

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
“PROF. JORGE A. SÁBATO”**

**MODELIZACIÓN DE SISTEMAS NEUROMÓRFICOS
ALTAMENTE INTERCONECTADOS (*)**

POR ING. JONATHAN FURLANETTO

**DIRECTORES
DRA. CYNTHIA PAULA QUINTEROS
DR. RUBEN OSCAR WEHT**

**(*)TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGISTER EN
CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

REPÚBLICA ARGENTINA

2023

Resumen

El uso intensivo de redes neuronales artificiales está posibilitando un impresionante desarrollo en muchas áreas de la ciencia y la tecnología, principalmente por su aplicación en técnicas de aprendizaje automático y, más generalmente, de inteligencia artificial. Estas redes son abstracciones matemáticas con una fuerte inspiración biológica, implementadas en códigos ejecutados sobre dispositivos electrónicos usuales (software). Una estrategia alternativa, en exploración desde hace pocos años, es que la red pueda estar codificada en el mismo dispositivo (hardware), lo que redundaría tanto en la optimización del consumo eléctrico como en la posibilidad de permitir formas alternativas de cálculo y procesamiento de información. Este enfoque incluye por sí mismo una característica distintiva de los tejidos neuronales biológicos: la conformación de intrincadas redes de componentes, sencillos e imperfectos, con un altísimo grado de interconexión. Un ejemplo de estos sistemas son las redes de nanohilos metálicos. Ellos son generalmente autoensamblados de nanohilos de plata, de algunas decenas de micrones de longitud y centenas de nanómetros de diámetro, cuyas intersecciones, mediadas por el recubrimiento de óxido o el polímero usado en su fabricación, serían el equivalente a las sinapsis en los tejidos neuronales mencionados. En este trabajo exploramos numérico-computacionalmente las propiedades de transporte eléctrico de una red de nanohilos, comparándolas con sistemas experimentales reales. Se analizan de manera detallada varios modelos del contacto entre los nanohilos (interfaces), en particular aquellos con propiedades memristivas. Asimismo, se estudia el efecto de condiciones ambientales, como humedad y temperatura, en su funcionamiento y se evalúa el impacto de la conectividad en sus propiedades eléctricas. Los resultados indican que más allá de las propiedades individuales de las interfaces, el grado de conectividad y la topología de la red condicionan la respuesta eléctrica obtenida y permiten delinear recomendaciones para el diseño de un protocolo de caracterización eléctrica de los sistemas experimentales asociados.

Palabras clave: *Memristores, redes neuronales, computación neuromórfica, nanohilos de plata.*

Abstract

The intensive use of artificial neural networks is enabling an impressive development in many areas of science and technology, primarily due to their application in machine learning techniques and, more generally, artificial intelligence. These networks are mathematical abstractions with a strong biological inspiration, implemented in codes executed on common electronic devices (software). An alternative strategy, explored in recent years, is that the network can be encoded in the device itself (hardware), which would optimize power consumption and allow alternative forms of calculation and information processing. This approach inherently incorporates a distinctive characteristic of biological neural tissues: the formation of intricate networks of simple and imperfect components with a high degree of interconnection. An example of such systems are networks of metallic nanowires. These networks are typically self-assembled from silver nanowires, a few tens of microns in length and hundreds of nanometres in diameter, whose intersections, mediated by the oxide coating or the polymer used in their fabrication, would be the equivalent of synapses in the neuronal tissues. In this work we computationally explore the electrical transport properties of a nanowire network, comparing them with real experimental systems. The effect of environmental conditions, such as humidity and temperature, on their performance is also studied and the impact of connectivity on their electrical properties is evaluated. The results indicate that beyond the individual properties of the interfaces, the degree of connectivity and the topology of the network condition the electrical response obtained and allow outlining recommendations for the design of a protocol for the electrical characterization of the associated experimental systems.

Keywords: *Memristors, neural networks, neuromorphic computing, silver nanowires.*

Índice general

Contenido

Índice general.....	3
Índice de figuras.....	5
Índice de cuadros.....	10
Siglas	10
Prólogo.....	11
1. Marco general.....	12
1.1. Contexto	12
1.2. Motivación.....	13
1.3. Antecedentes del grupo de trabajo en el área	14
1.4. Objetivos	17
2. Introducción general	18
2.1. Memristores.....	18
2.2. Conmutación resistiva.....	21
2.3. Mecanismos de conmutación y conducción	23
2.3.1. Mecanismos de conducción limitados al volumen.....	24
2.3.2. Mecanismos de conmutación resistiva	27
2.4. Pretratamiento o tratamiento inicial	30
2.5. Resistencia remanente y lazos de histéresis resistivos.....	30
3. Modelado computacional.....	32
3.1. Tipos de modelos y simulaciones	32
3.1.1. Modelo <i>VEOV</i> unidimensional (Antecedente).....	33
3.1.2. Modelo <i>SPICE</i> -based	38
3.2. Parámetros del modelo <i>VEOV</i> antecedente	41
3.3. Comparación de modelos <i>VEOV</i> y <i>SPICE</i>	43
3.4. Redefinición y optimización de parámetros	44
3.5. Análisis del modelo <i>VEOV</i> individual.....	46
3.5.1. Análisis de respuesta bajo distintas combinaciones de parámetros.....	46
3.5.2. Estudio del proceso de formación inicial.....	51
3.6. Rango de validez de los parámetros.....	59
4. Incorporación de condiciones ambientales	60
4.1. Evidencia experimental en el estudio de condiciones ambientales	60
4.1.1. Temperatura.....	60
4.1.2. Humedad	63

4.2.	Incorporación de condiciones ambientales al modelo	65
4.2.1.	Temperatura.....	65
4.2.2.	Humedad	71
5.	Implementación de redes no triviales	74
5.1.	Leyes de Kirchoff.....	74
5.1.1.	Circuito serie.....	75
5.1.2.	Circuito antiserie.....	77
5.1.3.	Circuito paralelo.....	79
5.1.4.	Circuito antiparalelo.....	81
5.2.	Redes	83
5.2.1.	Análisis de redes cuadradas	84
5.2.2.	Análisis en función de las dimensiones de la red	85
5.2.3.	Análisis incorporando influencia ambiental.....	91
5.2.4.	Análisis niveles de simetría de la red	93
5.3.	Diálogo experimental.....	100
6.	Conclusiones y trabajo futuro	102
7.	Bibliografía.....	104
8.	Anexos.....	107

Índice de figuras

Figura 1: Estructura de una neurona. Imagen extraída de (3).....	12
Figura 2: Imágenes obtenidas por microscopía óptica. En la Figura 2 (a) se observa un entramado de neuronas con alto grado de interconexión. En la Figura 2 (b) se observa mediante microscopía óptica en campo oscuro el nivel de percolación de un sistema autoensamblado de nanohilos de plata. Figuras extraídas de (5).....	13
Figura 3: Sistema experimental de nanohilos de plata (Ag). (a) Imagen óptica de los nanohilos depositados sobre un sustrato de silicio. Figuras extraídas de (9).	15
Figura 4: (a) Esquema de la conexión simulada generada mediante Python. Cada segmento cuenta con un memristor simulado empleando NGSPICE. Figuras extraídas de (12).....	16
Figura 5: Relación entre las cuatro variables y dispositivos pasivos fundamentales propuesta por Leon Chua en 1971.	18
Figura 6: Gráfico de corriente en función de voltaje de un dispositivo memristivo. Se aprecia un ciclo de histéresis con dos posibles estados resistivos en la condición $V=0$. En verde, se observa un estado de menor resistencia, y en violeta un estado de mayor resistencia. Figura extraída de (15).....	19
Figura 7: Curva I-V del sistema experimental Pt-TiO ₂ -Pt descrito en el trabajo de Strukov et al. Figura extraída de (15).....	20
Figura 8: Forma constructiva de los dispositivos memristivos analizados, con dos electrodos en los extremos de un dieléctrico.	21
Figura 9: Comportamiento de un dispositivo memristivo tipo (a) Bipolar, (b) Unipolar, (c) Volátil. Figuras extraídas de (19).....	22
Figura 10: Energía del diagrama de bandas en el fenómeno de emisión de Poole-Frenkel en una estructura metal-aislante-semiconductor. Figura extraída de (21).	25
Figura 11: Diagrama de energía de bandas para el caso de conducción por salto (Hopping) en una estructura metal-aislante-semiconductor. Figura extraída de (21).	25
Figura 12: Diagrama de energía de bandas para el caso de conducción óhmica en una estructura metal-aislante-semiconductor. Figura extraída de (21).	26
Figura 13: Fenómeno de conmutación resistiva mediante formación y ruptura de filamentos conductores. Figura extraída de (22).....	28
Figura 14: Mecanismo de RS interfacial por migración de vacancias de oxígeno. Figura extraída de (22).....	29
Figura 15: HSL en dispositivos memristivos. En (a) se puede ver un lazo de histéresis con dos estados resistivos diferenciados, en (b) se ve una estructura con mayor simetría denominada mesa con patas. Figura extraída de (25).	31
Figura 16: Esquema de un dispositivo memristivo modelizado según el modelo VEOV.....	34
Figura 17: (a) Resistencia remanente en función del voltaje aplicado simulada con el modelo VEOV para un dispositivo simétrico basado en manganitas. Puede verse en el inserto la misma curva, en función de la corriente en el sistema. (b) HSL medido experimentalmente en un dispositivo Ti/PCMO/Ti. Figuras extraídas de (13).	36

Figura 18: (a) Esquema del modelo implementado en SPICE de Pershin y Ventra. SPICE resuelve el sistema de ecuaciones y le asigna un valor de resistencia variable a R por medio de la consideración de un subcircuito conformado por una fuente de corriente variable B y un capacitor C. El valor de tensión medido en el punto x se asimila al valor de resistencia asociado al estado interno de la unidad memristiva.	39
Figura 19: Función $f(V_M)$ (Ecuación 11) para valores de (a) $\alpha > 0$ y $\beta > 0$ y.....	39
Figura 20: Respuesta eléctrica de unidades memristivas aisladas. (a) Curva I-V, tomando un valor de β fijo y analizando la respuesta frente señales sinusoidales de amplitud A. (b) X en función del voltaje externo V_M , correspondiente a los mismos experimentos graficados en (a). (c) Curva I-V obtenidas para una señal externa sinusoidal de amplitud 2 V para dos valores distintos de β . Figura extraída de (12).....	39
Figura 21: Resultados del modelo utilizando los parámetros definidos en la Tabla 1 y graficando a partir del quinto ciclo de tensión para evitar efectos del forming. (a) Curva R-V, (b) Curva R-I, (c) Curva V-I.	42
Figura 22: Gráfico R-V modificando progresivamente la resistividad local del extremo izquierdo de la muestra. Se puede notar el cambio en la estructura pasando de una forma simétrica a una forma cuadrada a medida que aumenta la asimetría. (a) (AL, AR, AB) = (1000,1000,1), (b) (AL, AR, AB) = (2500,1000,1), (c) (AL, AR, AB) = (7500,1000,1), (d) (AL, AR, AB) = (10.000,1000,1).	46
Figura 23: HSL aumentando progresivamente el voltaje máximo aplicado. (a) $V_{max}=100$ u.a., (b) $V_{max}=135$ u.a., (c) $V_{max}= 170$ u.a., (d) $V_{max}=200$ u.a. Se aplicaron 10 ciclos de tensión en el experimento, los gráficos muestran los resultados a partir del tercer ciclo aplicado para evitar comportamientos transitorios.	48
Figura 24: HSL disminuyendo progresivamente el voltaje máximo aplicado. (a) $V_{max}=100$ u.a., (b) $V_{max}=80$ u.a., (c) $V_{max}= 60$ u.a., (d) $V_{max}=40$ u.a. Se aplicaron 10 ciclos de tensión en el experimento, los gráficos muestran los resultados a partir del tercer ciclo aplicado para evitar comportamientos transitorios.	49
Figura 25: (a) HSL recorrido en sentido antihorario, primer semiciclo de tensión aplicado positivo. (b) HSL invirtiendo la polaridad de la tensión de la fuente y aplicando un primer semiciclo de tensión negativo. La curva HSL se recorre en sentido horario. En ambos casos se observa la transición de un estado de baja resistencia (inicio del experimento) hacia un estado de mayor resistencia al aplicar el estímulo externo.	50
Figura 26: HRS y LRS en función del número de ciclo aplicado.	51
Figura 27: Perfil de concentración de vacancias normalizado a la distribución inicial uniforme al final del forming en un sistema simétrico. Nótese que en esta configuración el bulk del dieléctrico va desde los bins 10 a 90, y los dominios 0-10 y 90-100 son aquellos que están en contacto con los electrodos. Figura extraída de (13).....	51
Figura 28: Distribución de las OV al finalizar el forming (ciclo 5) partiendo de una distribución inicial homogénea. Escala logarítmica en el eje de ordenadas.	53
Figura 29: Distribución inicial de vacancias (inhomogénea) planteada para minimizar el número de ciclos requeridos para finalizar el proceso de formación inicial. Escala logarítmica en el eje de ordenadas.	53
Figura 30: Proceso de formación inicial. Se grafican en función del tiempo (a) diferencia de potencial aplicada, (b) resistencia total de la muestra, (c) probabilidad de salto de las	

vacancias hacia el electrodo izquierdo, (d) probabilidad de salto de las vacancias hacia el electrodo derecho.....	55
Figura 31: Perfil de concentración de vacancias en el inicio del primer ciclo aplicado (celeste) y segundo ciclo (violeta). En el centro de la imagen, grafico R-V (Figura 32) del sistema.	56
Figura 32: Curva R-V correspondiente al periodo de formación inicial. Se observan los puntos de interés marcados en la Figura 30.	57
Figura 33: Curva I-V correspondiente al periodo de formación inicial. Se observan los puntos de interés marcados en la Figura 30.....	57
Figura 34: Resultados experimentales de resistencias HR, HL y movilidad de vacancias como función de la temperatura, en muestras de HfO_2 . Extraído de (33).....	61
Figura 35: Lazo de histéresis de conmutación resistiva para ensayos realizados en la muestra con distintos valores de temperatura. A medida que la temperatura aumenta tanto la tensión necesaria para producir la conmutación como la variación relativa entre HR y LR disminuyen. Las flechas indican el sentido de la evolución de la resistencia al realizar un ciclo de tensión pulsada. Extraído de (34).	62
Figura 36: Resistencia en función de la temperatura para los estados HR y LR. Se grafican los resultados experimentales y sus respectivas extrapolaciones. Extraído de (34).....	62
Figura 37: Resistencia medida en ensambles experimentales de nanohilos de Ag sometidos a distintas condiciones ambientales. La dispersión en torno al 30-35% de humedad relativa (condición ambiente) ilustra la variación de la resistencia con la temperatura. Figuras extraídas de (9).....	64
Figura 38: Movilidad efectiva de las vacancias en función de la temperatura siguiendo la Ecuación 13.	66
Figura 39: Resistencia remanente en función de la movilidad de las vacancias para un dispositivo individual.....	67
Figura 40: HSL y Curvas R-Nº ciclo para un memristor individual variando VB.....	68
Figura 41: Variación cualitativa de la resistencia de la muestra en función de la temperatura, considerando únicamente los efectos en el mecanismo de conducción. Se construyó la curva siguiendo la Ecuación 14, tomando valores arbitrarios en las constantes de ajuste.....	69
Figura 42: Resistencia remanente en función del factor de temperatura de conducción, en un memristor individual con $V_{\text{max}}=100$ u.a.	70
Figura 43: Densidad de vacancias total del dispositivo vs Nº ciclo en una muestra que incluye un reservorio en el extremo izquierdo. Se puede observar como la densidad de vacancias aumenta en función del número de ciclos.	71
Figura 44: Perfiles de concentración de OV a lo largo del experimento. En (a) se observa la distribución inicial con la que se inició el experimento. En color violeta se grafica la densidad de OV del reservorio, que se mantiene constante durante todo el experimento. La escala de las figuras (b), (c) y (d) es la misma, mientras que la escala de (a) es diferente. .	72
Figura 45: Resistividad de la muestra en función del número de ciclos. En (a) se observa una abrupta caída en el primer ciclo, debido al reacomodamiento de las vacancias situadas en	

los extremos de la muestra. En (b) se grafica a partir del segundo ciclo de tensión aplicado donde se ve una oscilación de la resistencia entre los estados HR y HL.....	72
Figura 46: HSL para muestra con reservorio en el extremo izquierdo, graficado a partir del segundo ciclo de tensión aplicado.	73
Figura 47: Conexionado del circuito serie.....	75
Figura 48: R-N° ciclo para circuito serie. Se puede observar la superposición de las curvas R-V para los memristores individuales.	75
Figura 49: HSL de circuito serie. Se observan en la imagen las curvas R-V de cada memristor individual.	76
Figura 50: HSL de circuito serie. Se observa en la imagen la curva R-V de la resistencia total del circuito.....	76
Figura 51: Conexionado del circuito antiserie.....	77
Figura 52: R-N° ciclo para circuito anti-serie.....	77
Figura 53: HSL de circuito anti-serie. Se observa en la imagen las curvas R-V de cada memristor individual.	78
Figura 54: HSL de circuito anti-serie. Se observa en la imagen la curva R-V de la resistencia total del circuito.	78
Figura 55: Conexionado del circuito paralelo.....	79
Figura 56: Gráfico R-N° ciclo para circuito paralelo.....	79
Figura 57: HSL de circuito paralelo. Se observa en la imagen las curvas R-V de cada memristor individual.	80
Figura 58: HSL de circuito paralelo. Se observa en la imagen la curva R-V de la resistencia total del circuito.	80
Figura 59: Conexionado del circuito antiparalelo.....	81
Figura 60: R-N° ciclo para circuito antiparalelo.....	81
Figura 61: HSL de circuito antiparalelo. Se observa en la imagen las curvas R-V de cada memristor individual.	82
Figura 62: HSL de circuito antiparalelo. Se observa en la imagen la curva R-V de la resistencia total del circuito.....	82
Figura 63: Conexionado de la red para el análisis de resistencia remanente en función de las dimensiones de la red.	85
Figura 64: Resistencia remanente en función de las dimensiones de la red para un voltaje máximo $V_{max}=1500$ u.a.	86
Figura 65: Resistencia remanente en función de las dimensiones de la red para un voltaje máximo $V_{max}=1000$ u.a.	87
Figura 66: Resistencia remanente en función de las dimensiones de la red para un voltaje máximo $V_{max}=2000$ u.a.	87

Figura 67: (a) Red 3x3, resaltando los memristores que reciben la mayor caída de tensión. (b) HSL del memristor M1. Los gráficos R-V de los memristores M3, M10 y M12 serán similares por su disposición simétrica en la red.	88
Figura 68: (a) Red 3x3, resaltando los memristores que reciben la menor caída de tensión. (b) HSL del memristor M2. Los gráficos R-V de los memristores M5, M8 y M11 serán similares por su disposición simétrica en la red.	88
Figura 69: Mapas de resistencia remanente en red 5x5, $V_{max}=1500$ u.a. Resistencia de cada dispositivo en los ciclos: 0 (a), 1 (b), 4,5 (c), 5 (d), 9,5 (e), 10 (f).....	90
Figura 70: Resistencia remanente en función del factor de temperatura de conducción, en una red 5x5 con $V_{max}=1500$ u.a.	91
Figura 71: Resistencia remanente en función de la movilidad de las vacancias VB, en una red 5x5 con $V_{max}=1500$ u.a.	92
Figura 72: Conexión de la red para el análisis de configuración no simétrica. La fuente de tensión se ubica en la misma columna donde se sitúa la puesta a tierra.	93
Figura 73: HSL obtenido, iniciando el experimento con un semiciclo positivo.	94
Figura 74: Mapas de resistencia remanente en red 5x5 aplicando un primer semiciclo positivo. Resistencia remanente en los ciclos: 0 (a), 1 (b), 4,5 (c), 5 (d), 9,5 (e), 10 (f).	94
Figura 75: Mapas de resistencia remanente en red 5x5 aplicando un primer semiciclo negativo. Resistencia remanente en los ciclos: 0 (a), 1 (b), 4,5 (c), 5 (d), 9,5 (e), 10 (f).	95
Figura 76: Resistencia remanente en función de las dimensiones de la red, con la fuente conectada entre dos nodos extremos en una de las direcciones geométricas de la red.	96
Figura 77: Muestra experimental de nanohilos de plata inmersos en una matriz polimérica. Fotografía tomada a través de microscopio óptico. Se observa la disposición de nanohilos de plata entre los nodos de una placa PCB.....	97
Figura 78: Configuración de la red 5x5 aplicando V_{in} en todos los nodos superiores. La posición de la puesta a tierra se mantiene en el extremo inferior derecho.	97
Figura 79: Mapas de resistencia remanente en los ciclos: 0 (a), 1 (b), 4,5 (c), 5 (d), 9,5 (e), 10 (f).), para una red 5x5 aplicando una señal triangular de $V_{max}=1500$ u.a. en todos los nodos de la fila superior.	98
Figura 80: Perfiles de vacancias del memristor 1 (ver Figura 78); (a) previo al inicio del experimento, (b) luego de 10 ciclos aplicados.....	99
Figura 81: Placa PCB, con depósito de solución polimérica y nanohilos de plata.	100
Figura 82: (a) Medición a dos puntas entre dos nodos de la placa PCB. (b) Imagen tomada a través de microscopio óptico. Se observa la disposición de nanohilos de plata entre los nodos de la placa PCB.	100
Figura 83: Medición de resistencia a dos puntas sobre la muestra presentada en la Figura 81. Graficado en color negro, se observa una medición en dos anillos adyacentes sin autoensamblado de nanohilos entre ellos. En color gris. mediciones de la resistencia en un mismo electrodo.....	101

Índice de cuadros

Tabla 1: Parámetros del modelo VEOV y sus valores de referencia asociados.....	41
Tabla 2: Comparación de variables entre modelos SPICE based y VEOV.....	43
Tabla 3: Parámetros de referencia del modelo VEOV adaptado.	45
Tabla 4: Rango de validez de los parámetros del modelo VEOV.....	59

Siglas

RS: Resistive Switching.

HR: High Resistance.

LR: Low Resistance.

HRS: High Resistance State.

LRS: Low Resistance State.

VEOV: Voltage Enhanced Oxygen Vacancy.

OV: Oxygen Vacancy.

HSL: Hysteresis Switching Loop.

SPICE: Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis.

CMOS: Complementary Metal Oxide Semiconductor.

MIM: Metal/Insulator/Metal.

RRAM: Resistive Random-Access Memory.

TWL: Table with legs.

Prólogo

La presente Tesis constituye un estudio teórico acerca de un tema de investigación vigente en el área de la llamada computación neuromórfica, entendida como la posibilidad de incorporar características propias de los tejidos neuronales biológicos al procesamiento de información. Este trabajo se enfoca en el desarrollo de una plataforma de simulación, utilizando el lenguaje de programación Python y usará como bloque fundamental el modelo *VEOV* (*Voltage Enhanced Oxygen Vacancy*) previamente desarrollado por nuestro grupo de investigación. La necesidad de contar con una plataforma de simulación viene traccionada por el estudio de un sistema experimental basado en nanohilos de plata, desarrollado por nuestros colaboradores del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA - CONICET).

El estudio que aquí se describe se enmarca en un esfuerzo conjunto teórico-experimental por comprender si, en lugar de emular propiedades individuales de las redes neuronales biológicas, la colección de un alto grado de unidades sencillas e imperfectas, factibles de demostrar cambios resistivos, puede ser empleada para el procesamiento de información. Se trata de un abordaje alternativo al aumento de la densidad de empaquetamiento de sustratos materiales capaces de almacenar estados binarios. En este sentido, los sistemas a estudiar se presentan fuertemente analógicos (por cuanto los estados eléctricos alcanzables son múltiples) pero que, no obstante, pueden ser difíciles de programar de manera fiable y repetible. En este estudio asumimos que las redes a estudiar están compuestas por unidades simples, que muestran un fenómeno de conmutación entre estados de alta y baja resistencia, a las que equipararemos a los conocidos memristores y por lo tanto son susceptibles a ser estudiadas mediante los modelos descriptos. En un esfuerzo por comprender si estos sistemas pueden ser de utilidad tecnológica, el presente trabajo es un eslabón fundamental que le permitirá a nuestro grupo de investigación, desarrollar protocolos eléctricos acordes y prever dificultades experimentales a fin de mejorar el diseño de protocolos de ensayo y optimizar la selección de muestras.

El escrito se estructura del siguiente modo. El Capítulo 1 brinda el marco general y la motivación particular para el desarrollo del proyecto. Por su parte, el Capítulo 2 incluye los conceptos necesarios para la comprensión de los distintos aspectos del trabajo, tanto desde la perspectiva eléctrica de los dispositivos memristivos como el correlato entre los materiales constituyentes y los mecanismos de conducción y conmutación asociados. El Capítulo 3 se dedica de manera exclusiva a simulaciones, incluyendo una acabada descripción de los alcances y limitaciones del modelo *VEOV*, así como de la simulación efectuada anteriormente empleando la plataforma *SPICE*. Allí se describen los cambios introducidos en ocasión de esta Tesis tanto para implementarse en Python como para asimilar el sistema experimental de interés en este caso. En el Capítulo 4 se refleja la respuesta de la plataforma frente a distintas condiciones simuladas, incluyendo factores ambientales como temperatura o humedad. Finalmente, el Capítulo 5 describe la respuesta de redes o ensambles de unidades memristivas. A modo de cierre, el Capítulo 6 hace un breve repaso por los aprendizajes realizados y el conocimiento adquirido durante la concreción del presente proyecto.

1. Marco general

1.1. Contexto

El uso intensivo de redes neuronales artificiales está posibilitando un gran desarrollo en múltiples áreas del ámbito científico y tecnológico, con aplicaciones en métodos de aprendizaje automático e inteligencia artificial (1). Estas redes son modelos con fuerte inspiración biológica, implementadas en *software* y ejecutadas sobre dispositivos electrónicos digitales. Su uso está dirigido básicamente hacia el manejo de un gran número de datos en tiempos de cálculo razonables, contribuyendo con el permanente esfuerzo de la industria electrónica por mantener un sostenido crecimiento de la capacidad de cómputo.

El desarrollo de las redes neuronales busca en el cerebro humano una fuente de inspiración. El concepto de red neuronal surge a partir de la identificación y abstracción matemática de las partes constitutivas de las neuronas: sinapsis, axones y somas (ver Figura 1). Una de las características distintivas de los tejidos neuronales biológicos parece ser la conformación de intrincadas redes de componentes, sencillos e imperfectos, cuyo grado de interconexión sería la clave para entender muchos de los procesos cognitivos más relevantes de la mente humana (recordar, aprender, reconocer) (2).

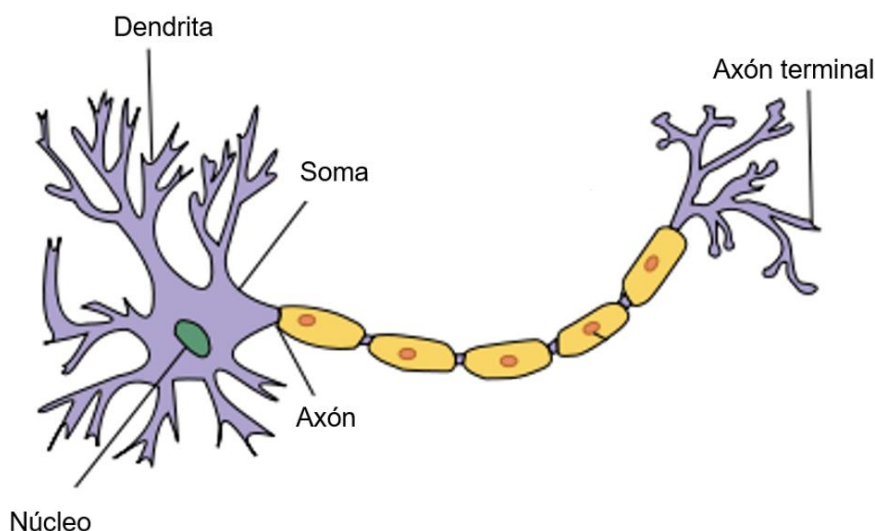


Figura 1: Estructura de una neurona. Imagen extraída de (3)

Por otro lado, ya desde el año 1971 se reconoce que los dispositivos memristivos, aquellos cuya resistencia eléctrica depende de la historia previa, poseen características neuromórficas equiparables al funcionamiento de la sinapsis neuronal (4).

En este proyecto nos proponemos estudiar la conformación de redes autoensambladas de dispositivos memristivos que presenten un alto grado de interconexión. Estas redes presentan potencialmente las características necesarias para efectuar operaciones lógicas (cambiar de estado, integrar estímulos externos y definir caminos preferenciales para el flujo de la información), pero, fundamentalmente, comparten dos rasgos distintivos: un elevado número de unidades elementales y un alto grado de interconexión (2). Estas características se pueden apreciar con claridad en la Figura 2.

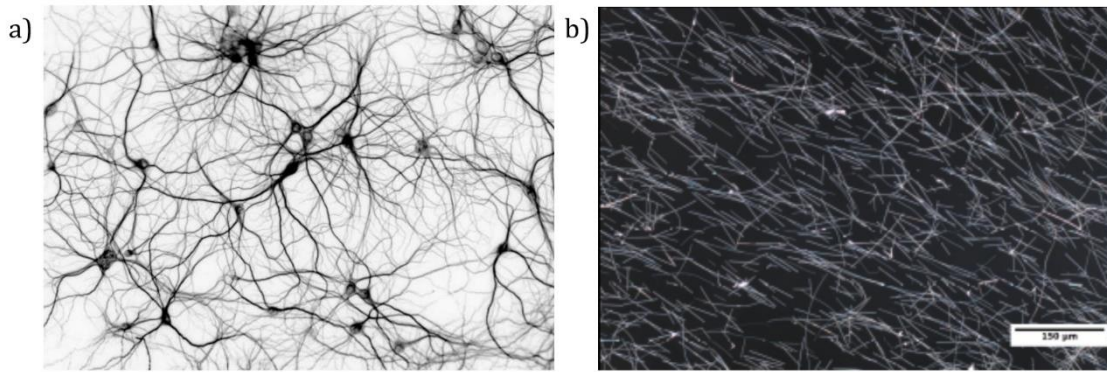


Figura 2: Imágenes obtenidas por microscopía óptica. En la Figura 2 (a) se observa un entramado de neuronas con alto grado de interconexión. En la Figura 2 (b) se observa mediante microscopía óptica en campo oscuro el nivel de percolación de un sistema autoensamblado de nanohilos de plata. Figuras extraídas de (5).

1.2. Motivación

La creciente demanda tecnológica de procesar grandes cantidades de datos (*Big Data*) a velocidades cada vez mayores, imponen la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de cómputo y almacenamiento de la información. Los factores que limitan el progreso de la electrónica están relacionados con barreras físicas que aparecen en los circuitos informáticos convencionales, ya sea en tamaño (límites físicos a la miniaturización de los circuitos), velocidad y/o disipación de energía. Conforme aumenta la capacidad de cálculo, también aumentan las dificultades de vinculación de los elementos lógicos digitales, enfrentando restricciones mecánicas, térmicas y eléctricas (6).

La ley de Moore, que expresa que aproximadamente cada 2 años se duplica el número de transistores en un microprocesador, ha impulsado la explosión del uso y manipulación de datos en la vida cotidiana de forma extraordinaria. Sin embargo, hay consenso respecto a que, en los próximos años, se produciría una "crisis de Moore", en la que la mejora continua de la potencia de cálculo y la disminución del coste llegarán a su final. En vistas de que el escenario tecnológico requiere un ritmo sostenido de crecimiento de la capacidad de procesamiento computacional, los futuros avances estarán condicionados por la adopción de estrategias alternativas, que permitan encarar nuevos desafíos y así superar las limitaciones existentes (6).

Para superar estos obstáculos se necesitan nuevas plataformas de procesamiento, basadas tanto en materiales alternativos como en arquitecturas novedosas (7). Es en este contexto que se propone modificar la lógica de cálculo reemplazando a las unidades lógicas binarias estándar por operaciones más flexibles y no deterministas. El lenguaje de las computadoras convencionales es de carácter binario (1 o 0, "sí" o "no"). La idea de un interruptor físico multinivel abre un nuevo abanico de posibilidades, que permitirían no solo codificar más información, sino imitar la lógica humana real agregando operaciones de "tal vez" a las binarias usuales.

El cómputo neuromórfico se presenta como una alternativa a la lógica binaria, y su propósito es emular las funciones eléctricas más relevantes de los sistemas neuronales y sinápticos. Este desafío requiere de dispositivos electrónicos capaces de imitar las arquitecturas y funcionalidades relacionadas con el procesamiento de datos de los sistemas biológicos. Los sistemas neuromórficos tienen la potencial capacidad de aprender y

resolver problemas cognitivos de manera similar al cerebro, pudiendo llegar a ser un millón de veces más eficientes que las mejores computadoras construidas y con consumos de energía órdenes de magnitud menores (8).

