Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» Институт нано-, био-, информационных, когнитивных и социогуманитарных наук и технологий Кафедра нано, био, информационных и когнитивных технологий

Направление подготовки / специальность: 03.03.01 Прикладные математика и физика (бакалавриат)

Направленность (профиль) подготовки: Конвергентные нано-, био-, информационные и когнитивные технологии

РАЗРАБОТКА МЕМРИСТОРНЫХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИОФЕНА ДЛЯ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМЫХ СЕНСОРОВ С ПАМЯТЬЮ

(бакалаврская работа)

Студент: Прудников Никита Владимирович

(подпись студента)

Научный руководитель: Демин Вячеслав Александрович, канд. физ.-мат. наук

(подпись научного руководителя)

Консультант (при наличии):

(подпись консультанта)

Москва 2020

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследовались мемристорные элементы на основе тонких пленок проводящего полимера политиофена. Целью работы являлась демонстрация возможности сборки автономного датчика физиологической активности на базе мемристорного элемента.

Для достижения этой цели была проведена электрофизическая характеризация устройств, изготовленных двумя методами: Ленгмюра-Шефера и спин-коатинга. Показаны различия в морфологии и толщине изготовляемых пленок, и сделаны выводы о влиянии этого параметра на работу устройства.

Затем была разработана принципиальная схема датчика физиологической активности, а также поставлен эксперимент, моделирующий работу такого датчика на примере соотношения уровней глюкозы и инсулина в крови человека при сахарном диабете 2 типа.

Результаты данной работы могут быть использованы в дальнейшем для сборки нейронных сетей с мемристорными элементами на основе политиофенов с заданными параметрами. Кроме того, в продолжение данной работы возможна полноценная сборка автономного датчика по предложенной схеме, включающего весь необходимый набор элементов: собственно датчики концентрации веществ, предположительно на основе органических транзисторов, мемристорных элементов и источника питания.

оглавление

введение	3
РАЗДЕЛ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Мемристорные элементы	6
1.2. Механизмы работы органических мемристорных элементог	3 13
1.3. Применения	
1.4. Выводы к разделу 1	24
РАЗДЕЛ 2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ	
МЕМРИСТОРНОГО ЭЛЕМЕНТА	
2.1. Раствор полимера	
2.2. Изготовление тонких полимерных пленок	
2.3. Сборка мемристорного элемента	
2.4. Характеризация мемристорных элементов	
2.5. Выводы к разделу 2	
РАЗДЕЛ 3. РЕАЛИЗАЦИЯ ДАТЧИКА ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ	
АКТИВНОСТИ НА БАЗЕ МЕМРИСТОРНОГО ЭЛЕМЕНТА	
2.1. Идея использования датчика	
3.2. Схема датчика физиологической активности и методика	
эксперимента	40
3.3. Результаты моделирования	
3.4. Выводы к разделу 3	46
выводы	47
Список литературы	

введение

Искусственные нейронные сети сегодня используются в огромном числе прикладных задач: от анализа медицинских изображений до систем распознавания голоса и принятия решений. На текущий момент такие сети, в основном, реализуются программно на базе традиционной архитектуры фон-Неймана, ЧТО значительно ограничивает их производительность И параллельность исполнения операций. В связи с этим возрос интерес к сверхпараллельным нейроморфным вычислительным системам, которые аппаратно моделируют основные элементы биологической нервной системы – нейронов и связей между ними – синапсов. Роль последних могут эффективно называемые мемристоры, то есть электрически выполнять так программируемые аналоговые элементы памяти с пороговым (по напряжению резистивного переключения. Эти или току) характером элементы используются для хранения аналоговых значений синаптических весов, таким образом объединяя в себе функции вычисления и хранения информации, значительно повышая быстродействие, за счет отсутствия постоянной передачи информации между вычислительными блоками и памятью. Кроме того, такие устройства обладают достаточно низким энергопотреблением, в отличие от традиционных ячеек памяти (таких как статическая или динамическая память с произвольным доступом, SRAM или DRAM, соответственно).

Отдельного рассмотрения заслуживают органические мемристорные устройства, которые позволяют изготавливать стохастические нейронные сети в трехмерном исполнении, могут быть использованы в биоподобных нейронных сетях за счет подходящих динамических характеристик. Кроме того, биологическая совместимость некоторых органических материалов позволяет собирать на их основе приборы, в том числе с нейросетевой организацией элементов, для анализа физиологической активности. Также, органические устройства отличаются простотой изготовления и невысокой стоимостью.

В настоящее время для непрерывного анализа биологических сред используются органические транзисторы. Они используются в качестве детекторных компонент аналитических приборов, то есть способны только измерять концентрацию исследуемого вещества. Однако для автономной работы устройства необходимо также запоминать и накапливать снимаемые параметры. Примеров использования полностью органических датчиков с функцией памяти автору настоящей работы в литературе найти не удалось, что делает **актуальной** разработку схемы реализации подобного устройства.

Целью данной работы является разработка и изготовление прототипа автономного датчика физиологической активности на основе биосовместимых полимерных мемристивных устройств, который может быть использован в задачах медицинского анализа.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- 1. Освоение различных методов изготовления мемристорных элементов на базе тонких полимерных пленок.
- Электрофизическая характеризация изготовленных элементов, а также изучение зависимости характеристик от способа изготовления.
- 3. Разработка схемы датчика и проведение модельного эксперимента.

Результаты научно-исследовательской работы были представлены на одной из ведущих молодежных отечественных конференций, а также опубликованы в рецензируемом журнале:

1. Н. В. Прудников, А. Н. Коровин, А. В. Емельянов, Ю. Н. Малахова, В. А. Демин, С. Н. Чвалун, В. В. Ерохин, «Электрохимические мемристивные элементы на основе проводящего полимера», Сборник аннотаций докладов XVI Курчатовской междисциплинарной молодёжной научной школы, секция «НБИКС-природоподобных технологий», Москва, НИЦ «Курчатовский институт», 2-5 декабря 2019 года, С. 104.

2. Н. В. Прудников, А. Н. Коровин, А. В. Емельянов, Ю. Н. Малахова, В. А. Демин, С. Н. Чвалун, В. В. Ерохин, «Сравнение политиофеновых мемристорных устройств, изготовленных послойным и центрифужным нанесением», Российские нанотехнологии, 2019, Т. 14, № 7–8, С. 71–76.

РАЗДЕЛ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Мемристорные элементы

Мемристор – элемент электрической цепи, способный изменять и сохранять свою проводимость при прохождении через него электрического заряда. Впервые существование мемристора, как элемента, связывающего поток и заряд, было предсказано теоретически в 1971 году профессором Л. Чуа [1]. Такой элемент был предсказан из соображений симметрии. Ранее существовали элементы, связывающие все основные переменные электрической цепи: резистор (связь потенциала и тока), конденсатор (связь потенциала и заряда), катушка индуктивности (связь тока и магнитного потока). Кроме того, связь между зарядом и током обеспечивается определением тока, а связь между потенциалом и магнитным потоком обеспечена законом электромагнитной индукции Фарадея. Таким образом, неустановленной оставалась только одна связь: между зарядом и магнитным потоком. На рисунке 1.1 приведены функциональные отношения для 4 основных элементов цепи, включая мемристор, и 4 основных переменных электрических цепей.



Рисунок 1.1 – Функциональные отношения для основных элементов электрической цепи [2]

Но лишь в 2008 году группой НР Labs с мемристором впервые было ассоциировано простое тонкопленочное устройство на основе диоксида титана TiO₂ [2], несмотря на то, что эффект резистивного переключения демонстрировался многократно в различных материалах даже еще до теоретической работы Л. Чуа [3,4]. В представленном НР Labs устройстве проводимость изменялась за счет дрейфа вакансий кислорода. После этого начался активный рост интереса к элементам с резистивным переключением как к мемристорам.

В настоящее время научное сообщество склоняется к мнению, согласно которому мемристор – не отдельный фундаментальный элемент, а простое двухконтактное устройство с пороговым (по напряжению или току) характером резистивного переключения и с энергонезависимой памятью резистивных состояний. Основными аргументами в пользу данной точки зрения является отсутствие какого-либо измеряемого локально во времени магнитного потока на мемристоре (или даже обобщенного потока как интеграла по времени от приложенного напряжения), а также отсутствие фундаментального физического процесса, ассоциированного отдельно с мемристором, в отличие от емкости, индуктивности и сопротивления, с которыми связаны, соответственно, накопление энергии электрического поля, магнитного поля и тепловое (джоулево) рассеяние накопленной энергии [5]. В настоящее время, понятие «мемристор» расширено до «мемристорного устройства», означающего пороговый резистивно переключаемый элемент, но, в общем случае, с энергозависимой памятью резистивных состояний [6].

