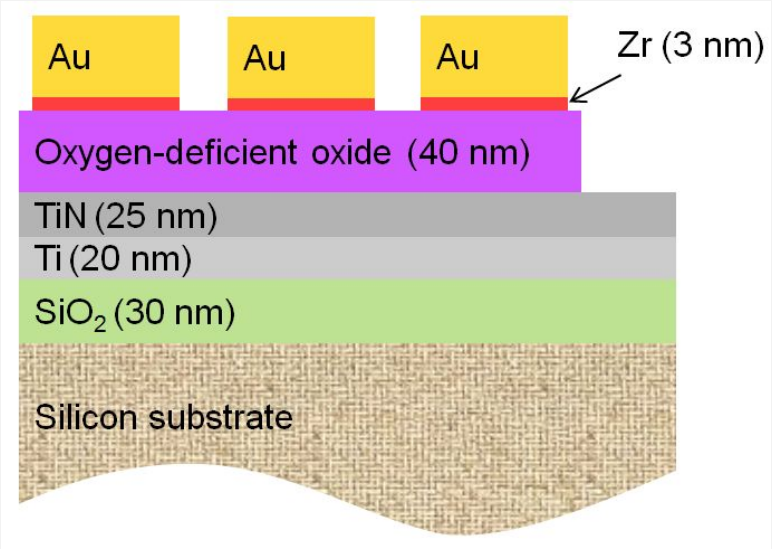




T. Ohno et al. Nature Mater. **10**, 591 (2011)

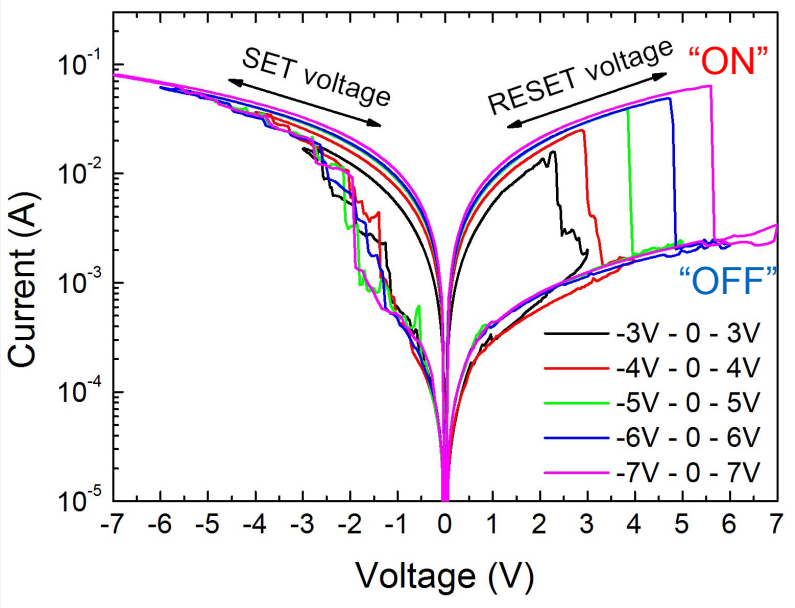
Наши мемристоры

Поперечное сечение тонкопленочной структуры



O.N. Gorshkov et al. Tech. Phys. Lett. **40**, 12 (2014)

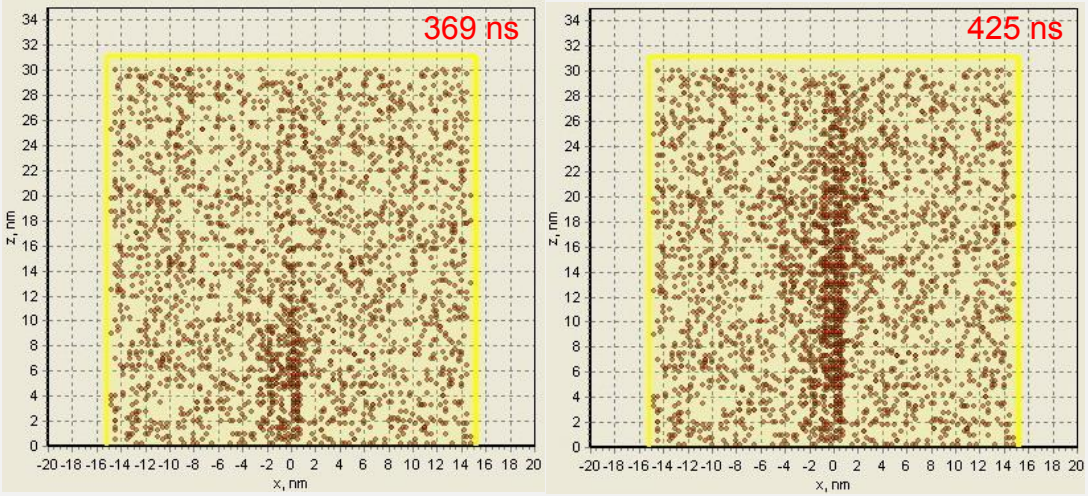
Резистивное переключение



Разработанные тонкопленочные структуры демонстрируют стабильное резистивное переключение между высокомным состоянием OFF и низкоомным состоянием ON в зависимости от развертки по напряжению.

Резистивное переключение связано с формированием и разрывом проводящих каналов.