Los sistemas metal/aislante/metal (*MIM*) que muestran cambios de resistencia de manera no volátil (entendiendo a la volatilidad como la pérdida de información ante la interrupción del suministro eléctrico), pueden emular diversas funcionalidades del comportamiento eléctrico de la sinapsis cerebral sin la necesidad de utilizar elementos circuitales tradicionales. Estos últimos poseen un elevado consumo de energía y están alcanzando su frontera en el proceso de miniaturización. Estos sistemas se denominan memristivos y son capaces de conmutar eléctricamente entre distintos estados de resistencia, efecto denominado Conmutación Resistiva (*RS*, *Resistive Switching*). El interés por los dispositivos con funcionalidades memristivas ha ido incrementándose de forma notable, inicialmente por su potencial para el desarrollo de celdas de memoria resistiva (*RRAM*) y más recientemente por su capacidad para emular el comportamiento de la sinapsis biológica (8).

1.3. Antecedentes del grupo de trabajo en el área

El presente estudio se enmarca en el esfuerzo conjunto de un grupo de investigación por analizar si ensambles de unidades sencillas, capaces de evidenciar cambios de estado resistivos, pueden ser empleados en el área de procesamiento de información. Se trata de un esfuerzo teórico-experimental dedicado a comprender si es posible afectar de manera controlada el estado interno de ensambles de una multiplicidad de unidades, en principio memristivas, para que pueda ser empleado para almacenar estados de una eventual computación analógica.

El sistema experimental de referencia es el ensamble de nanohilos de plata fabricados por técnicas húmedas, véase Figura 3. Tanto intrínseca, por el método de producción, como intencionalmente, por decisión del fabricante, dichos hilos se encuentran recubiertos de material dieléctrico, típicamente (aunque no de manera excluyente) polímeros. En la intersección de dos hilos nanométricos (la escala corresponde al diámetro) se forma una estructura de tipo metal/aislante/metal. Al ser ésta la estructura básica de un memristor, y habiéndose observado efectos de conmutación en este mismo tipo de materiales, se asume que se cuenta con un entramado complejo de dispositivos memristivos.

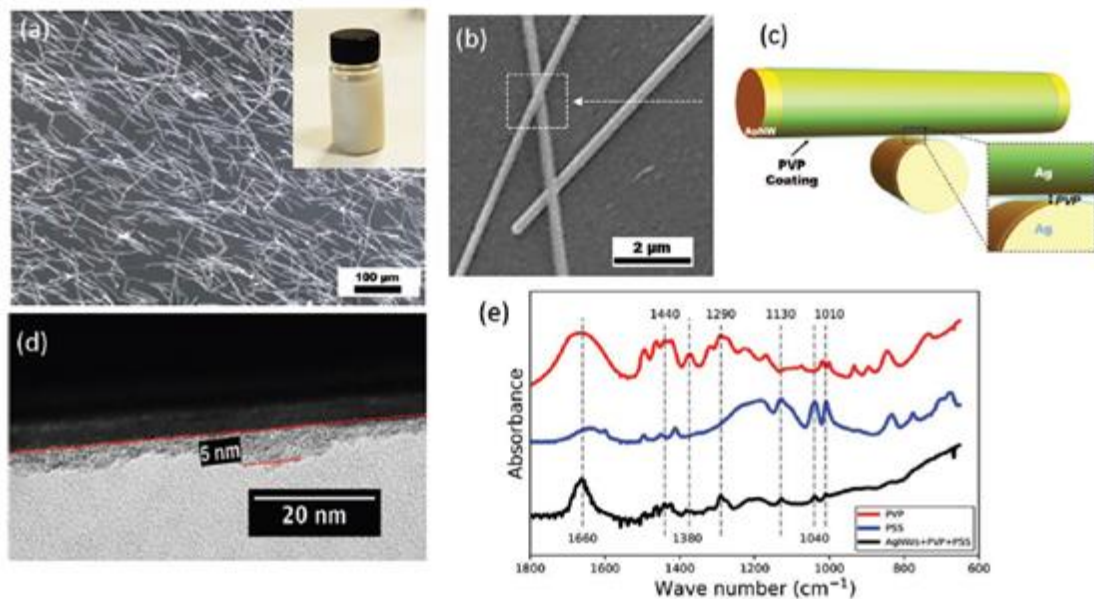


Figura 3: Sistema experimental de nanohilos de plata (Ag). (a) Imagen óptica de los nanohilos depositados sobre un sustrato de silicio. En la esquina superior puede verse la solución polimérica que contiene los nanohilos en suspensión y que luego da lugar a la muestra referida. (b) Imagen adquirida en un microscopio electrónico de la intersección de dos nanohilos. (c) Esquema de la intersección, reflejando las situaciones experimentalmente realizadas en (b) y (d), respectivamente. (d) Imagen de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) del corte lateral de la intersección de dos nanohilos. (e) Perfiles de espectroscopía infrarroja comparados de los dos polímeros empleados durante el proceso de fabricación (PVP y PSS) comparados con el obtenido en una muestra. La coincidencia de los picos indica la persistencia de los mismos en el sistema final, tal como se observaba en la imagen (d). Figuras extraídas de (9).

Estudios experimentales exploratorios han indicado la fuerte dependencia del estado resistivo del ensamble con respecto a la historia de estímulos eléctricos aplicados. Por ese motivo, es menester desarrollar un protocolo de caracterización que permita comparar diversas muestras (es decir, diversos ensambles) para poder analizar la reproducibilidad, controlabilidad y versatilidad de éstas. Recién sentadas dichas bases es posible aplicar diversos protocolos que induzcan a los ensambles a converger a distintos estados, analizando la multiplicidad de los mismos, la dispersión en los estímulos que es preciso aplicar y la variabilidad de los estados resistivos alcanzados.

Los estudios anteriores del grupo de investigación pueden clasificarse según dos abordajes. Por un lado, se efectuó un esfuerzo por desarrollar una plataforma de simulación empleando NGSPICE como motor de cálculo. SPICE (*Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis*) es una sigla que identifica un entorno de simulación basado en la conformación de circuitos y que es compatible con la emulación en circuitos integrados CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) (10). Esto último constituye su principal ventaja por cuanto es sencillo incorporar bloques novedosos a los componentes comerciales estándar y analizar (aunque no exento de simplificaciones) la compatibilidad de ambos. NGSPICE es simplemente una versión de SPICE en que se facilita la incorporación de instrucciones por medio de terminales de Python (11). El entorno SPICE simula el bloque asociado a la unidad memristiva mientras que, por medio de una rutina desarrollada en Python, se generaron ensambles sencillos y de una limitada cantidad de unidades, como puede observarse en la Figura 4(a). De este modo fue posible concluir que ensambles

pequeños de unidades memristivas conectadas de manera geométrica ya demostraban la ocurrencia de propiedades disímiles con respecto a los modelos memristivos individuales (12), véase Figura 4(b). Este fenómeno de emergencia se asoció a la combinación de los estados iniciales configurados y a la elección acerca de cómo aplicar los estímulos eléctricos externos. Esto nos indica la estricta necesidad de considerar la historia de estímulos aplicados por el condicionamiento que producen en los estados eléctricos colectivos potencialmente alcanzables.

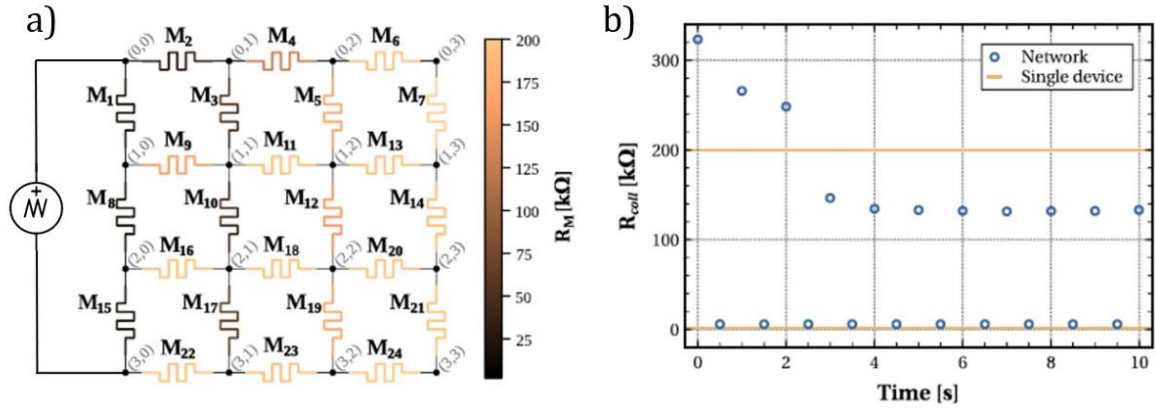


Figura 4: (a) Esquema de la conexión simulada generada mediante Python. Cada segmento cuenta con un memristor simulado empleando NGSPICE. La tensión externa era aplicada entre los nodos (0,0) y (3,0) y la corriente se cuantificaba allí mismo, lo cual permitía extraer la resistencia colectiva (R_{coll}) del ensamble. (b) Evolución de R_{coll} con los ciclos de voltaje aplicados. Se incluye como referencia la resistencia de un único memristor. Puede verse que, a pesar de que el modelo individual no se vea modificado con el ciclado, el estado resistivo colectivo del ensamble evoluciona con los sucesivos ciclos de tensión. Figuras extraídas de (12).

Es importante destacar que no existe un modo único de simular la respuesta eléctrica de dispositivos memristivos individuales. Por el contrario, existe una multiplicidad de modelos que van desde lo meramente operativo, representando el dispositivo como un circuito eléctrico equivalente (es el caso de los modelos implementados en SPICE) mientras que otros guardan una relación más cercana con los fundamentos de la conmutación desde su correlato material. En este segundo caso es posible mencionar un modelo denominado VEOV (*Voltage Enhanced Oxygen Vacancy*) y que se describirá en profundidad en el Capítulo 3, que ha sido desarrollado considerando la movilidad de especies iónicas (en particular las vacancias de oxígeno) como un ingrediente fundamental en la modulación de corriente eléctrica que circula en los dispositivos memristivos en sus distintos estados resistivos alcanzables.

Por otro lado, se realizó la caracterización eléctrica de los sistemas experimentales empleando distintas condiciones de polarización, observándose una gran dispersión en los estados alcanzados. En este sentido, pudo concluirse que la temperatura y la humedad del ambiente en que se efectúan los experimentos condiciona los estados posibles, véase la Figura 37. Esta observación indica la necesidad de incorporar este aspecto al entorno de simulación.

Por todo lo anteriormente expuesto se identifica la necesidad de contar con una plataforma de simulación que sea capaz de incorporar una mayor cantidad de unidades (compárese la cantidad de unidades en la Figura 3 (a) con la simulada en la Figura 4 (a)) y que brinde la flexibilidad de incorporar factores ambientales, tales como la temperatura externa. Asimismo, se plantea la conveniencia de incorporar modificaciones adicionales del modelo VEOV, originalmente desarrollado por Rozenberg *et al* (13) y propuesto para óxidos sencillos de metales de transición, de modo que pueda ser implementado en Python, sus

parámetros equiparados con la plataforma en *SPICE* anteriormente descrita, y los modelos de conducción y conmutación asociados extendidos a los medios materiales presentes en el sistema experimental de interés.

1.4. Objetivos

Esta Tesis propone desarrollar un modelo numérico-computacional, dirigido a analizar cómo caracterizar eléctricamente estas redes o ensambles neuromórficos de un modo significativo y que permitan indicar si son capaces de implementar operaciones lógicas o incluso resolver problemas sencillos directamente en el sustrato material. Para ello, tenemos como objetivos parciales:

1. Evaluar el modelo *VEOV* para emular memristores individuales de distinta naturaleza.
2. Implementar el modelo *VEOV* en Python y analizar su respuesta ante estímulos eléctricos de distinto tipo.
3. Proponer cambios al modelo *VEOV* que permitan adaptarlo a las necesidades del sistema experimental que se quiere emular (tanto en lo referente a incorporar factores ambientales como a ensamblar grandes cantidades de unidades).
4. Implementar redes de memristores, basados en el modelo *VEOV*, y estudiar su respuesta eléctrica dependiendo de las dimensiones de la red y el tipo de conexión entre los componentes o unidades constitutivas.
5. Estudiar redes de memristores de distintas dimensiones considerando estímulos eléctricos de distinta intensidad e incorporando factores ambientales.
6. Analizar la respuesta colectiva del sistema, definir cantidades representativas y elaborar recomendaciones para el diseño del protocolo de caracterización eléctrica en los sistemas experimentales.

2. Introducción general

2.1. Memristores

El memristor es un componente eléctrico pasivo que relaciona la carga eléctrica con el flujo magnético. Fue inicialmente propuesto en 1971 por Leon Chua como complemento de los dispositivos pasivos fundamentales (resistencia, capacitor e inductancia) (4). A partir de este, se logró completar la relación entre las cuatro variables fundamentales (carga eléctrica, flujo magnético, corriente y voltaje) como se puede apreciar en la Figura 5.

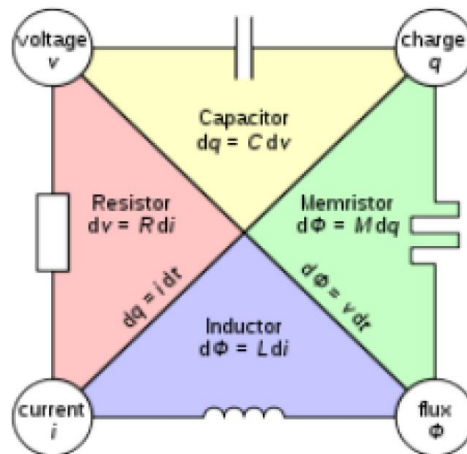


Figura 5: Relación entre las cuatro variables y dispositivos pasivos fundamentales propuesta por Leon Chua en 1971.

Según sus predicciones, este dispositivo presentaba una magnitud denominada memristencia (memductancia) la cual posee la propiedad de poder variar su valor de resistencia (conductancia) según su historia previa de carga eléctrica (flujo magnético). Es decir, su resistencia actual depende de la magnitud de la carga eléctrica que ha fluído, y en qué dirección, a través del memristor en el pasado. Su nombre se origina en base a esta propiedad, que es la que le da la posibilidad al dispositivo de ser utilizado como una memoria (14).

La ecuación de la variación del flujo con respecto a la variación de la carga se refleja en una función de la corriente multivaluada con respecto al voltaje. Comenzando en un cierto valor de resistencia (inversa de la tangente de la curva I-V), una vez iniciado el proceso de aumento del voltaje, el dispositivo va actualizando ese valor de acuerdo con la carga que fluyó por el sistema. Esa 'memoria' del estímulo aplicado se aprecia como un cambio de la resistencia punto a punto la cual va describiendo, en función del voltaje, un lóbulo que no se cierra sobre sí mismo, sino que presenta cierta histéresis.

En la definición original de Leon Chua, los dispositivos memristivos son capaces de recordar su historia mediante la llamada propiedad de no-volatilidad. Esto implica que cuando el suministro de energía eléctrica es desconectado, el memristor persiste en su resistencia más reciente, hasta que vuelva a ser modificado mediante un pulso de tensión.

Esto se puede apreciar en la Figura 6, donde se ven los dos estados resistivos posibles al apagar la fuente (condición $V=0$ V) como pendientes en la curva I-V. Esta característica es de gran relevancia, ya que permite proyectar el uso de memristores como memorias no volátiles usando dos estados resistivos discretos en los que codificar un bit de información.

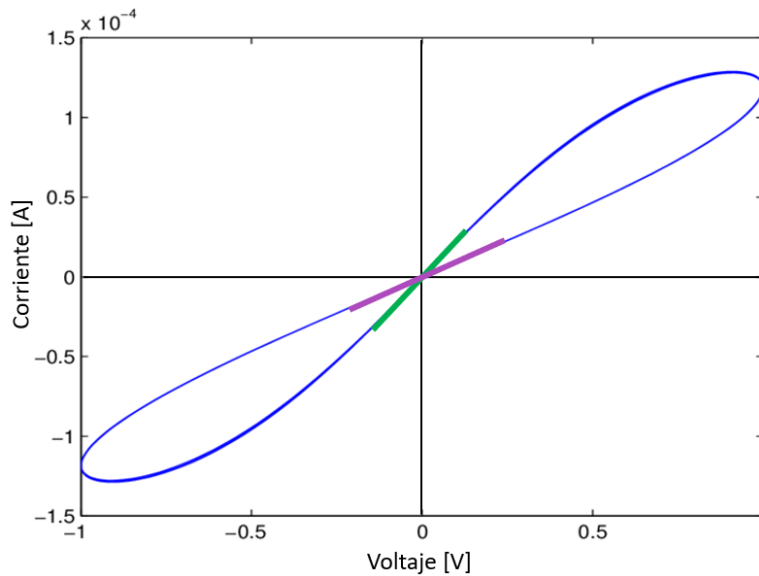


Figura 6: Gráfico de corriente en función de voltaje de un dispositivo memristivo. Se aprecia un ciclo de histéresis con dos posibles estados resistivos en la condición $V=0$. En verde, se observa un estado de menor resistencia, y en violeta un estado de mayor resistencia. Figura extraída de (15).

Es por eso por lo que vamos a referirnos en este trabajo a dispositivos memristivos en lugar de a memristores, ya que este término tiene como connotación al dispositivo original no-volátil ideado por Chua en 1971. En contraste, el término dispositivo memristivo abarca a todos los dispositivos susceptibles de mostrar conmutación memristiva.

Dispositivos memristivos experimentales

A pesar de conocerse la existencia de materiales en los que la resistencia presentaba un comportamiento no lineal (16), no fue hasta 2008 que el modelo memristivo fue atribuido a un dispositivo experimental (15). El mismo consistió en un dispositivo compuesto por un *film* de TiO_2 entre dos electrodos de platino como se puede observar en la Figura 7. Al ensayar este dispositivo, se observó que presentaba una curva I-V donde se podía apreciar una histéresis como la predicha por el modelo de Chua, y, en particular, la presencia de dos estados resistivos al cruzar la condición de 0 V.

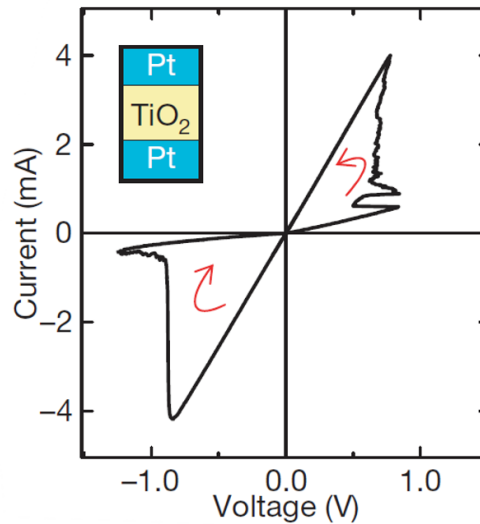


Figura 7: Curva I-V del sistema experimental Pt-TiO₂-Pt descrito en el trabajo de Strukov et al. Figura extraída de (15).

Con la obtención de esta celda de conmutación resistiva, se obtiene experimentalmente un elemento memristivo similar al predicho por Chua casi 40 años antes. Este trabajo desató el estudio de nuevos materiales, intentando encontrar el mecanismo que explicara el fenómeno observado y dando lugar a nuevos dispositivos con comportamientos de conmutación resistiva. Cabe destacar que las formas funcionales de las curvas I-V obtenidas de forma experimental son variadas y dan origen a una multiplicidad de modelos fenomenológicos para simular la respuesta obtenida. Esta variedad de respuestas está asociada a la multiplicidad de mecanismos de conducción y conmutación subyacentes que dan origen al comportamiento memristivo (8).

Leon Chua ha argumentado recientemente que la definición podría ser generalizada para cubrir todas las formas de dispositivos de memoria de dos terminales, tanto volátiles como no volátiles, basados en los efectos de la conmutación resistiva (17).

Modelo memristor individual

Independizándonos de las ecuaciones diferenciales originalmente propuestas por Chua en el marco de la teoría de circuitos, es posible escribir una ecuación general para un memristor como sigue:

$$I(t) = R_M^{-1}(X, V_M, t) \cdot V_M(t) \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\frac{dX}{dt} = f(X, V_M, t) \quad \text{Ecuación 2}$$

Siendo:

- R_M : Memristencia
- V_M : Voltaje en el memristor
- X : Estado interno del memristor
- I : Corriente
- t : Tiempo

La Ecuación 1 corresponde a una generalización de la ley de Ohm con una resistencia que es, a su vez, dependiente de otras cantidades representadas como el tiempo t , el voltaje aplicado V_M y una variable interna X . Esta última es la que evoluciona según lo indica la Ecuación 2, guardando relación con las demás variables y su propio estado anterior.

2.2. Conmutación resistiva

El fenómeno de conmutación resistiva consiste en el cambio abrupto y reversible de la resistencia eléctrica de un cierto material o sistema. Dicho cambio puede ser desencadenado por medio de distintos tipos de estímulos (eléctricos, magnéticos, mecánicos, ópticos o térmicos). Este fenómeno ha sido observado en una multiplicidad de materiales y geometrías (18). Típicamente, se trata de cambios en la capa dieléctrica de una estructura capacitiva como consecuencia de la aplicación de una tensión o corriente eléctrica. En ese sentido, este fenómeno es el que se asimila con las concreciones experimentales de los anteriormente mencionados dispositivos memristivos. En esta Tesis nos restringiremos a las estructuras consistentes en dos terminales eléctricos, tanto por ser las que mayor atractivo tecnológico despiertan como por la correspondencia con el sistema experimental de interés. La morfología esquematizada de los dispositivos se puede observar en la Figura 8. La presencia de una estructura metal / dieléctrico / metal puede equipararse a lo que se observa en la intersección de dos nanohilos de plata mediados por la presencia de polímero (véase Figura 3 en el Capítulo 1).

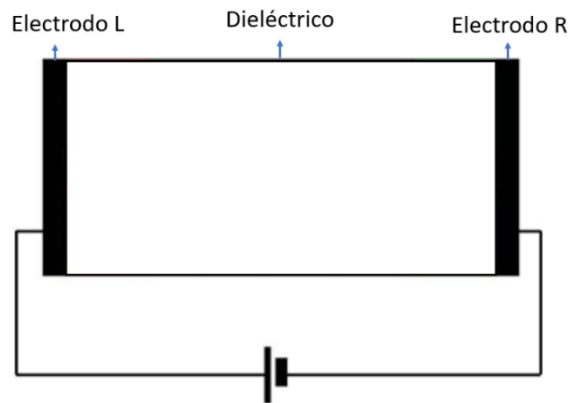


Figura 8: Forma constructiva de los dispositivos memristivos analizados, con dos electrodos en los extremos de un dieléctrico.

El cambio que se produce en el estado resistivo puede ser volátil o no volátil dependiendo de si persiste o no ante la remoción del estímulo externo. En general, el caso de conmutación no volátil es el de mayor interés por sus aplicaciones potencialmente sinápticas y como memorias.

Los cambios del estado resistivo de un sistema implican la existencia de dos o más estados de conducción (uno por cada estado alcanzable) así como mecanismos que habilitan la conmutación entre ellos. El origen microscópico y el mecanismo del cambio de resistencia puede ser muy distinto y, en consecuencia, cualitativamente diferente para distintos tipos de materiales. Los mismos se estudiarán con más detalle en el apartado 2.3 *Mecanismos de conducción y conmutación*.

Estos comportamientos de conmutación resistiva no volátil pueden clasificarse, a su vez, en dos subcategorías: unipolar y bipolar. Los primeros son sistemas en los que el cambio resistivo puede invertirse mediante la aplicación de un segundo impulso eléctrico de la misma polaridad (Ver Figura 9 (b)). En cambio, los sistemas bipolares requieren que el segundo impulso sea de polaridad opuesta al primero (Ver Figura 9 (a)).

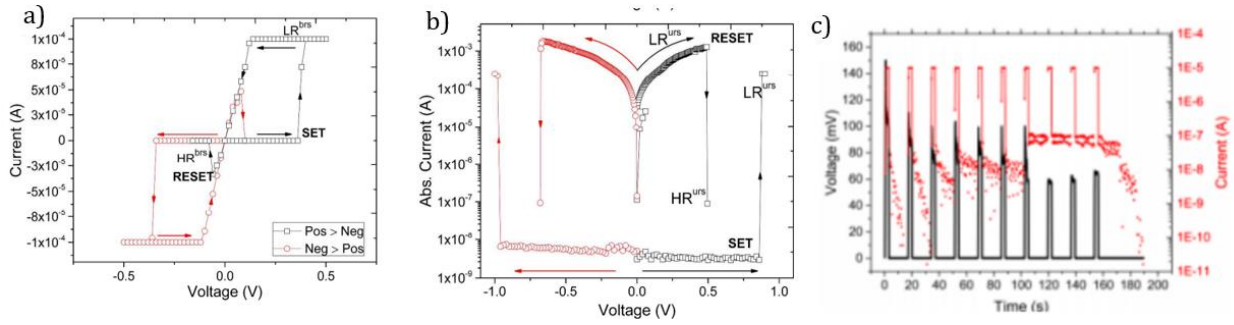


Figura 9: Comportamiento de un dispositivo memristivo tipo (a) Bipolar, (b) Unipolar, (c) Volátil. Figuras extraídas de (19).

Se ha convertido en costumbre llamar al pulso que produce el cambio de resistencia de valor alto (*HR*, *High resistance*) a valor bajo (*LR*, *Low resistance*) como el proceso "*SET*", y al que la devuelve al estado de alta resistencia como el proceso "*RESET*". El estado actual del sistema puede leerse con un impulso de "lectura", que suele ser una pequeña corriente o tensión de polarización que no debería afectar al estado resistivo dado.

Como se mencionó previamente, el fenómeno de conmutación resistiva o *RS* (*Resistive Switching*) se ha observado en una amplia variedad de sistemas, como óxidos simples y complejos, compuestos orgánicos, etc. Sin embargo, existen características específicas del comportamiento de *RS* observado en cada tipo de material.

En el caso de los óxidos binarios, que son altamente aislantes, se han propuesto diferentes mecanismos para explicar la fenomenología de la conmutación resistiva, siendo los más aceptados el de creación y ruptura de filamentos conductores entre ambos electrodos y el de difusión y electro migración de vacancias de oxígeno (*OV*, *oxigen vacancies*) que modulan la altura de la barrera de Schottky en las interfaces metal/óxido. Por otro lado, en los óxidos complejos con estructuras de tipo perovskita, como los cupratos y las manganitas, a menudo se atribuye el efecto *RS* a la movilidad de las vacancias de oxígeno.

A pesar de la gran cantidad de datos experimentales de los que se dispone, no hay una explicación única para describir los mecanismos que originan el efecto físico de *RS* debido a la pluralidad de materiales y fenómenos intervinientes (20). Sin embargo, han surgido distintos modelos que intentan explicar dicho comportamiento. Estos modelos, le atribuyen los cambios de resistencia a tres fenómenos: campo eléctrico, efecto Joule y procesos electroquímicos. Estos fenómenos originan gradientes de potencial, temperatura y concentraciones de electrones, iones y vacancias, que dan origen al movimiento de cargas dentro del material asociados a los distintos estados resistivos. En el caso del campo eléctrico, se genera un gradiente de potencial eléctrico que permite que las partículas cargadas (electrones, iones y vacancias) presentes en el material se desplacen entre los electrodos.

2.3. Mecanismos de conmutación y conducción

En esta sección se presentará un breve panorama de los diferentes mecanismos de conducción y conmutación existentes que determinan las propiedades del fenómeno de conmutación resistiva. Los mecanismos de conducción eléctrica determinan el tipo de dependencia eléctrica en cada uno de los estados resistivos estables, mientras que los mecanismos de conmutación determinan las condiciones de cambio entre estados resistivos.

Mecanismos de conducción

La conducción eléctrica está determinada por el tipo de portador que habilita la circulación de corriente (electrones, huecos o iones) y el mecanismo por medio del cual se propaga entre los electrodos en cuestión (*drift*, efecto túnel, *hopping*, etc.). Este último depende del tipo de material en cuestión y del panorama energético del sistema. Por ejemplo, en una estructura metal/aislante/metal, los mecanismos de conducción serán distintos en el interior de los metales que en la matriz del aislante o dieléctrico entre ellos. Típicamente se refleja esta situación empleando los conocidos diagramas de bandas. En ellos se representa la energía de los portadores; en los metales dicha energía se encuentra cerca del nivel de Fermi, mientras que el dieléctrico representa una barrera de potencial que es preciso sobrepasar. Dependiendo de cómo se habilite este paso, sea por efecto túnel cuántico, aplicando una diferencia de potencial que reduzca el espesor efectivo de la barrera (*Fowler-Nordheim*) o habilitando niveles de energía intermedios dentro de la barrera de potencial activados por medio de la energía térmica del sistema (*hopping*), se tendrán distintas dependencias de la corriente en función del voltaje aplicado y la temperatura del medio. Las condiciones particulares que se forman en las interfaces entre los metales y el dieléctrico, así como la posibilidad del material de los electrodos de difundir en la matriz aislante también pueden tener una injerencia en el mecanismo de conducción. Por este motivo, existen dos grandes grupos de mecanismos denominados mecanismos limitados por el volumen (del dieléctrico) o limitados por el electrodo. En estos últimos, el parámetro más importante es la altura de la barrera en la interfaz dieléctrica del electrodo; mientras tanto, el parámetro más importante en los mecanismos de conducción limitada por el volumen es el nivel de energía de las trampas presentes en la película dieléctrica.

Debido a las restricciones impuestas por el modelo *VEOV* que emplearemos y adaptaremos para el presente estudio, nos focalizaremos en los mecanismos de conducción limitados por el volumen. Éstos son:

- I. Emisión de Poole-Frenkel
- II. Conducción por *hopping*
- III. Conducción óhmica
- IV. Conducción limitada por la carga espacial
- V. Conducción iónica
- VI. Conducción limitada por los límites de grano

Llegados a este punto es preciso recordar que la plataforma de simulación que se quiere desarrollar propende a emular la respuesta eléctrica, con la mayor fidelidad posible, de un sistema memristivo complejo como son los autoensamblados de nanohilos de Ag. Tal como se describiera en la sección 1.3 *Antecedentes del grupo de trabajo en el área*, dichos nanohilos se encuentran depositados sobre un sustrato aislante formando múltiples intersecciones entre ellos. En cada intersección se espera la persistencia de los polímeros empleados para su depósito y dispersión. Por este motivo, la estructura capacitiva natural que cabe esperar de cada intersección es Ag/polímero/Ag. Teniendo esto en consideración, si bien se hará

una descripción general de los mecanismos de conducción limitados por el volumen, se hará especial énfasis en aquellos plausibles en los dieléctricos poliméricos.

2.3.1. Mecanismos de conducción limitados al volumen

Los mecanismos de conducción limitados por el volumen dependen de las propiedades eléctricas del propio dieléctrico. El parámetro más importante en este tipo de mecanismo de conducción es el nivel de energía de las trampas en la película dieléctrica. Entre los mecanismos de conducción limitados por el volumen se incluyen: la emisión de Poole-Frenkel, la conducción por salto, la conducción óhmica, la conducción limitada por la carga espacial, la conducción iónica y la conducción limitada por los límites de grano (21).

Sobre la base de los mecanismos de conducción limitada por volumen, se pueden extraer algunas propiedades eléctricas importantes en las películas dieléctricas, incluido el nivel de energía de la trampa, la densidad de la misma, la movilidad electrónica, el tiempo de relajación dieléctrica y la densidad de estados en la banda de conducción. Cada mecanismo permite deducir la relación funcional esperada entre la corriente eléctrica (I) o su densidad asociada (J) y la tensión (V) o campo eléctrico (E), mediado por parámetros externos tales como la temperatura (T) del sistema y constantes tales como la de Boltzmann (K_B), la carga del electrón (e) u otras cantidades convenientemente definidas.

Para ordenar esta sección, clasificaremos los mecanismos según su dependencia con la temperatura. Este criterio permitirá enfatizar aquellos aspectos que el modelo *VEOV* eventualmente podría captar incorporando la influencia de la temperatura ambiente sobre la muestra.

Mecanismos de conducción limitados al volumen y dependientes de la temperatura

I. Emisión Poole-Frenkel.

La emisión Poole-Frenkel (P-F) implica un mecanismo que es muy similar a la emisión Schottky; es decir, la excitación térmica de electrones puede generar que electrones atrapados en pozos de potencial adquieran suficiente energía para salir de estos pozos y pasar a la banda de conducción del dieléctrico. Por lo tanto, este mecanismo a veces se denomina emisión Schottky interna. Considerando un electrón en un pozo de potencial, la energía potencial de Coulomb del electrón puede ser reducida por un campo eléctrico aplicado a través de la película dieléctrica. La reducción de la energía potencial aumenta la probabilidad de que un electrón sea excitado térmicamente fuera de la trampa hacia la banda de conducción del dieléctrico. En la Figura 10 se muestra el diagrama esquemático de bandas de energía de la emisión P-F. En ese caso uno de los extremos está constituido por un semiconductor, sin embargo, la naturaleza del electrodo no es relevante en los mecanismos dominados por las propiedades del volumen del dieléctrico.