Интерес к мемристорным устройствам особенно возрос в течение последнего десятилетия в связи с бурным развитием работ по аппаратной реализации нейронных сетей. Причина такого интереса в том, что мемристоры могут служить в качестве аппаратных аналогов синапсов, то есть элементами, хранящими значение веса (эффективной пропускной способности) синаптической связи (рисунок 1.2). В таких нейросетях и вычисления, и

хранение значений весов осуществляется в одних и тех же элементах – мемристорах. Они призваны заменить и превзойти по скорости работы и масштабируемости традиционную архитектуру фон Неймана, в которой блоки логических вычислений пространственно отделены от ячеек памяти, что накладывает ограничения на быстродействие и является узким местом таких архитектур.

На сегодняшний день мемристорные элементы уже используются в составе одно- и многослойных перцептронов [7–10] – простейших нейронных сетей. В таких устройствах несколько входных нейронов передают сигнал посредством мемристоров на следующие нейронные слои вплоть до выходного слоя. За счет разности желаемого и фактического выходных сигналов происходит обучение сети путем изменения проводимости мемристорных элементов. На этом же принципе функционируют более сложные полносвязные нейронные сети для распознавания изображений [11], в частности рукописных цифр из датасета *MNIST* [12]. Такая сеть усложнена тем, что используется большее количество нейронов в слоях, а также в выходном слое несколько нейронов, а именно 10 – для каждой цифры.



Рисунок 1.2 – Мемристоры в архитектуре «кроссбар» в составе однослойной нейронной сети [13]

Для задачи распознавания изображений сегодня в основном используются сверточные нейронные сети. В таких сетях к определенном квадрату пикселей применяется фильтр – матрица весовых коэффициентов такого же размера, как и пиксельный квадрат. Яркость пикселя (для чернобелых изображений) умножается на матрицу весовых коэффициентов, что и называется операцией свертки. Подобные сети с мемристорными элементами в качестве весовых коэффициентов также были продемонстрированы [13]. Точность распознавания для задачи классификации рукописных цифр превышает 92 % при использовании всего 1000 весовых коэффициентов [14].

Аппаратные нейронные сети с мемристорными элементами были применены для задач обучения с подкреплением [15]. В таких задачах сеть обучается на своих же ошибках, получая обратную связь от окружающей среды. Также они были использованы в задачах обучения без учителя, в которых сети используют данные, которые не были предварительно размечены человеком, и самостоятельно ищут в них закономерности [16,17].

Мемристорные элементы могут изготавливаться из большого числа различных материалов. Однако, такие устройства можно поделить на два больших неорганические [18,19,17] класса: И органические [20-22].Неорганические устройства, как правило, изготавливаются из оксидов различных металлов, заключенных между двумя металлическими электродами. Органические элементы производятся на базе тонких пленок, полученных из полупроводящих полимеров, либо на основе пленки из изолирующего полимера с различными функциональными примесями, например, наночастицами.

Органические мемристорные устройства обладают целым рядом преимуществ по сравнению с неорганическими. Такие устройства достаточно просто изготовить, ведь процесс изготовления зачастую не требует наличия каких-то сложных и дорогих установок, или специальных формовочных процессов. Устройства могут быть напечатаны методами 3D-печати [23] или технологией струйной печати, что требует только наличия уже существующих принтеров [24]. Кроме того, материалы для изготовления таких устройств гораздо дешевле обычных полупроводниковых и металлических материалов.

немаловажным преимуществом Другим является механическая гибкость целого устройства, включая подложку, электроды И функциональную часть [21,25,26]. Также материалы, применяемые в таких устройствах как правило являются биосовместимыми, то есть не отторгаются биологическими тканями, в отличие от большинства неорганических материалов. Это позволяют использовать органические мемристорные элементы в составе датчиков физиологической активности и носимой электроники. Такие датчики можно закреплять на коже человека или вводить под кожу или в кровеносные сосуды для мониторинга состояния здоровья пациента.

Кроме того, органические материалы позволяют изготавливать трехмерные мемристорные структуры в матриксе губчатых материалов [27], а также нетканых волокон [28–30]. Такие устройства могут быть использованы в составе стохастических сетей и не потребуют соединения большого числа мемристоров для создания сети, которая может быть создана в рамках одного матрикса с помощью подключения электродов к разным точкам [31].

Стоит также отметить, что органические мемристорные элементы имеют квазинепрерывный характер переключения. Это означает, что за счет большого количества центров электрохимической реакции, фактически всего объема полимера между электродами, проводимость такого устройства теоретически можно изменить на сколь угодно малое значение. Это отличается от большинства неорганических устройств, чье переключение носит резкий, скачкообразный характер.

Однако, органические устройства также обладают рядом недостатков, среди которых небольшое число выдерживаемых циклов перезаписи. Хотя для лучших устройств достигаются значения порядка 10⁴ [32], основная часть устройств на данном этапе все еще не выдерживает и нескольких тысяч циклов. Это может быть объяснено несколькими причинами: образованием паразитных соединений в канале полупроводника [33], изменением состава электролита или полимерной пленки при контакте с воздухом [20] или изменением структуры пленки при многократном переключении.

Помимо этого, элементы показывают небольшое время удержания записанного состояния. Эта характеристика может быть улучшена на порядки путем добавления в схему подключения дополнительного устройства (рисунок 1.3), которое будет прерывать контакт на электроде затвора при напряжении меньше порогового по абсолютному значению [34]. Такой элемент начинает проводить ток, когда приложенное напряжение выше некоторого порогового по абсолютному значению. Когда напряжение снова ниже, контакт разрывается.



Рисунок 1.3 – Механизм отключения затвора для увеличения времени удержания состояния мемристором [34]

Органические устройства, в соответствии со своими преимуществами и недостатками, обрели свое место среди электроники. Они могут применяться в составе носимых устройств, различных биологических датчиков, анализаторов среды, а также биоподобных аппаратных нейронных сетей. Примеры конкретных потенциальных применений описаны в подразделе 3 раздела 1.

могут Неорганические мемристорные элементы также быть использованы в широком спектре задач, не пересекаясь с органическими. Одной ИЗ таких является составе элементов использование В [18,35–39]. энергонезависимой памяти Современные мемристорные структуры показывают стабильность в течение 10¹¹ циклов перезаписи [40], что многократно превосходит современную флэш-память, характерный показатель которой – 10⁴ циклов. Более того, мемристивная память позволит хранить большее количество информации в одной ячейке (вплоть до 8 бит [41]), что потенциально значительно увеличит плотность хранения.

Еще одним основным применением для неорганических мемристорных элементов может стать осуществление высокопроизводительных вычислений. Ускорение по сравнению c традиционными архитектурами должно обеспечиваться пространственным функциональным И совмещением блоков. Сейчас вычислительных элементов памяти И высокопроизводительные параллельные вычисления реализуются на базе графических ускорителей или суперкомпьютеров с большим числом параллеьно работающих вычислительных ядер, но память в них, по-прежнему, является отдельным устройством. Мемристорные же элементы позволяют нейроморфные создавать чипы без такого ограничения, которые одновременно обладают высокой параллельностью, нужным И И быстродействием.

1.2. Механизмы работы органических мемристорных элементов

Существует три основных механизма переключения органических мемристорных элементов, ЧТО открывает широкие возможности ДЛЯ применения таких устройств в принципиально разных задачах за счет разных характерных времен изменения проводимости. Кроме того, такие устройства разделяются на два больших класса – также двухэлектродные И трехэлектродные. Схемы основных механизмов мемристивного переключения представлены на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4 – Основные механизмы мемристорных переключений органических устройств [42]: а) образование проводящих филаментов; б) электрохимическая реакция; в) образование ловушек зарядов

Образование проводящих филаментов. Данный механизм переключения, как и понятно из названия, основан на образовании проводящих металлических мостиков – филаментов. Устройство состоит из двух электродов и слоя полимерного непроводящего материала между ними, причем один из электродов является активным, то есть будет подвергаться окислению или восстановлению. В качестве такого электрода как правило берутся различные активные металлы, такие как медь, алюминий или серебро. При отсутствии напряжения металлические частицы равномерно распределены по слою диэлектрика, и проводимость устройства мала. При приложении определенного напряжения у активного электрода начинается окислительная реакция, в ходе которой образуются положительно заряженные ионы металла. Затем под действием электрического поля ионы начинают двигаться в сторону неактивного электрода. В ходе этого процесса образуется структура из атомов проводящего металла, что приводит к переводу такого устройства в состояние с низким сопротивлением. При приложении обратного напряжения, ионы металла возвращаются к активному электроду, что приводит к разрушению проводящего филамента, и, как следствие, к резкому увеличению сопротивления устройства. При отсутствии напряжения на устройстве его сопротивление сохраняется и состояния с высоким и низким сопротивлением стабильны во времени [43,44]. Схема переключения представлена на рисунке 1.4 а).