Моделирование КМС процесса формирования шнура

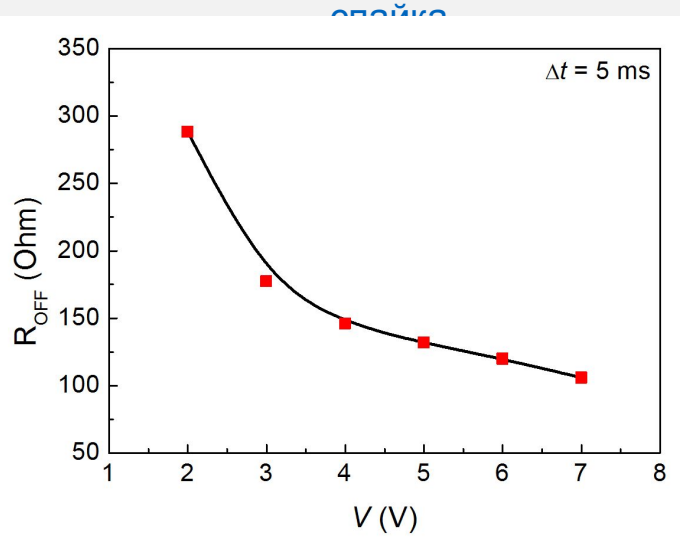


Наши мемристоры

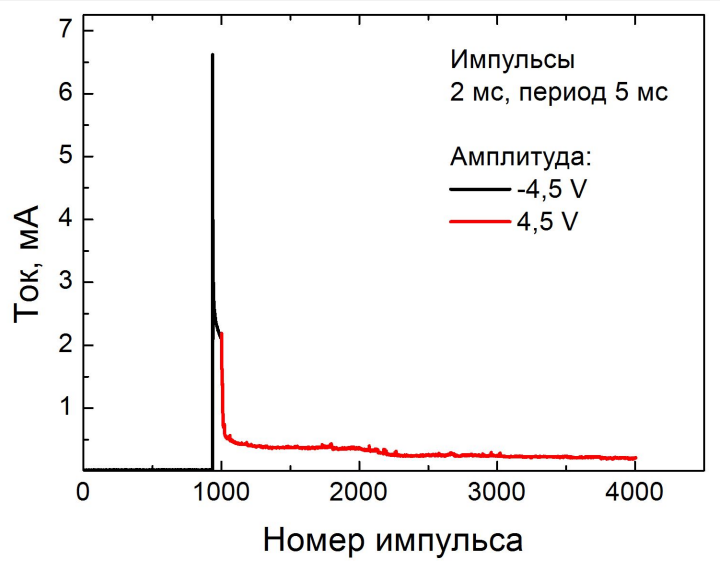
Степень разрыва и восстановления филаментов зависит от приложенного электрического поля и длительности импульса. Это явление приводит к зависимости сопротивления мемристора от величины или длительности входного импульса напряжения (спайка) и является демонстрацией синаптического поведения мемристивных структур.

Получены предварительные данные по потенциации и депрессии при приложении последовательностей импульсов.

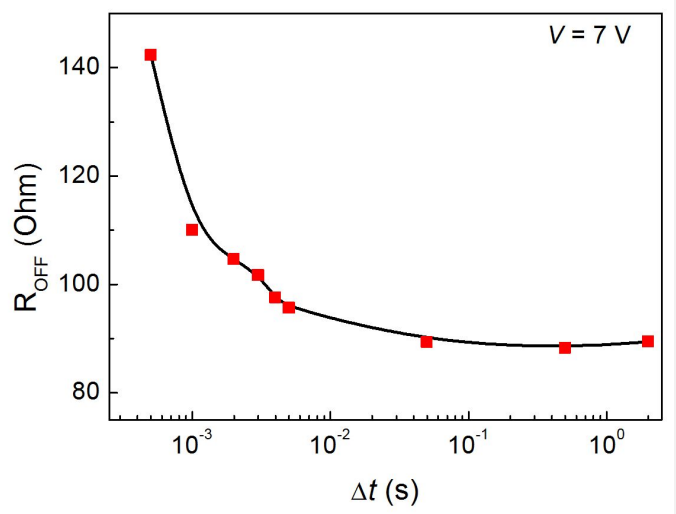
Зависимость сопротивления от амплитуды спайка