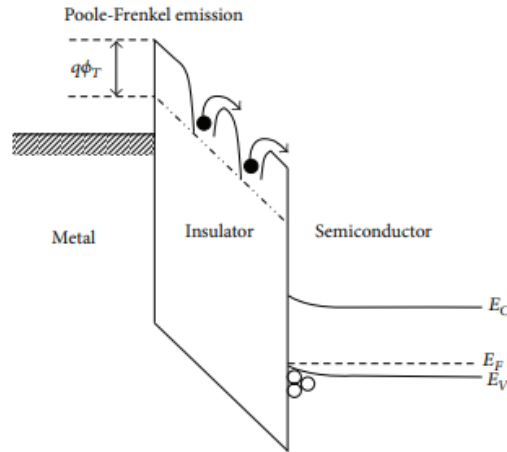


Figura 10: Energía del diagrama de bandas en el fenómeno de emisión de Poole-Frenkel en una estructura metal-aislante-semiconductor. Figura extraída de (21).

II. Conducción por hopping

La conducción por salto se debe al efecto túnel de los electrones atrapados que "saltan" de un sitio trampa a otro en las películas dieléctricas. La Figura 11 muestra el diagrama esquemático de bandas de energía de la conducción por salto. La expresión de la conducción que define a este mecanismo es la siguiente:

$$J = q \cdot a \cdot n \cdot v \cdot \exp \left[\frac{qaE}{kT} - \frac{E_a}{kT} \right] \quad \text{Ecuación 3}$$

donde a es la distancia media de salto (es decir, el espaciado medio entre los sitios trampa), n es la concentración de electrones en la banda de conducción del dieléctrico, v es la frecuencia de vibración térmica de los electrones en los sitios trampa, y E_a es la energía de activación, es decir, el nivel de energía desde los estados trampa hasta el fondo de la banda de conducción. La emisión P-F corresponde al efecto termoiónico y la conducción por saltos corresponde al efecto túnel. En la emisión P-F, los portadores pueden superar la barrera de potencial a través del mecanismo termoiónico. Sin embargo, en la conducción por saltos, la energía del portador es inferior a la energía máxima de la barrera de potencial entre dos sitios de atrapamiento. En tal caso, los portadores aún pueden transitar utilizando el mecanismo de túnel.

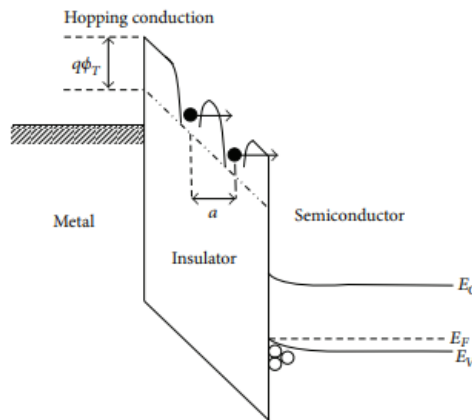


Figura 11: Diagrama de energía de bandas para el caso de conducción por salto (Hopping) en una estructura metal-aislante-semiconductor. Figura extraída de (21).

III. Conducción óhmica.

La conducción óhmica se produce por el movimiento de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia. En este mecanismo de conducción, existe una relación lineal entre la densidad de corriente y el campo eléctrico. La Figura 12 muestra un diagrama esquemático de bandas de energía de la conducción óhmica debida a electrones. Aunque la banda de energía de los dieléctricos es por definición grande, seguirá habiendo un pequeño número de portadores que pueden generarse debido a la excitación térmica. Por ejemplo, los electrones pueden ser excitados a la banda de conducción, ya sea desde la banda de valencia o desde un nivel de impureza. El número de portadores será muy pequeño, pero no nulo. La corriente de conducción óhmica debida a los electrones móviles en la banda de conducción o a los huecos en la banda de valencia depende linealmente del campo eléctrico. Esta corriente suele observarse a muy bajo voltaje en las características corriente-voltaje (I - V) de las películas dieléctricas.

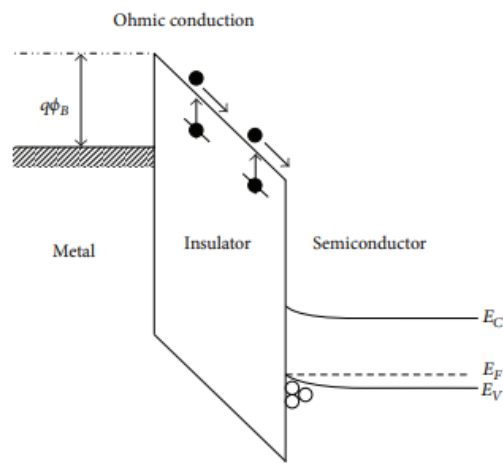


Figura 12: Diagrama de energía de bandas para el caso de conducción óhmica en una estructura metal-aislante-semiconductor. Figura extraída de (21).

IV. Conducción iónica.

La conducción iónica resulta del movimiento de iones bajo un campo eléctrico aplicado. El movimiento de los iones puede provenir, por ejemplo, de la existencia de defectos de red en las películas dieléctricas. Debido a la influencia del campo eléctrico externo en el nivel de energía del defecto, los iones pueden saltar por encima de una barrera de potencial de un lugar del defecto a otro. Dado que la masa de los iones es grande, el mecanismo de conducción iónica no suele ser importante para las aplicaciones de las películas dieléctricas en la tecnología CMOS.

Mecanismos de conducción limitados al volumen e independientes de la influencia de la temperatura

V. Conducción con carga espacial limitada.

El mecanismo de la conducción con carga espacial limitada es similar a la conducción de electrones en un diodo de vacío. El cátodo termoiónico de un diodo de vacío puede emitir electrones con una distribución Maxwelliana de velocidades iniciales (V). La distribución de carga correspondiente puede escribirse mediante la ecuación de Poisson:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0}$$

Ecuación 4

En un material sólido, la corriente de carga limitada en el espacio se produce por la inyección de electrones en un contacto óhmico.

VI. Conducción limitada por los bordes de grano.

En un material dieléctrico policristalino, la resistividad de los bordes de grano puede ser mucho mayor que la de los granos. Por lo tanto, la corriente de conducción podría estar limitada por las propiedades eléctricas de los límites de grano. En este caso, el mecanismo de conducción se denomina conducción limitada por el límite de grano. El límite de grano construirá una barrera de energía potencial de límite de grano que es inversamente proporcional a la constante dieléctrica relativa del material dieléctrico.

2.3.2. Mecanismos de conmutación resistiva

Los mecanismos de conmutación son los que describen los cambios ocurridos en la configuración del sistema para habilitar el cambio de un estado resistivo a otro. No son independientes de los mecanismos de conducción puesto que condicionan cómo será el flujo de portadores en los distintos casos.

La conmutación puede deberse a cambios ocurridos en el propio dieléctrico, en la interfaz con los electrodos metálicos e incluso, dependiendo de la naturaleza de los metales circundantes, por la interdifusión de partículas metálicas al interior de la matriz dieléctrica. Nuevamente, por un compromiso entre el modelo que emplearemos (*VEOV*) y el sistema experimental que aspiramos a modelar, se hará hincapié en algunos de ellos de manera preferencial.

Hay una clasificación importante en los mecanismos de conmutación resistiva:

- Mecanismos filamentosarios: no dependen del área del electrodo.
- Mecanismos dependientes del electrodo: son fuertemente dependientes del área del electrodo. Los mecanismos que dependen del área son aquellos en donde en general hay un fenómeno que ocurre en la interfaz entre electrodo y el dieléctrico, a saber: oxidación del electrodo, formación de una barrera, etc.

Mecanismos de conmutación resistiva:

Dada la multiplicidad de mecanismos reportados en la literatura nos vamos a restringir a aquellos que puedan ser de interés para el presente trabajo. Estos serán:

- I. Formación y ruptura de filamentos conductores
- II. Conmutación resistiva de tipo interfacial

I. Formación y ruptura de filamentos conductores

Este mecanismo de conmutación resistiva implica la creación y destrucción de un filamento conductor a través de un material dieléctrico, lo que provoca un cambio en la resistencia total del material.

En este mecanismo, se aplica un alto voltaje a través del material lo que implica que el mismo sea atravesado por una corriente eléctrica. La corriente genera calor, lo que puede provocar la formación de un filamento conductor en el material dieléctrico. Este filamento (o filamentos) proporciona una vía de baja resistencia para la corriente, lo que resulta en una reducción de la resistencia global del material y permite que el mismo adquiera un estado de baja resistencia (*LRS, Low resistance state*) (22). Cuando se aplica una tensión más baja, el filamento conductor puede romperse y la resistencia del material aumenta, pasando a el estado de alta resistencia (*HRS, High resistance state*). Mediante la aplicación de estímulos externos es posible controlar la formación y ruptura de estos filamentos, lo que permite variar la resistencia del material entre un estado de alta y baja resistencia. En general, se considera que la independencia de *LRS* con el área de los electrodos del dispositivo como un indicio de que se trata de un proceso de *RS* filamentario. La naturaleza del filamento es variable, ya que puede ser metálico o una región sensibilizada que provea un camino percolativo entre los electrodos.

Por otro lado, la dependencia con la temperatura puede dar información sobre el tipo de filamento presente: si la resistencia asociada al *LRS* aumenta conforme aumenta la temperatura se está en presencia de un filamento metálico, mientras que para un filamento de vacancias de oxígeno se espera generalmente una respuesta en temperatura de tipo semiconductor.

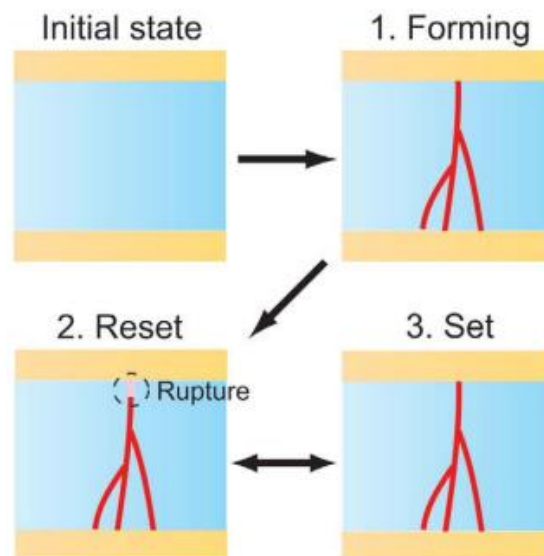


Figura 13: Fenómeno de conmutación resistiva mediante formación y ruptura de filamentos conductores. Figura extraída de (22).

II. Conmutación resistiva de tipo interfacial

En los sistemas memristivos dominados por mecanismos de conducción de tipo interfacial, el efecto de *RS* está relacionado con la modulación en altura de la barrera de potencial tipo Schottky que se forma en la interfaz entre el electrodo metálico y el óxido, debido a la electromigración de vacancias de oxígeno (*OV*) ante la presencia de un campo eléctrico o a cambios en la dirección de la polarización eléctrica en el caso de dispositivos basados en óxidos ferroeléctricos (22). La interfaz donde se da el movimiento de vacancias de oxígeno se denomina interfaz activa. Como se explicará más adelante, según los materiales en contacto cambia la interacción y los resultados observados.

En los óxidos, la existencia de defectos (mayormente *OV*) altera fuertemente las propiedades de transporte eléctrico, afectando localmente la resistividad. La presencia de un campo eléctrico puede causar la migración de las *OV* presentes en las proximidades de la interfaz, modificando la altura de la barrera y generando cambios en la resistencia en esa región en particular. Los electrodos metálicos, además de servir para el contacto eléctrico de los dispositivos, juegan un rol fundamental en este proceso. Para que la interfaz tenga un rol activo se requiere que la altura de la barrera de potencial sea alta, mientras que barreras bajas dan lugar a interfaces cuasi-ohmicas que no presentan *RS*. La altura de la barrera puede ser modulada mediante la elección del metal del electrodo.

Para el *RS* interfacial, a diferencia de los filamentos conductores, los estados resistivos *HR* y *LR* escalan como la inversa del área del dispositivo, en consistencia con una distribución homogénea de la corriente en toda la superficie de este mismo. Asimismo, las transiciones en los procesos de *SET/RESET* suelen ser más suaves y con cocientes ON/OFF menores en comparación a los del *RS* de tipo filamentario, donde los cambios resistivos son más abruptos y pronunciados (23).

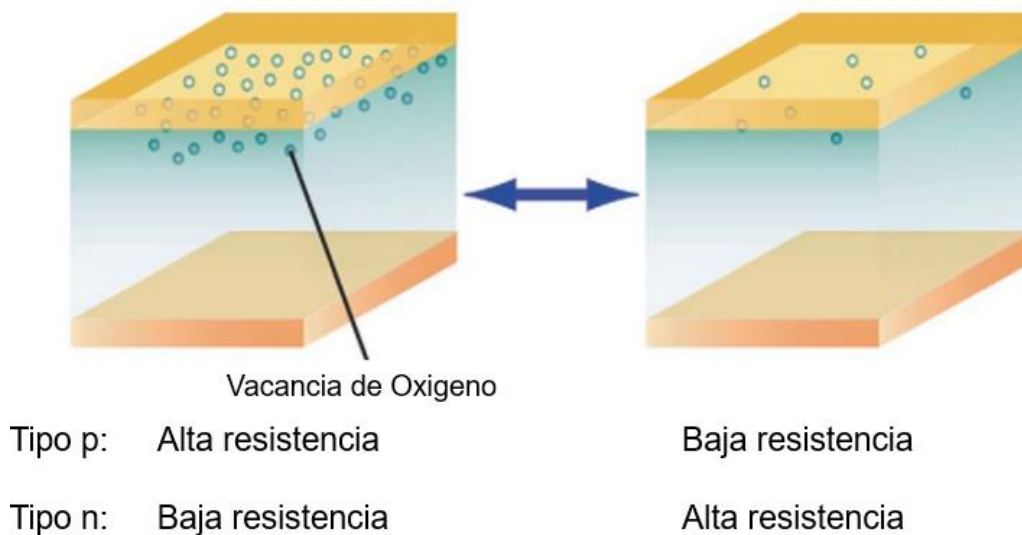


Figura 14: Mecanismo de *RS* interfacial por migración de vacancias de oxígeno. Figura extraída de (22).

2.4. Pretratamiento o tratamiento inicial

En muchos materiales en los que se observa RS es necesario realizar un proceso de inicialización conocido como “pretratamiento” o también llamado “*forming*”, a partir del cual un sistema memristivo empieza a ser operativo. Dependiendo del mecanismo que habilite la conmutación, será necesario o no tener a la estructura que compone el memristor en una condición particular para que se produzca el efecto de RS . En este último caso, puede llegar a ser necesario un pretratamiento del dispositivo. Este proceso consiste en la aplicación de estímulos externos que pueden ser eléctricos, magnéticos, ópticos, o de temperatura, que producen una ruptura dieléctrica suave del material.

El electroformado es un caso particular de pretratamiento que está asociado al mecanismo de conmutación de los memristores de carácter filamentario. En general, el término “electroformado” se usa como una designación general para referirse al paso de un estado inicial, habitualmente irrecuperable, después del cual se habilita la conmutación entre estados resistivos reversibles. Este proceso consiste en la aplicación de campos eléctricos intensos que producen una ruptura dieléctrica suave del material. Típicamente un dispositivo memristivo en estado prístino (estado previo al electroformado) es altamente resistivo. En el caso de RS de carácter filamentario, el proceso de electroformado se asocia a la formación inicial de un filamento conductor ante la aplicación de estrés eléctrico, que lleva al dispositivo hacia un estado de baja resistencia.

Sin embargo, también existen casos donde el proceso de electroformado se manifiesta, en sistemas no filamentarios, de manera inversa a lo previamente descrito. Es decir, el dispositivo en estado inicial se encuentra en un estado de baja resistencia y con el electroformado pasa a un estado de alta resistencia que puede coincidir con el estado de alta resistencia de la conmutación resistiva. Esto puede atribuirse, por ejemplo, a la presencia de fases metaestables más conductoras del óxido que se descomponen en fases energéticamente estables durante el electroformado (24).

2.5. Resistencia remanente y lazos de histéresis resistivos

Una medición relevante para caracterizar el RS son los llamados “lazos de histéresis resistivos” (HSL , *Hysteresis Switching Loop*). El HSL se construye a partir de un protocolo de medición que consiste en la lectura de un estado de resistencia remanente luego de aplicar un estímulo de escritura, en forma de pulso, que puede cambiar el estado resistivo de la muestra y que evoluciona siguiendo una rampa temporal definida entre un valor máximo y un valor mínimo de tensión o corriente.

La resistencia remanente se determina intercalando entre dos pulsos de escritura sucesivos un estímulo de lectura lo suficientemente pequeño para no perturbar el estado resistivo de la muestra. Finalmente, se disponen en un gráfico los valores de resistencia remanente como función del estímulo de escritura.

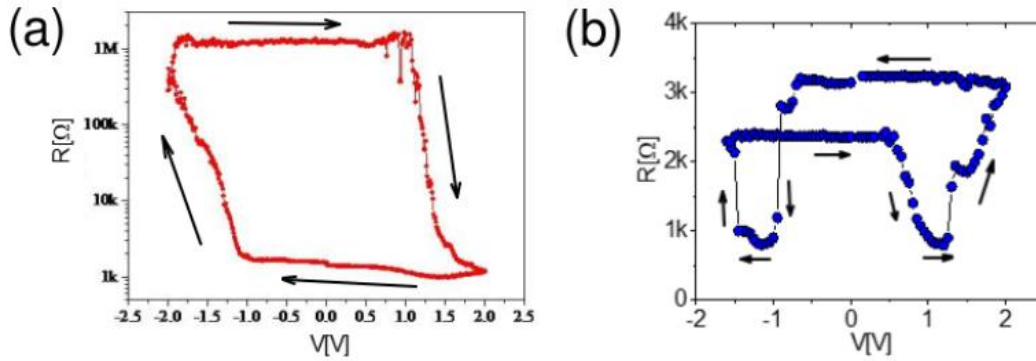


Figura 15: HSL en dispositivos memristivos. En (a) se puede ver un lazo de histéresis con dos estados resistivos diferenciados, en (b) se ve una estructura con mayor simetría denominada mesa con patas. Figura extraída de (25).

La Figura 15 es la representación gráfica del parámetro R en función de V_m , ambos expresados en la ecuación general del memristor (Ver Ecuación 1).

Los dos HSL muestran casos diferentes tanto en lo referente a los estados resistivos alcanzados como en términos de su circulación. En el caso (a), un estado HR de aproximadamente 1 M Ω conmuta, en una operación de SET en torno a +1 V, a un estado LR de 1 k Ω . Este estado parece demostrar una relajación ya que, al reducir el voltaje, el estado va incrementando su valor de resistencia asociada. Apenas superando el -1 V, se da comienzo a una operación de RESET en que se alcanza el estado HR. El cociente entre los estados resistivos de alta y baja es de 3 órdenes de magnitud. Según la clasificación anteriormente presentada, se trata de un dispositivo bipolar puesto que requiere de la inversión de la polaridad para revertir el cambio inicial.

El caso (b) es distinto en varios sentidos. Partiendo de un estado de poco más de 2 k Ω , se produce un cambio en torno a +1 V que es revertido al continuar aumentando la tensión aplicada. El estado de mínima resistencia alcanzada es menor a 1 k Ω , aunque dicho cambio es volátil ya que no persiste al cruzar la condición de 0 V. Un cambio equivalente ocurre para la polaridad contraria, aunque los dos estados no volátiles (los valores de R a $V = 0$ V) son similares y el cociente entre ellos es pequeño.

3. Modelado computacional

3.1. Tipos de modelos y simulaciones

Habiendo introducido ya el concepto de dispositivos memristivos y las particularidades que deben considerarse dependiendo del material, mecanismo de conducción y conmutación estudiados, pasaremos ahora a mencionar el modelo con que se trabajó para simular el comportamiento de los dispositivos. La importancia de contar con un modelo computacional adecuado radica en que las simulaciones no solo permiten comprender mejor el comportamiento de los sistemas memristivos, sino también explorar sus propiedades en distintos sistemas y arquitecturas, logrando así optimizar la selección de muestras experimentales a ensayar y también auxiliar en el diseño de protocolos de ensayo.

Actualmente existen varios modelos que intentan caracterizar tanto el comportamiento corriente-voltaje (I-V) como la dinámica del dispositivo. En su primer anuncio de la implementación de memristores, Strukov *et al*, sugirió un modelo de resistencias variables acopladas (15). Este modelo se conoce como modelo de deriva lineal y consiste en un sistema de dos regiones modeladas como resistencias en serie, con un ancho variable en función del campo eléctrico que atraviesa al memristor. Posteriormente, este modelo fue mejorado por Joklegar y Wolf (26), desarrollando lo que se conoce como modelo no lineal. Este desarrollo considera los efectos de borde entre las regiones del dispositivo memristivo y además tiene en cuenta la no linealidad del campo eléctrico dentro del memristor.

Sin embargo, hasta el día de hoy no se ha logrado establecer ninguna conexión directa entre un modelo y las propiedades físicas de los memristores (20). Sólo se han derivado unos pocos modelos a partir de la caracterización del material y de mediciones eléctricas experimentales, dando así algunos indicios sobre los mecanismos físicos que originan el comportamiento único de los memristores (27). No obstante, dada la complejidad de los procesos físicos que tienen lugar en los dispositivos, las descripciones matemáticas detalladas correspondientes suelen ser demasiado complejas para resolverlas analíticamente y las soluciones numéricas requieren demasiado tiempo para incluirlas en una simulación (28). Por otro lado, realizar simulaciones utilizando únicamente componentes eléctricos estándar es una práctica común en el desarrollo de circuitos, por lo que también se implementaron varios modelos de memristores en *SPICE* haciendo uso de circuitos equivalentes para simular el comportamiento memristivo (29).

El estudio de algunos de los modelos de memristores publicados más notables ha demostrado que los modelos simples son capaces de reproducir la mayor parte de la dinámica observada con modelos más precisos, cuyo grado de complejidad computacional puede conducir a problemas de convergencia y de inestabilidad (30). Por ejemplo, el modelo original de deriva lineal propuesto por Strukov, sólo es válido para determinadas selecciones de señales de entrada y estado inicial de la memristancia. Esto da una idea de la importancia de establecer con claridad aquellos rangos de parámetros del modelo que permitan alcanzar estados convergentes donde los resultados obtenidos tengan validez.

Teniendo esto en cuenta, cabe mencionar que el grupo de investigación en el que se enmarca este proyecto cuenta con algunos desarrollos previos, que procederemos a explicar a continuación:

- Modelo *VEOV* unidimensional (antecedente).
- Modelo basado en la plataforma *SPICE*.

3.1.1. Modelo *VEOV* unidimensional (Antecedente)

Como se mencionó previamente, el presente trabajo se basa en el modelo fenomenológico *Voltage Enhanced Oxygen Vacancy electromigration (VEOV)*. Este modelo describe el efecto *RS* a partir de los cambios de resistividades locales inducidos por la electromigración de vacancias de oxígeno (*OV*, *oxygen vacancies*) en regiones del dispositivo con campos eléctricos intensos, logrando rescatar aspectos no triviales de la dinámica de vacancias con un alto nivel de detalle. Este modelo es sumamente relevante ya que en gran parte de los sistemas que exhiben *RS* las *OV* juegan un rol central que es transversal a los mecanismos de conducción implicados. Es por este motivo que el modelo *VEOV* se presentó como una estrategia viable para la simulación de estructuras capacitivas con dieléctricos conformados por óxidos de metales de transición.

El modelo *VEOV* está basado en tres consideraciones fundamentales:

- La modulación de la población de vacancias de oxígeno que actúan como dopantes en una matriz homogénea.
- La existencia de una cantidad considerable de defectos ubicuos en óxidos y que normalmente se estabilizan durante el proceso de fabricación o depósito del material.
- El rol fundamental de las interfaces en las regiones cercanas al electrodo o en las junturas de dos especies de óxidos o subóxidos distintos.

Suposiciones y restricciones del modelo *VEOV*

Este modelo presenta una serie de supuestos para la modelización del fenómeno de *RS*:

1. Se aplican estímulos eléctricos para generar campos eléctricos en la muestra y obtener como resultado el fenómeno de *RS*.
2. El modelo es de carácter unidimensional: El dispositivo individual se compone por un dieléctrico ubicado entre dos electrodos en los extremos (Véase Figura 16). El dieléctrico tiene una zona central o *bulk*, y dos zonas laterales L y R que están contacto con los electrodos.
3. Se asume que el mecanismo de conducción es electrónico.
4. El mecanismo de conmutación se basa en la migración de *OV* variando la barrera de potencial en los electrodos.
5. Se restringe a dispositivos de dos terminales. Si bien existen configuraciones con tres terminales nos restringiremos a trabajar con el caso más simple de dos terminales, una en cada electrodo.

Es importante destacar que, aunque el modelo *VEOV* sea unidimensional no significa que su mecanismo de conmutación sea de carácter filamentario. Este modelo presenta una mayor resistencia en los extremos del dieléctrico porque busca reflejar una barrera de potencial, cuyo mecanismo es dependiente del área del electrodo. Como se mencionó previamente, este mecanismo de conmutación es característico de los óxidos binarios.

A lo largo de esta Tesis el modelo *VEOV* fue adaptado para reflejar los resultados obtenidos de forma experimental en los autoensamblados de nanohilos de plata embebidos en una matriz polimérica. Adicionalmente, se optimizó el número de variables iniciales para lograr un modelo capaz de escalar a cientos de unidades memristivas y así emular una muestra experimental.

Como ya se mencionó, este modelo describe los fenómenos de *RS* en función de la relevancia que tienen los defectos, particularmente las vacancias de oxígeno, dentro de un dieléctrico modificando la resistividad local del material.

Este modelo fue desarrollado pensando en dieléctricos basados en óxidos simples (binarios o ternarios) de metales de transición. Otra característica fundamental de este modelo es que tiene en cuenta el importante rol de las interfaces, regiones donde la intensidad de los campos eléctricos suele ser elevada, promoviendo el movimiento iónico responsable del cambio resistivo. La evidencia experimental muestra que el RS se da fundamentalmente en estas regiones.

A continuación, se describen las características más relevantes del modelo VEOV unidimensional. Los detalles del funcionamiento del modelo y descripción detallada de sus parámetros de funcionamiento pueden ser consultados en la referencia (13).

En la Figura 16 se puede observar un esquema del dispositivo memristivo individual según el modelo VEOV. Como se mencionó, en los extremos de la muestra se encuentran los electrodos izquierdo y derecho. Conectado a los electrodos se observa una fuente de tensión, la cual entrega una señal $V(t)$ a lo largo del experimento.

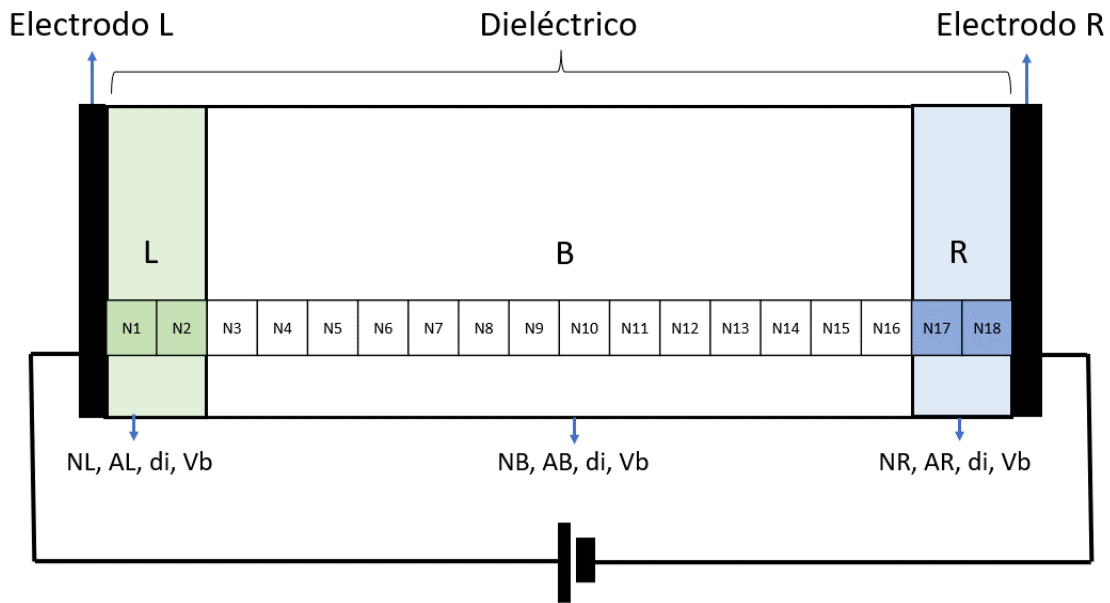


Figura 16: Esquema de un dispositivo memristivo modelizado según el modelo VEOV.

El modelo considera una muestra compuesta por una cadena unidimensional de N dominios o *bines* (en este caso pueden observarse 18). Cada uno de ellos tiene asociados parámetros locales, a saber: concentración de OV (δ_i), resistividad local específica (A_i , que puede representarse como AL, AR o AB dependiendo del sector de la muestra) y factor de movilidad de vacancias (VB). Estos parámetros son propios de cada dominio y pueden variar según la sección del dieléctrico. Se distinguen varias zonas bien diferenciadas:

- Las zonas L y R, a las que se le asignan NL y NR sitios, respectivamente, están asociadas con las interfaces que se forman en las regiones cercanas a la juntura del óxido con el metal del electrodo.
- La zona central B está relacionada con la región *bulk* del *film* delgado.

A su vez, cada sitio N_i tiene una resistividad local (ρ_i), calculada en base a los parámetros previamente mencionados. En este trabajo, adoptamos la siguiente relación entre ρ_i y δ_i :

$$\rho_i = A_i \cdot \delta_i \quad \text{Ecuación 5}$$

donde ρ_i es la resistividad específica en cada sitio en función de la densidad de vacancias y A_i es una constante positiva relacionada a la barrera de energía existente en las interfaces que denominamos resistividad local específica. La Ecuación 5 muestra el hecho de que las OV aumentan la resistividad local del óxido, y lo hacen de forma proporcional a la cantidad A_i . La flexibilidad del modelo $VEOV$ permite modificar esta relación lineal entre resistividad y densidad de OV para modelizar distintos sistemas experimentales.

Debido a la naturaleza unidimensional del modelo, es posible calcular la resistencia total del sistema mediante la siguiente expresión:

$$R = \sum_{i=1}^N \rho_i \quad \text{Ecuación 6}$$

Dicho esto, consideraremos la aplicación de un estímulo eléctrico en el sistema. Asumimos que se aplica una diferencia de potencial $V(t)$ entre los electrodos. A fin de estudiar cómo es la difusión de las vacancias en la muestra, definimos la probabilidad de migración de las OV hacia un sitio vecino ($a \leftrightarrow b$) dada por una tasa de probabilidad tipo exponencial.

$$p_{ab} = \delta_a (1 - \delta_b) e^{(-V_0 + \frac{\Delta V_i}{2})} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde V_0 es una barrera de potencial para la difusión llamada “energía de activación”, mientras que ΔV_i es la caída de potencial en el sitio i debido al campo eléctrico en el dominio local. En ambos casos, estos parámetros están adimensionalizados y sus unidades son arbitrarias.

Esta ecuación permite comprender el fenómeno de competencia entre la difusión de las vacancias y la interacción del campo eléctrico aplicado. Por difusión, las OV tienen una tendencia a migrar desde los sitios con mayor densidad de OV hacia los de menor densidad. Por ejemplo, si el dominio “a” tiene una densidad de OV mayor que el sitio “b”, lo más probable es que haya migración desde el sitio “a” hacia el sitio “b”. Por ese motivo la probabilidad de salto es directamente proporcional a la densidad de vacancias en el dominio “a” y a la concentración de “sitios de vacancias disponibles” en el dominio de destino. Por otro lado, para que una OV migre de sitio debe superar una barrera de potencial dada por V_0 .

En presencia de un $V(t)$ la caída local de potencial se incorpora al modelo a través del factor de Arrhenius $e^{-\Delta V_i/2}$. De esta manera ΔV_i puede modificar la tasa de migración de OV entre sitios, aumentándola o disminuyéndola, dependiendo del estímulo aplicado.

La caída de potencial local se calcula de la siguiente forma:

$$\Delta V_i = \frac{V(t)}{R} \cdot \rho_i \quad \text{Ecuación 8}$$

donde $V(t)$ es el voltaje externo aplicado en cada tiempo t del experimento.

Las probabilidades de salto p_{ab} mencionadas en la Ecuación 7 son a su vez ponderadas mediante los parámetros δ_{tap} y δ_{tam} , que toman en consideración el hecho de que no es posible tener una población de vacancias negativa en ningún dominio de la muestra. El detalle del cálculo de estos parámetros se puede consultar en el anexo titulado *Memristorfunction*.

El modelo posee un carácter iterativo. Al comenzar un experimento (tiempo $t=0$, unidades arbitrarias), el sistema cuenta con un perfil de densidad de OV inicial $\delta_{inicial}$. Este perfil de

densidad inicial se usa para determinar la resistividad de cada dominio ρ_i según la Ecuación 5 y, por ende, la resistencia total $R_{inicial}$ mediante la Ecuación 6. Al aplicar el primer estímulo externo ($t=1$ u. a.), se calculan las caídas de potencial en cada sitio mediante la Ecuación 8, y posteriormente se usan estos datos para calcular el nuevo perfil de densidad de OV usando la Ecuación 7. Esto a su vez permite determinar la nueva distribución de OV en el sistema. En el próximo paso del experimento ($t=2$ u. a.), se aplica un nuevo estímulo externo $V(t)$ y el proceso se repite hasta completar la simulación.