Механизм ловушек зарядов. В таких устройствах в полимерном слое между двумя основными электродами находятся наночастицы. Они выступают в качестве накопителей заряда (наноразмерных конденсаторов), которые, будучи равномерно распределенными в полупроводящем полимере, влияют на проводимость от истока к стоку (S-D проводимость), поляризуя полимерные молекулы, либо же позволяя осуществлять прыжковый механизм проводимости между наночастицами [45–47]. Схема приведена на рисунке 1.4 б).

Электрохимическая реакция. Одна из особенностей многих органических полимерных молекул заключается в том, что они способны значительно изменять свою проводимость в результате реакций окисления и восстановления. Такие устройства состоят из полимерной пленки и слоя электролита, который изолирует полимерный канал от электрода затвора. При приложении определенного напряжения начинается реакция окисления на границе электролит-полимер. Ионы из слоя электролита все глубже диффундируют слой полимера [48], продвигает фронт В ЧТО электрохимической реакции, и как следствие увеличение объема с высокой проводимостью. Более подробно механизмы были ранее описаны в литературе [49–51].

Одним из самых изученных как с теоретической [5,52], так и с практической [20,53,54] точек зрения мемристоров на основе окислительновосстановительных реакций является мемристор, активный канал которого изготовлен из полианилина (PANI). Его схема приведена на рисунке 1.5 а). В таком устройстве побочной реакцией является окисление серебра на противоэлектроде и его восстановление в слое полиэлектролита.



Рисунок 1.5 - Схема электрохимических мемристорных элементов на основе полианилина [32]

Кривые зависимости тока от напряжения для подобных устройств изображены на рисунке 1.6. Слева изображена зависимость полного тока через устройства, то есть через электрод, на который подается напряжение. Из рисунка видно, что проводимость остается низкой при напряжении меньше +0,5 В, так как электрохимическая реакция еще не началась. Затем проводимость начинает увеличиваться. Справа изображена кривая зависимости тока через электрод затвора от напряжения на S-электроде. На данной кривой можно заметить пик при +0,5 В, что говорит о потенциале переключения данного элемента в проводящее состояние. Наоборот, при обратном проходе проводимость устройства остается постоянной вплоть до +0,2 В. Это напряжение также отражено на графике справа в виде характерного пика – пика восстановления полимерной пленки. Между характерными напряжениями включения и выключения проводимость устройства остается постоянной. Напряжение в этом диапазоне может быть выбрано в качестве напряжения чтения – напряжения, которое будет подаваться на устройство для считывания текущего состояния.



Рисунок 1.6 – Вольтамперная характеристика электрохимического мемристорного элемента для: а) электронного тока; б) ионного тока [55]

В данной работе используются элементы такой же конструкции, но их активный канал изготовлен из другого полимера – поли(3-гексилтиофена) (РЗНТ). В более ранних работах [51] механизм переключения мемристорных элементов с активным каналом из политиофена и полиэтиленоксидным электролитом с добавкой этил-виологена объясняют протеканием пары окислительно-восстановительных реакций активного слоя проводящего этил-виологеном. В случае полимера с мемристорного устройства, исследованного данной работе, предполагается, окисление-В ЧТО

восстановление хлорсеребряного электрода и диссоциация перхлората лития дополняют OBP полимера P3HT, как и случае описанных PANI-устройств. Тогда под действием приложенного напряжения ионы диффундируют в толщу полимера в канале. Таким образом, при подаче положительного напряжения проводимость канала увеличивается, а при подаче отрицательного напряжения – уменьшается. В случае P3HT процессы допирования позволяют изменять проводимость на 6 порядков: с 30 мкСм/см в недопированном состоянии [56] до более чем 10 См/см [57] и даже до десятков и сотен См/см для других поли(алкил-тиофенов) [58].

Более того, была продемонстрирована возможность изготовления устройств, активный электрод которых будет также изготовлен из полимерного материала. Эта возможность позволяет изготавливать полностью полимерные устройства. Но основным преимуществом является маленький потенциал переключения, что является следствием симметрии. Схема такого устройства приведена на рисунке 1.7.



Рисунок 1.7 – Электрохимический мемристорный элемент с полимерным электродом затвора [49]

При приложении небольших напряжений разных амплитуд происходит окисление или восстановление полимерной пленки в канале, что

сопровождается противоположной реакцией на электроде затвора. При этом происходит высвобождение иона водорода, который способен диффундировать через слой-мембрану. При использовании одного и того же полимера с двух сторон возможно достижение очень маленьких потенциалов переключения [49].

1.3. Применения

Одним из примеров использования непосредственно органических мемристорных устройств является элемент памяти, в котором реализуются принципы кратковременной и долговременной памяти в рамках одного Такая особенность предположительно, связана как раз со элемента. сложностью механизма переключения. Фактически, это свойство заключается в возникновении транзисторного эффекта в таких устройствах. При коротком импульсе ионы в полимерном слое электролита приближаются к границе раздела электролит-полупроводящий полимер. При этом ионы вызывают частичную поляризацию полимерного канала, что приводит К незначительному изменению проводимости. Когда короткий импульс прекращается, ионы снова стремятся равномерно распределиться в слое электролита. При более длительном импульсе напряжения ионы успевают В полимерный слой и проникнуть вызвать значительно изменение проводимости [59,60]. Принцип функционирования такого элемента приведен на рисунке 1.8: верхний ряд для короткого импульса, нижний – для длинного.



Рисунок 1.8 - Реализация двух типов памяти в одном устройстве [59]

Еще одним важным применением является использование в составе искусственных нейронных сетей в качестве синаптических связей, хранящих весовые коэффициенты. Такие сети призваны смоделировать работу нейронных контуров человека, например, в задаче формирования условных рефлексов. В литературе широко описан процесс ассоциативного обучения органических мемристорных сетей на примере эксперимента Павлова [21,61]. Этот эксперимент связывает два входных сигнала: «еда» и «звонок» (или «лампочка»). Выходным сигналом является «слюноотделение» (рисунок 1.9). До формирования условного рефлекса система реагирует наличием выходного сигнала только на один входной сигнал – «еда». При подаче сигналов «еда» и течение некоторого времени формируется «ЗВОНОК» одновременно В ассоциативная связь. В дальнейшем система будет также реагировать слюноотделением на сигнал «звонок», даже при отсутствии сигнала «еда».



Рисунок 1.9 - Эксперимент «Собака Павлова» с использованием органических мемристорных систем [21]

Мемристорные устройства могут использоваться в качестве вспомогательных устройств в составе различных биологических датчиков и прочих устройств, основные функции датчиков в которых будут выполнять органические транзисторы. Далее подробно описаны примеры таких применений.

Одной из самых простых идей является измерение показателя кислотности среды pH при помощи подобных устройств [62]. Эта идея достаточно проста, так как не требует дополнительных компонентов в слое электролита.

Также была продемонстрирована возможность фиксировать наличие различных веществ в исследуемой среде. Такими веществами могут быть цитокины, ответственные за иммунный ответ организма [63]. Оказывается возможным контроль производственных процессов, что было показано при помощи устройства, измеряющего концентрацию глютена [64]. Более того, была продемонстрирована возможность фиксации присутствия вирусов в

среде [65], что является весьма актуальной задачей, так как биологическая безопасность – один из главных вызовов современного общества.

В основе функционирования вышеперечисленных устройств лежит идея объединения органических транзисторов и биологических антител. Антитела закрепляются на электроде затвора используются И ЛЛЯ обнаружения и захвата искомых агентов (органических молекул и вирусов). За счет фиксации данных молекул на электроде затвора меняется общее распределение концентрации веществ в растворе, а также распределение заряда. Это приводит к поляризации полимерной пленки и, как следствие, изменению проводимости полевого органического транзистора. Схема такого устройства приведена на рисунке 1.10, где на вставке изображен электрод затвора с закрепленными антителами.



Рисунок 1.10 - Датчик на основе антител [63]

Еще больше возможностей открывается, если объединить такие электрохимические устройства с биологическими ферментами, ведь с помощью ферментов можно обнаруживать значительное число биологических и органических молекул с рекордной селективностью. Такие устройства также были продемонстрированы. В них фермент запускает циклы реакций при обнаружении целевых молекул в среде, что приводит к образованию новых веществ и появлению новых ионов. Эти ионы в свою очередь запускают электрохимические реакции, в ходе которых изменяется проводимость полимерной пленки. Эти устройства могут быть использованы для непрерывного мониторинга уровня глюкозы в крови [66–68]. Задача контроля уровня сахара является особенно важной в XXI веке, так как сахарный диабет, наряду с раком, также является одной из главных опасностей для современного общества. Такие датчики представляют особенный интерес в контексте данной работы (см. Раздел 3).