Потенциация и депрессия



Зависимость сопротивления от длительности спайка

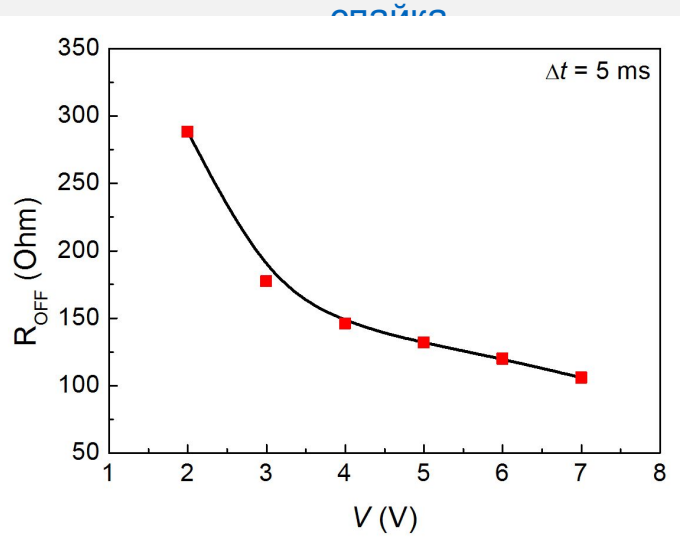


Наши мемристоры

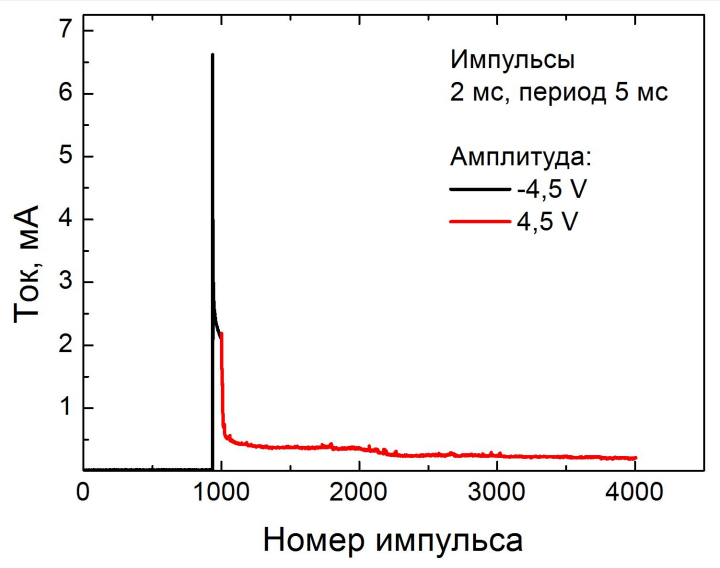
Степень разрыва и восстановления филаментов зависит от приложенного электрического поля и длительности импульса. Это явление приводит к зависимости сопротивления мемристора от величины или длительности входного импульса напряжения (спайка) и является демонстрацией синаптического поведения мемристивных структур.

Получены предварительные данные по потенциации и депрессии при приложении последовательностей импульсов.

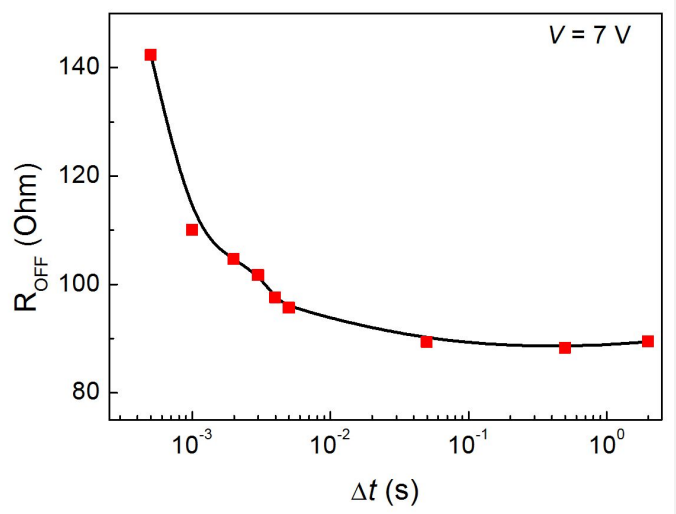
Зависимость сопротивления от амплитуды спайка



Потенциация и депрессия



Зависимость сопротивления от длительности спайка



Объемы рынка запоминающих устройств

В мире сейчас продается 120-130 миллионов фотоаппаратов ежегодно и порядка 300 миллионов USB-накопителей. В 2009 году было продано более 1 миллиарда мобильных телефонов, и 75% из них имели слот для карты памяти.

Объем рынка запоминающих устройств согласно данным аналитической компании iSuppli, к 2019 году составит более 76 млрд. долл. (около 2 700 млрд. руб.).

В России в год продается более 30 миллионов мобильных телефонов.

По данным «Евросети», в 2010 году объем российского рынка флэш-накопителей (который включает в себя карты памяти USB флэш-накопителей, SSD-накопители) составит 23-24 млн. штук. Объем рынка флэш-памяти в России в 2010 году составил около $600 млн.

При замещении современных устройств памяти на устройства памяти на основе RRAM для последних ожидается сравнимый объем рынка. Технология RRAM – скорый переворот в области оперативной памяти (2013-2019 г.г.)

Перспективы резистивной памяти (RRAM)

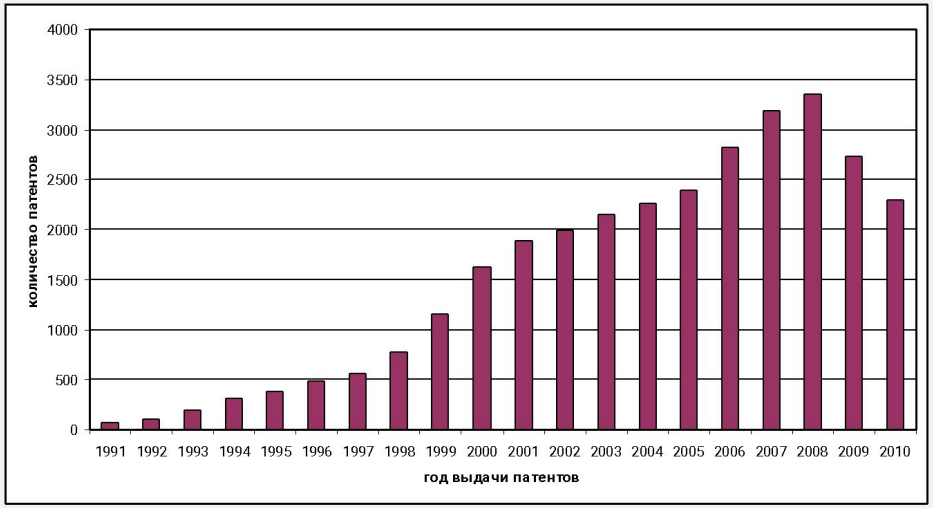
RRAM может заменить всю иерархию компьютерной памяти (сверхбыстрая микропроцессорная кэш-память — оперативная память — долговременная память, в роли которой сейчас выступают жесткие диски).