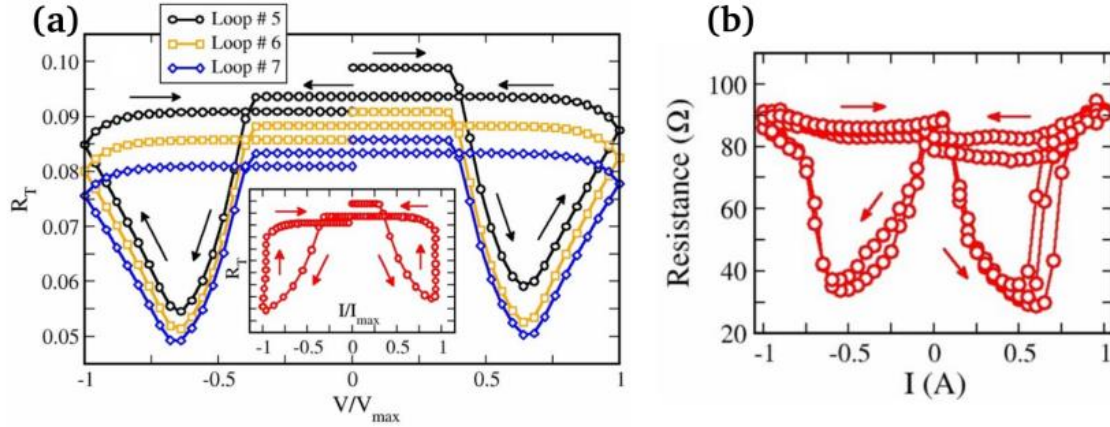


Figura 17: (a) Resistencia remanente en función del voltaje aplicado simulada con el modelo VEOV para un dispositivo simétrico basado en manganitas. Puede verse en el inserto la misma curva, en función de la corriente en el sistema. (b) HSL medido experimentalmente en un dispositivo Ti/PCMO/Ti. Figuras extraídas de (13).

Los resultados de las simulaciones realizadas con este modelo indican que durante los ciclos iniciales el sistema recorre una serie de estados que pueden considerarse transitorios luego de lo cual la conmutación se torna estable. Este comportamiento refleja el proceso de pretratamiento, requerido por las muestras experimentales para empezar a mostrar efectos de conmutación reproducibles que se mencionó en la sección 2.4 *Pretratamiento o tratamiento inicial*.

En el caso de emplear parámetros internos simétricos en ambos extremos de la muestra, se observa una clara variación de la resistencia del dispositivo memristivo entre un valor máximo de la resistencia (situado alrededor de $V=0$), es decir la “tabla” y dos mínimos relativamente estrechos situados en los extremos donde $V=V_{max}$, es decir las “patas” de la “mesa con patas”, también denominada *TWL* (*Table with legs*) por sus siglas en inglés. En este caso, no se observan dos estados distinguibles en la resistencia remanente del dispositivo ya que los cambios quedan contenidos dentro de la propia variabilidad del experimento, es decir la “tabla” de la mesa no presenta dos estados claramente diferenciados.

Por otro lado, en este modelo es posible introducir asimetrías variando los parámetros que definen la resistividad local en las zonas de contacto con los electrodos. A medida que se acrecienta la asimetría, los resultados de las simulaciones muestran se distorsionan gradualmente pasando de la forma de “mesa con patas” hacia un ciclo de histéresis rectangular convencional. La asimetría en las muestras experimentales puede deberse al proceso de fabricación, como, por ejemplo, en el caso más simple donde se utiliza un tipo diferente de metal para los electrodos. Nótese que si bien la naturaleza de los electrodos no está incluida en la región simulada (véase Figura 16), las propiedades de las zonas interfaciales del dieléctrico con sendos electrodos (L y R, respectivamente) se adaptan dependiendo de las características de aquellos.

Esta configuración asimétrica será la de mayor interés para el presente trabajo, ya que permite obtener un *HSL* en el que se aprecian dos estados no volátiles distinguibles. Esto a su vez permite proyectar potenciales aplicaciones de estos dispositivos como almacenamiento de información.

Dicho esto, si bien el modelo *VEOV* originalmente fue propuesto para óxidos simples de metales de transición, este modelo capta muy bien lo que se observa de forma experimental en las muestras de matriz polimérica y nanohilos de plata, a pesar de que el mecanismo subyacente sea distinto.

En este sistema experimental, se observa una conmutación inicial de *LRS* a *HRS* al aplicar estímulos eléctricos. La evidencia experimental sugiere que el óxido de plata juega un rol no desdeñable en este fenómeno, y es por este motivo que el modelo *VEOV* es adecuado para modelar el sistema (9).

El grupo de trabajo tiene indicios para postular que el mecanismo de conducción es electrónico, aunque sea necesario seguir haciendo mediciones experimentales para acreditarlo de manera más robusta. Esta hipótesis puede ser puesta a prueba tanto mediante la caracterización eléctrica a temperaturas bajas (en las que se dificulta el movimiento de especies iónicas) como en el dominio temporal (ya que la respuesta de los electrones es mucho más rápida que la asociada a iones).

El objetivo de esta Tesis es trabajar sobre este modelo para poder aplicarlo en el sistema experimental de interés descrito en la introducción: un sistema que está formado por una colección de estructuras metal-(óxido) polímero (óxido)-metal fuertemente interconectadas por caminos conductores representados por los nanohilos en sí mismos.

3.1.2. Modelo *SPICE*-based

SPICE es un acrónimo de programa de simulación con énfasis en circuitos integrados. Se han desarrollado modelos de dispositivos memristivos utilizando este entorno, ya que permite realizar simulaciones generando subcircuitos (31). Una de las ventajas destacadas de utilizar este entorno es su amplia adopción en el desarrollo de circuitos integrados. Como se mencionó anteriormente, *SPICE* es compatible con la incorporación en circuitos integrados *CMOS*, lo que le confiere una ventaja significativa. Esta compatibilidad facilita la incorporación de componentes novedosos a los elementos comerciales estándar y permite analizar la compatibilidad entre ellos.

En el marco de nuestro grupo de investigación, se implementaron redes de memristores en los que cada componente individual era simulado empleando el modelo propuesto por Pershin y Ventra (32), en el cual se construye un dispositivo memristivo mediante la aplicación de elementos circuitales. El esquema del modelo utilizado por estos autores se puede observar en la Figura 18.

Presentaremos una sucinta descripción de este modelo para compararlo con la implementación efectuada en esta Tesis. Para ello, partiremos de las ecuaciones matemáticas asociadas al comportamiento memristivo, previamente descriptas en la Ecuación 1 y la Ecuación 2, donde esta última es la Ley de Ohm generalizada para la memristancia.

Mientras que las ecuaciones (1) y (2) previamente descriptas comprenden la expresión general, al especificar los parámetros $R_M(X; V_M; t)$ y $f(X; V_M; t)$ se define un modelo específico. En este caso, como se explicó anteriormente, se eligió el modelo propuesto por Pershin y Ventra (32). El modelo es el siguiente:

$$R_M \equiv X \quad \text{Ecuación 9}$$

$$f(X, V_M, t) \equiv f(V_M) \cdot [\theta(V_M) \cdot \theta(R_{OFF} - X) + \theta(-V_M) \cdot \theta(X - R_{ON})] \quad \text{Ecuación 10}$$

$$f(V_M) \equiv \beta V_M + 0,5(\alpha - \beta)[|V_M + V_t| - |V_M - V_t|] \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde X se asimila a R_M (Ecuación 9) y $f(X; V_M; t)$ se reduce a $f(V_M)$ ponderada por funciones Heaviside (denotadas como θ) para restringir los valores de resistencia (entre R_{OFF} y R_{ON} , que equivalen a aquellos definidos previamente como *HRS* y *LRS*, respectivamente) y definir un dispositivo bipolar (Ecuación 10).

$f(V_M)$ es una función que permanece prácticamente constante hasta que se satisface la condición $|V_M| = V_t$ determinando así el inicio de una función lineal con una tasa de cambio $\beta > 0$ (Ecuación 11). La función $f(V_M)$ es positiva (aumento de la resistencia o *RESET*) para $V_M > V_t > 0$ y negativa (disminución de la resistencia o *SET*) para $V_M < V_t < 0$. Esto puede verse graficado en la Figura 19.

El parámetro β del modelo determina la tasa de cambio de $X (=R_M)$ determinando a su vez el tipo de conmutación (conmutación abrupta para valores de β altos y progresiva en el caso de valores moderados). En la Figura 20 (c) se puede observar una curva I-V empleando distintos valores de β .

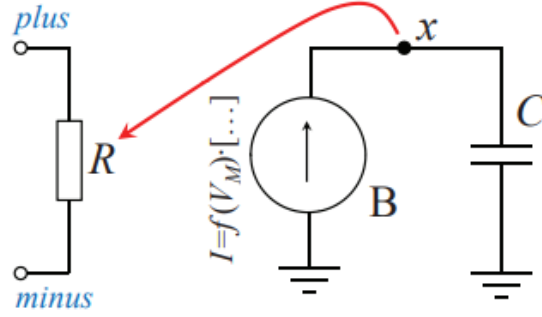


Figura 18: (a) Esquema del modelo implementado en SPICE de Pershin y Ventra. SPICE resuelve el sistema de ecuaciones y le asigna un valor de resistencia variable a R por medio de la consideración de un subcircuito conformado por una fuente de corriente variable B y un capacitor C . El valor de tensión medido en el punto x se asimila al valor de resistencia asociado al estado interno de la unidad memristiva.

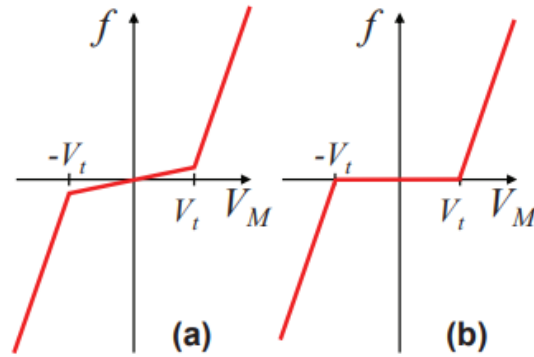


Figura 19: Función $f(V_M)$ (Ecuación 11) para valores de (a) $\alpha > 0$ y $\beta > 0$ y (b) $\alpha = 0$ y $\beta > 0$. Figura extraída de (12).

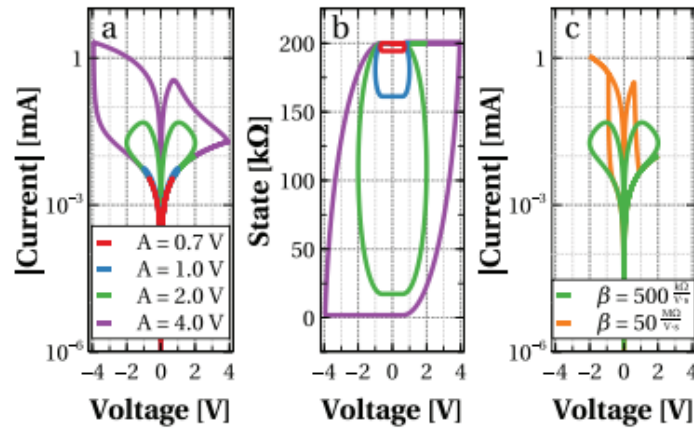


Figura 20: Respuesta eléctrica de unidades memristivas aisladas. (a) Curva I-V, tomando un valor de β fijo y analizando la respuesta frente señales sinusoidales de amplitud A . (b) X en función del voltaje externo V_M , correspondiente a los mismos experimentos graficados en (a). (c) Curva I-V obtenidas para una señal externa sinusoidal de amplitud 2 V para dos valores distintos de β . Figura extraída de (12).

Una vez definidas las unidades memristivas individuales, cada una de ellas se calcula utilizando *NGSPICE*. Las redes se construyeron utilizando un código en Python3, que genera una malla cuyos elementos individuales se calcularán mediante el motor *NGSPICE*. Las redes consisten en una colección de nodos unidos por aristas y se inicializan definiendo una matriz geométrica de nodos cuadrados distribuidos ($N \times N$) colocando un dispositivo memristivo en cada arista horizontal o vertical. Esto se puede ver en la Figura 4 (a), donde se grafica el conexionado y el mapa de resistencias de una red cuadrada de 4×4 nodos y 24 unidades memristivas.

Limitaciones del modelo *SPICE-based*:

Si bien el modelo permitió comprender mejor ciertos aspectos del comportamiento en las redes de dispositivos memristivos, el mismo presenta ciertas limitaciones:

1. Se trata de un modelo muy abstracto que considera meramente las características eléctricas macroscópicas pero que no permite deducir ninguna fenomenología referente a los mecanismos presentes en el medio material.
2. No es posible contemplar efectos ambientales tales como la influencia de la temperatura y humedad.
3. Se observan limitaciones en los recursos computacionales requeridos al momento de escalar este modelo a ensambles grandes de dispositivos memristivos.

3.2. Parámetros del modelo VEOV antecedente

Volviendo al modelo VEOV antecedente, inicialmente exploramos el espacio de parámetros propuesto en el modelo desarrollado por Rozenberg *et al* (13). Describiremos estos parámetros iniciales y a continuación se explicarán las modificaciones que se hicieron para adaptar el modelo al estudio de nuestro sistema experimental.

Tabla 1: Parámetros del modelo VEOV y sus valores de referencia asociados.

Parámetro	Descripción	Valor de referencia
N	Número de bins	100
NR	Número de bins que componen la zona de contacto derecha	10
NL	Número de bins que componen la zona de contacto izquierda	10
Vmax	Máximo potencial de la rampa de tensión	1000
s	Cantidad de <i>steps</i> que componen un ciclo de tensión unitario	1200
N_ciclos	Cantidad de ciclos de tensión que se aplican en el experimento	50
VBL	Movilidad de las OV en el extremo izquierdo del dieléctrico	16
VBR	Movilidad de las OV en el extremo derecho del dieléctrico	16
VBB	Movilidad de las vacancias en la zona central del dieléctrico	16
AL	Resistividad local, extremo izquierdo del dieléctrico	1000
AR	Resistividad local, extremo derecho del dieléctrico	1000
AB	Resistividad local, zona central del dieléctrico	1
Dinicial	Densidad inicial de vacancias al comenzar el experimento.	0,0001

N es el número de dominios o bins en que se divide el dieléctrico (véase Figura 16). Cada división “n” tiene asociada una cierta movilidad de vacancias VB, un valor de resistividad local específico A_i , y una cierta densidad de vacancias D_i (que al inicio del experimento equivale a *Dinicial*) que se irá actualizando en cada dominio con cada estímulo externo. La variación de la densidad de vacancias inicial *Dinicial* no genera cambios cualitativos en los resultados obtenidos, sino que dependiendo del valor configurado al inicio del experimento variará la escala de resistividad de la muestra, pero no la forma de los gráficos obtenidos.

El parámetro “s” indica la subdivisión en pasos o “*steps*” de cada ciclo aplicado, y es de alguna manera equiparable a la resolución del experimento. El pulso de tensión utilizado en este trabajo consiste en una señal triangular, que parte de $V=0$ u.a (unidades arbitrarias). hacia el voltaje máximo aplicado Vmax, regresa a 0 u.a. y aumenta su valor absoluto hacia polaridad negativa para luego regresar nuevamente a 0 u.a.

Con estos parámetros de referencia, se obtiene un HSL de estructura simétrica siguiendo la forma de la mesa con patas (no hay asimetrías en la configuración del dispositivo). Esto puede observarse en la Figura 21 donde se grafican las curvas R-V, R-I y V-I obtenidas con estos parámetros.

Por otro lado, también se observa un proceso de formación inicial que requiere alrededor de 5 ciclos para estabilizarse y converger en una conmutación estable. Como se mostró en el Capítulo 1, en la Figura 4 (b) se observa como la red de memristores presenta un comportamiento emergente respecto al memristor individual durante los primeros ciclos de tensión aplicados. En caso de replicarse dicha fenomenología en nuestro modelo, la transición hacia la conmutación estable que se observa en el modelo VEOV puede apantallar dicho fenómeno. Por este motivo, es deseable limitar la cantidad de ciclos transitorios

observados en el modelo *VEOV*. Adicionalmente, este fenómeno puede ocasionar dificultades en cuanto a los recursos computacionales y el tiempo que demora el experimento si tenemos en cuenta que es necesario escalar el modelo a un ensamble de múltiples memristores.

También es necesario destacar que, con este conjunto de parámetros, se consume gran cantidad de recursos debido al elevado número de bins, cantidad de steps, y número de ciclos configurados. En este sentido exploraremos la factibilidad de reducir la magnitud de estos parámetros sin generar sin cambios significativos en el comportamiento obtenido.

Finalmente, en estas condiciones existe una elevada cantidad de parámetros independientes que dificultan la tarea de llevar a cabo un análisis para comprender el rol que ejerce cada uno en el resultado final.

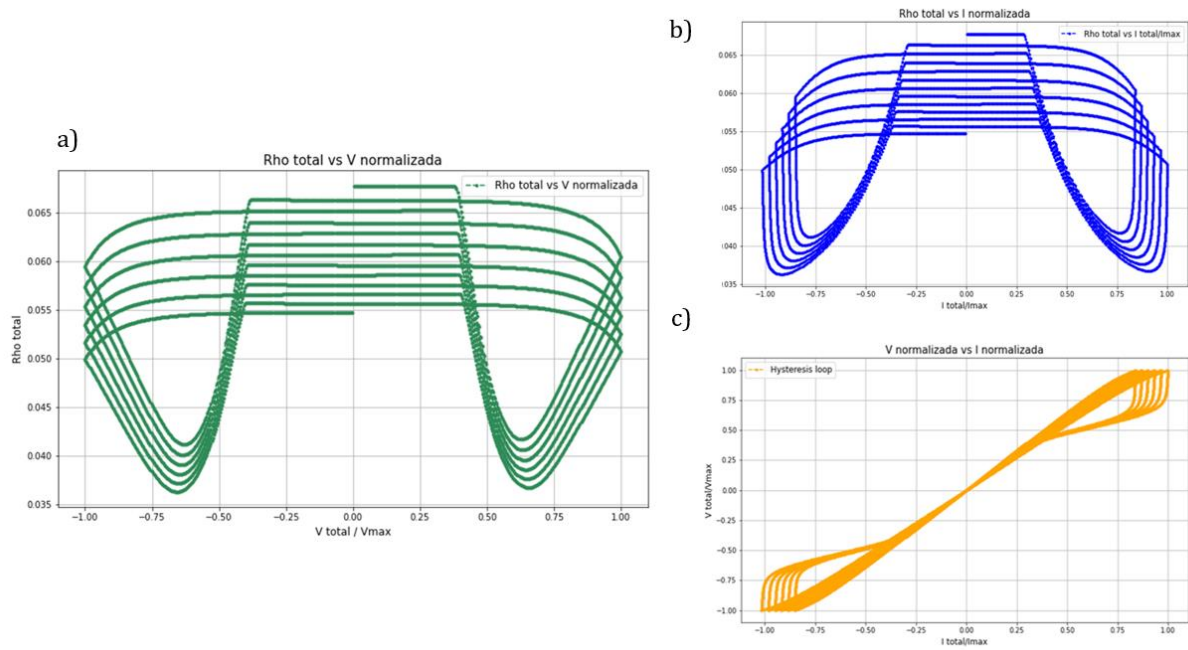


Figura 21: Resultados del modelo utilizando los parámetros definidos en la Tabla 1 y graficando a partir del quinto ciclo de tensión para evitar efectos del forming. (a) Curva R-V, (b) Curva R-I, (c) Curva V-I.

Con esta configuración del modelo se realizó un análisis *ceteris paribus*, modificando el valor cada una de las variables individualmente para estudiar qué efectos tienen sobre el sistema total. Es necesario destacar que este modelo tiene un espacio de parámetros finito en el cual se obtienen resultados convergentes, por lo tanto, la importancia de conocer los límites y efectos de cada variable para poder estudiar el sistema.

Como la estructura mesa con patas no presenta *HRS* y *LRS* debido a que los estados resistivos alcanzados son volátiles, buscaremos variar los parámetros iniciales de la simulación para poder obtener estructuras asimétricas. El objetivo es obtener estados *HR* y *HL* claramente diferenciados para indagar su uso como dispositivos susceptibles de ser usados para almacenar información. Existen varias formas de introducir asimetrías en el modelo para modificar la forma de la estructura final. En todos los casos es necesario variar alguno de los parámetros que afectan uno de los extremos del dispositivo memristivo, de forma que haya una diferencia de magnitudes entre ambos extremos. Las alternativas son:

- Modificar el número de bins en los extremos (NL, NR)

- Modificar la movilidad de las vacancias en uno de los extremos (VB)
- Modificar la resistividad local específica en uno de los extremos (AL, AR)

Al aumentar el grado de asimetría, los resultados de las simulaciones muestran un cambio gradual de la mesa con patas hacia un ciclo de histéresis rectangular. La presencia de asimetrías en las muestras experimentales puede deberse al proceso de fabricación, como, por ejemplo, en el caso de utilizar un tipo diferente de metal para los electrodos o diferencias de concentraciones durante el depósito del material. En el caso de los autoensamblados de nanohilos de plata, la asimetría puede originarse en el pretratamiento aplicado, en la difusión del metal, en la incidencia de la geometría en la exposición a la humedad, a la oxidación no intencional de la plata en contacto con los polímeros, así como otros motivos e incluso varios de ellos en simultáneo.

Habiendo dicho esto, concluimos que es necesario una redefinición y optimización de los parámetros del modelo *VEOV* a fin de minimizar el número de ciclos requeridos para alcanzar la convergencia, obtener resultados equivalentes optimizando el consumo de recursos y comprender los efectos de cada variable sobre el comportamiento del memristor.

3.3. Comparación de modelos *VEOV* y *SPICE*

Existen puntos de contacto entre ambos modelos. En la Tabla 2 se presenta una comparación entre los distintos parámetros de entrada requeridos para iniciar un experimento en ambos modelos.

Tabla 2: Comparación de variables entre modelos *SPICE* based y *VEOV*.

Modelo <i>SPICE</i>	Modelo <i>VEOV</i>
Señal eléctrica	
Voltaje externo (V_{ext}): Sinusoidal Variables: - Amplitud (A) - Frecuencia (f) - Número de ciclos (N)	Voltaje externo $V(t)$: Triangular Variables: - Amplitud (V_{max}) - Número de pasos (s) - Número de ciclos (n_{ciclos})
Parámetros del modelo	
Ron [Ω] Roff [Ω] Voltaje umbra o V_t [V] Alpha = [$k\Omega/s$ V] Beta = [$k\Omega/s$ V]	N = Número de dominios NL, NR = Tamaño de la zona de contactos izquierda y derecha. Cada dominio tiene los siguientes parámetros asociados: VB(i)= Parámetros de movilidad [u.a.] A(i) = Resistividad local específica Di(i) = Densidad de vacancias (inicialmente determinado por <i>Dinicial</i>)
Parámetros de salida	
Corriente [A] Estado [Ω]	Corriente Resistencia total

3.4. Redefinición y optimización de parámetros

Teniendo en cuenta las consideraciones presentadas en el título anterior, se optó por redefinir los parámetros iniciales del modelo para el presente trabajo.

Optimización del código en términos de consumo

Como se explicó en la Tabla 1, inicialmente el código consideraba 100 bins por dispositivo memristivo, véanse los valores de referencia listados en la Tabla 1. Previendo que en los pasos subsiguientes del modelo será necesario trabajar con redes de memristores, hasta escalar a un gran número de ellos, es necesario reducir el consumo de recursos computacionales que requiere cada simulación de un memristor individual. El problema de la escalabilidad del modelo es fundamental para poder ensayar arreglos de cientos o miles de dispositivos memristivos ensamblados en un tiempo razonable. Variando los parámetros iniciales del código, se llegó a la conclusión de que es posible disminuir notablemente el número de dominios que componen el memristor sin cambios significativos en el comportamiento. Por lo tanto, se redujo el número de bins a 12 en total, tomando 10 bins en la zona central y 1 en cada extremo de la muestra. Asimismo, la reducción de la cantidad de bins asociados a sendas interfaces se redujo a su mínima expresión por demostrarse que la asimetría deseada en los *HSL* era alcanzable mediante la modificación de sus movilidades y constantes de resistividad asociadas.

Por otro lado, también se evaluó la posibilidad de reducir el número de pasos “s”, ya que este parámetro tiene un impacto directo en el tiempo requerido por cada simulación. Explorando los límites del modelo, determinamos que con los nuevos parámetros implementados es posible reducir en un orden de magnitud la cantidad de *steps* del experimento sin que se produzcan cambios significativos en los resultados obtenidos.

Adicionalmente, a fin de minimizar el número de ciclos necesarios en la etapa de formación inicial y lograr la convergencia, optamos por modificar la distribución inicial de vacancias pasando de una distribución homogénea en todos los dominios del dieléctrico, a una distribución inhomogénea. Habiendo analizado la evolución del perfil de densidad de vacancias en cada dominio en función del número de ciclo aplicado notamos que la distribución inicialmente homogénea tendía a una acumulación de vacancias en las cercanías de las regiones L y R. Por este motivo, inicializando el perfil de vacancias en una situación similar a esta última permite reducir la cantidad de ciclos que pueden considerarse transitorios. En esta configuración los extremos derecho e izquierdo del dieléctrico tienen una densidad inicial de *OV* cero, mientras que el *bulk* cuenta con una densidad inicial *Dinicial* y los dominios en el extremo derecho e izquierdo del *bulk* tendrán una densidad inicial *fdid* y *fdii* veces mayor a la densidad inicial *Dinicial*. Estos cambios se explicarán con mayor detalle en la sección 3.5 *Análisis del modelo VEOV individual*.

Reducción del espacio de parámetros

A fin de simplificar el análisis de los resultados y también reducir la cantidad de experimentos necesarios para conocer los límites del modelo, se trabajó a fin de reducir el número de parámetros independientes que se deben precisar inicialmente para definir al memristor.

Parámetros de referencia

A fin de tener una base con la cual comparar y realizar posteriores análisis, se definió el conjunto de parámetros de referencia que se muestra en la Tabla 3. En la sección siguiente se analizará cómo la variación de algunos parámetros clave afecta los resultados y se evaluará su importancia al momento de escalar al sistema a una red de múltiples memristores.

Tabla 3: Parámetros de referencia del modelo VEOV adaptado.

Parámetro	Referencia	Valor de referencia
Parámetros del dispositivo		
NL, NR, NB	Cantidad de celdas centrales – Valor absoluto	(1, 1, 10)
$l1$	Cociente de movilidad de celdas centrales respecto a las del lado derecho - <i>Ratio</i>	1
$l2$	Cociente de movilidad de celdas del lado izquierdo respecto a las del lado derecho - <i>Ratio</i>	1
VB	Factor de escala de movilidad de las vacancias	16
AL, AR, AB	Resistividad local de las celdas izquierdas, derechas y centrales	(1E3, 1E4, 1)
$Dinicial$	Densidad de vacancias inicial	0.0018
$fdid$	Factor de densidad inicial de vacancias extremo derecho - ratio	10
$fdii$	Factor de densidad inicial de vacancias extremo izquierdo - ratio	10
$Diinhom$	diinhom=1 distribución inicial de vacancias inhomogénea diinhom=0 distribución inicial de vacancias homogénea	1
Parámetros de la señal eléctrica		
$Vmax$	Tensión máxima	100
s	Cantidad de pasos por ciclo unitario	200
N_{ciclos}	Número de ciclos del experimento	10
Pol	Polaridad del ciclo de tensión (1 positivo, -1 negativo)	1

3.5. Análisis del modelo VEOV individual

3.5.1. Análisis de respuesta bajo distintas combinaciones de parámetros

A fin de comprender los alcances y limitaciones del espacio de parámetros que caracterizan a este modelo, realizamos una serie de experimentos donde se varían parámetros internos y externos del memristor individual. Describiremos a continuación los resultados de mayor relevancia y sus efectos en el modelo.

Introducción de asimetrías: variación de resistividad local

Para analizar la influencia de la variación de las resistividades locales específicas, se partió del conjunto de parámetros de referencia y una combinación de resistividades locales que da como resultado una curva R-V simétrica. En este caso $(AL, AR, AB) = (1000, 1000, 1)$. A continuación, se introdujo una asimetría aumentando progresivamente la resistividad local específica en el extremo izquierdo respecto del derecho para evaluar cómo afecta la curva.

Se puede observar en la Figura 22 que a medida que aumenta la diferencia de resistividad local específica entre los extremos derecho e izquierdo de la muestra, el gráfico R-V tiende a una forma más cuadrada con dos estados resistivos diferenciados en el entorno de $V=0$ u.a. En cambio, cuando ambos extremos tienen la misma resistividad local específica, el gráfico obtenido es simétrico con una forma similar a la mesa con patas.

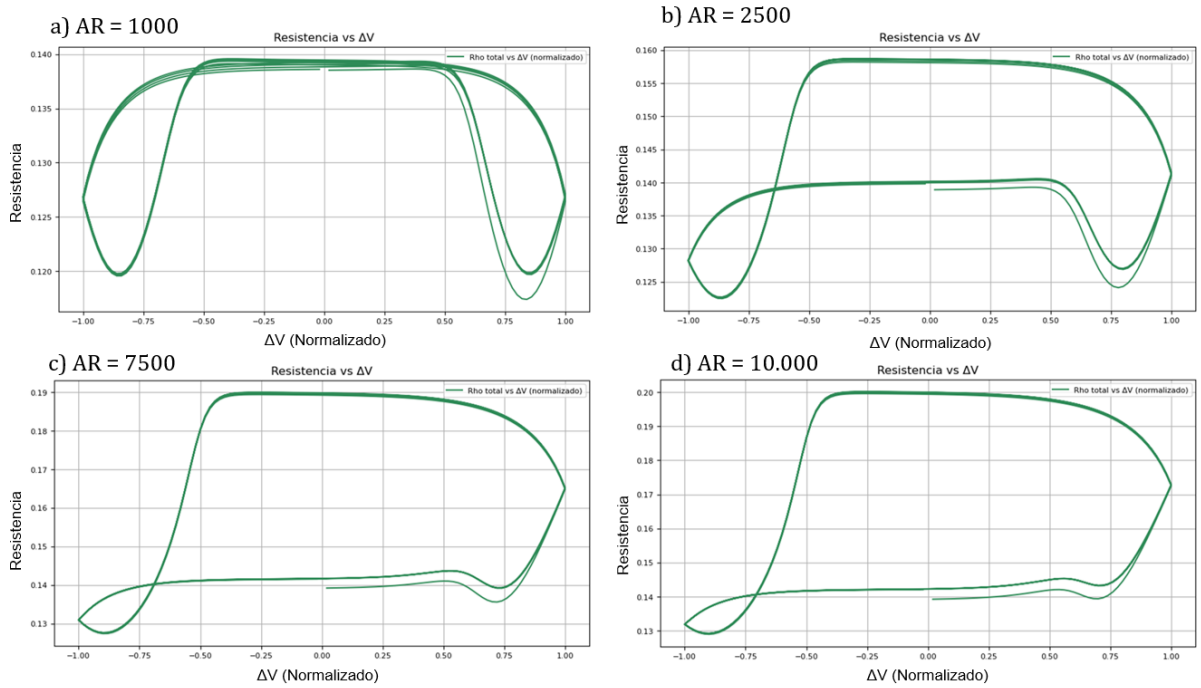


Figura 22: Gráfico R-V modificando progresivamente la resistividad local del extremo izquierdo de la muestra. Se puede notar el cambio en la estructura pasando de una forma simétrica a una forma cuadrada a medida que aumenta la asimetría. (a) $(AL, AR, AB) = (1000, 1000, 1)$, (b) $(AL, AR, AB) = (2500, 1000, 1)$, (c) $(AL, AR, AB) = (7500, 1000, 1)$, (d) $(AL, AR, AB) = (10.000, 1000, 1)$.

Si bien existen otras alternativas posibles para asimetrizar el dispositivo memristivo y obtener dos estados resistivos diferenciados, por conveniencia se optó por utilizar la variación de las resistividades locales específicas en los extremos del dieléctrico. Otras alternativas posibles para asimetrizar los dispositivos memristivos en el modelo VEOV son:

- **Movilidad de las vacancias (VB):** aumentando o disminuyendo este parámetro en los bins de los extremos de la muestra, se puede modificar la forma de la curva llevándola hacia formas más cuadradas que presentan dos estados resistivos diferenciados. Sin embargo, el rango de valores de *VB* que puede utilizarse es mucho más acotado que en el caso de la resistividad local y puede ocasionar problemas de convergencia previniendo la formación del ciclo de histéresis.
- **Cantidad de dominios en los extremos de la muestra (NL, NR):** definir una diferencia entre la cantidad de bins en el extremo derecho e izquierdo de la muestra genera una diferencia en la resistencia total en cada semiciclo, y consecuentemente se introducen asimetrías en el ciclo de histéresis. Optamos por no aplicar este criterio ya que modificar la cantidad de bins está estrechamente relacionado con la caída de tensión que ocurre sobre el dispositivo, por lo que implicaría modificar ambos parámetros en simultáneo.