Также была продемонстрирована идея создания мультианалитической платформы на базе таких устройств [69]. Она призвана контролировать сразу несколько параметров, то есть концентраций целевых веществ, в анализируемой среде. В данной работе на все датчики сразу подается общая анализируемая среда, в которой на каждом датчике измеряется концентрация определенного целевого агента. Такими датчиками измерялись концентрации органических молекул (глюкоза, лактат, холестерин) и даже белков. Фотография этой платформы приведена на рисунке 1.11.



Рисунок 1.11 – Фотография мультианалитической платформы [69]

Не менее важной задачей является разработка различных сенсоров для использования в составе «умных» протезов или аффекторных систем биоподобных роботов. Для этого необходимо смоделировать устройства, имитирующие работу всех органов чувств. Необходимо фиксировать все внешние раздражители (рисунок 1.12): зрительные образы (световые сенсоры), запахи (газовые анализаторы), звук (микрофоны), вкус (вкусовые рецепторы), прикосновения и движения (тактильные и моторные сенсоры). Из этих задач самыми сложными, пожалуй, являются анализ вкуса и запаха. Такие

задачи требуют большого числа анализаторов на каждый из компонентов среды, или хотя бы на основные из них.



Рисунок 1.12 - Задачи имитации работы различных органов чувств [70]

Для имитации работы органов осязания необходимы тактильные сенсорные нейроны. Ранее такие устройства уже были продемонстрированы на базе органических транзисторов [71]. В них проводимость через канал зависит от давления на это устройство. Также был собран целый афферентный нейрон, моделирующий работу тактильного рецептора, схема которого представлена на рисунке 1.13 [72].



Рисунок 1.13 - Схема афферентного тактильного нейрона [72]

Работы по созданию органического светового сенсора также были продемонстрированы, так как реакция на свет обнаруживается во многих органических молекулах, которые претерпевают окисление при обычном дневном свете, что изменяет их проводимость. В одной из представленных работ проводимость устройства зависит от времени, в течение которого подавался световой импульс [73]. Такие элементы в дальнейшем могут быть использованы в составе устройств, моделирующих работу сетчатки, и в целом для фиксации внешних световых раздражителей.

1.4. Выводы к разделу 1

Мемристорные элементы представляют сегодня огромный интерес, в том числе благодаря широкому распространению искусственных нейронных сетей, решающих рутинные (с точки зрения человека) когнитивные задачи. Такие сети призваны избавить вычислительные устройства от ряда недостатков, обеспечивая высокую параллельность функционирования, быстродействие и вместе с этим низкое энергопотребление.

Среди мемристорных элементов особенный интерес представляют устройства на базе органических полимеров. Они позволяют синтезировать дешевые и простые в изготовлении устройства, обладающих, тем не менее, широким функционалом. Такие устройства компактны и имеют свойства механической гибкости и биосовместимости, что позволяет собирать на их базе носимые электронные устройства. Кроме того, работа органических мемристорных устройств основана на множестве различных механизмов, позволяя покрывать довольно широкий спектр задач: от биоподобных обучаемых аппаратных нейронных сетей до датчиков всевозможных веществ в исследуемых средах, от ячеек памяти с двумя механизмами запоминания до сенсоров, имитирующих работу всех органов чувств.

В то же время, в литературе не удалось найти прямые упоминания об аналоговых органических детекторах целевых агентов с одновременной функцией накопления информации об анализируемых веществах, несмотря на очевидную актуальность данной задачи для различных медицинских и других

приложений. В связи с этим, целью настоящей работы была определена демонстрация подобного рода устройств на основе биосовместимых мемристивных органических материалов.

РАЗДЕЛ 2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕМРИСТОРНОГО ЭЛЕМЕНТА

2.1. Раствор полимера

Для приготовления растворов был использован полимер поли(3гексилтиофен) (P3HT) без дополнительных приготовлений (Sigma-Aldrich, Mw = 50000-100000). Для метода Ленгмюра-Шефера был приготовлен раствор в концентрации 3 г/л в хлороформе (Компонент-Реактив, 99,95%) и в концентрации 30 г/л в толуоле (Компонент-Реактив, 99,5%) для спинкоатинга.

Для приготовления был использован широко используемый в органической электронике полимер полиэтиленоксид (Sigma-Aldrich, Mw = 600 000) (ПЭО) и перхлорат лития (Sigma-Aldrich) в концентрациях 50 и 10 г/л соответственно. В качестве растворителя использовался ацетонитрил (Компонент-Реактив, 99,90%).

2.2. Изготовление тонких полимерных пленок

Существует два основных способа получения тонких полимерных пленок, а именно Ленгмюра-Шефера, и спин-коатинг. Кроме того, существует также метод Ленгмюра-Блоджетт, который в основном используется для получения пленок из полярных молекул, таких как силоксан и его производные, а для формирования тонких полимерных пленок представляет небольшой интерес. В данной работе уделено внимание сравнению метода Ленгмюра-Шефера и спин-коатинга.

Метод Ленгмюра-Шефера заключается в последовательном послойном переносе полимерной пленки на подложку. Для этого раствор полимера наносится на ленгмюровскую ванну, затем раствор отстаивается в ванне для испарения растворителя, после чего поджимается до давления 8 мН/м для заполнения всей поверхности субфазы полимерным слоем и для образования кристаллических структур. После этого начинается послойный перенос 10 слоев на подложку с продувкой каждого слоя потоком азота для удаления

остаточной влаги. Преимуществом данного метода является возможность получать устройства с разным количеством слоем полимерной тонкой пленки, что в конечном счете влияет на кинетику переключения устройства.

Формирование и исследование свойств ленгмюровских слоев проводили на установках Minitrough и Minitrough Extended (KSV, Финляндия) с максимальными площадями межфазной поверхности 243 и 558 см² соответственно при сжатии между подвижными барьерами со скоростью 7,5 см² мин⁻¹. В качестве субфазы была использована вода, очищенная и деминерализованная с помощью Milli-Q Integral Water Purification System (Millipore, США), с удельным сопротивлением 18,2 МОм см (при 25 °C), термостатированная при 20 °C. Поверхностное давление измеряли по методу Вильгельми при помощи шероховатой платиновой пластинки с точностью до 0,1 мН/м.

Метод спин-коатинга заключается в центрифужном распределении раствора полимера по поверхности подложки. Раствор наносится каплей объемом 25 мкл на неподвижную подложку, объем подобран для полного заполнения поверхности подложки раствором. Затем подложка раскручивается до скорости 4000 об/мин и вращается в течение 60 секунд до распределения раствора полимера и высыхания. После этого пленка может быть дополнительно термически высушена в вакуумном шкафу, но в нашем случае эта операция не внесла изменений в работу конечного устройства. Преимуществом этого метода является наличие возможности варьировать толщину слоя изменением скорости и длительности вращения. Спин-коатинг производился при помощи Chemat KW-4A.

Для изучения морфологии и толщины изготовленных пленок использовался сканирующий зондовый микроскоп Veeco Multimode 8-AM в полуконтактном режиме. Для данного измерения на перенесенной на кремниевую подложку пленке делалась царапина до уровня подложки. После этого производилось два последовательных прохода иглой микроскопа вдоль пленки перпендикулярно царапине приблизительно в 5 мкм друг от друга.

Такой метод позволяет оценить толщину полимерной пленки за счет резкого перепада высоты на границе пленка-царапина, а также общую морфологию пленки на части, не поврежденной царапиной. Результаты данных измерений приведены на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Морфологии пленок, изготовленных методами: а) Ленгмюра-Шефера и б) спин-коатинга

Измеренная толщина пленок составила 70 ± 20 нм в случае 10 переносов методом Ленгмюра-Шефера, и 10 ± 2 нм в случае метода спин-коатинга. Кроме того, как видно из рисунка, пленка, изготовленная методом спин-коатинга, имеет более однородную поверхность, в отличие от ленгмюровской пленки, где видно множество неоднородностей. Данное отличие можно объяснить как плохой адгезией полимерной пленки на поверхность подложки, так и плохим растеканием раствора по поверхности субфазы при переносе. Данный полимер очень неравномерно распределяется по поверхности воды, а также начинает коллапсировать у краев пленки, то есть там, где испытывает давление барьеров, что позволяет говорить о неоднородном распределении давления, и как следствие толщины, вдоль ленгмюровской ванны.