Это дает возможность исключать потерю информации при внезапном отключении питания компьютера, поскольку вся оперативная информация сохранится. Что даст возможность при включении питания продолжить работу с прерванной команды процессора.

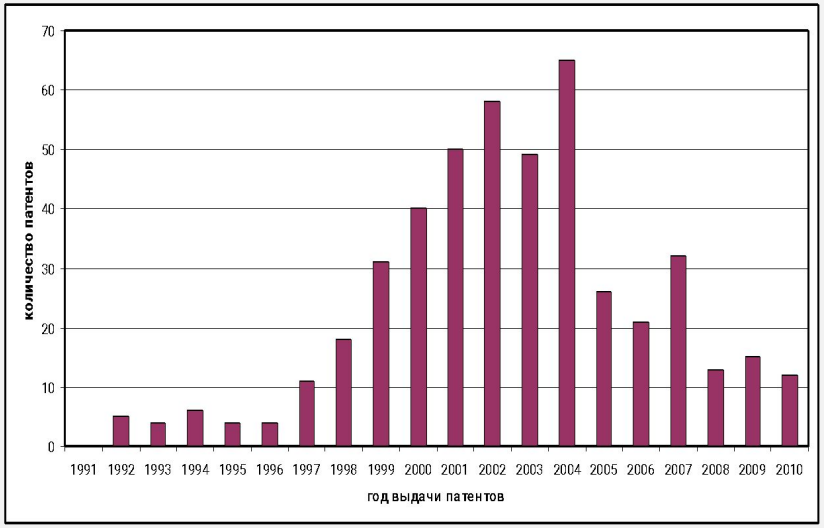
Компания HP предполагает начать массовое производство флэш-памяти на мемристорах в 2012 году. Спустя четыре года начнется выпуск резистивной оперативной и резистивной долговременной памяти.