Por estos motivos, fue que en este trabajo se optó por modificar la resistividad local específica en los extremos en lugar de utilizar otros parámetros.

V_{max} y cantidad de pasos

Considerando el conjunto de parámetros de referencia establecidos en la Tabla 3, se aplicaron voltajes crecientes y decrecientes para analizar la respuesta del dispositivo individual. Tal como muestra la Figura 23 se observa que al aumentar el voltaje máximo aplicado (de 100 u.a. a 200 u.a.), se pierde la forma cuadrada del *HSL*, transformándose progresivamente en una forma más simétrica que tiende hacia la mesa con patas. El efecto cualitativo es que hay un plegado en la curva *HSL*, y *HRS* y *LRS* tienden a acercarse cuando aumenta la tensión aplicada. Este llamativo comportamiento se estudiará en mayor detalle en la sección 3.5.2 *Estudio del proceso de formación inicial*.

Consideramos que este fenómeno ocurre debido a que, al haber una caída de tensión mayor, se incrementa el factor exponencial en el cálculo de probabilidades de transición de las *OV* (ver Ecuación 7) y esto habilita un mayor movimiento hacia los extremos ya que se incrementa el estímulo para atravesar las barreras de potencial (en ambas polaridades). Esto se traduce como un incremento en la resistividad de los gráficos *HSL* al aumentar la tensión aplicada.

Aumentar la tensión aplicada hace que se acentúen el salto de *OV* hacia los extremos del dieléctrico. Esto se ve como un incremento en el *HRS* ya que más vacancias logran atravesar la barrera de potencial hacia el extremo más resistivo del dieléctrico (en nuestro caso, el extremo derecho, ver Tabla 3), pero también como un incremento en el *LRS*, ya que en si bien el extremo izquierdo tiene una resistividad local menor que el derecho, su barrera de potencial también es menor y al incrementar la tensión aplicada el aumento en la densidad de *OV* que ocupan el extremo izquierdo compensa su menor resistividad específica.

De esta forma, a mayor tensión aplicada, ambos extremos reciben mayor densidad de *OV* aumentando la resistividad de la muestra tal como puede observarse en la Figura 23, y la diferencia que existe en la resistividad local de los extremos de la muestra se compensa con la densidad de *OV*. Esto genera que, a mayor tensión máxima aplicada, *LRS* crece más que *HRS*, reduciendo el cociente *HRS/LRS* conforme aumenta *V_{max}*.

Por otro lado, a mayor *V_{max}* aplicada, la conmutación entre *HR* y *LR* se vuelve más marcada debido a que la mayor diferencia de potencial facilita el movimiento abrupto de las vacancias, y se percibe en el *HSL* como que las patas de la mesa tienden a acercarse a *V=0* (ver Figura 23)

Consideramos que esta es la explicación detrás del fenómeno de simetrización de la estructura al aumentar el voltaje aplicado, el cual tiene relevancia al momento de definir el voltaje que se aplicará en las simulaciones de redes de memristores.

Por otro lado, en caso de aumentar aún más la tensión aplicada, es necesario aumentar también el número de pasos “s” del experimento, ya que una menor cantidad de pasos lleva a discretizar la ecuación diferencial de probabilidad de salto de vacancias con mucho margen de error y por lo tanto se obtienen resultados erráticos.

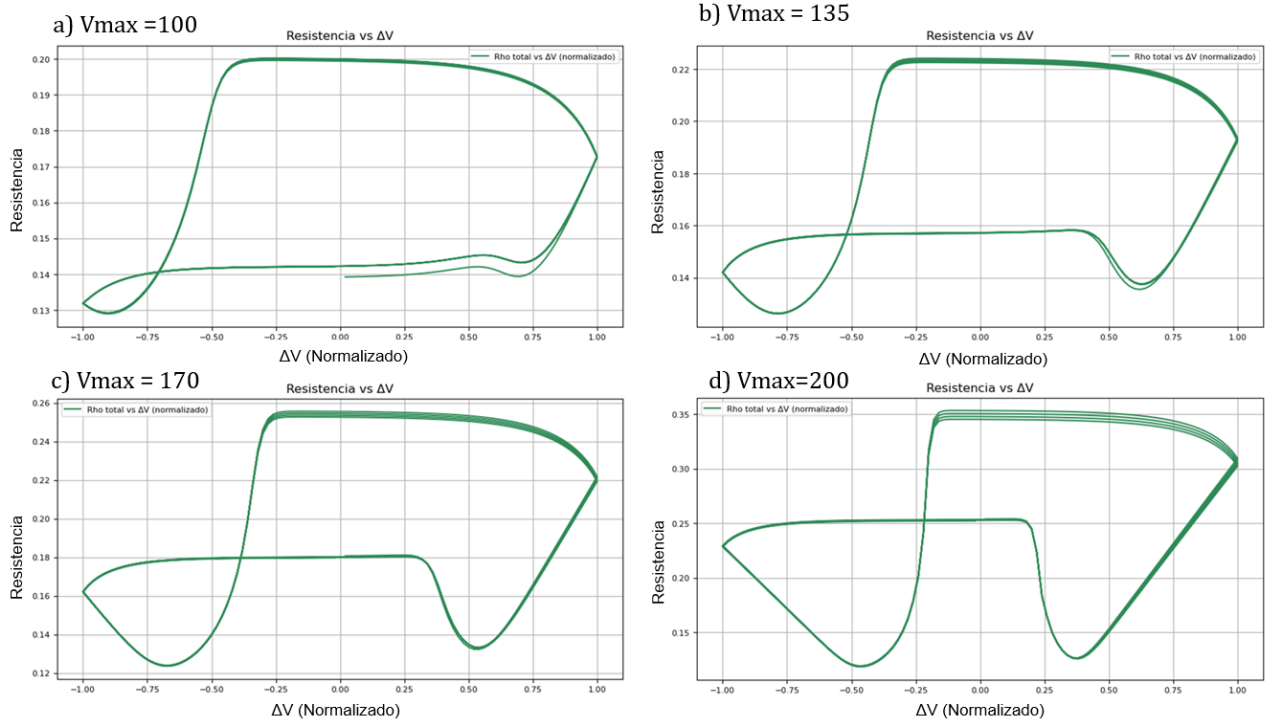


Figura 23: HSL aumentando progresivamente el voltaje máximo aplicado. (a) $V_{max}=100$ u.a., (b) $V_{max}=135$ u.a., (c) $V_{max}=170$ u.a., (d) $V_{max}=200$ u.a. Se aplicaron 10 ciclos de tensión en el experimento, los gráficos muestran los resultados a partir del tercer ciclo aplicado para evitar comportamientos transitorios.

Analizando también el comportamiento del sistema al disminuir el voltaje aplicado, se observa en la Figura 24 cómo el HSL pierde su forma progresivamente hasta que finalmente no se observa convergencia y no se produce su formación. Esta observación es importante ya que al momento de trabajar con redes será necesario definir que tensión a aplicar en función de la cantidad de memristores de la red y su geometría, a fin de que se produzca una caída de tensión significativa en cada dispositivo memristivo (de al menos 100 u.a.) y así se observe la formación de un HSL convergente.

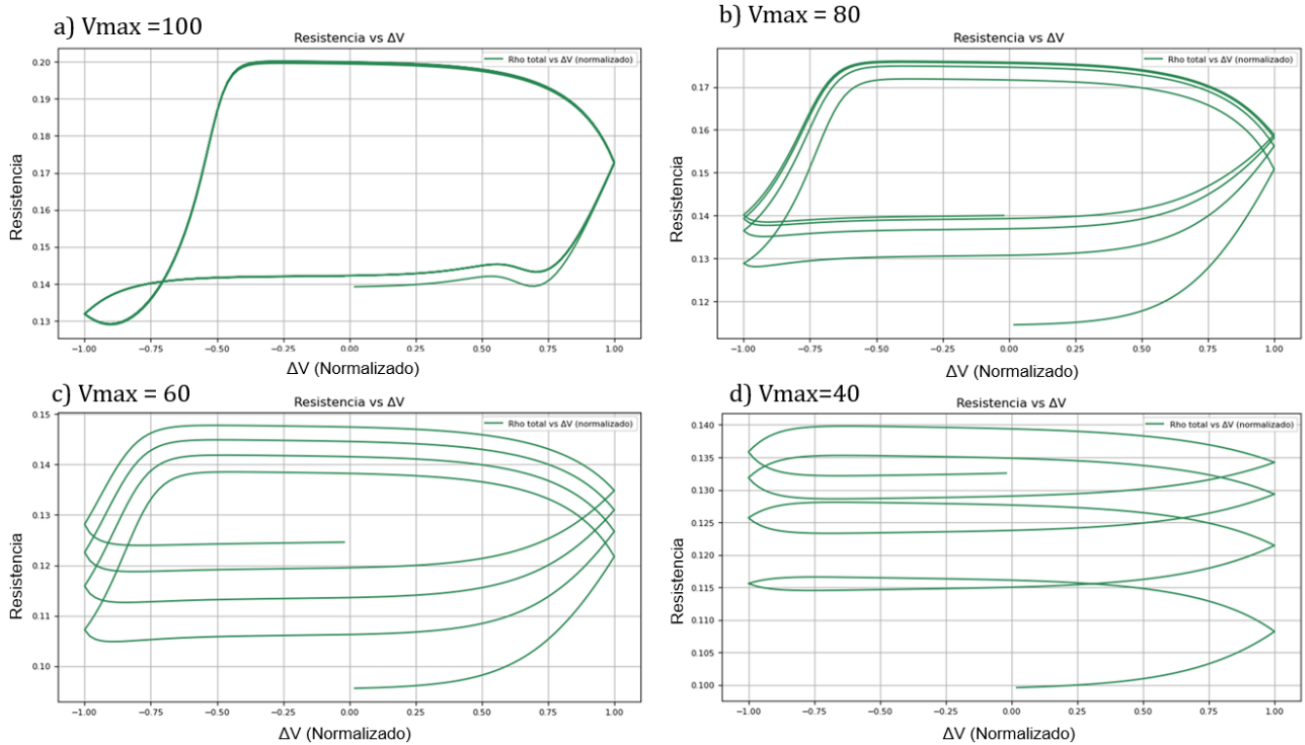


Figura 24: HSL disminuyendo progresivamente el voltaje máximo aplicado. (a) $V_{max}=100$ u.a., (b) $V_{max}=80$ u.a., (c) $V_{max}=60$ u.a., (d) $V_{max}=40$ u.a. Se aplicaron 10 ciclos de tensión en el experimento, los gráficos muestran los resultados a partir del tercer ciclo aplicado para evitar comportamientos transitorios.

Densidad inicial de vacancias

Como se mencionó previamente, modificar la densidad inicial de vacancias genera un cambio proporcional en los valores de resistencia total del experimento sin cambiar de forma cualitativa los resultados obtenidos en las curvas I-V o R-V. Es importante destacar que, en este sistema cerrado, el parámetro $D_{inicial}$ determina la totalidad de vacancias que habrá en el dieléctrico a lo largo de todo el experimento porque no hay intercambio con el medio. El aumento de la densidad de vacancias inicial en un orden de magnitud aumenta un orden de magnitud HRS y LRS . Consecuentemente, al disminuir la densidad inicial de vacancias se obtiene también una disminución en las magnitudes HR y LR . Adicionalmente, el cociente HR/LR se mantiene constante independientemente del valor que se le asigne a $D_{inicial}$.

Polaridad del pulso de tensión

Como se explicó con anterioridad, una de las ventajas que tiene el modelo $VEOV$ es la versatilidad para configurar la señal de la fuente de voltaje. En este caso, continuaremos utilizando la señal triangular descrita, pero analizaremos la variación en la curva de histéresis cuando cambiamos la polaridad de la señal, pasando de un primer semiciclo aplicado positivo ($Pol = +1$) a un primer semiciclo negativo ($Pol = -1$).

En la Figura 25, se puede observar que, manteniendo el resto de los parámetros constantes y únicamente variando la polaridad de la fuente de tensión, cambia el sentido en el que se recorre la curva R-V sin cambiar los valores de resistencia obtenidos.

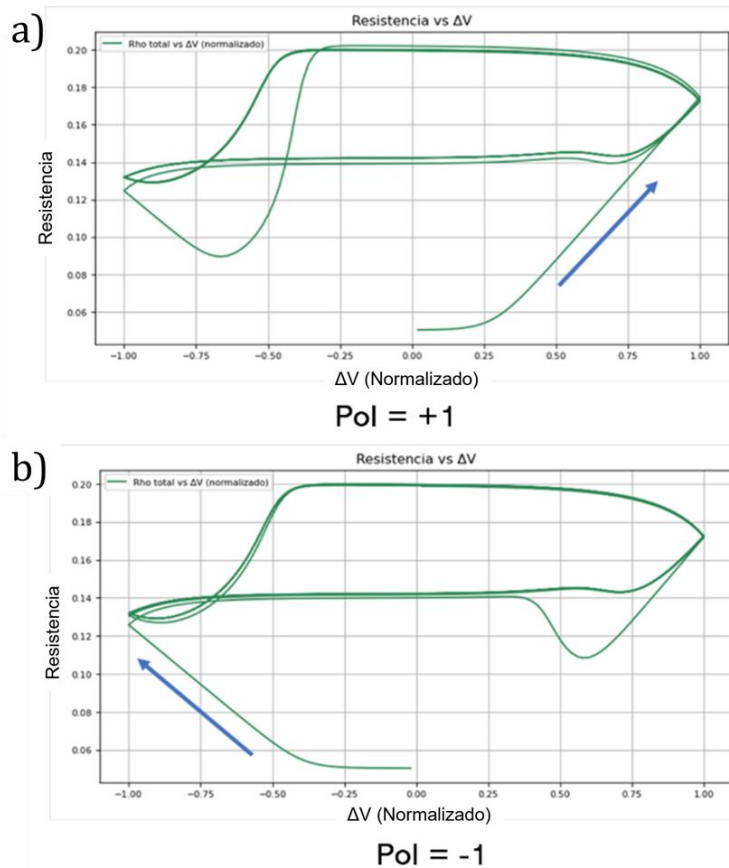


Figura 25: (a) HSL recorrido en sentido antihorario, primer semiciclo de tensión aplicado positivo. (b) HSL invirtiendo la polaridad de la tensión de la fuente y aplicando un primer semiciclo de tensión negativo. La curva HSL se recorre en sentido horario. En ambos casos se observa la transición de un estado de baja resistencia (inicio del experimento) hacia un estado de mayor resistencia al aplicar el estímulo externo.

Variación de *HR* y *LR* en función del número de ciclos

A lo largo de esta serie de experimentos, se puede observar en el gráfico R vs N° ciclo que ambos estados *HR* y *LR* no son constantes, sino que varían en función del número de ciclos aplicado. Se puede observar en la Figura 26 la disminución de la resistividad en el conjunto de parámetros de referencia.

Esta estabilización se debe al reacomodamiento de las vacancias en el volumen del dieléctrico, ya que conforme transcurren los ciclos de tensión las *OV* tienden a abandonar los dominios en contacto con los electrodos y a situarse en los bins más extremos del *bulk*. Este movimiento es paulatino y asintótico, ya que la tasa con la que disminuye la resistencia tiende a decrecer con un mayor número de ciclos. Gracias a las simulaciones realizadas, concluimos que aplicar 10 ciclos de tensión parece ser suficiente para que el cambio relativo en los estados de resistencia (de alta y de baja) sea menor al 1%. Es decir, a partir del décimo ciclo los estados de resistencia (para el conjunto de parámetros de referencia) no varían más de un 1% por cada nuevo ciclo aplicado.

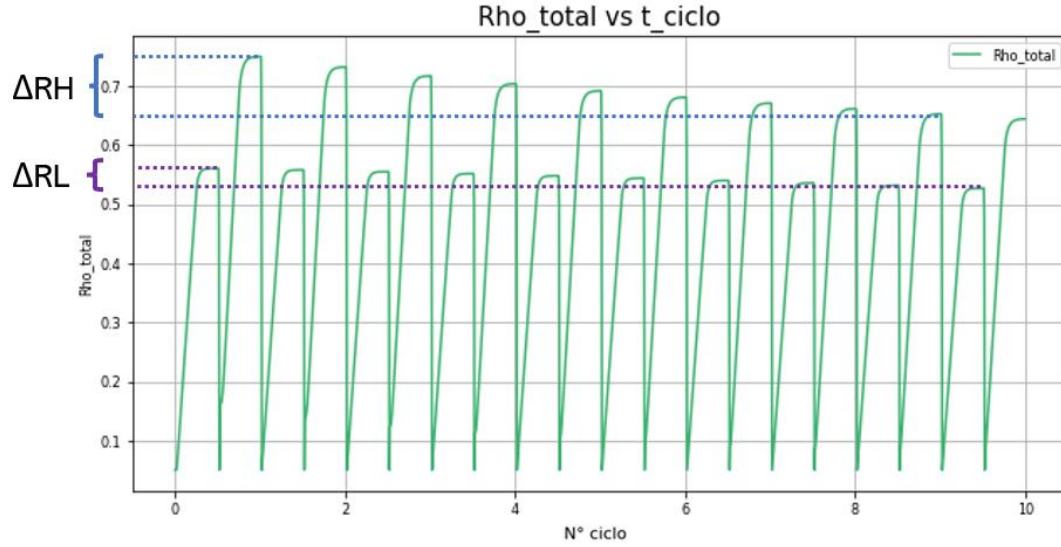


Figura 26: HRS y LRS en función del número de ciclo aplicado.

3.5.2. Estudio del proceso de formación inicial

Analizando el código, se determinó que la distribución inicial de vacancias tiene un impacto fundamental en el número de ciclos de tensión que es necesario aplicar para que finalice el proceso de formación inicial y el *HSL* converja en una forma estable y reproducible.

Este proceso se ve reflejado en nuestra simulación como una serie de ciclos en los cuales se produce un reacomodamiento de la densidad de vacancias en los bins del dieléctrico. Una vez finalizado el proceso, la relación *HR/LR* se estabiliza y los gráficos I-V e R-V comienzan a reflejar el fenómeno de conmutación resistiva.

Inicialmente, el código contemplaba una distribución de vacancias homogénea en todos los bins de la muestra. Partiendo de estas condiciones iniciales, durante los ciclos que requiere el electroformado (4, 5 o 6 dependiendo los parámetros iniciales), se produce un movimiento de las vacancias desde el centro del dieléctrico hacia los extremos, produciéndose una acumulación en los bins de los extremos del *bulk* (ver Figura 27). Esta configuración es estable y una vez se logra esta distribución de vacancias el *HSL* se vuelve convergente y repetible.

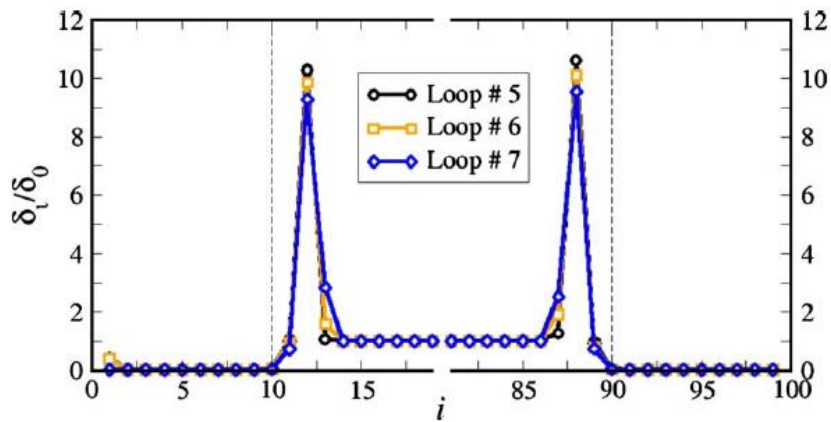


Figura 27: Perfil de concentración de vacancias normalizado a la distribución inicial uniforme al final del forming en un sistema simétrico. Nótese que en esta configuración el

bulk del dieléctrico va desde los bins 10 a 90, y los dominios 0-10 y 90-100 son aquellos que están en contacto con los electrodos. Figura extraída de (13).

La duración de los ciclos de formación inicial está dada por la distribución inicial de vacancias y cuántas transiciones son necesarias para llegar al estado semi-estacionario de distribución de *OV*. Razonablemente, la distribución inicial tiene un alto impacto en la cantidad de ciclos de tensión transitorios que deben realizarse antes de llegar al estado semi-estacionario donde se observa el comportamiento memristivo.

Si bien desde el punto de vista de un dispositivo memristivo individual el estudio de los ciclos transitorios puede ser de gran interés para conocer la dinámica del pretratamiento, en el caso de redes de memristores esta etapa inicial puede ser contraproducente. Como el movimiento de las vacancias depende de forma exponencial con el potencial aplicado, a menor potencial aplicado menor será el movimiento de las vacancias y por lo tanto más ciclos serán necesarios para que se produzca el acomodamiento de estas, prolongando así el número de ciclos de tensión transitorios.

Como en un arreglo en forma de red la tensión que recibirá cada dispositivo dependerá de la ubicación de los extremos de la fuente de tensión, a fin de maximizar la cantidad de dispositivos que muestren un comportamiento memristivo se optó por utilizar una configuración inicial de *OV* que minimice la cantidad necesaria de ciclos transitorios. A igualdad de parámetros, una distribución de vacancias homogénea requiere más ciclos transitorios antes de llegar a la etapa semi-estacionaria.

Inicialmente, se realizaron experimentos en el dispositivo individual partiendo de una distribución homogénea de *OV* en todos los dominios de la muestra. Al aplicar sucesivos ciclos de tensión, la distribución de las vacancias cambia atravesando el estado transitorio hasta llegar a un estado “estable” donde los resultados de las curvas *I-V* y *R-V* muestran repetitividad.

La distribución final de vacancias se puede observar en la *Figura 28*, donde se aprecia el cambio en la distribución de vacancias. Las celdas de los extremos (correspondientes a los dominios adyacentes a los electrodos) están prácticamente vacías de vacancias. Las celdas adyacentes a éstas, es decir las celdas de los extremos del dieléctrico tienen una mayor densidad de vacancias mientras que las celdas centrales tienen una densidad similar a la definida como densidad inicial de vacancias del experimento.

Sin embargo, las celdas de los extremos son aquellas donde se define una resistividad local de 3 o 4 órdenes mayor que la resistividad del centro de la muestra, por lo que la densidad de vacancias de los extremos es crucial para definir el comportamiento del modelo.

Adicionalmente, en la *Figura 28* se observa una asimetría en la distribución de vacancias luego del ciclado, en las crestas de la distribución de vacancias a lo largo de los bins (bins 1 y 10). Esta pequeña diferencia depende de la polaridad de la tensión con la que se inició el experimento.

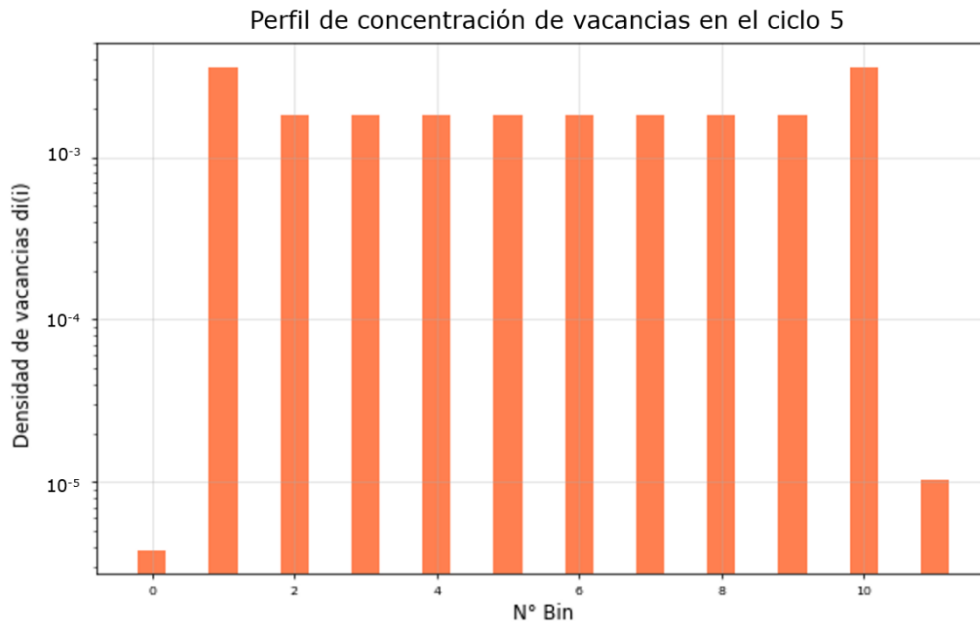


Figura 28: Distribución de las OV al finalizar el forming (ciclo 5) partiendo de una distribución inicial homogénea. Escala logarítmica en el eje de ordenadas.

Es por este motivo que, a fin de minimizar la cantidad de ciclos requeridos para llegar a un estado semi-estable, adoptamos una distribución inicial de vacancias inhomogénea, donde en los dominios situados en los extremos izquierdo y derecho del *dieléctrico* hay una densidad de vacancias $fddi$ y $fdid$ respectivamente veces mayor a la densidad de vacancias de los dominios situados en el centro de la muestra, como puede apreciarse en la Figura 29 (Nótese la diferencia en la escala entre la Figura 28 y la Figura 29).

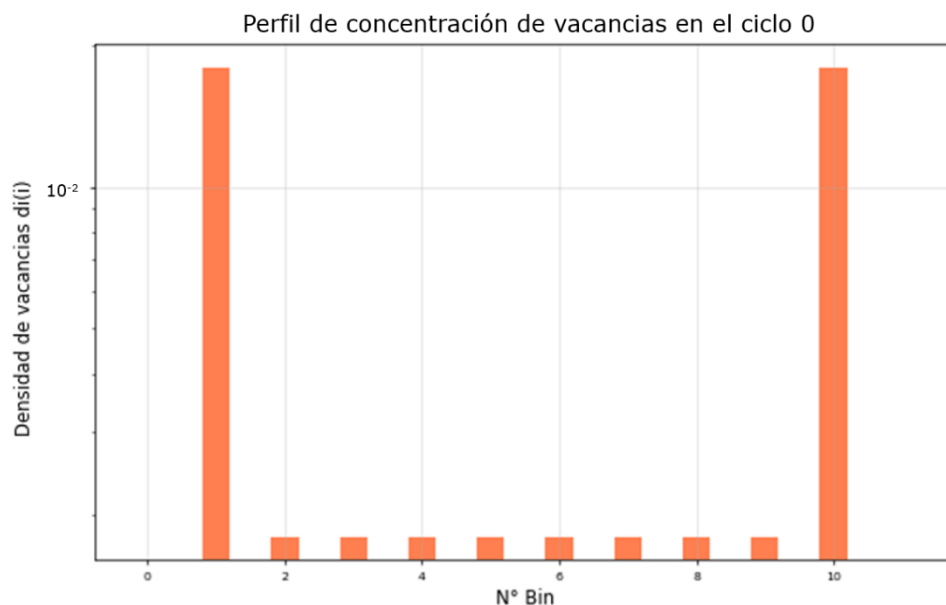


Figura 29: Distribución inicial de vacancias (inhomogénea) planteada para minimizar el número de ciclos requeridos para finalizar el proceso de formación inicial. Escala logarítmica en el eje de ordenadas.

Esta configuración logra que el proceso de preformado requiera únicamente 1 ciclo en finalizarse y llegar así al estado semi-estable, en lugar de los 3 o 4 ciclos requeridos al iniciar

el experimento con una distribución de vacancias homogénea. Múltiples experimentos realizados con ambas condiciones iniciales indican que la diferencia en la distribución inicial de vacancias no trae aparejados cambios en los resultados obtenidos.

Definición de una resistencia inicial

Se estudió la posibilidad de definir una resistencia eléctrica inicial de la muestra en lugar de un valor de densidad de vacancias inicial en el experimento. En principio esta idea permitía simplificar el estudio ya que es un parámetro mucho más tangible y fácil de medir en muestras experimentales, pero debido a las características del preformado explicadas en esta sección queda demostrado que el valor inicial de la resistencia no es representativo del valor resistivo que tendrá el dispositivo memristivo en los estados conmutativos durante el experimento.

Análisis punto a punto del proceso de formación inicial

A continuación, analizaremos el comportamiento de un dispositivo memristivo individual empleando nuestro modelo *VEOV*. Para esto, partiremos de una distribución de vacancias inhomogénea como se explicó en los párrafos anteriores, ya que simplifica el proceso y permite analizar cómo se conforman los flancos de la curva de histéresis R-V.

En la Figura 30 se observa el voltaje aplicado y la respuesta de la resistencia del dispositivo en función del tiempo. Adicionalmente, se grafican los siguientes parámetros:

- *Deltap_L*: delta del lado izquierdo, probabilidad de salto de las vacancias hacia el electrodo izquierdo, ponderada por la imposibilidad de tener una densidad de vacancias negativa en los dominios de la muestra. Este parámetro se define en el dominio situado en el extremo izquierdo del *bulk*.
- *Deltap_R*: delta del lado derecho, probabilidad de salto de las vacancias hacia el electrodo derecho, ponderada por la imposibilidad de tener una densidad de vacancias negativa en los dominios de la muestra. Este parámetro se define en el dominio situado en el extremo derecho del *bulk*.

El detalle del cálculo de estas variables se puede consultar en el anexo "*Memristorfunction*" de este trabajo de Tesis. Mediante estos parámetros buscamos darle una interpretación a cada uno de los cambios que tiene la resistencia en el primer ciclo.

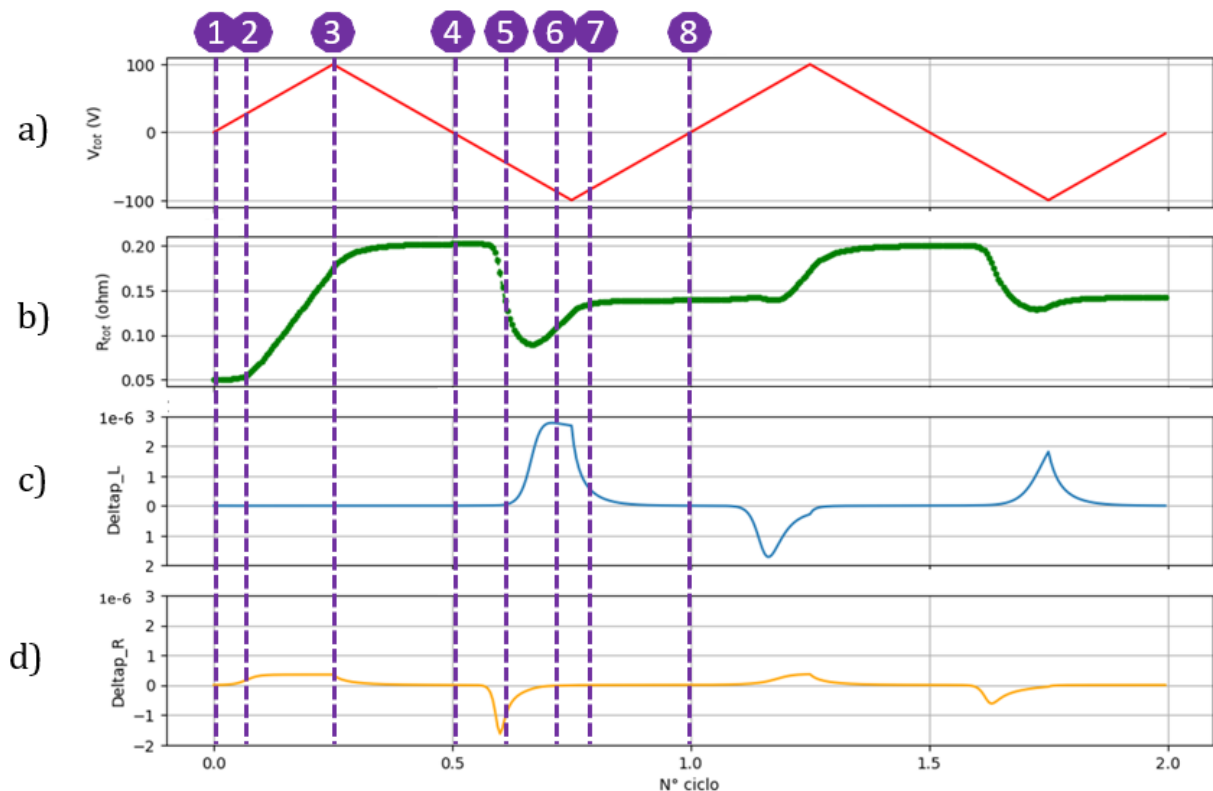


Figura 30: Proceso de formación inicial. Se grafican en función del tiempo (a) diferencia de potencial aplicada, (b) resistencia total de la muestra, (c) probabilidad de salto de las vacancias hacia el electrodo izquierdo, (d) probabilidad de salto de las vacancias hacia el electrodo derecho.

Analizaremos ahora qué sucede en cada punto indicado en la Figura 30 durante el primer ciclo de tensión aplicado.