2.3. Сборка мемристорного элемента

В качестве подложек использовались пластины диоксида кремния на кремнии. Слой золота толщиной 100 нм наносился на адгезионный подслой хрома толщиной 30 нм методом взрывной фотолитографии. Фотография подложки приведена на рисунке №2.2 а). Данный рисунок электродов используется для подключения элементов в специальный разъем, который позволяет подключиться к ним, а также использовать массив из таких элементов, если это будет необходимо. На фото изображена подложка с межэлектродным расстоянием 100 мкм, но в данной работе использован зазор 50 мкм.



Рисунок 2.2 – а) Фотография подложки для изготовления элемента; б) схема сборки и подключения элемента

После любым нанесения пленок ИЗ предлагаемых методов ограничивалась активная область вокруг канала с помощью каптона, для того чтобы в реакциях участвовала только данная область. Затем на область вокруг канала наносилась капля жидкого полиэлектролита и частично подсушивалась в потоке воздуха. После неполного высыхания электролита в каплю устанавливалась серебряная проволока диаметром 50 МКМ, которая будет впоследствии являться вспомогательным электродом В электрохимических реакциях. Первичное нанесение И подсушивание электролита производится во избежание прямого контакта серебряного электрода и полимерной пленки. Проволока, которая впоследствии будет являться вспомогательным электродом в электрохимических реакциях, закрывалась еще одной каплей электролита сверху, после чего все устройство высушивалось в потоке воздуха в течение получаса.

Область между двумя электродами (зазор шириной 50 мкм) – активная область полимерной пленки, которая участвует электрохимических реакциях и изменяет проводимость. Схема сборки мемристорного элемента и его подключения при электрофизических измерениях изображена на рисунке 2.2 б). После установки проволоки и нанесения электролита устройство высушивалось в течение получаса до полного высыхания электролита.

2.4. Характеризация мемристорных элементов

Для измерения электрофизических характеристик изготовленных элементов использовался источник-измеритель Keysight B2902A. Напряжение V подавалось на исток S, электроды D и G заземлялись. На всех электродах измерялись токи: ток через электрод затвора I_G можно рассматривать как ионный ток через границу электролит-полимер, который является маркером проходящих электрохимических реакций. Ток через электрод стока I_D рассматривается как электронный через ток канал. то есть как характеризующий проводимость полимера. Ток через электрод истока Is является суммой двух других компонент электрического тока.

На рисунке 2.3 продемонстрированы вольтамперные характеристики таких устройств для обоих методов изготовления полимерных пленок. Для измерения таких характеристик на каждое устройство подавалась последовательность напряжений 0 — 1,5 — -1 — 0 В с шагом 0,1 В и временем подачи каждого напряжения в течение 1 с. На встроенном рисунке показан ток через электрод затвора, по которому могут быть сделаны выводы о напряжениях окисления и восстановления. Также можно заметить, что для таких устройств токи переключения (ток через электрод затвора) гораздо меньше электронных токов, что позволяет использовать их в двухканальном режиме, то есть объединять электроды G и D, для включения таких элементов в составы электрических контуров.

Можно отметить, что образец, изготовленный методом спин-коатинга показывает рост проводимости даже при уменьшении напряжения придостижении 1,5 В. Данный факт можно объяснить более медленной кинетикой окисления таких устройств, что, предположительно, связано с более плотной пленкой в таких устройствах. Выводы о плотности пленки можно сделать из рисунка 2.1: пленка, изготовленная методом спин-коатинга содержит небольшое количсетво незначительных неровностей, что позволяет говорить о меньшей рыхлости такой пленки. Плотная пленка затрудняет проход и перемещенее ионов из слоя электролита, что замедляет работу такого устройства.

Можно отметить, что образец, изготовленный методом спин-коатинга показывает рост проводимости даже при уменьшении напряжения при достижении 1,5 В. Данный факт можно объяснить более медленной кинетикой окисления таких устройств, что, предположительно, связано с более плотной пленкой в таких устройствах. Выводы о плотности пленки можно сделать из рисунка 2.1: пленка, изготовленная методом спин-коатинга содержит небольшое количсетво незначительных неровностей, что позволяет говорить о меньшей рыхлости такой пленки. Плотная пленка затрудняет проход и

перемещенее ионов из слоя электролита, что замедляет работу такого устройства.



Рисунок 2.3 – Вольтамперные характеристики устройств (во вставке ионный ток), изготовленных методами: а) Ленгмюра-Шефера и б) спинкоатинга

На рисунке 2.4 приведены вольтамперные характеристики для тех же элементов в логарифмическом масштабе. Для оценки изменения элементов при работе показаны 5 и 100 циклы для каждого из устройств.



Рисунок 2.4 – Вольтамперные характеристики устройств в логарифмическом масштабе для 5 и 100 циклов для устройств, изготовленных методами: а) Ленгмюра-Шефера и б) спин-коатинга

Стоит отметить, что образцы, изготовленные методом Ленгмюра-Шефера, показывают меньший гистерезис, что может являться следствием более быстрой кинетики переключения элемента: при достижении напряжения образец успевает полностью перейти максимального В высокопроводящее состояние. В то же время образец, изготовленный методом спин-коатинга, не успевает окислиться полностью, вследствие чего он продолжает окисляться при снижении напряжения.

Образец, изготовленный методом спин-коатинга, в начале своей работы демонстрирует рост максимального тока, но затем ток начинает снижаться, что является результатом более медленной кинетики переключения таких элементов: в течение первых циклов пленка не окисляется полностью, и с каждым последующим циклом окисляется все сильнее. Затем такой элемент также демонстрирует снижение тока.

Кинетики переключения в высокопроводящее состояние, полученные после предварительного циклирования, когда характерны малые токи при подаче разности потенциалов, показаны на рисунке 2.5. Измерения проводили при подаче окисляющего напряжения амплитудой 1,5 В после полного восстановления элемента приложенным напряжением -1 В. В результате аппроксимации кривых экспонентой характерные времена переключения составили 7 и 55 с для устройств, изготовленных методами Ленгмюра-Шефера и спин-коатинга соответственно ($r^2 = 0.997$).

Для изучения кинетик переключения устройств в проводящее состояние использовали устройства, которые подверглись предварительному циклированию, после того как элемент начал работу в устойчивом режиме. Элемент подвергался полному восстановлению приложением отрицательного напряжения амплитудой -1 В. Затем на него подавалось постоянное напряжение 1,5 В, что приводит к росту проводимости устройства. Данные кривые аппроксимировались экспонентой с одним временным параметром τ , который является характерным временем перевода устройства в состояние с высокой проводимостью, по следующей формуле:

$$I = I_0 + Ae^{-\frac{t}{\tau}}$$



Рисунок 2.5 – Кинетики переключения в высокопроводящее состояние для устрйоств, изготовленных методами: а) Ленгмюра-Шефера и б) спинкоатинга

Характерные времена составили 7 и 55 с для элементов, изготовленных методом послойного переноса и спин-коатинга соответственно. Коэффициент детерминации превысил 99,5% для обеих кривых.

Различные значения времен переключения также связаны с рыхлостью пленок, и затруднением для движения ионов в слое полимера в случае спинкоатинга. Соответствующие кривые приведены на рисунке №. Синим обозначен профиль напряжения, подаваемого на устройство, черным – экспериментальные данные, красным – аппроксимационные данные.

Для полной характеризации устройств также необходимо провести измерение выносливости элементов к многократным циклам перезаписи. На элемент подавали напряжение 1,2 В в течение 120 с, после чего измеряли сопротивление в последней точке. Затем подавали напряжение стирания -1 В в течение 30 с, и снова измеряли сопротивление. Стоит отдельно отметить, что измерения сопротивлений производилось при напряжениях записи и стирания, а не при одинаковом напряжении чтения, как это было бы правильнее. Это связано с тем, что данные элементы показывают слабое время удержания состояния и при подаче напряжения значительно изменяют свою проводимость.

На рисунке 2.6 показано соотношение сопротивлений в проводящем и непроводящем состояниях. Данные приведены начиная с 100 цикла, так как такие устройства могут сильно менять свои параметры в течение первых 50-100 циклов, однако затем выходят на некоторый устойчивый режим. Оба устройства показывают время работы с отношением сопротивлений состояний R_{off}/R_{on} более 10 в течение более 500 циклов.



Рисунок 2.6 – Устойчивость мемристорных элементов, изготовленных методами: а) Ленгмюра-Шефера и б) спин-коатинга к многократным циклам перезаписи состояний

2.5. Выводы к разделу 2

Образцы, изготовленные методом Ленгмюра-Шефера, обладают более быстрой кинетикой (роста проводимости), потенцирования что предпочтительно для использования в составе нейроморфных систем. Однако, циклическая стабильность таких элементов наблюдается лишь после сотен циклов их переключения, вероятно, из-за большой толщины пленки полимера РЗНТ. В свою очередь, мемристорные элементы, полученные центрифужным нанесением, обладают, в среднем, на 3 порядка большим сопротивлением, что положительно сказывается на энергопотреблении и согласовании таких элементов с другими электрическими компонентами перспективной Предположительно, скорость переключения микросхемы. элементов, изготовленных высокотехнологичным методом спин-коатинга, может быть увеличена за счет уменьшения размеров активного канала, а также изменения концентрации и состава раствора полимера и скорости вращения подложки. Данные вопросы будут рассмотрены в дальнейших исследованиях.