Патентные исследования

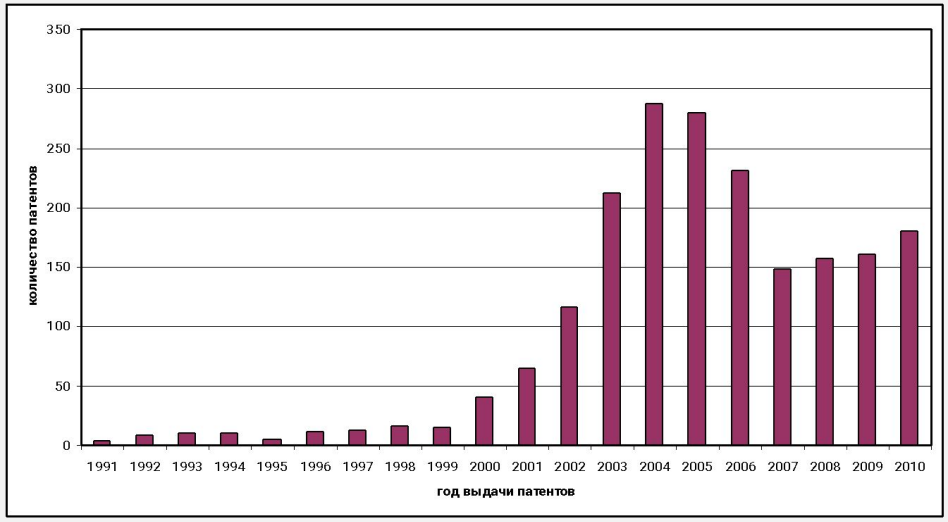
Flash



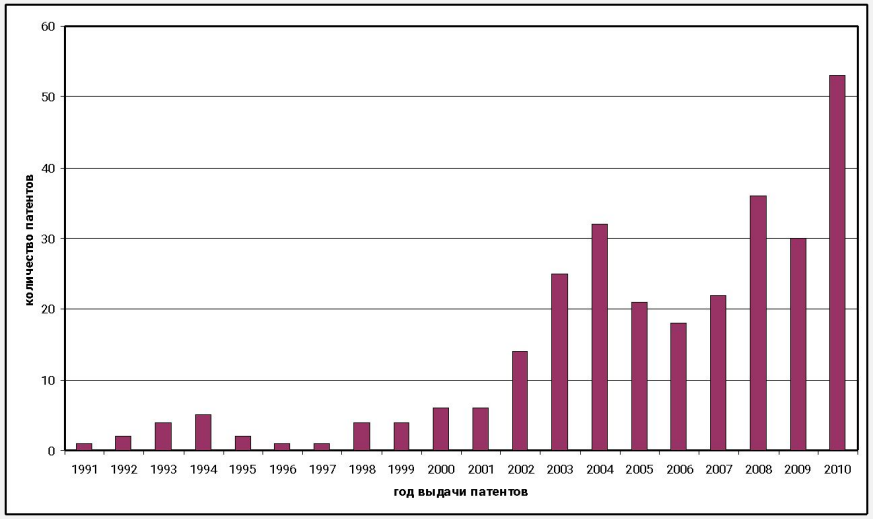
FRAM



MRAM



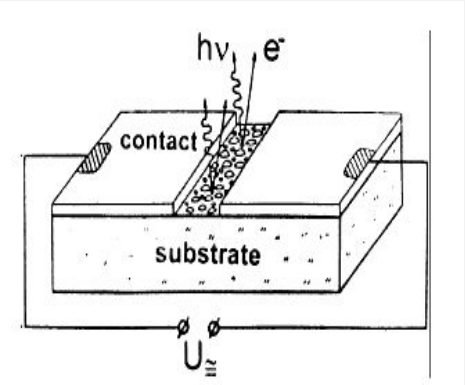
RRAM

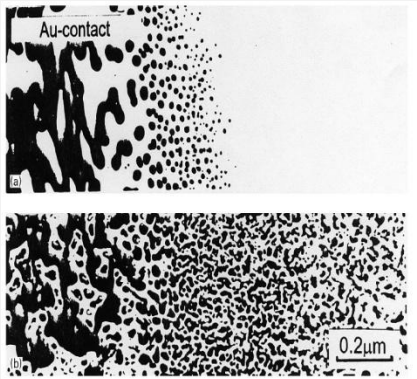


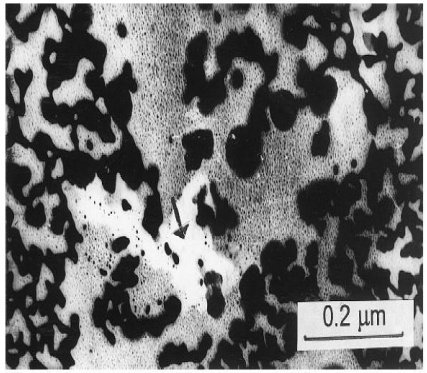
Благодарю за внимание !

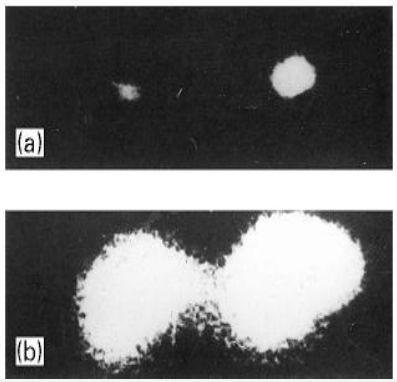
Локальный разогрев внутри канала протекания тока

а в с







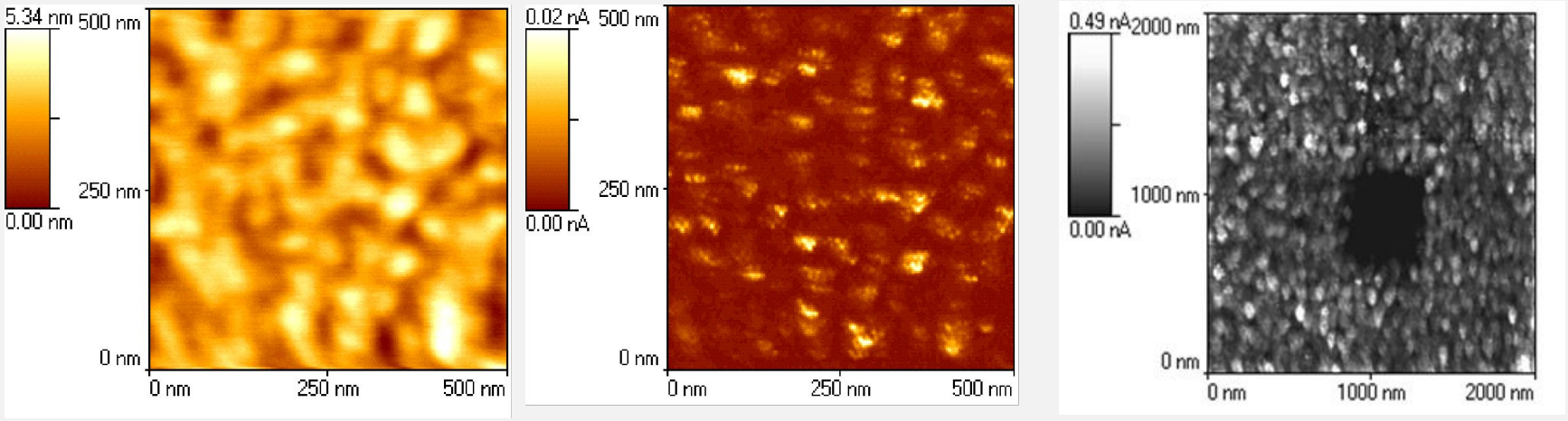


б

а –область вблизи края электрода; б – структура островковой Au пленки на SiOx с массовой толщиной 5 nm вблизи контакта.; в -декорированная область область – канал протекания тока через плёнку;
с- центры эмиссии света и электронной эмиссии в этой области.

R.D. Fedorovich and. др., Physics Reports, 2000, P.73

Локальная электрополевая модификация проводимости наноразмерного слоя диоксида циркония

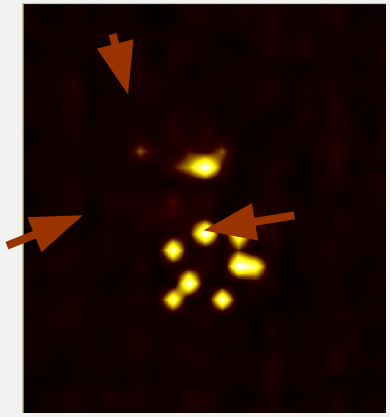


а б

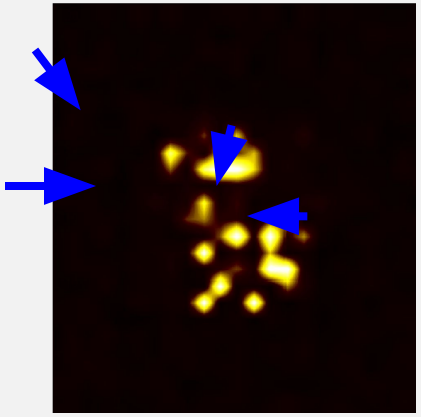
а- Морфология и токовое изображение поверхности структуры ZrO_2(Y)/Si. Напряжении между зондом и образцом составляло 4В (положительный потенциал на образце).