- 1) Durante la primera mitad del primer semiciclo positivo de tensión, la población de vacancias en el extremo derecho aumenta mientras la del extremo izquierdo permanece inalterada. $Deltap_R$ constante equivale a un aumento lineal de R ya que equivale a su tasa de cambio o, dicho de otro modo, es la representación de un cociente incremental. Cuando exista una migración de OV hacia los dominios próximos a los electrodos (sea derecho o izquierdo), habrá un aumento de la resistencia de la muestra. En cambio, si hay movimiento de vacancias desde los extremos de la muestra hacia la zona central, la resistencia total del dieléctrico disminuirá debido a los parámetros de resistividad local específicos.
- 2) La tasa de movimiento de vacancias es constante entre los puntos 2 y 3, que se ve reflejado como un aumento lineal en la resistividad de la muestra ya que en el otro extremo de la muestra no se observan cambios.
- 3) Mientras el estímulo externo positivo se reduce (V), la tasa de cambio reduce su módulo de modo que se mantiene la tendencia, pero a una velocidad menor. Es decir, la resistencia total continúa aumentando, pero con una derivada menor.
- 4) Al comenzar el semiciclo negativo de tensión, no parece haber cambios notables. Es necesario que la diferencia de potencial se incremente para percibir cambios en el comportamiento del sistema.
- 5) Al aumentar el módulo de la tensión aplicada, la población de vacancias del extremo derecho tiende a disminuir. Se observa entre los puntos 5 y 6 un marcado descenso en la resistividad

de la muestra, ya que las vacancias pasan del extremo derecho al *bulk*. Todavía no se observa reacción en el extremo izquierdo.

- 6) Aumentando aún más el estímulo de tensión comienza a apreciarse el aumento de vacancias en el extremo izquierdo, consecuentemente contribuyendo al aumento de la resistividad. El efecto descrito en el punto (5) contribuye a disminuir la resistencia mientras que este efecto (6) la aumenta. Dependiendo del balance entre ellos, se observa un cambio neto de la resistencia. Ésta es la razón por la que R se interseca a sí misma en la curva R-V, la competencia de estos dos movimientos de vacancias entre el *bulk* y el electrodo.

Es importante señalar que en este experimento no es indistinto el sentido de circulación de las vacancias y hacia que extremo de la muestra se desplazan las mismas, ya que existe una diferencia de 2 órdenes magnitud en la resistividad local de los electrodos izquierdo y derecho.

A continuación, en la Figura 31 comparemos el estado de baja resistencia inicial (color celeste) con el estado obtenido luego de un ciclo (color violeta):

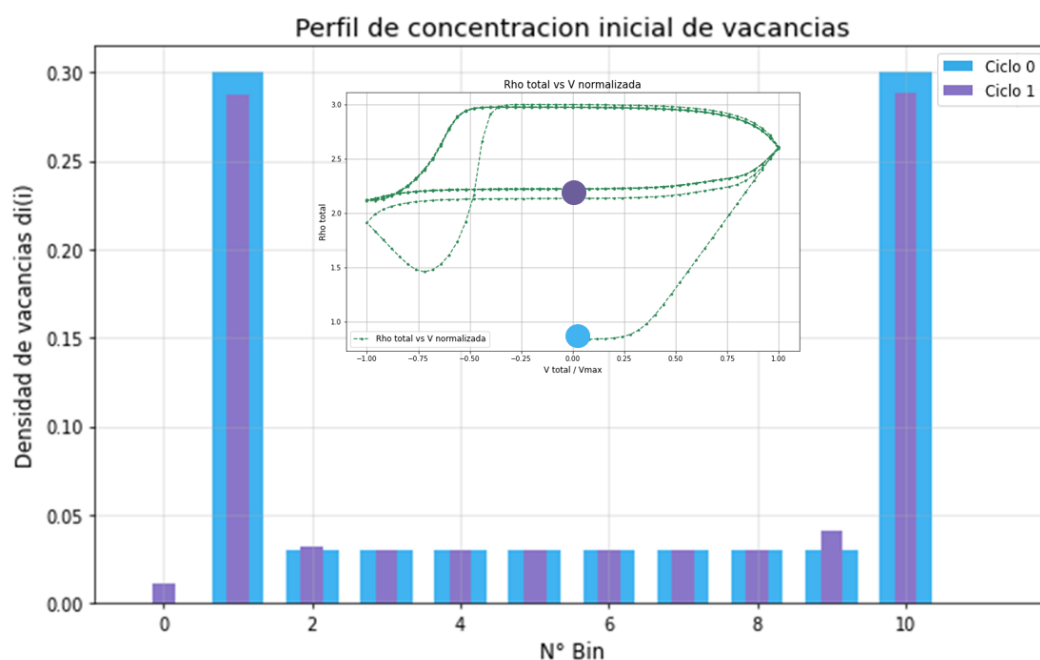


Figura 31: Perfil de concentración de vacancias en el inicio del primer ciclo aplicado (celeste) y segundo ciclo (violeta). En el centro de la imagen, gráfico R-V (Figura 32) del sistema.

Se observa que luego de aplicar un ciclo de tensión, hay un pequeño movimiento de vacancias hacia el extremo izquierdo (dominio 0). Esta mínima concentración genera un aumento notorio en la resistividad de la muestra como se ve en el gráfico R-V, ya que la resistividad en los extremos del dieléctrico es varios órdenes de magnitud mayor (3 o 4 veces) a la de la zona central. Es importante destacar que, en este ejemplo, el hecho de que la densidad de OV aumente en el extremo izquierdo o derecho del sistema depende de la polaridad de la tensión aplicada en el primer ciclo de tensión.

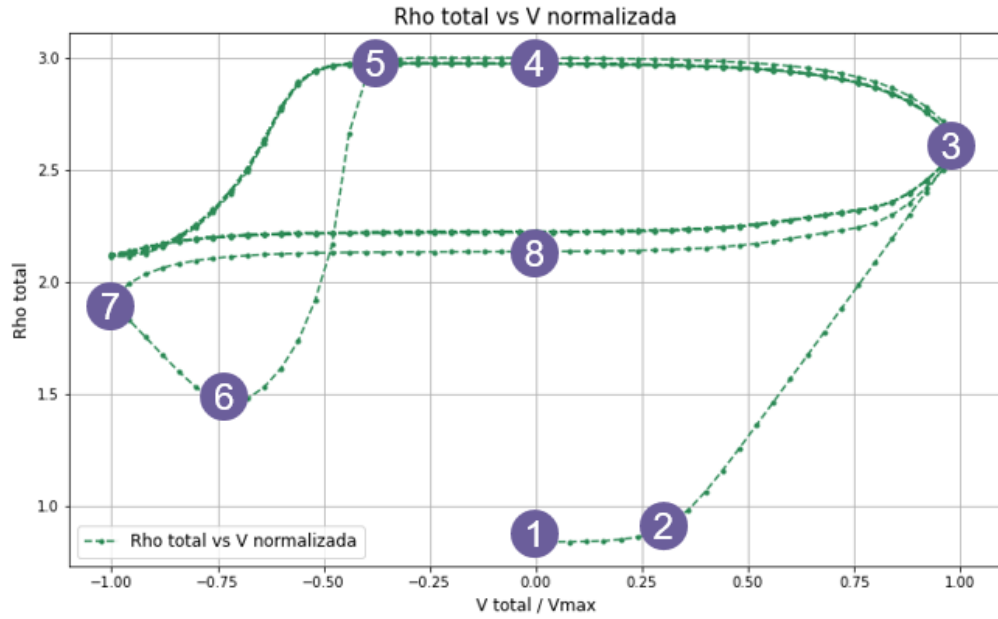


Figura 32: Curva R-V correspondiente al periodo de formación inicial. Se observan los puntos de interés marcados en la Figura 30.

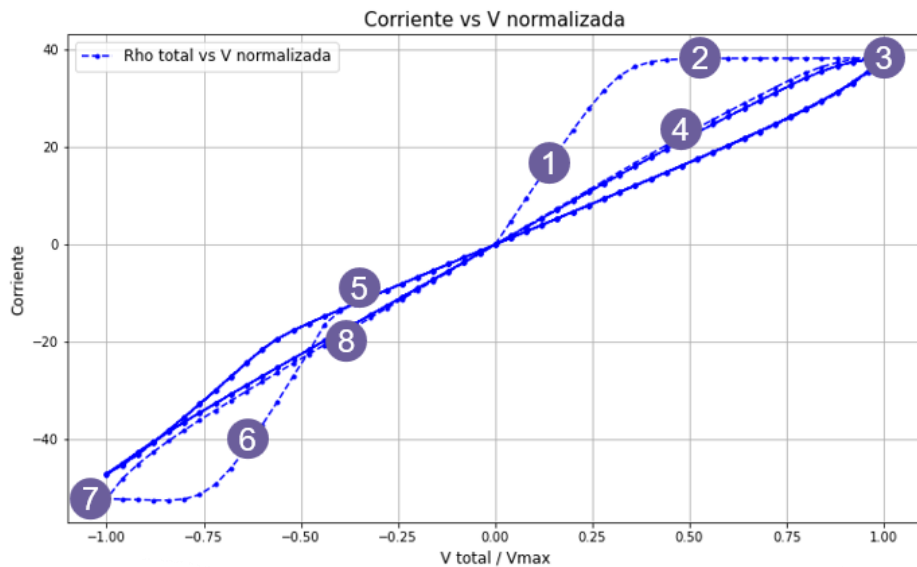


Figura 33: Curva I-V correspondiente al periodo de formación inicial. Se observan los puntos de interés marcados en la Figura 30.

Este mismo análisis puede realizarse analizando las curvas I-V y R-V que se observan en la Figura 32 y Figura 33 respectivamente:

1. Al principio, el experimento comienza en el estado de menor resistencia (mayor pendiente en la curva I-V), debido a la distribución inicial de las vacancias planteada en el experimento.
2. Entre el punto 1 y el punto 2, el valor de la resistencia comienza a aumentar. Esto se observa en el gráfico como una disminución en la pendiente de la curva I-V ($I=V/R$). El aumento de resistividad se da por el movimiento de las vacancias hacia los dominios adyacentes a los electrodos. En este caso, al aumentar la tensión aplicada durante el

semiciclo positivo las *OV* migran hacia el extremo derecho del dieléctrico, que en nuestro conjunto de parámetros se trata del de mayor resistividad específica.

3. Se alcanza el punto de máximo voltaje aplicado, mientras todavía continúa la migración de vacancias hacia el extremo derecho y por lo tanto aumenta la resistencia de la muestra. Este fenómeno continúa aun luego de alcanzar el punto 3, ya que, aunque el voltaje comienza a disminuir, aun el estímulo es suficiente para producir migración de *OV* hacia el extremo derecho. En este punto, el sistema entra en *HRS*, ya que el extremo derecho del dieléctrico (el más resistivo) posee una mayor densidad de *OV*.

4. Entre los puntos 4 y 5, se observa un mismo valor de resistencia en este rango. El voltaje aplicado (ahora entrando en el semiciclo negativo) aún no es suficiente para producir la migración de *OV* del extremo derecho hacia el *bulk* o del *bulk* hacia el extremo izquierdo.

5. En este punto se puede notar un punto de inflexión, donde la resistencia tiende a disminuir abruptamente debido al vaciamiento de vacancias del extremo derecho.

6. En los puntos 6, 7 y finalmente 8, se observa la competencia del fenómeno de vaciado de vacancias del extremo derecho y el llenado del extremo izquierdo (el cual tiene una menor resistencia específica que el extremo derecho). Esto se percibe como un bucle en el gráfico R-V.

7. Entre los puntos 7 y 8, ya la mayor proporción de las vacancias abandonó el extremo derecho. En estos puntos, la resistencia se incrementa debido a que todavía se produce un movimiento de *OV* hacia el extremo izquierdo y consecuentemente un aumento en la resistividad. En este punto el sistema se encuentra en *LRS*, ya que el extremo menos resistivo del dieléctrico es el que tiene mayor concentración de vacancias.

Luego de este primer ciclo de formación inicial, en los ciclos sucesivos las curvas se estabilizan y presentan una forma repetitiva. La secuencia de los puntos 3-8 se repite conforme se suministre la señal triangular externa.

3.6. Rango de validez de los parámetros

Teniendo en cuenta las consideraciones detalladas en el Capítulo 3.4 *Redefinición y optimización de parámetros*, y los experimentos explicados en la última sección, podemos definir un rango de validez para los parámetros internos y externos del dispositivo.

Tabla 4: Rango de validez de los parámetros del modelo VEOV.

Parámetro	Valor de referencia	Rango de validez	Comentario
Parámetros del dispositivo			
NL, NR, NB	(1, 1, 10)	(1, 1, 10) – Sin límite	A mayor número de dominios, se requiere aplicar mayor Vmax y mayor cantidad de pasos.
VB	16	10 - 22	Valores por fuera del rango de validez impiden que el modelo alcance resultados convergentes.
l1, l2	(1, 1)	-	-
AL, AR, AB	(1E4, 1E3, 1)	-	Modificar la resistividad local específica genera una transición continua en los <i>HSL</i> entre formas simétricas hacia asimétricas.
Dinicial	0.0018	Sin cota inferior – 0.01	Sin limitaciones. La distribución inicial dada por la combinación de Dinicial, fdid, fdii determina el número de ciclos necesarios por el <i>forming</i> .
fdid	10	-	
fdii	10	-	
Parámetros de la señal eléctrica			
Vmax	100	50 - 1500	Voltajes por fuera del rango de validez impiden que el modelo alcance resultados convergentes.
s	200	-	Dependiente de Vmax para discretizar correctamente la ecuación diferencial de probabilidad de salto de <i>VO</i> .
N_ciclos	10	Sin restricción	-
Pol	1	0 v 1	-

4. Incorporación de condiciones ambientales

4.1. Evidencia experimental en el estudio de condiciones ambientales

Es importante hacer mención que factores externos como la humedad ambiente y la temperatura pueden ejercer influencia en los sistemas experimentales. Los efectos pueden ser variados, dependiendo del sistema en estudio y si los factores ambientales afectan los mecanismos de conducción o conmutación. En primer lugar, haremos una introducción general sobre la influencia de las condiciones ambientales según la bibliografía y a continuación definiremos qué aspectos buscamos captar en nuestro modelo.

4.1.1. Temperatura

Se han realizado varios estudios sobre el efecto de la temperatura ambiente en el comportamiento de conmutación resistiva (33). La influencia que tendrá este parámetro en los dispositivos memristivos depende de los mecanismos de conducción y conmutación que estén activos, por lo que en definitiva no hay una respuesta general sino una dependencia con el material que conforma el dispositivo.

En materiales semiconductores, la cantidad de portadores disponibles depende del ancho de la banda prohibida y la energía externa que se provea al sistema, entre otros factores. La energía térmica permite la formación de nuevos portadores que pueblan los niveles de conducción y valencia, respectivamente. Este aumento, sumado al incremento de la movilidad redonda en una reducción de la resistencia efectiva del material al aumentar la temperatura.

Si el material fuera metálico, la tendencia sería distinta: a mayor temperatura aumentaría su resistividad. Esto se debe a que en este caso la conducción es electrónica y de carácter óhmico, y si bien al aumentar la temperatura la movilidad de los electrones se incrementa, el aporte de energía térmica aumenta las vibraciones de la red produciendo centros de *scattering*. Este fenómeno enmascara el aumento de movilidad de los portadores y en definitiva dificulta la conducción electrónica, por lo que la resistividad del material aumenta con la temperatura.

A modo de breve reseña, tomaremos algunos materiales estudiados en la bibliografía para ilustrar la influencia de la temperatura en el comportamiento memristivo:

Óxidos simples

Trabajos como (33) han estudiado la influencia de la temperatura sobre óxidos simples. En este caso, realizando experimentos sobre muestras de HfO_2 , los resultados indican que HR disminuye y LR aumenta con el incremento de temperatura, tal como se puede observar en la Figura 34. Adicionalmente, se observa que la dependencia de HR con la temperatura es mayor que la de LR . Por lo tanto, al aumentar la temperatura se produce una reducción de la relación LR/HR .

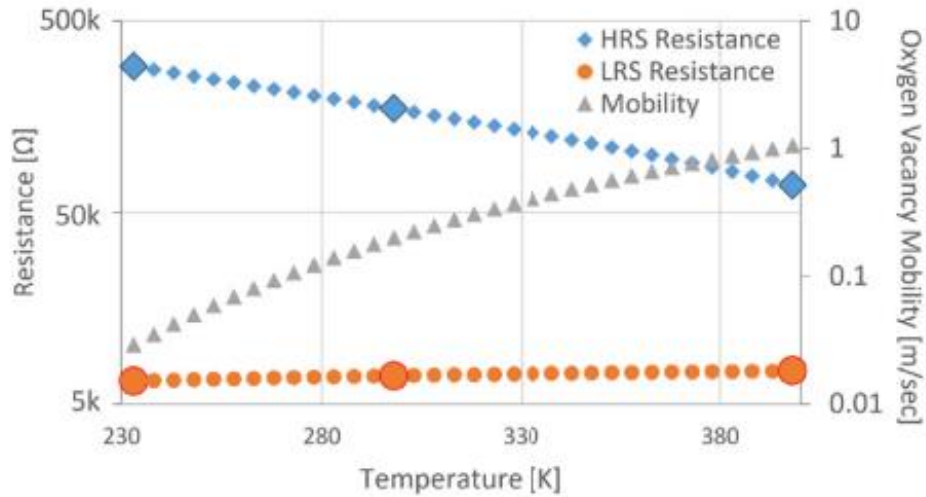


Figura 34: Resultados experimentales de resistencias HR, HL y movilidad de vacancias como función de la temperatura, en muestras de HfO_2 . Extraído de (33).

En este material, se reporta que la dinámica de conmutación depende de temperatura a través de un cambio en la movilidad de las vacancias de oxígeno que sirven como portadores de carga. Esta dependencia se describe mediante la siguiente ecuación de Arrhenius modificada:

$$\mu \propto \frac{1}{K_B \cdot T} e^{-\frac{E_A}{K_B \cdot T}} \quad \text{Ecuación 12}$$

donde K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura expresada en Kelvin y E_A es la energía de activación del material de conmutación resistiva disminuida por el campo eléctrico aplicado.

Óxidos compuestos

Se han realizado trabajos estudiando la influencia de la temperatura en óxidos compuestos. Tomaremos como referencia el siguiente trabajo (34). Este trabajo estudia las propiedades de conmutación resistiva inducida por impulsos eléctricos en interfaces superconductoras cerámicas $\text{Au/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$.

En la Figura 35 se puede observar que HR se ve afectado de forma notable, disminuyendo considerablemente con el aumento de temperatura. En contraste, LR se mantiene prácticamente invariable en la escala presentada. Es claro que, considerando ambos efectos, hay una disminución del cociente HR/LR .

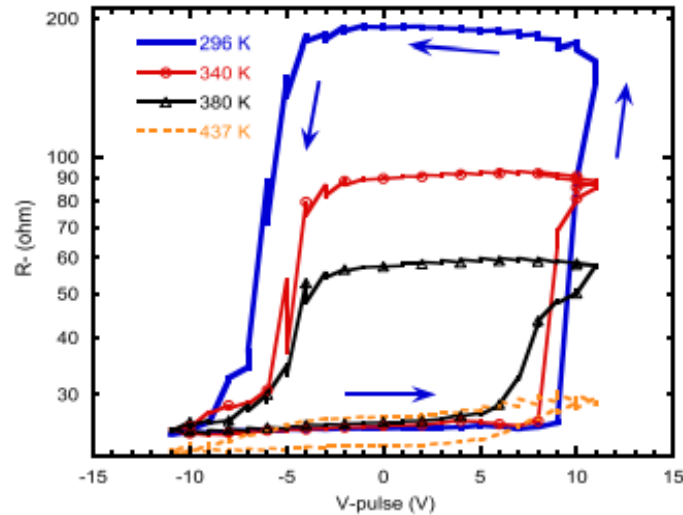


Figura 35: Lazo de histéresis de conmutación resistiva para ensayos realizados en la muestra con distintos valores de temperatura. A medida que la temperatura aumenta tanto la tensión necesaria para producir la conmutación como la variación relativa entre HR y LR disminuyen. Las flechas indican el sentido de la evolución de la resistencia al realizar un ciclo de tensión pulsada. Extraído de (34).

Este comportamiento está intrínsecamente relacionado con el mecanismo que habilita la conducción de corriente en ese estado de alta resistencia. Evidentemente, en el estado HR el mecanismo de conducción tiene una dependencia con la temperatura, por lo que al aumentar la temperatura del experimento disminuye la resistividad en este estado. Esta conclusión señala que se trata de un material que en el estado de alta resistencia se comporta como un semiconductor.

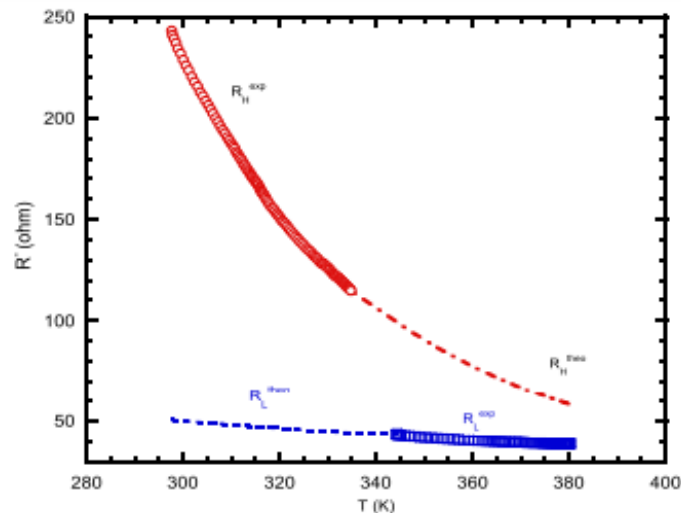


Figura 36: Resistencia en función de la temperatura para los estados HR y LR. Se grafican los resultados experimentales y sus respectivas extrapolaciones. Extraído de (34).

Por otro lado, en la Figura 36 se observa la dependencia de la resistencia de los estados HR y LR con la temperatura.

- HRS tiende a disminuir con el incremento de la temperatura, haciendo referencia a las propiedades semiconductoras del material.

- *LRS* tiende a disminuir también con la temperatura, mostrando un resultado diferente a lo observado por Wald *et al* (33). Esto refuerza el concepto de que el efecto de la temperatura es dependiente del material y del mecanismo de conducción.

Es importante destacar que la dependencia del estado de baja resistencia con la temperatura tiene una pendiente menos pronunciada que el de alta resistencia. Se puede concluir entonces que hay dos mecanismos de conducción diferente operando en las interfaces superconductoras cerámicas $\text{Au/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$, un mecanismo para el estado de alta resistividad y otro para el de baja conductividad. En las transiciones entre *HRS* y *LRS* ocurre el mecanismo de conmutación, que cambia el modo de conducción. La reducción del cociente HR/LR es una consecuencia del comportamiento de los mecanismos de conducción en cada uno de los estados disponibles.

A modo de resumen, queda claro que la dependencia del comportamiento memristivo con la temperatura no es unívoca, sino que es dependiente del material, ya que depende del mecanismo de conducción subyacente. Con la variación de temperatura, las resistencias características de los estados *HRS* y *LRS* pueden aumentar o disminuir, en función de los mecanismos de conducción y el mecanismo de conmutación también se ve afectado por los cambios de temperatura, aunque aquí no se haya puesto énfasis en ellos (existen experimentos que ejemplifican para ambos casos). También de esto depende la forma de los laterales izquierdo y derecho en los gráficos *HSL* obtenidos ya que dan cuenta de los procesos de *SET* y *RESET* que ocurren en la conmutación.

4.1.2. Humedad

Óxidos simples de metales de transición

Tomaremos como referencia para este apartado el trabajo realizado en dispositivos memristivos compuestos por *films* bicapa $\text{TiO}_x/\text{TaO}_x$ (35). En ese trabajo se realizaron estudios experimentales en películas de TiO_x y un modelado teórico en el que se adaptó el modelo *VEOV*. Para incorporar la influencia de la humedad, se asume que el medio ambiente funciona como un reservorio infinito de vacancias. Las vacancias pueden ingresar o salir de la muestra según la probabilidad de transición entre dominios calculada por el modelo *VEOV*.

En este caso, en uno de los extremos de la muestra se asume que existe un reservorio con una densidad de vacancias constante y se realiza un ciclado de la simulación. De esta forma se estudia la dinámica de intercambio de *OV* entre la muestra y el reservorio.

En este trabajo se plantea que se alcanza una condición límite (aumento o reducción de la concentración de vacancias en un 40%) y desde este punto en adelante se continua el experimento anulando los reservorios de *OV* y ensayando el modelo como un sistema cerrado. El reservorio sirve en este caso para comprender que se requiere una pre-estabilización que queda fuera del ciclado posterior.

Matrices poliméricas y nanohilos de plata:

Analizando la influencia de la humedad ambiente en este sistema de interés, evaluaremos los resultados presentados en (9). Este trabajo presenta evidencia de que la conductividad de las muestras de nanohilos de plata percolados en una matriz polimérica es en gran medida dependiente del contenido de oxígeno y agua del medio ambiente.

La Figura 37, previamente incluida en esta Tesis, muestra una clara tendencia en la respuesta eléctrica, obteniendo valores mayores de resistencia cuando se mide en condiciones de humedad relativa menor (aire seco), y menores valores de resistencia en la muestra para condiciones de humedad relativa mayor (aire húmedo).

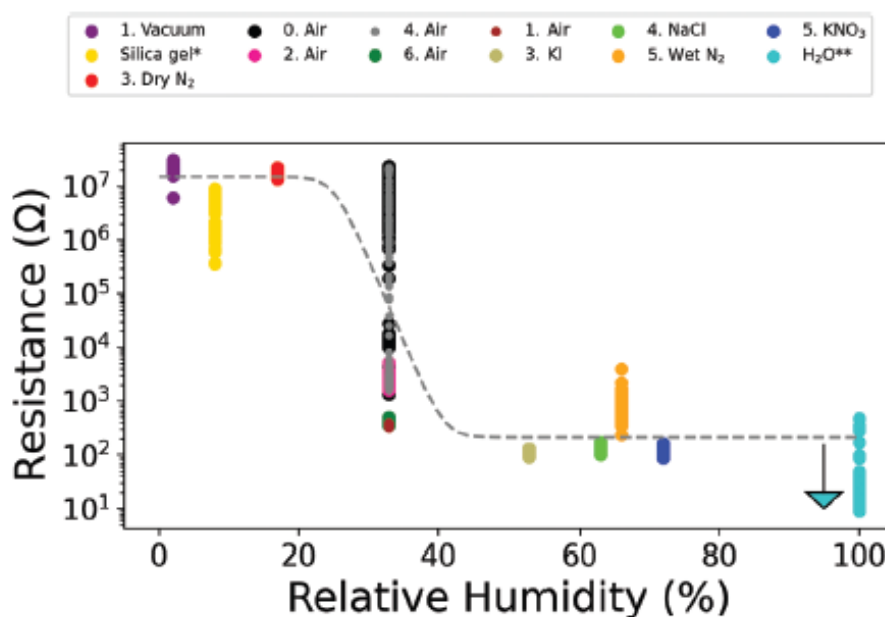


Figura 37: Resistencia medida en ensambles experimentales de nanohilos de Ag sometidos a distintas condiciones ambientales. La dispersión en torno al 30-35% de humedad relativa (condición ambiente) ilustra la variación de la resistencia con la temperatura. Figuras extraídas de (9).

Ensayando la muestra sumergida en agua, la resistencia disminuye progresivamente tal como indica la línea de puntos de la Figura 37. Es interesante destacar que la diferencia en los valores de resistencia es de 5 órdenes de magnitud, y se observa una transición alrededor del 30 a 40% de humedad relativa, que corresponde a las condiciones ambientales típicas. La dispersión de valores que se observa en este rango da cuenta de la variación de la resistencia con la temperatura. También puede observarse una saturación en la cantidad de vacancias que puede absorber la muestra, lo que genera un límite inferior en la resistividad.

4.2. Incorporación de condiciones ambientales al modelo

4.2.1. Temperatura

4.2.1.1. Efectos en el mecanismo de conmutación

Partiendo de la base de que la movilidad de las vacancias se incrementa con la energía térmica disponible (entre otros factores), incorporamos al modelo la influencia de la temperatura ambiente sobre las probabilidades de salto de las vacancias y por lo tanto afectando el mecanismo de conmutación, siguiendo la ecuación propuesta en (33).

La transición de las vacancias entre dominios de la muestra se refleja en nuestro modelo mediante la variable $VB(i)$, que es una medida de la movilidad de las vacancias. Debido a las limitaciones que posee el espacio de parámetros y la complejidad de su interrelación, el rango de validez de este parámetro va desde aproximadamente un valor de 10 hasta 22 u.a. Este rango se determinó gracias a las simulaciones realizadas y descritas a lo largo del Capítulo 3 *Modelado computacional* de esta Tesis, donde se estudió el espacio de parámetros a fin de determinar qué valor de estos permite obtener resultados convergentes.

Siguiendo el desarrollo propuesto en (33), planteamos entonces una ecuación que modifique el valor efectivo de VB en función de la temperatura ambiente:

$$VB_{ef} = VB_0 \cdot \frac{1}{K_B \cdot T} \cdot e^{-\frac{E_a}{K_B \cdot T}} \quad \text{Ecuación 13}$$

Siendo

- VB_{ef} = valor efectivo de la movilidad de las vacancias.
- VB_0 = valor inicial de la movilidad de las vacancias (constante)
- T = temperatura, expresada en grados Kelvin.
- E_a = energía de activación del material.
- K_B = constante de Boltzmann.

Graficando la variación de VB_{ef} en función de la temperatura utilizando los parámetros que indica la referencia bibliográfica, obtenemos los resultados que indica la Figura 38.

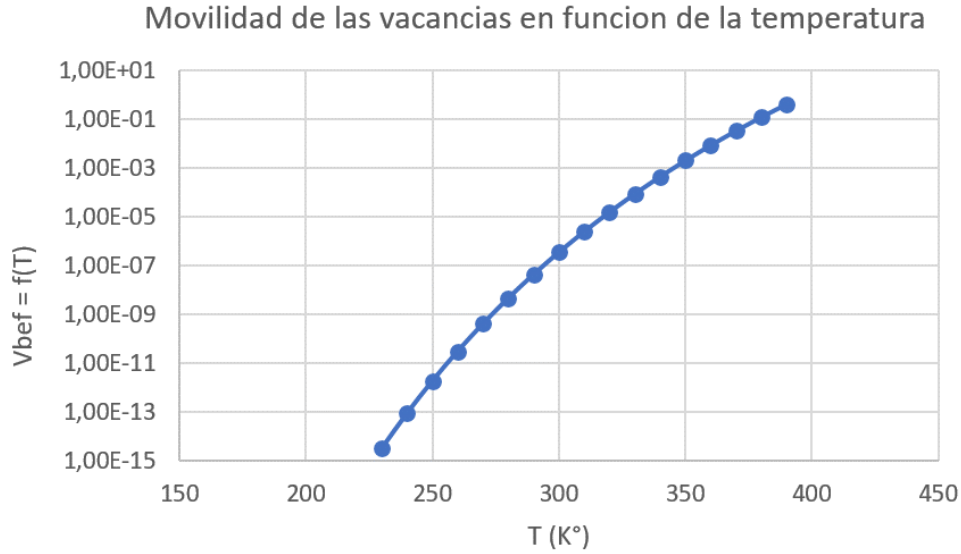


Figura 38: Movilidad efectiva de las vacancias en función de la temperatura siguiendo la Ecuación 13.

En la misma se puede ver que la ecuación da como resultado una diferencia de múltiples órdenes de magnitud en el parámetro VB, al aumentar la temperatura. Debido a las limitaciones previamente mencionadas sobre convergencia del modelo, en el presente trabajo optamos por reflejar la tendencia de forma cualitativa y no cuantitativamente, ya que no es posible incorporar al modelo la variación de VB en múltiples órdenes de magnitud y obtener resultados convergentes. Por lo tanto, optamos por incorporar el fenómeno mediante un factor que aumente o disminuya la movilidad de las vacancias siguiendo esta tendencia.

Teniendo en cuenta esta consideración, presentamos los resultados obtenidos para un dispositivo individual que configurado con los parámetros de referencia exceptuando la variación de la movilidad de las vacancias.

Como se puede observar en la Figura 40, al reducir la movilidad de las vacancias como se observa en la Figura 40 (b) y (c), la evolución ciclo a ciclo es más lenta. Adicionalmente, se puede ver como se pierde la forma cuadrada que presenta el ciclo al disminuir VB y aumenta el tamaño del lóbulo izquierdo de la curva *HSL*. Esto da cuenta de que, al tener una evolución más lenta, los fenómenos de competencia entre la movilidad de las vacancias en los extremos de la muestra se extienden durante mayor cantidad de pasos en el experimento.

Por otro lado, al aumentar la movilidad de las vacancias como se observa en la Figura 40 (d) y (e), la evolución es más rápida y no se observan el lóbulo en la zona izquierda. Las curvas muestran una forma más cuadrada y valores *HR* y *LR* menores.

En definitiva, lo que se observa en la Figura 39 es como la resistividad remanente del memristor disminuye conforme aumenta la movilidad de las vacancias.