РАЗДЕЛ 3. РЕАЛИЗАЦИЯ ДАТЧИКА ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НА БАЗЕ МЕМРИСТОРНОГО ЭЛЕМЕНТА.

2.1. Идея использования датчика

В качестве примера реального применения мемристорного устройства на основе политиофена была поставлена задача по реализации датчика диабета 2 типа. Основной функцией такого датчика является накопление данных о концентрации глюкозы и инсулина в крови во времени за счет изменения уровня проводимости. На входы мемристорного устройства подаются сигналы с датчиков глюкозы и инсулина в виде соответствующей амплитуды напряжения. Устройство изменяет свою проводимость в соответствии с соотношением данных амплитуд.

В данном исследовании предлагается использовать устройство в течение одного дня. Устройство работает автономно, а затем измеряется уровень проводимости. В случае долговременного использования потребуется каким-то образом учитывать релаксацию электрических характеристик прибора в ночной период, что само по себе является сложной задачей. Продолжительность ночного периода без приема пищи сильно варьируется от человека к человеку.

В обычном случае подобные медицинские исследования требуют многократного забора биоматериала в разное время дня, что довольно обременительно. Кроме того, забор материала берется в какой-то конкретный момент времени, то есть данные фиксированы во времени. Устройство, предлагаемое в данной работе, дает возможность непрерывно контролировать уровни соответствующих веществ, а также сглаживать различные нежелательные колебания и непредсказуемые всплески (статистические выбросы).

Однако, на данном этапе у предлагаемого устройства также есть ряд минусов. Одним из них является предположение, что прием пищи происходит каждые 4 часа. Это временное значение не является строгим, из-за медленной кинетики устройства, но неосновные приемы пищи между основными,

вероятно, могут довольно существенно исказить результаты. Кроме того, как известно, у каждого человека свой уровень метаболизма, что также делает невозможным применение однотипного датчика для каждого человека. Однако, в данной работе предлагается лишь демонстрация принципиальной возможности реализации такого устройства. Предполагается, что впоследствии модель будет значительно улучшена.

В качестве дальнейших шагов можно рассмотреть полный сбор устройства, в составе которого будут все соответствующие датчики, которые также могут быть реализованы в виде органических биосовместимых устройств, мемристорные элементы и источник питания. В качестве дополнительного улучшения предлагается использование нескольких мемристорных элементов в составе одного устройства для комплексного мониторинга, в том числе элементов с разными характерными временами переключения, что позволит фиксировать несколько параметров, характерные времена вариации которых различаются на порядки величины.

Следует отметить, что для целей настоящей работы физиологические данные были сгенерированы вручную. Автору не удалось найти данные по непрерывному мониторингу уровня глюкозы и инсулина в крови, опубликованные в открытом доступе. За основу взяты лишь известные граничные уровни, а также характерные времена изменения параметров, по которым и построена вся кривая методом полиномиальной интерполяции. Известно также, что уровни исследуемых веществ могут претерпевать несколько подъемов и падений в течение одного цикла между приемами пищи. В данной модели для простоты рассматривается лишь один пик, что не умаляет общности настоящей демонстрации (см. ниже).

3.2. Схема датчика физиологической активности и методика эксперимента

Физиологические данные были синтезированы вручную с использованием нескольких предположений. Во-первых, сделано предположение, что при диагностированной исследуемой патологии уровень

глюкозы значительно повышен в пике, а также не успевает опускаться до нормального значения в минимуме. Во-вторых, уровень инсулина также повышен, как в пике, так и в минимуме, что является следствием инсулинорезистентности: клетки, вырабатывающие инсулин, не получают должной обратной связи, и выделяют инсулин интенсивнее. В-третьих, учтено наличие задержки между приемом пищи и повышением уровня глюкозы, и началам роста концентрации инсулина – в данном эксперименте выбрано время 10 минут.

Важно подчеркнуть, что такие датчики могут быть подстроены под любые значения уровней, времен и форм зависимостей, ведь главным вопросом в таком эксперименте является только соответствующий подбор напряжений. Используемые в этой работе синтетические данные продемонстрированы на рисунке 3.1.

Напряжения, подаваемые на входы мемристорного элемента, сопоставлялись уровням глюкозы и инсулина по линейному закону. Коэффициенты были подобраны вручную в соответствии с характерными напряжениями переключения мемристора, а также на основе опыта работы с данными устройствами. Переход от концентраций С к напряжениям V осуществлялся по следующим формулам:

$$V_{\Gamma \Pi HO} = 0,012 \cdot C_{\Gamma \Pi HO} - 0,15$$

 $V_{UHC} = 0,15 - 0,012 \cdot C_{UHC}$



Рисунок 3.1 – Синтетические данные уровня а) глюкозы и б) инсулина в крови, использованные в эксперименте

Схема предлагаемого устройства представлена на рис. 3.2. Напряжения подавались на два контакта мемристорного элемента: D (сток) и

G (затвор). Вместо датчиков концентрации глюкозы и инсулина, а также для измерения токов через мемристорный элемент, использовался 8-канальный источник-измеритель Keithley 4200A-SCS.



Рисунок 3.2 – Схема устройства

Напряжения подавались на входы устройства постоянно. Интервал измерения, который составлял 20 часов, то есть 5 циклов по 4 часа, был разбит на отрезки таким образом, что каждое напряжение подавалось в течение 1 минуты. В конце такого шага измерялся ток через канал мемристорного устройства, что позволяет судить об изменении проводимости устройства.

Для моделирования работы устройства в организме оно было изолировано в специальной ячейке от воздуха и света, так как ранее было замечено/показано, что эти факторы оказывают значительное влияние на работу устройства. Устройство в ячейке подключалось к контактам, которые выведены наружу. После этого ячейка заполнялась аргоном и закрывалась.

3.3. Результаты моделирования

Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.3. При уровнях глюкозы, соответствующих синтетическим данным для условной нормы,

значительный рост проводимости элемента не наблюдается. Ток остается небольшим, и почти не изменяется от цикла к циклу. Это соответствует целевой установке – проводимость мемристорного элемента изначально мала, и, если ситуация соответствует норме, не должна значительно изменяться.

Однако, когда уровни глюкозы и инсулина близки к патологической ситуации, происходит значительное изменение проводимости (на 4 порядка больше по сравнению с нормой). Также заметно, что проводимость не успевает падать от цикла к циклу, то есть происходят не просто колебания большей амплитуды за счет большей разности амплитуд напряжений, а именно накопление эффекта.

Стоит также отметить, что основной рост происходит в течение первых циклов, то есть после 3х приемов пищи. Изначально планировалось, что наше устройство будет обнаруживать паталогическую ситуацию достаточно быстро, но не слишком, чтобы была возможность сгладить различные скачки и не учитывать потенциально возможные в норме колебания. Можно рассчитывать, что в среднем человек производит прием пищи 3-4 раза в день. Таким образом, наше устройство выполняет поставленную задачу.

Кроме того, из-за плавной кинетики переключения устройства можно ожидать, что значительный рост проводимости будет происходить не только при заданных значениях концентраций, но также и при других близких к ним. Это важно при реальном использовании, так как персональные физиологические процессы могут отличаться от одного человека к другому, и не существует некоторого универсального порогового значения концентрации, которое могло бы сообщить о патологическом состоянии.



Рисунок 3.3 – Ток через мемристор в случае а) нормы и б) патологии

3.4. Выводы к разделу 3

В данном разделе была предложена схема простейшего датчика диабета второго типа на базе одного мемристорного элемента. Для некоторых характерных нормальных и патологических значений концентраций глюкозы и инсулина были подобраны напряжения, которые подавались на мемристорный элемент. Устройство призвано фиксировать наличие высоких уровней инсулина и глюкозы, а также запоминать это, для последующего обнаружения патологии лечащим врачом.

Для предложенных значений был проведен эксперимент, в котором был продемонстрирован значительный рост проводимости через мемристорный элемент при паталогическом состоянии. За счет того, что используемый мемристорный элемент обладает плавным переключением, возможно сглаживание незначительных (по сравнению с основными пиками) суточных колебаний концентраций, а также изменения концентраций от пациента к пациенту.