б- Токовое изображение участка поверхности ZrO_2(Y)/Si, приведенного в непроводящее состояние путем трехкратного сканирования в одной области (потенциал на образце + 8В).

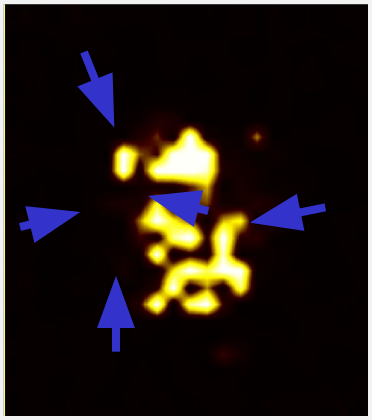
Токовое изображение каналов протекания в диэлектрической матрице



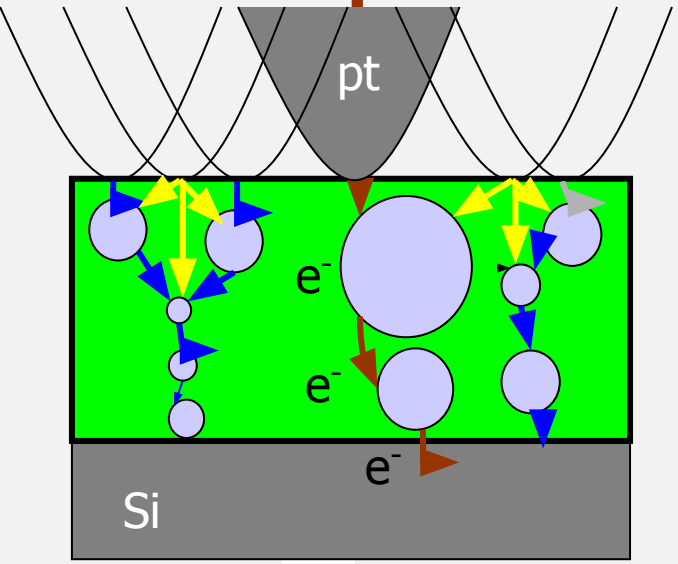
1) 0.88 V



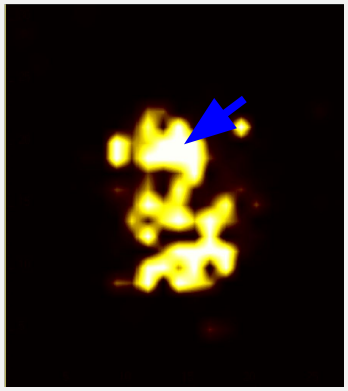
2) 1.29 V



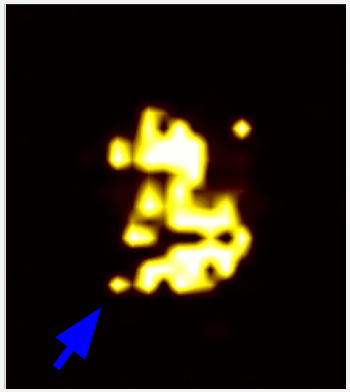
3) 1.90 V



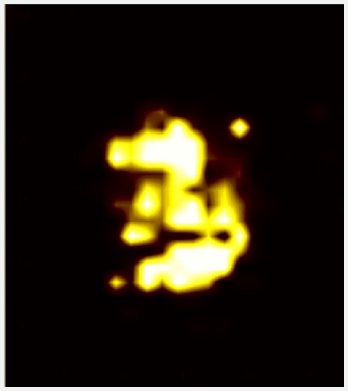
Размер всех изображений 35x35 nm^2



4) 2.50 V

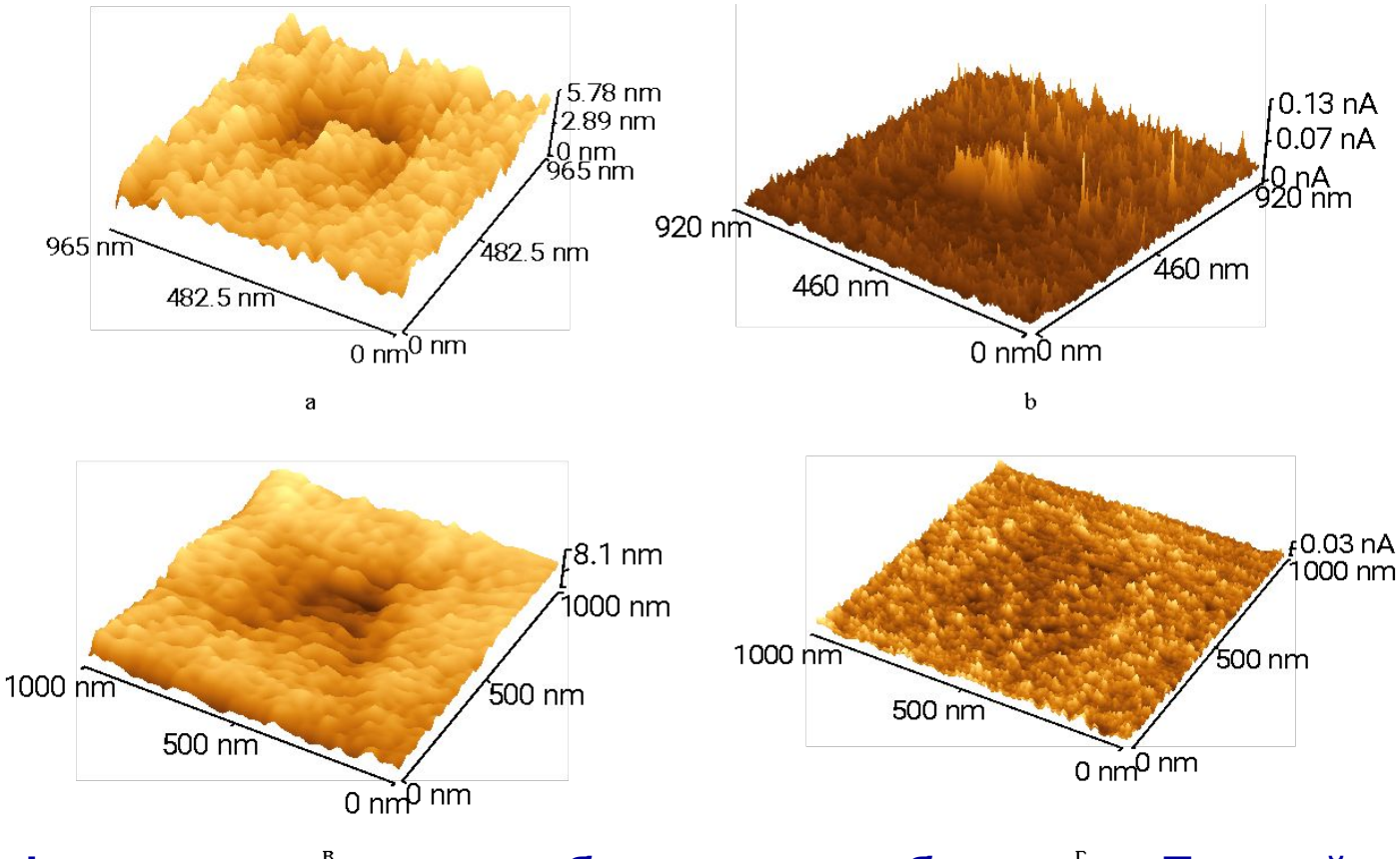


5) 3.11 V



6) 3.72 V

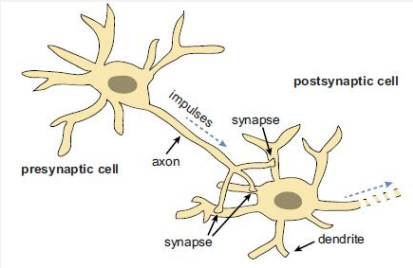
Эффект переключения проводимости в наноразмерном слое диоксида циркония