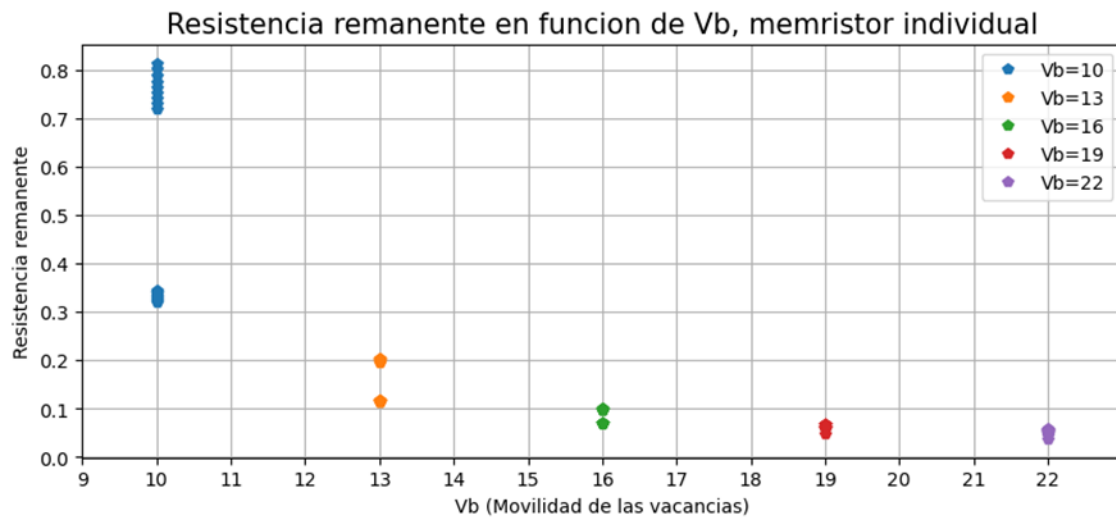


Figura 39: Resistencia remanente en función de la movilidad de las vacancias para un dispositivo individual.

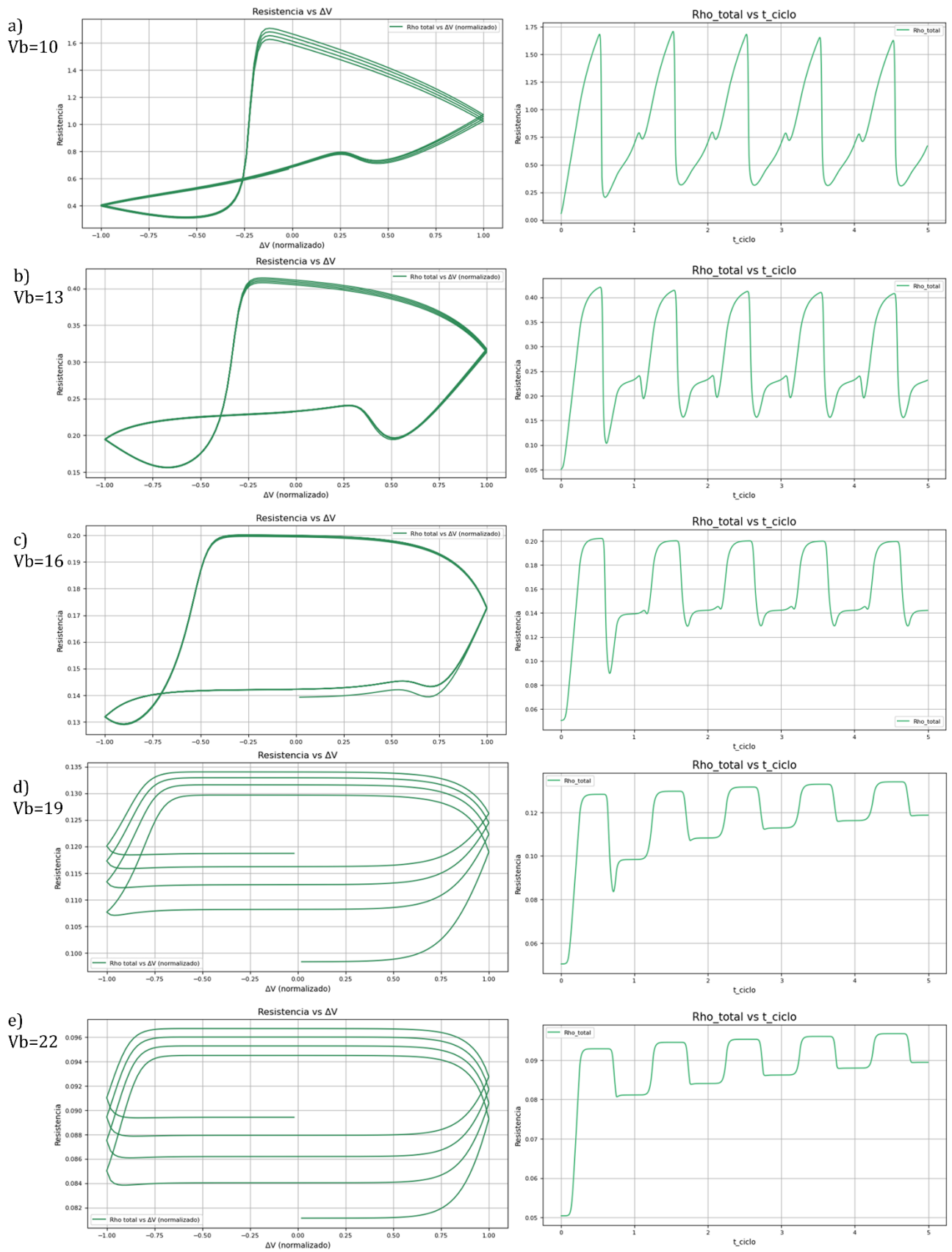


Figura 40: HSL y Curvas R- N° ciclo para un memristor individual variando V_B .

4.2.1.2. Efectos en el mecanismo de conducción

A fin de incorporar este efecto en nuestro modelo, asumimos que hay un único mecanismo de conducción, y que es dependiente de la temperatura. En este caso, la conductividad aumenta con la temperatura de forma monótona. Esta hipótesis se ve reflejada en nuestra modelización mediante la siguiente expresión, extraída de (36):

$$\rho_i(T) = \delta_i \cdot A_i \cdot T^S \cdot e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^P} \quad \text{Ecuación 14}$$

Siendo

- ρ_i = Resistencia efectiva de cada dominio.
- δ_i = densidad de vacancias.
- A_i = Resistividad local específica.
- T = temperatura en grados Kelvin.
- S = constante de ajuste.
- T_0 = temperatura de referencia en grados Kelvin.
- P = constante de ajuste.

En la Ecuación 14 se observa que el cálculo de la resistencia de cada dominio de la muestra (ver Ecuación 5) se ve modificado siguiendo una ley exponencial que dependiente de la temperatura. En este caso, usamos una única ecuación para modelar el comportamiento de la resistividad del material (optamos por no utilizar una ecuación para la conducción en el estado *HR* y otra para el estado *LR*), por lo que asumimos el caso más general de que el material se comporta como un semiconductor en todo el rango de validez del experimento. Al aumentar la temperatura, la resistividad decrece, haciendo referencia a un comportamiento semiconductor. En la Figura 41 se puede observar cómo varía cualitativamente la resistencia de la muestra considerando solo los efectos de la temperatura en el mecanismo de conducción.

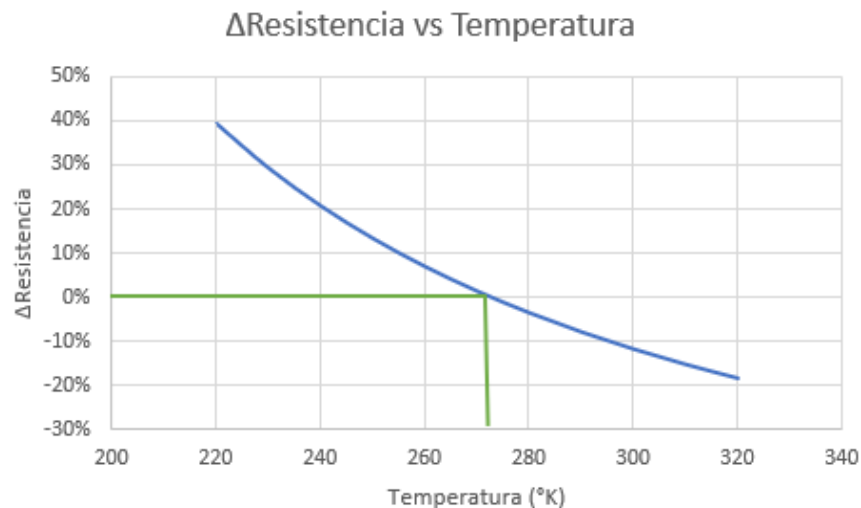


Figura 41: Variación cualitativa de la resistencia de la muestra en función de la temperatura, considerando únicamente los efectos en el mecanismo de conducción. Se construyó la curva siguiendo la Ecuación 14, tomando valores arbitrarios en las constantes de ajuste.

En definitiva, al incorporar esta ecuación en el cálculo de las resistividades locales y una vez definidos los parámetros de temperatura y constantes de ajuste, la expresión se puede reducir a un factor que multiplica la Ecuación 5. Denominamos este factor de temperatura

en la conducción o F_{TC} y se puede ver su expresión en la Ecuación 15. Esto significa que el efecto final de esta ecuación que contempla los efectos de la temperatura en la conducción es escalar los valores de resistencia local de la muestra, y por lo tanto los de resistencia total del dispositivo.

A fin de analizar la respuesta cualitativa del modelo y considerando que las constantes de ajuste P y S pueden tomar valores arbitrarios, optamos por asignar valores arbitrarios a F_{TC} respetando la tendencia semiconductora del sistema experimental: Al aumentar la temperatura, la resistencia tiende a disminuir por lo que $F_{TC} < 1$, y cuando aumenta la temperatura la resistencia de la muestra tiende a incrementarse por lo que $F_{TC} > 1$. Cuando $F_{TC} = 1$, el factor no influye en el cálculo de las resistividades locales por lo que se tratará a este caso como una condición de referencia.

$$\rho_i = A_i \cdot \delta_i \cdot F_{TC} \quad \text{Ecuación 15}$$

Teniendo en cuenta estas consideraciones, realizamos simulaciones sobre el dispositivo individual modificando el valor de F_{TC} . En la Figura 42 se grafica la resistencia remanente en función del factor de temperatura de conducción, en un memristor individual con $V_{max} = 100$ u.a. Se puede apreciar que la variación en los valores de LRS y HRS siguen la variación del factor F_{TC} de forma lineal.

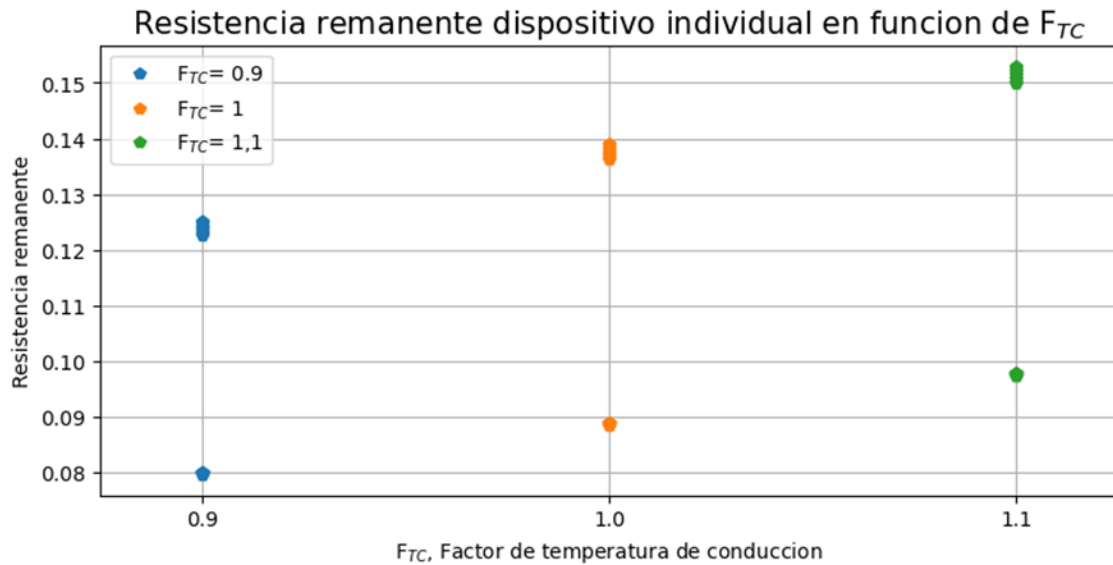


Figura 42: Resistencia remanente en función del factor de temperatura de conducción, en un memristor individual con $V_{max} = 100$ u.a.

4.2.2. Humedad

A fin de modelizar la influencia de la humedad ambiental, se tuvo en cuenta el intercambio de OV con la atmósfera mediante el agregado de un reservorio de OV en contacto con la región izquierda del dispositivo. Estos reservorios cumplen la función de simular la atmósfera, comportándose como una fuente inagotable de vacancias de oxígeno. La dinámica del intercambio de vacancias entre la muestra y el reservorio está determinada por la probabilidad de salto de las OV calculado mediante el modelo $VEOV$.

Para esto, el criterio utilizado fue incorporar un dominio adicional en la muestra, configurado con una densidad de vacancias Di constante. Este dominio no se contempla para el cálculo de la resistividad total del sistema, sino que su función es actuar como reservorio que puede intercambiar OV con la muestra.

Al iniciar el experimento, se observa una primera etapa donde se drenan OV a través del reservorio, por lo que disminuye la densidad de vacancias total del sistema durante el primer ciclo de tensión aplicado (ver Figura 43). Posteriormente, a partir del segundo ciclo existe un intercambio de OV entre el sistema y el reservorio. La cantidad de OV en el sistema comienza a estabilizarse gracias a que estas penetran en la zona central (ver Figura 44).

Al iniciar el experimento, se observó que conforme transcurren los ciclos, el sistema tiende a incorporar vacancias y consecuentemente aumentar su resistividad. Por tratarse de un sistema abierto, la densidad de vacancias no se estabiliza, sino que aumenta conforme transcurren los ciclos del experimento, hasta convertirse en una función asintótica. Sin embargo, este efecto se ve de forma mucho más suave en el aumento de la resistividad de la muestra ya que las nuevas vacancias se ubican en los dominios centrales de la muestra (donde la resistividad local es menor) y la densidad de vacancias en los dominios extremos se mantiene relativamente constante (ver Figura 44), por lo que el aumento en la resistividad de la muestra ciclo a ciclo es pequeña (ver Figura 45) como también lo es la deriva en el gráfico HSL (ver Figura 46).

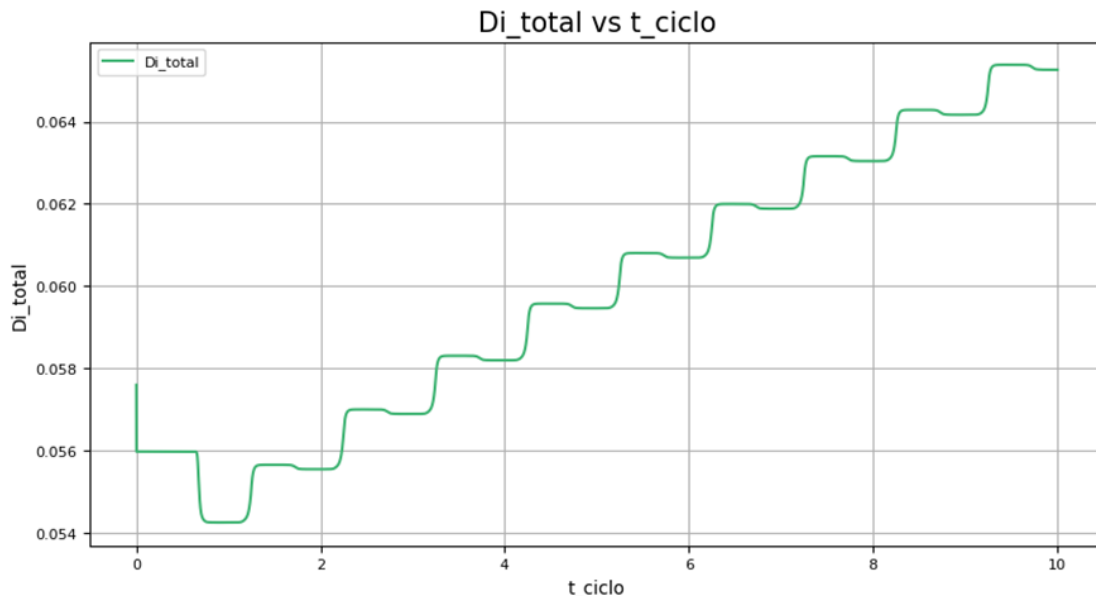


Figura 43: Densidad de vacancias total del dispositivo vs N° ciclo en una muestra que incluye un reservorio en el extremo izquierdo. Se puede observar como la densidad de vacancias aumenta en función del número de ciclos.

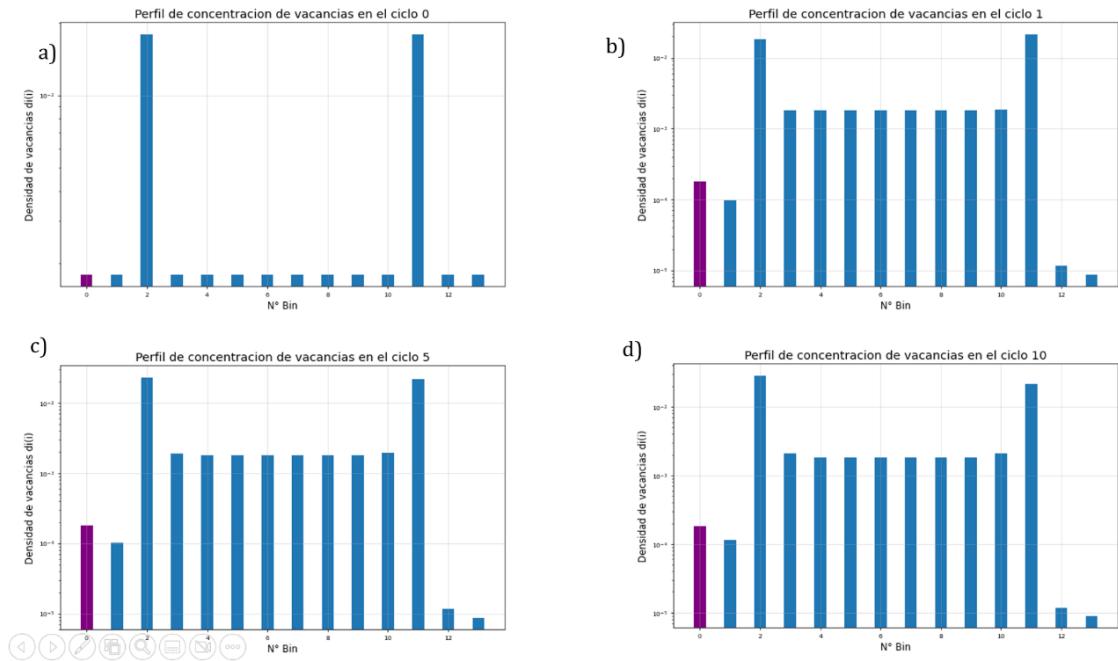


Figura 44: Perfiles de concentración de OV a lo largo del experimento. En (a) se observa la distribución inicial con la que se inició el experimento. En color violeta se grafica la densidad de OV del reservorio, que se mantiene constante durante todo el experimento. La escala de las figuras (b), (c) y (d) es la misma, mientras que la escala de (a) es diferente.

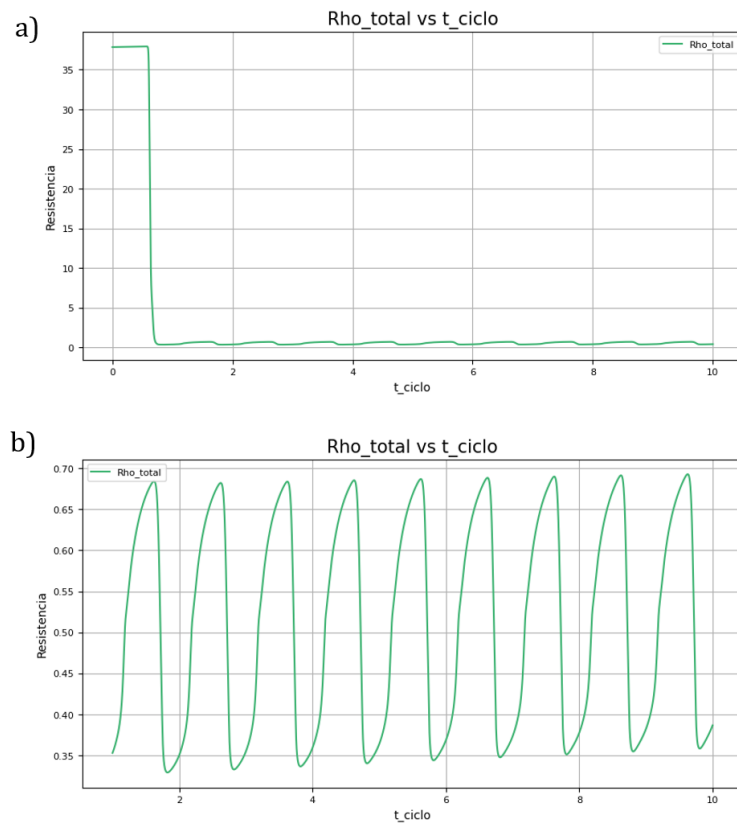


Figura 45: Resistividad de la muestra en función del número de ciclos. En (a) se observa una abrupta caída en el primer ciclo, debido al reacomodamiento de las vacancias situadas en los extremos de la muestra. En (b) se grafica a partir del segundo ciclo de tensión aplicado donde se ve una oscilación de la resistencia entre los estados HR y HL.

Por otro lado, es posible construir curvas de resistencia en función del estímulo aplicado como se observa en la Figura 46. Puede verse que existe una deriva, con la resistencia bajando hasta estabilizarse; esto es consistente con lo observado en la Figura 45 (b).

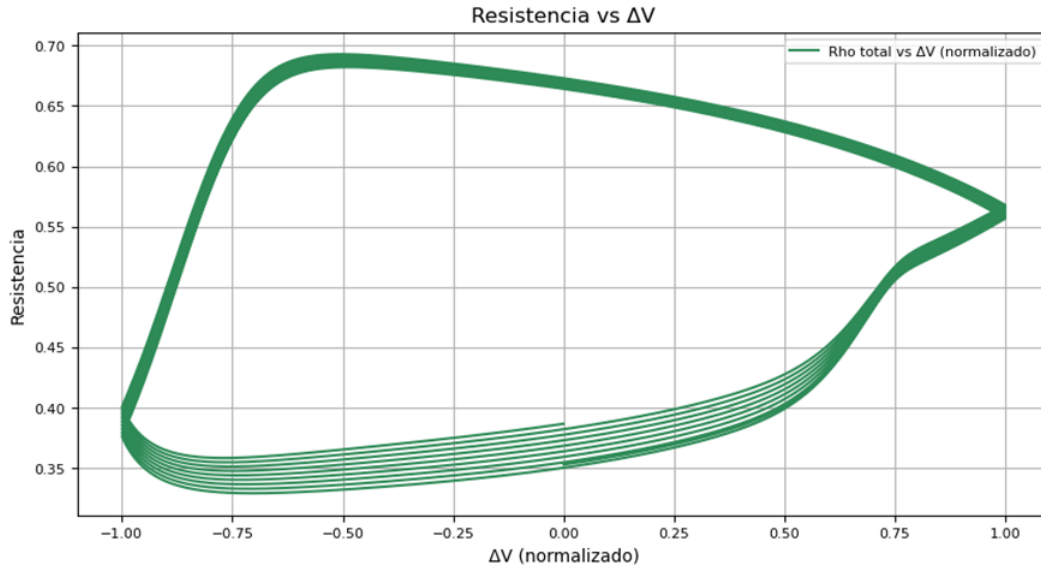


Figura 46: HSL para muestra con reservorio en el extremo izquierdo, graficado a partir del segundo ciclo de tensión aplicado.

Es importante destacar que, desde el punto de vista experimental, las muestras expuestas a condiciones de humedad alcanzan una saturación en la humedad que pueden absorber. Esto implica que existe un estado en el que la muestra no adquiere más vacancias desde el ambiente. En nuestro modelo el sistema experimental no llega a esa condición de equilibrio, sino que constantemente adquiere vacancias del reservorio. Es posible utilizar esta herramienta para aumentar la resistencia de la muestra hasta que se alcanza un estado de saturación o resistencia determinada, y en ese caso desconectar el reservorio. Esto constituye una justificación experimental para la limitación anteriormente descrita en (35).

Uno de los objetivos planteados en este trabajo es la incorporación de factores ambientales, pero es necesario que cumplan con condiciones de convergencia ya que de lo contrario cuando se escale el sistema y se estudien ensambles de dispositivos, se estará estudiando un periodo transitorio indefinido. Este criterio condice con la realidad porque un sistema experimental no puede admitir una densidad infinita de humedad en su estructura. Es por estos motivos que este trabajo propone la posibilidad de implementar en nuestra simulación la influencia de la humedad mediante el añadido de un reservorio de vacancias y definir un límite en el cual se cierra el reservorio una vez se alcanza una densidad de vacancias determinada en la muestra.

5. Implementación de redes no triviales

Una vez conocidos los límites del modelo para un dispositivo memristivo individual, realizamos simulaciones de los dispositivos en configuraciones con un orden creciente de complejidad, comenzando por arreglos en serie, antiserie, paralelo y antiparalelo. La idea de esta serie de ensayos es familiarizarnos con el funcionamiento de combinaciones básicas a fin de posteriormente crear ensambles con gran número de dispositivos donde los resultados no son triviales.

En el análisis que realizaremos a lo largo de este capítulo, fijaremos algunas variables internas del modelo individual, a saber: distribución inicial de vacancias inhomogénea para reducir el *forming*, condiciones de humedad (no utilizaremos reservorios de vacancias), y resistividad local específica en los dispositivos individuales (AL, AR, AB = (1E4,1E3,1)).

Por otro lado, los parámetros que usaremos para explorar el comportamiento de las redes son: Voltaje máximo aplicado, número de memristores en la red, conexiones eléctricas, influencia de la temperatura, dependencia de la polaridad y número de ciclos del experimento.

A continuación, se describirán los experimentos realizados con circuitos serie, antiserie, paralelo y antiparalelo. Al referirnos a las configuraciones anti, hacemos referencia a que los parámetros AL y AR se encuentran invertidos en uno de los memristores respecto a lo especificado en el conjunto de parámetros de referencia.

5.1. Leyes de Kirchoff

A fin de analizar en primer punto combinaciones simples de dispositivos memristivos, y posteriormente mallas de carácter más complejo, es necesario recurrir a las leyes de Kirchoff para poder estudiar los circuitos y comprender la dinámica de mallas.

Primera ley de Kirchoff

Esta ley también es llamada ley de nodos o ley de corrientes. Se basa en el principio de la conservación de la carga y señala que en cualquier nodo (siendo un nodo un punto de una red eléctrica en el cual convergen tres o más conductores) la suma de las corrientes que entran en ese nodo es igual a la suma de las corrientes que salen. Por lo tanto, la suma de todas las corrientes que pasan por el nodo es igual a cero.

$$\sum_{k=1}^n I_k = I_1 + I_2 + I_3 + \dots + I_n = 0 \quad \text{Ecuación 16}$$

Segunda ley de Kirchoff

Esta ley también es conocida como ley de tensiones de Kirchoff. Se basa en la conservación de un campo potencial de energía. Dada una diferencia de potencial, una carga que ha completado un lazo cerrado no gana o pierde energía al regresar al potencial inicial. Se puede expresar de la siguiente forma: en un circuito cerrado, la suma de todas las caídas de tensión es igual a la tensión total suministrada. De forma equivalente, la suma algebraica de las diferencias de potencial eléctrico en un circuito cerrado es igual a cero.

$$\sum_{k=1}^n V_k = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n = 0 \quad \text{Ecuación 17}$$

5.1.1. Circuito serie

En este primer experimento se conectan dos memristores en serie tal como se observa en la Figura 47. La configuración individual de cada memristor es la descrita en el conjunto de parámetros de referencia. Es importante destacar que por una cuestión geométrica y tecnológica no es posible realizar mediciones experimentales en arreglos serie o paralelo de dos nanohilos de plata, por lo que esta serie de experimentos serán de utilidad para conocer la respuesta eléctrica de los memristores en arreglos simples antes de crear ensambles complejos.

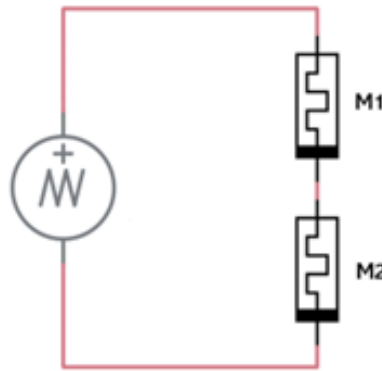


Figura 47: Conexión del circuito serie.

En esta configuración, es necesario aumentar el voltaje máximo aplicado, ya que al disponer dos dispositivos en serie es necesario incrementar el voltaje de la fuente para observar caídas de tensión significativas y que así se produzca la formación del ciclo de histéresis. Por lo tanto, en este análisis se optó por duplicar V_{max} (pasando de 100 a 200 u.a.).

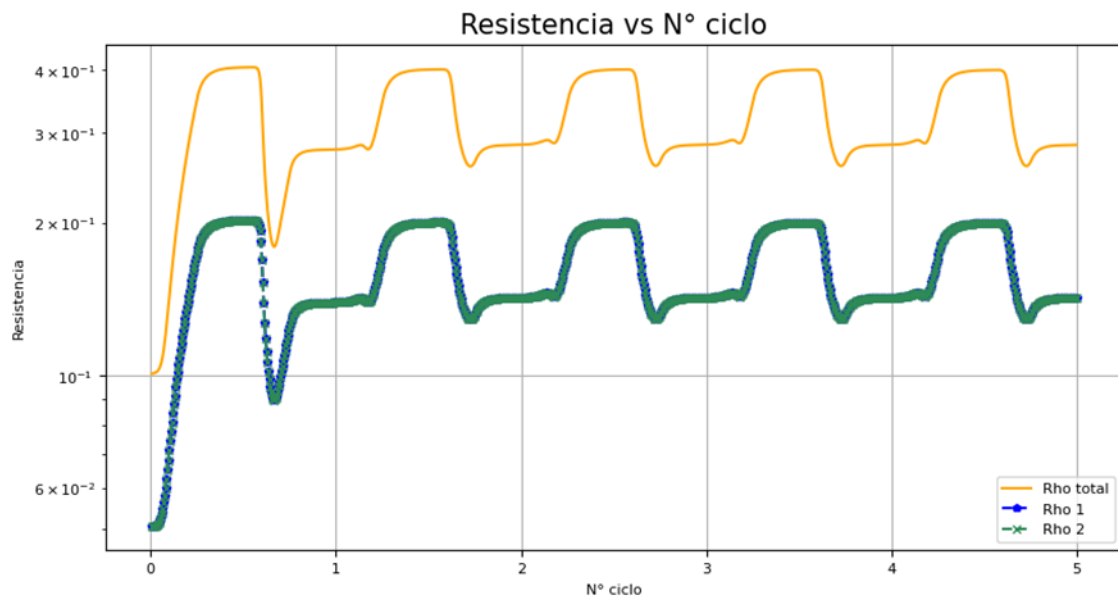


Figura 48: R-N° ciclo para circuito serie. Se puede observar la superposición de las curvas R-V para los memristores individuales.

En la Figura 48 se puede observar que, por tratarse de dos dispositivos iguales dispuestos en serie, ambos memristores (curvas azul y verde, superpuestas) se comportan de la misma forma. Por lo tanto, el gráfico de evolución de su resistencia en función del número de ciclo aplicado es el mismo para ambos dispositivos. Consecuentemente, la curva de resistencia

total será la suma de ambos memristores por estar dispuestos en serie, y se puede observar en color amarillo en la misma figura.