выводы

В данной работе была разработана принципиальная схема автономного датчика физиологической активности. В ходе данной работы были получены следующие результаты:

- Было изучено влияние способа изготовления полимерной пленки на электрофизические характеристики мемристорного элемента. Каждый метод изготовления позволяет получить различные характеристики, что позволяет использовать оба продемонстрированных метода в зависимости от поставленной задачи и целевых параметров работы устройства.
- 2. Продемонстрирована принципиальная схема изготовления датчика физиологической активности с функцией накопления, а также усреднения данных. За счет медленной кинетики работы устройства, такой датчик позволяет сглаживать небольшие колебания изучаемых параметров. Такие датчики могут использоваться в большом множестве медицинских задач, которые ограничиваются лишь возможностью получения необходимых для такого анализа ферментов и антител.

Результаты данной работы доказывают возможность использования мемристорных элементов в датчиках физиологической активности, а также измерения концентраций целевых веществ в общем. Они могут быть использованы для автономного контроля множества параметров, что в свою очередь позволит выявлять многие заболевания на ранних стадиях.

В качестве продолжения данной работы предполагается изготовление и исследование мемристорных элементов на базе новых материалов – олиго- и политиофенов. Кроме того, планируется создание нейронального контура на базе мемристорных элементов и искусственных нейронов для моделирования работы нейропротеза.

Список литературы

1. Chua, L. O. Memristor-The missing circuit element / L. O. Chua // IEEE Trans. Circuit Theory. $-1971. - T. 18. - N_{2} 5. - C. 507-519.$

2. Strukov, D. B. The missing memristor found / D. B. Strukov [et al.] // Nature. – 2008. – T. 453. – №. 7191. P. 80–83.

3. Ovshinsky, S. R. Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures/ S. R. Ovshinsky // Phys. Rev. Lett. – 1968. – T. 21. – №. 20. – C. 1450–1453.

4. Cook, E. L. Model for the Resistive-Conductive Transition in Reversible Resistance-Switching Solids / E. L. Cook // Journal of Applied Physics. – 1970. – T. 41. – №. 2. – C. 551–554.

5. Demin, V. A. Neuromorphic elements and systems as the basis for the physical implementation of artificial intelligence technologies / V. A. Demin [et al.] // Crystallogr. Rep. $-2016. - T. 61. - N_{\odot}. 6. - C. 992-1001.$

6. Chua, L. O. Memristive devices and systems / L. O. Chua, S. M. Kang // Proceedings of the IEEE. – 1976. – T. 64. – № 2. – C. 209-223.

7. Prezioso, M. Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors / M. Prezioso [et al.] // Nature. – 2015. – T. 521. – №. 7550. – C. 61–64.

Demin, V. A. Hardware elementary perceptron based on polyaniline memristive devices / V. A. Demin [et al.] // Organic Electronics. – 2015. – T. 25. – C. 16–20.

9. Emelyanov, A. V. First steps towards the realization of a double layer perceptron based on organic memristive devices / A. V. Emelyanov [et al.] // AIP Advances. $-2016. - T. 6. - N_{\odot}. 11. - C. 111301.$

10. Bayat, F. M. Implementation of multilayer perceptron network with highly uniform passive memristive crossbar circuits / F. M. Bayat [et al.] // Nat Commun. $-2018. - T. 9. - N_{\odot}. 1. - C. 2331.$

11. Alibart, F. Pattern classification by memristive crossbar circuits using ex situ and in situ training / F. Alibart, E. Zamanidoost, D. B. Strukov // Nat Commun. $-2013. - T. 4. - N_{\odot}. 1. - C. 2072.$

12. Shi, Y. Neuroinspired unsupervised learning and pruning with subquantum CBRAM arrays / Y. Shi [et al.] // Nat Commun. $-2018. - T. 9. - N_{\odot}. 1. - C. 5312.$

13. Wang, Z. Fully memristive neural networks for pattern classification with unsupervised learning / Z. Wang [et al.] // Nat Electron. $-2018. - T. 1. - N_{\odot}. 2. - C.$ 137–145.

14. Wang, Z. In situ training of feed-forward and recurrent convolutional memristor networks / Z. Wang [et al.] // Nat Mach Intell. $-2019. - T. 1. - N_{\odot}. 9. - C.$ 434–442.

15. Wang, Z. Reinforcement learning with analogue memristor arrays / Z. Wang [et al.] // Nat Electron. $-2019. - T. 2. - N_{\odot}. 3. - C. 115-124.$

16. Diehl, P. U. Unsupervised learning of digit recognition using spike-timing-dependent plasticity / P. U. Diehl, M. Cook // Front. Comput. Neurosci. – 2015. – T
9.

17. Emelyanov, A. V. et al. Yttria-stabilized zirconia cross-point memristive devices for neuromorphic applications / A. V. Emelyanov [et al.] // Microelectronic Engineering. – 2019. – T. 215. – C. 110988.

18. O'Kelly, C. A Single Nanoscale Junction with Programmable Multilevel Memory / C. O'Kelly, J. A. Fairfield, J. J. Boland // ACS Nano. $-2014. - T. 8. - N_{\odot}$. 11. - C. 11724-11729.

19. Du, N. Single pairing spike-timing dependent plasticity in BiFeO3 memristors with a time window of 25 ms to 125 μ s / N. Du [et al.] // Front. Neurosci. – 2015. – T. 9.

20. Erokhin, V. On the stability of polymeric electrochemical elements for adaptive networks / V. Erokhin [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. $-2008. - T. 321. - N_{\odot}. 1-3. - C. 218-221.$

21. Minnekhanov, A. A. Parylene Based Memristive Devices with Multilevel Resistive Switching for Neuromorphic Applications / A. A. Minnekhanov [et al.] // Sci Rep. $-2019. - T. 9. - N_{\odot}. 1. - C. 10800.$

22. Goswami, S. Charge disproportionate molecular redox for discrete memristive and memcapacitive switching / S. Goswami [et al.] // Nat. Nanotechnol. $-2020. - T. 15. - N_{\odot}. 5. - C. 380-389.$

23. Yuk, H. 3D printing of conducting polymers / H. Yuk [et al.] // Nat Commun. – 2020. – T. 11. – No. 1. – C. 1604.

24. Mannerbro, R. Inkjet printed electrochemical organic electronics / R. Mannerbro [et al.] // Synthetic Metals. – 2008. – T. 158. – №. 13. P. 556–560.

25. Liu, Y. H. Freestanding Artificial Synapses Based on Laterally Proton-Coupled Transistors on Chitosan Membranes / Y. H. Liu [et al.] // Adv. Mater. – 2015. – T. 27. – №. 37. – C. 5599–5604.

26. Wu, C. Mimicking Classical Conditioning Based on a Single Flexible Memristor / C. Wu [et al.] // Adv. Mater. – 2017. – T. 29. – №. 10. – C. 1602890.

27. Erokhina, S. Skeleton-supported stochastic networks of organic memristive devices: Adaptations and learning / S. Erokhina, V. Sorokin, V. Erokhin // AIP Advances. $-2015. - T. 5. - N_{\odot}. 2. - C. 027129.$

28. Malakhova, Y. N. Planar and 3D fibrous polyaniline-based materials for memristive elements / Y. N. Malakhova [et al.] // Soft Matter. $-2016. - T. 12. - N_{\odot}$. 1. -C. 35-44.

29. Uh, K. A Precursor Approach to Electrospun Polyaniline Nanofibers for Gas Sensors / K. Uh [et al.] // Macromol. Mater. Eng. – 2016. – T. 301. – №. 11. – C. 1320–1326.

30. Лапкин, Д. А. Органический мемристивный элемент на основе одиночного волокна полианилин/полиамид-6 / Д. А. Лапкин [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43. – №. 24. – С. 24.

31. Erokhin, V. Stochastic hybrid 3D matrix: learning and adaptation of electrical properties / V. Erokhin [et al.] // J. Mater. Chem. $-2012. - T. 22. - N_{\odot}$. 1. - C. 64-72.

32. Lapkin, D. A. Polyaniline-based memristive microdevice with high switching rate and endurance / D. A. Lapkin [et al.] // Appl. Phys. Lett. -2018. - T. 112. $- N_{\odot}$. 4. - C. 043302.

33. Kaake, L. G. Vibrational Spectroscopy Reveals Electrostatic and Electrochemical Doping in Organic Thin Film Transistors Gated with a Polymer Electrolyte Dielectric / L. G. Kaake [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – T. 129. – N_{2} . 25. – C. 7824–7830.

34. Fuller, E. J. Parallel programming of an ionic floating-gate memory array for scalable neuromorphic computing / E. J. Fuller [et al.] // Science. – 2019. – T. 364. – №. 6440. – C. 570–574.

35. Zidan, M. A. Memristor-based memory: The sneak paths problem and solutions / M. A. Zidan [et al.] // Microelectronics Journal. $-2013. - T. 44. - N_{\odot}. 2$. - C. 176-183.