а - морфология поверхности; б–токовое изображение. Темный участок на токовом изображении с пониженной проводимостью, получен путем трех кратного сканирования поверхности (500X500 nm) при напряжении на зонде -8В.

Внутренний участок (200X200 nm) получен путем однократного сканирования поверхности с полярностью на зонде +8В;

Актуальность



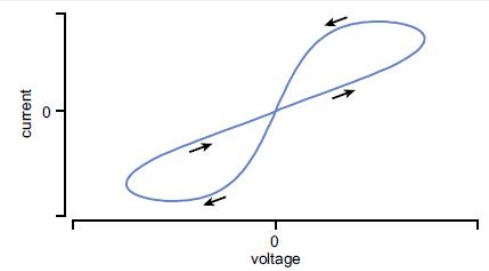
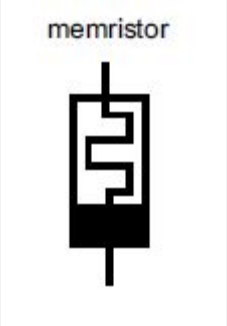
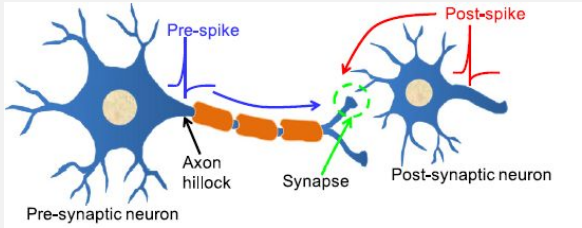
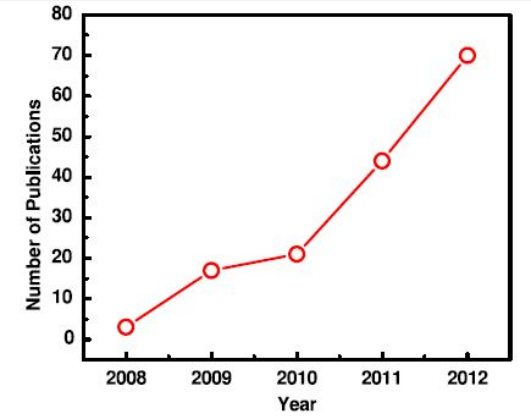


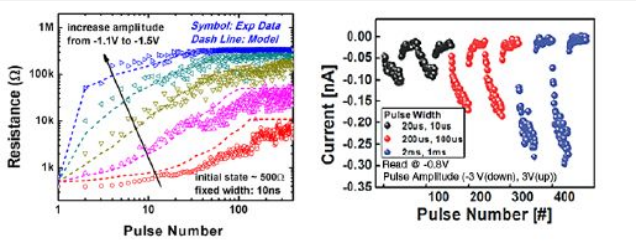
Figure 2. An idealized iv-curve of a memristive system subjected to a periodic voltage $V = V_0 \sin(\omega t)$. The result is a characteristic, pinched hysteresis curve.