36. Li, C. Long short-term memory networks in memristor crossbar arrays / C. Li [et al.] // Nat Mach Intell. – 2019. – T. 1. – №. 1. – C. 49–57.

37. Lee, C. Two-Terminal Structured Synaptic Device Using Ionic Electrochemical Reaction Mechanism for Neuromorphic System / C. Lee [et al.] // IEEE Electron Device Lett. $-2019. - T. 40. - N_{\odot}. 4. - C. 546-549.$

38. Choi, Y. Structural Engineering of Li-Based Electronic Synapse for High Reliability / Y. Choi [et al.] // IEEE Electron Device Lett. – 2019. – T. 40. – №. 12. – C. 1992–1995.

39. Park, J. Microstructural engineering in interface-type synapse device for enhancing linear and symmetric conductance changes / J. Park [et al.] // Nanotechnology. $-2019. - T. 30. - N_{\odot}. 30. - C. 305202.$

40. Jiang, H. Sub-10 nm Ta Channel Responsible for Superior Performance of a HfO2 Memristor / H. Jiang [et al.] // Sci Rep. – 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 28525.

41. Nikiruy, K. E. Dopamine-like STDP modulation in nanocomposite memristors / K. E. Nikiruy [et al.] // AIP Advances. – 2019. – T. 9. – №. 6. – C. 065116.

42. van de Burgt, Y. Organic electronics for neuromorphic computing / Y. van de Burgt [et al.] // Nat Electron. $-2018. - T. 1. - N_{\odot}. 7. - C. 386-397.$

43. Cai, Y. A flexible organic resistance memory device for wearable biomedical applications /Y. Cai [et al.] // Nanotechnology. $-2016. - T. 27. - N_{\odot}. 27. - C. 275206.$

44. Chen, Q. Low Power Parylene-Based Memristors with a Graphene Barrier Layer for Flexible Electronics Applications / Q. Chen [et al.] // Adv. Electron. Mater. $-2019. - T. 5. - N_{\odot}. 9. - C. 1800852.$

45. Scott, J. C. Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials / J.
C. Scott, L. D. Bozano // Adv. Mater. – 2007. – T. 19. – №. 11. – C. 1452–1463.

46. Bozano, L.D. Mechanism for bistability in organic memory elements / L.
D. Bozano [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – T. 84. – №. 4. – C. 607–609.

47. Son, D. I. Electrical bistabilities and memory mechanisms of organic bistable devices based on colloidal ZnO quantum dot-polymethylmethacrylate polymer nanocomposites / D. I. Son [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2009. – T. 94. – N_{2} . 13. – C. 132103.

48. Berzina, T. Electrochemical Control of the Conductivity in an Organic Memristor: A Time-Resolved X-ray Fluorescence Study of Ionic Drift as a Function of the Applied Voltage / T. Berzina [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2009. – T. 1. – No. 10. – C. 2115–2118.

49. van de Burgt, Y. A non-volatile organic electrochemical device as a low-voltage artificial synapse for neuromorphic computing /Y. van de Burgt [et al.] // Nature Mater. $-2017. - T. 16. - N_{\odot}. 4. - C. 414-418.$

50. Demin, V. A. Electrochemical model of the polyaniline based organic memristive device / V. A. Demin [et al.] // Journal of Applied Physics. -2014. - T. 116. $- N_{\odot}$. 6. - C. 064507.

51. Das, B. C. Ion Transport and Switching Speed in Redox-Gated 3-Terminal Organic Memory Devices /B. C. Das [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2014. – T. 161. – №. 12. – C. H831–H838.

52. Howard, G. D. A SPICE MODEL OF THE PEO-PANI MEMRISTOR / G. D. Howard [et al.] // Int. J. Bifurcation Chaos. – 2013. – T. 23. – №. 06. – C. 1350112.

53. Erokhin, V. Hybrid electronic device based on polyanilinepolyethyleneoxide junction / V. Erokhin, T. Berzina, M. P. Fontana // Journal of Applied Physics. $-2005. - T. 97. - N_{\odot}. 6. - C. 064501.$

54. Erokhin, V. Thin Film Electrochemical Memristive Systems for Bio-Inspired Computation / V. Erokhin, M. P. Fontana // Jnl of Comp & Theo Nano. – $2011. - T. 8. - N_{2}. 3. - C. 313-330.$

55. Erokhin, V. Material Memristive Device Circuits with Synaptic Plasticity: Learning and Memory / V. Erokhin [et al.] // BioNanoSci. – 2011. – T. 1. – №. 1–2. – C. 24–30.

56. Foot, P. Conductivity of Poly(3-Hexathiophene) and its Application to Electrical Devices / P. Foot , J. Swiatek, T. Szymanska // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1993. – T. 229. – N_{\odot} . 1. – C. 225–228.

57. Hynynen, J. Enhanced Electrical Conductivity of Molecularly p-Doped Poly(3-hexylthiophene) through Understanding the Correlation with Solid-State Order / J. Hynynen [et al.] // Macromolecules. – 2017. – T. 50. – №. 20. – C. 8140–8148.

58. Elsenbaumer, R. L. Poly (alkyl thiophenes) and Poly (substituted heteroaromatic vinylenes): Versatile, Highly Conductive, Processible Polymers with Tunable Properties / R. L. Elsenbaumer [et al.] // Electronic Properties of Conjugated Polymers. – 1987. – T. 76. – C. 400–406.

59. Xu, W. Organic core-sheath nanowire artificial synapses with femtojoule energy consumption / W. Xu [et al.] // Sci. Adv. $-2016. - T. 2. - N_{\odot}. 6. - C.$ e1501326.

60. Battistoni, S. Frequency driven organic memristive devices for neuromorphic short term and long term plasticity / S. Battistoni, V. Erokhin, S. Iannotta // Organic Electronics. – 2019. – T. 65. – C. 434–438.

61. Prudnikov, N. Associative STDP-like learning of neuromorphic circuits based on polyaniline memristive microdevices / N. Prudnikov [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2020.

62. Nakata, S. A wearable pH sensor with high sensitivity based on a flexible charge-coupled device / S. Nakata [et al.] // Nat Electron. $-2018. - T. 1. - N_{\odot}. 11. - C. 596-603.$

63. Diacci, C. Label-free detection of interleukin-6 using electrolyte gated organic field effect transistors / C. Diacci [et al.] // Biointerphases. -2017. - T. 12. $- N_{\odot}. 5. - C. 05F401.$

64. White, S.P. Detection and Sourcing of Gluten in Grain with Multiple Floating-Gate Transistor Biosensors / S. P. White, C. D. Frisbie, K. D. Dorfman // ACS Sens. $-2018. - T. 3. - N_{\odot}. 2. - C. 395-402.$

65. Berto, M. Label free detection of plant viruses with organic transistor biosensors / M. Berto [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – T. 281. P. 150–156.

66. Bihar, E. A fully inkjet-printed disposable glucose sensor on paper / E. Bihar [et al.] // npj Flex Electron. – 2018. – T. 2. – №. 1. – C. 30.

67. Mano, T. Printed Organic Transistor-Based Enzyme Sensor for Continuous Glucose Monitoring in Wearable Healthcare Applications / T. Mano [et al.] // ChemElectroChem. – 2018. – T. 5. – №. 24. – C. 3881–3886.

68. Diacci, C. Real-Time Monitoring of Glucose Export from Isolated Chloroplasts Using an Organic Electrochemical Transistor / C. Diacci [et al.] // Adv. Mater. Technol. – 2020. – T. 5. – №. 3. – C. 1900262.

69. Pappa, A.-M. Organic Transistor Arrays Integrated with Finger-Powered Microfluidics for Multianalyte Saliva Testing /A.-M. Pappa [et al.] // Adv. Healthcare Mater. $-2016. - T. 5. - N_{\odot}. 17. - C. 2295-2302.$

70. Lee, Y. Organic Synapses for Neuromorphic Electronics: From Brain-Inspired Computing to Sensorimotor Nervetronics / Y. Lee, T.-W. Lee / Acc. Chem. Res. $-2019. - T. 52. - N_{\odot}. 4. - C. 964-974.$ 71. Wan, C. An Artificial Sensory Neuron with Tactile Perceptual Learning /
C. Wan [et al.] // Adv. Mater. - 2018. - T. 30. - №. 30. - C. 1801291.

72. Kim, Y. A bioinspired flexible organic artificial afferent nerve / Y. Kim [et al.] // Science. – 2018. – T. 360. – №. 6392. – C. 998–1003.

73. Dai, S. Light-Stimulated Synaptic Devices Utilizing Interfacial Effect of Organic Field-Effect Transistors / S. Dai [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – T. 10. – №. 25. – C. 21472–21480.