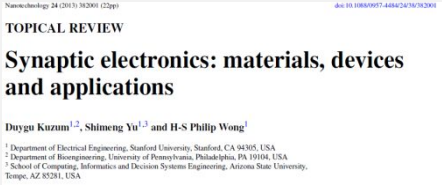




$$
\begin{aligned}
(v,i) &: \quad v = R\,i \\
(\varphi,i) &: \quad \varphi = L\,i \\
(q,i) &: \quad q(t) = \int_{-\infty}^{t} i(\tau)d\tau \\
(q,v) &: \quad q = C\,v \\
(\varphi,v) &: \quad \varphi(t) = \int_{-\infty}^{t} v(\tau)d\tau \\
(\varphi,q) &: \quad ?
\end{aligned}
$$







Nanotechnology 24 (2013) 382001 (22pp) doi:10.1088/0957-4484/24/38/382001

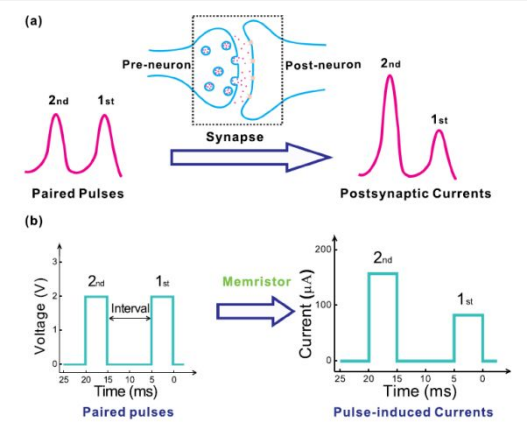
TOPICAL REVIEW

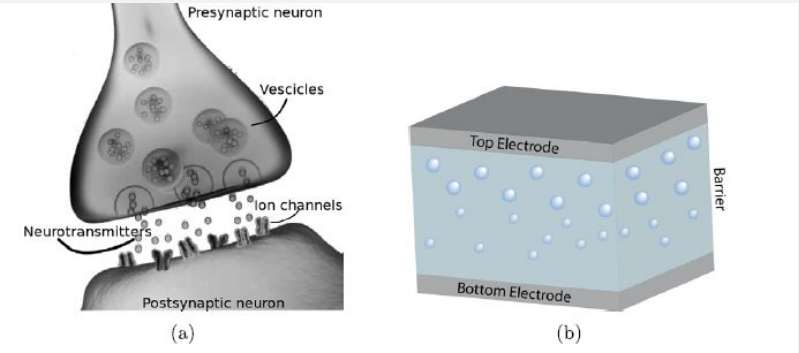
Synaptic electronics: materials, devices and applications

Duygu Kuzum[1,2], Shimeng Yu[1,3] and H-S Philip Wong[1]

[1] Department of Electrical Engineering, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA
[2] Department of Bioengineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104, USA
[3] School of Computing, Informatics and Decision Systems Engineering, Arizona State University, Tempe, AZ 85281, USA

Актуальность





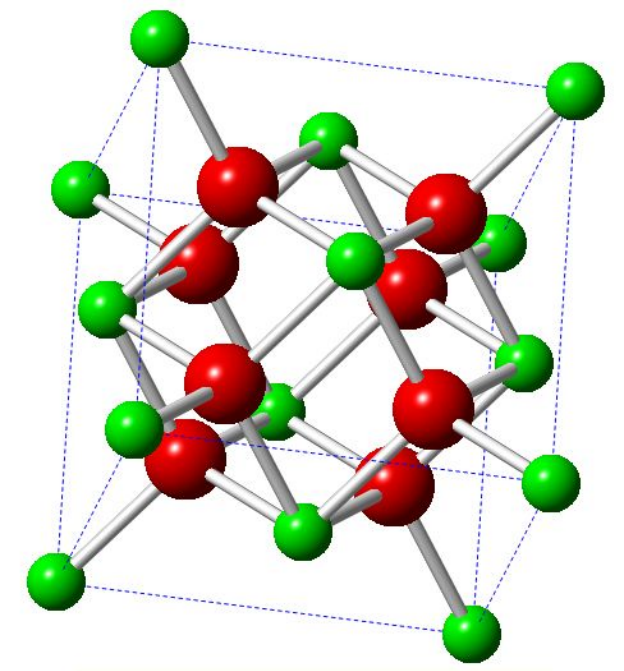
Nanotechnology 24 (2013) 384010 (13pp) doi:10.1088/0957-4484/24/38/384010

Integration of nanoscale memristor synapses in neuromorphic computing architectures

Giacomo Indiveri[1], Bernabé Linares-Barranco[2], Robert Legenstein[3], George Deligeorgis[4] and Themistoklis Prodromakis[5,6]

Некоторые характеристики стабилизированного диоксида циркония (YSZ)

Монокристаллический стабилизированный диоксид циркония: 88 mol.% ZrO_2 + + 12 mol.% Y_2O_3 - суперионный проводник с высокой подвижностью ионов кислорода



Концентрация вакансий в кислородной подрешетке $N_{Vo}=3\cdot10^{21}$ $см^{-3}$ и энергия активации подвижности этих вакансий U=1.1 эВ.

Кристаллическая структура типа CaF_2, параметр решетки a = 5,151 A.

Ширина запрещенной зоны E_g ~ 5,5 эВ.