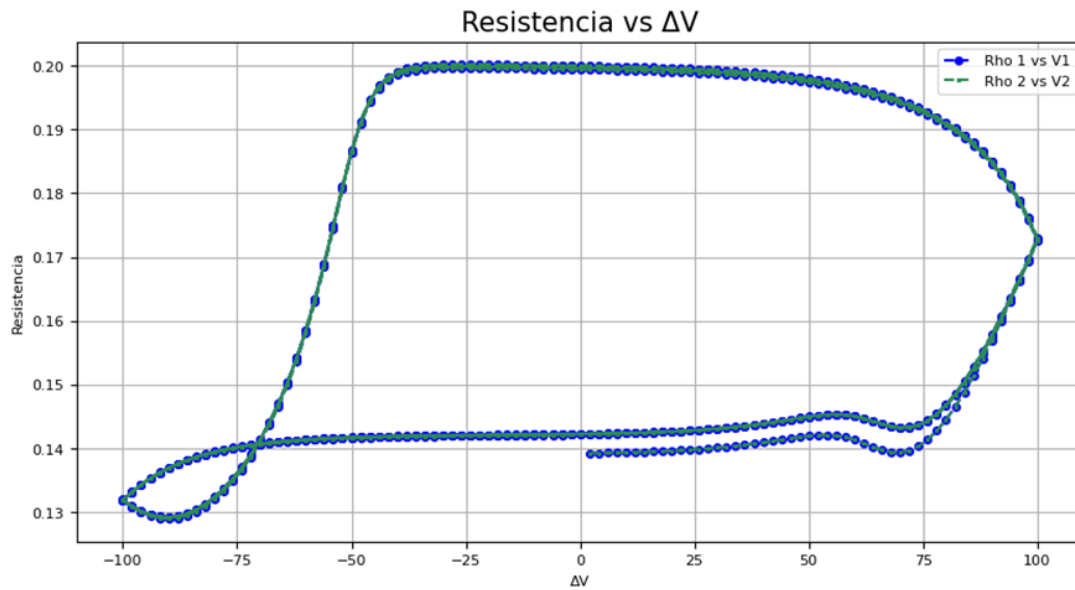


Figura 49: HSL de circuito serie. Se observan en la imagen las curvas R-V de cada memristor individual.

En la Figura 49, se puede observar la resistencia en función de la caída de tensión de cada dispositivo. En este caso se observa que por la disposición serie y la simetría de ambos dispositivos memristivos, ambos presentan la misma curva *HSL*. Si calculamos la resistencia total del circuito sumando la resistencia de cada memristor es trivial concluir que la curva mantendrá la misma forma, como se observa en la Figura 50.

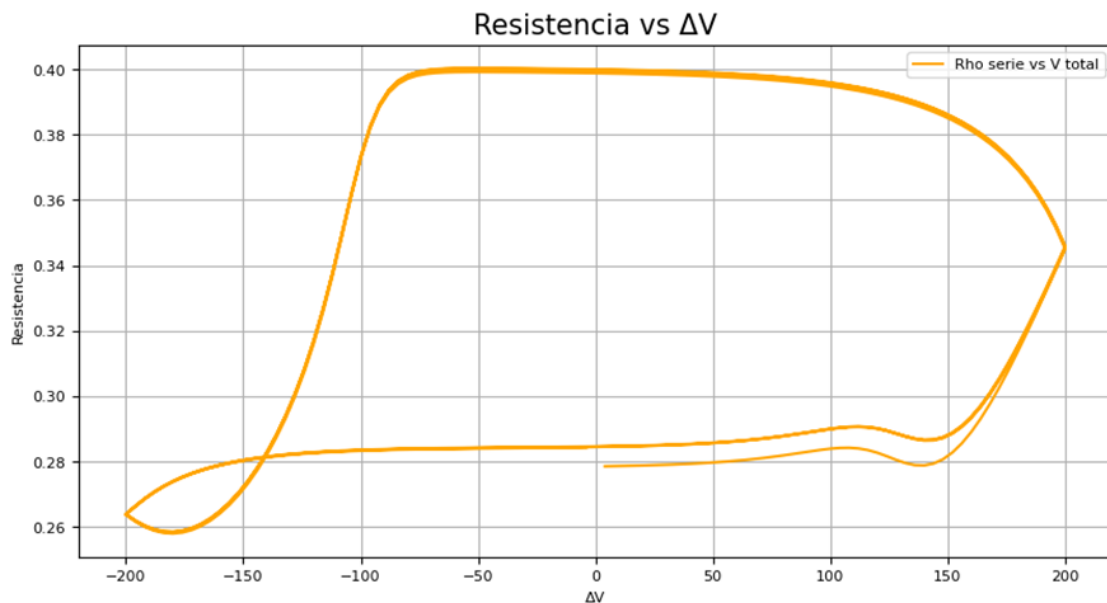


Figura 50: HSL de circuito serie. Se observa en la imagen la curva R-V de la resistencia total del circuito.

5.1.2. Circuito antiserie

En este caso, invertimos los parámetros de resistividad de los extremos de uno de los memristores, tal como se explicó anteriormente. Este detalle se puede apreciar en el conexionado graficado en la Figura 51.

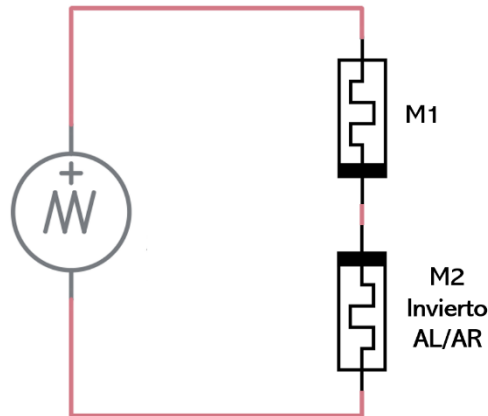


Figura 51: Conexionado del circuito antiserie.

Se puede observar en la Figura 52 que ambos memristores trabajan en anti-fase, y los estados *HR* y *LR* están intercalados en función del tiempo.

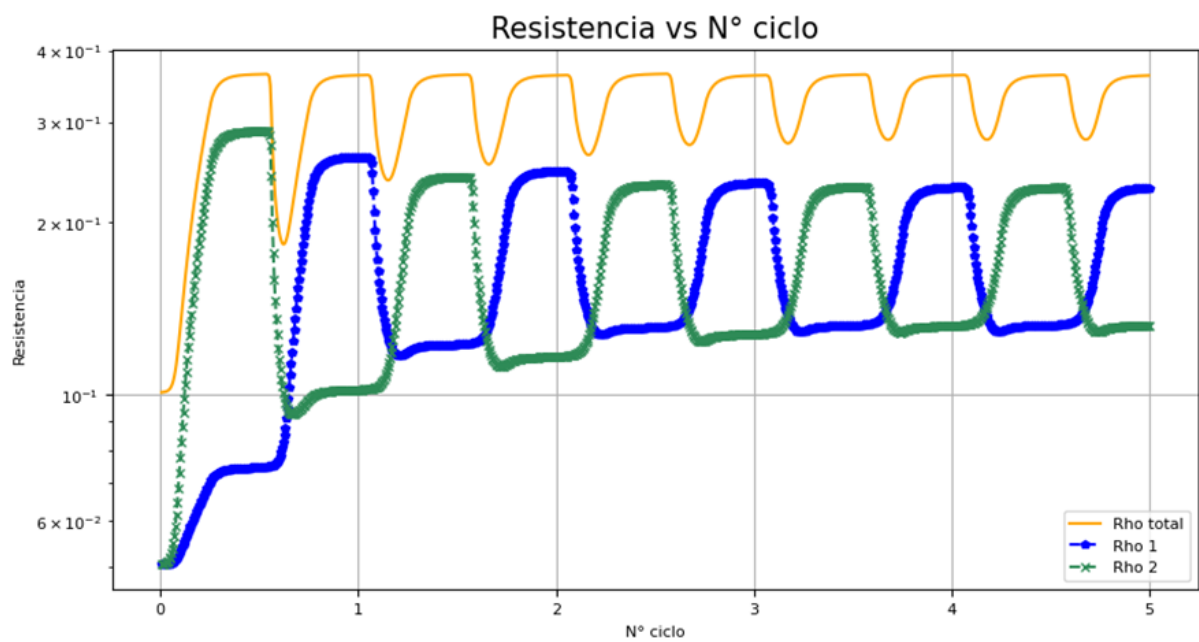


Figura 52: R - N° ciclo para circuito anti-serie.

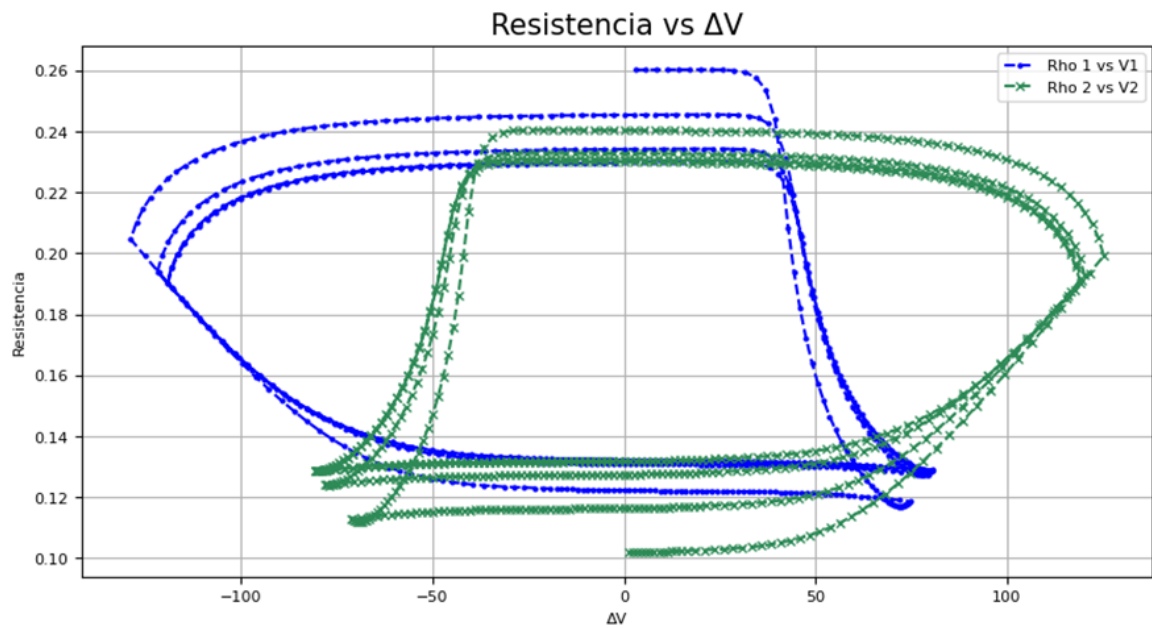


Figura 53: HSL de circuito anti-serie. Se observa en la imagen las curvas R-V de cada memristor individual.

En el gráfico R-V (Figura 53), se puede observar que los memristores operan de forma antisimétrica, debido a la diferencia en las resistividades locales de los extremos.

Sin embargo, al analizar el conjunto, se puede ver que la curva total presenta una forma con tendencia simétrica. Esto se puede explicar por el hecho de que, al estar conectados en serie, la resistencia total del conjunto será la suma de las resistencias de ambos memristores. Los estados de *HR* y *LR* se compensan, dando lugar a un resultado similar a un único memristor simétrico que tiene una forma de mesa con patas, como se observa en la Figura 54.

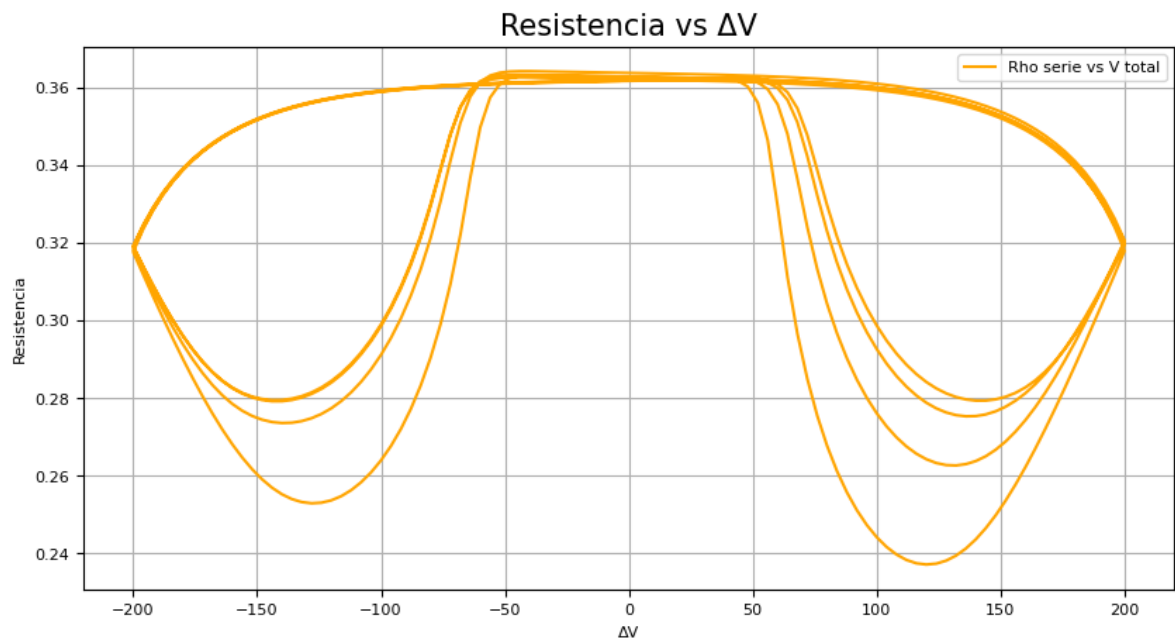


Figura 54: HSL de circuito anti-serie. Se observa en la imagen la curva R-V de la resistencia total del circuito.

5.1.3. Circuito paralelo

En el análisis en paralelo, como ambos dispositivos memristivos comparten la misma tensión de la fuente, no es necesario incrementar el voltaje como se hizo en los análisis en serie. Utilizamos el voltaje indicado en el conjunto de parámetros de referencia para un dispositivo individual, $V=100$ u.a. El conexionado eléctrico se puede ver en la Figura 55.

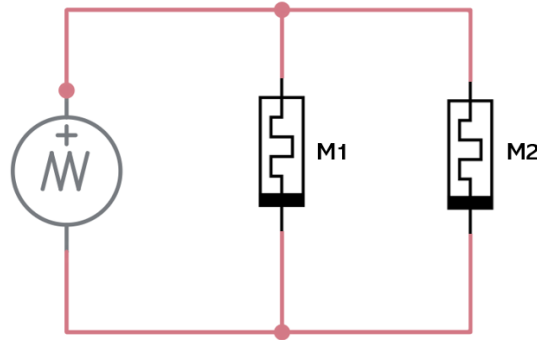


Figura 55: Conexionado del circuito paralelo.

En la Figura 56 se grafica la resistencia eléctrica en función del número de ciclo del experimento. Como se puede observar, la resistencia de ambos memristores es igual entre sí en cada paso del experimento, debido a que ambos memristores están configurados con los mismos parámetros y reciben la misma caída de tensión. Esto mismo puede observarse en la Figura 57, donde se grafica los HSL de ambos dispositivos memristivos.

En la Figura 56 en línea amarilla se ve la curva de la resistencia total del circuito, que por tratarse de dos memristores dispuestos en paralelo su resistencia será menor a la de las resistencias individuales.

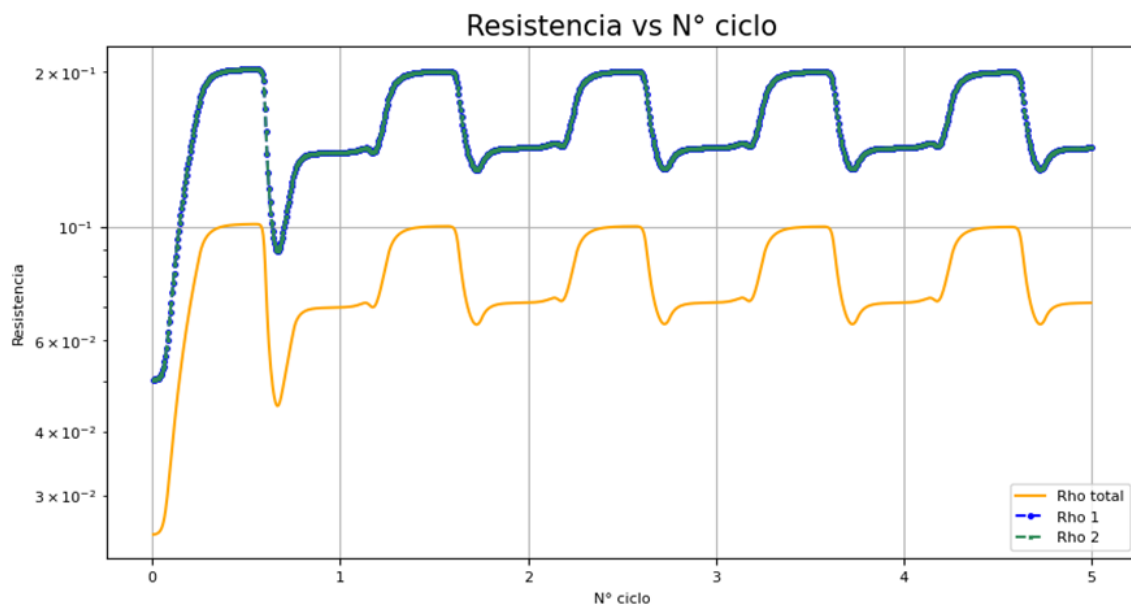


Figura 56: Gráfico R-N° ciclo para circuito paralelo.

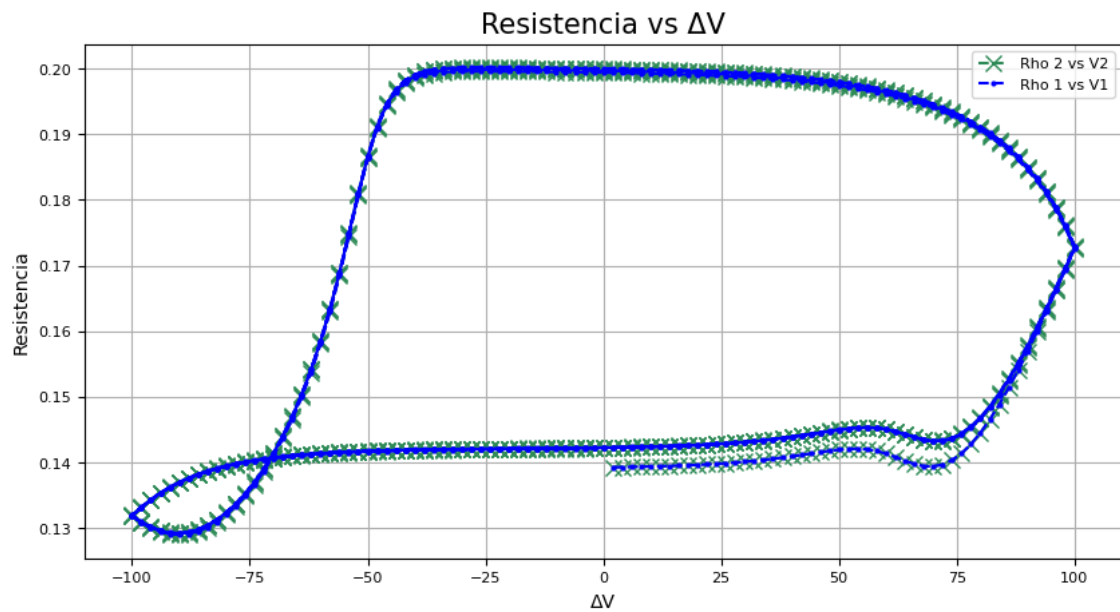


Figura 57: HSL de circuito paralelo. Se observa en la imagen las curvas R-V de cada memristor individual.

El mismo criterio aplica para el gráfico R- ΔV , donde las curvas de ambos memristores son iguales. Al graficar la resistencia total del circuito, la forma de la curva HSL será igual a la de los memristores individuales pero los valores de resistencia serán inferiores al de los elementos individuales debido a su configuración en paralelo.

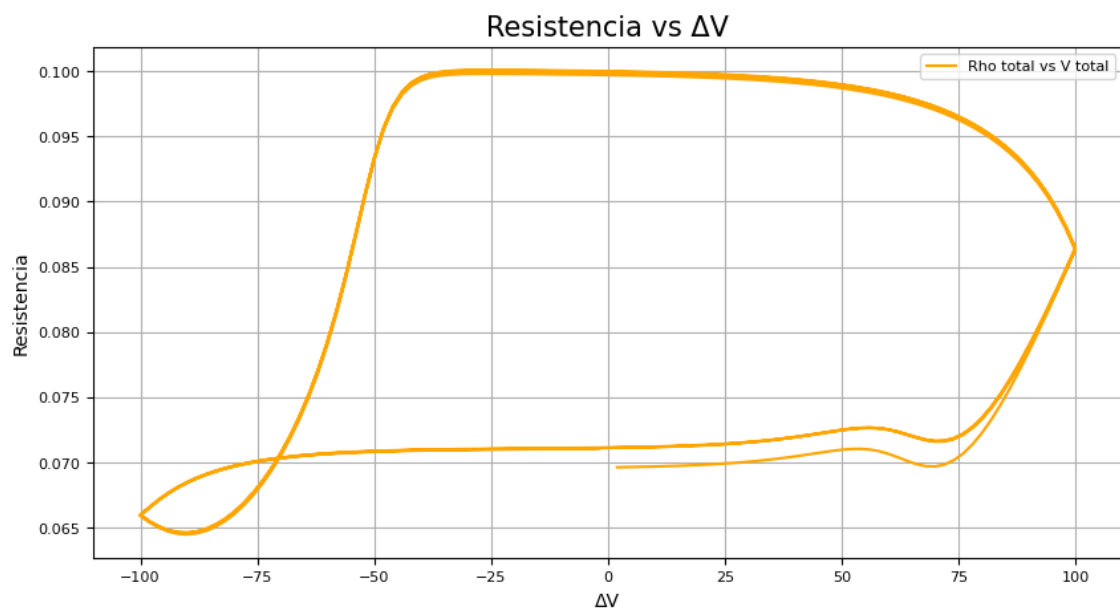


Figura 58: HSL de circuito paralelo. Se observa en la imagen la curva R-V de la resistencia total del circuito.

5.1.4. Circuito antiparalelo

En este caso, se repite el análisis en paralelo de dos memristores con la salvedad de que se invierten los valores de la resistividad local en los extremos (AL y AR). El conexionado eléctrico se puede ver en la Figura 59.

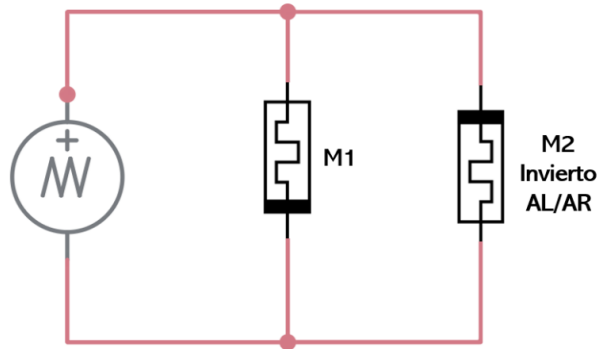


Figura 59: Conexionado del circuito antiparalelo.

De esta manera, los resultados obtenidos fueron los siguientes:

En la Figura 60 se puede ver la curva R vs N° ciclo, y se puede notar cómo ambos memristores funcionan en anti-fase uno respecto del otro. Los estados HR y HL están opuestos, de forma similar al obtenido en el caso de resistencias antiserie.

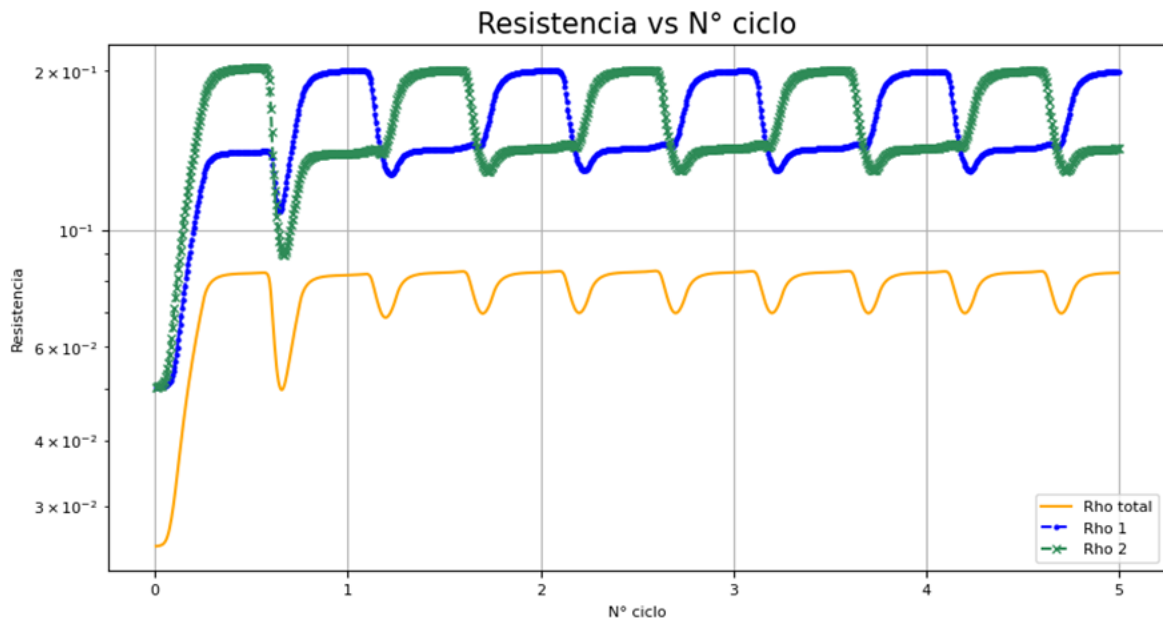


Figura 60: R - N° ciclo para circuito antiparalelo.

Las curvas R - V son antisimétricas, tal como se observa en la Figura 61.

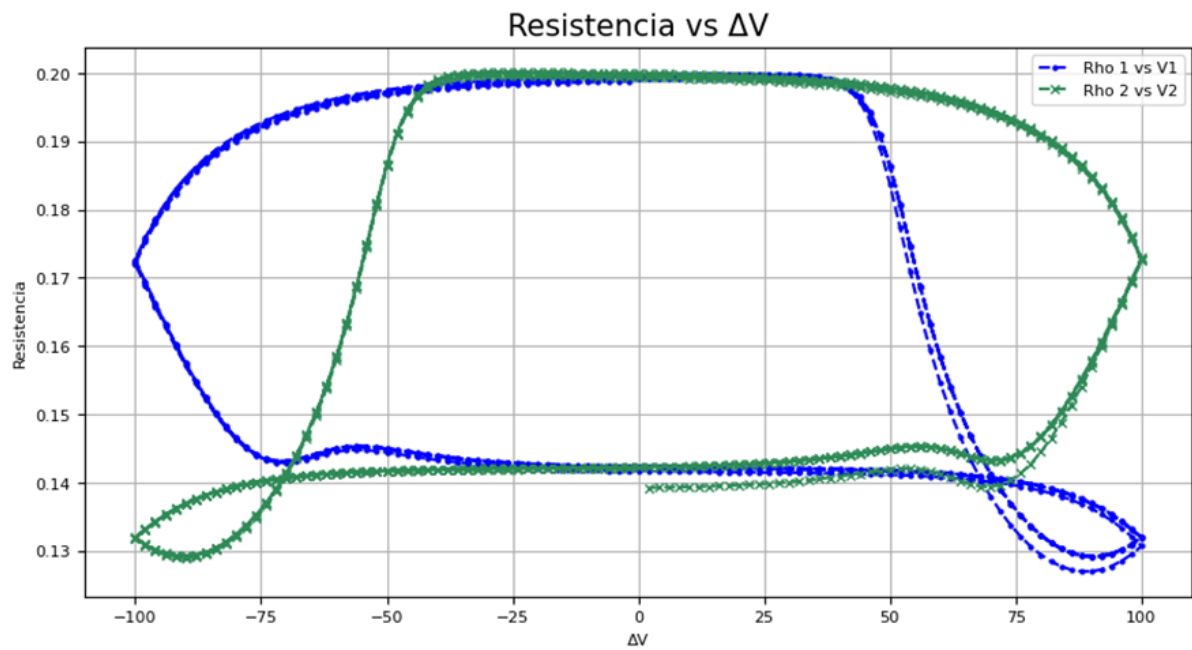


Figura 61: HSL de circuito antiparalelo. Se observa en la imagen las curvas R-V de cada memristor individual.

En el caso de la resistencia total del circuito, calculado como dos resistencias dispuestas en paralelo la curva R vs ΔV da como resultado una estructura simétrica similar a la mesa con patas tal como se observa en la Figura 62.

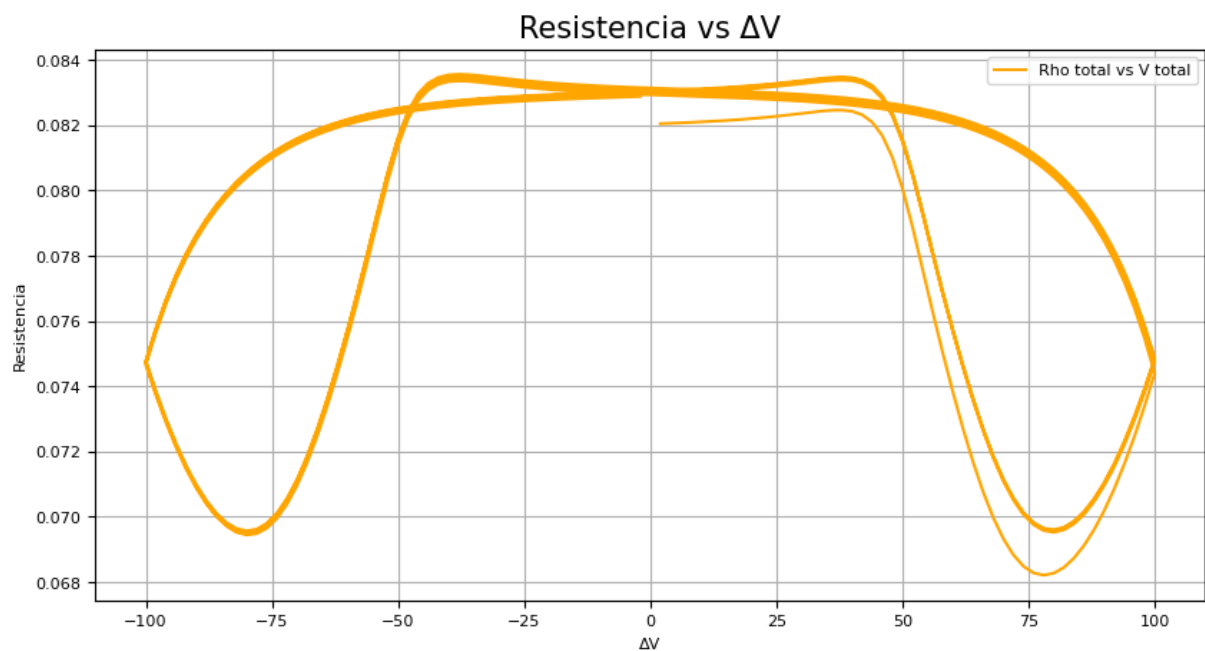


Figura 62: HSL de circuito antiparalelo. Se observa en la imagen la curva R-V de la resistencia total del circuito.

5.2. Redes

Para crear el conexionado de múltiples memristores se optó por utilizar el motor *NGSPICE* mediante la herramienta *PySPICE* (37) como módulo integrado al código nativo en Python para la resolución de las leyes de Kirchoff y, en particular, el cálculo de las caídas de potencial entre cada nodo (lo cual provee la señal externa que termina siendo aplicada a cada unidad memristiva). Los datos de entrada requeridos por *PySPICE* para operar es un listado que describe los elementos que componen el circuito y sus conexiones, llamado *Netlist*.

Cabe destacar que el uso de *PySPICE* en este trabajo se limita a la resolución de los potenciales entre los nodos entre los que se conectan los memristores, y que el modelo individual de cada dispositivo memristivo se resuelve mediante el modelo *VEOV* programado en Python. De esta forma, se plantea la configuración de una red en el *Netlist*, y mediante la aplicación *PySPICE* se resuelve la malla y se obtiene la caída de tensión en cada memristor. Con esta información, se calcula la nueva distribución de vacancias en cada memristor individual mediante una función definida en Python y por lo tanto se obtiene el nuevo valor de resistencia de cada dispositivo individual. En este punto se aplica un nuevo *step* y se aplica una nueva tensión en la red, volviendo a iniciar este proceso iterativo.

Se programó la configuración de la red de forma que es posible resolver cualquier circuito de tamaño $N \times M$ nodos (siendo N el número de filas y M el número de columnas). En cada arista de la red (es decir, entre cada nodo) irá situado un memristor, por lo que el número de nodos de la red será:

$$N_{\text{nodos}} = N \cdot M \quad \text{Ecuación 18}$$

y el número de memristores será:

$$N_{\text{mem}} = N \cdot (M - 1) + M \cdot (N - 1) \quad \text{Ecuación 19}$$

En el caso de una red cuadrada ($N \times N$ nodos) esta ecuación se simplifica de la siguiente forma:

$$N_{\text{mem}} = 2N \cdot (N - 1) \quad \text{Ecuación 20}$$

Mediante nuestro código es posible definir las características de resistividad local de cada memristor de forma individual, a fin de estudiar cómo afecta la incorporación de asimetrías a la malla.

Teniendo en cuenta que el motor *PySPICE* resuelve los circuitos mediante las leyes de Kirchoff y con el fin de validar su correcto funcionamiento, construimos redes simples de resistencias fijas a las que aplicamos un pulso de tensión continuo en distintas configuraciones y exportamos los resultados de la caída de tensión en cada elemento. La exactitud de estos resultados fue verificada comparándolos con el *software* comercial *NI Multisim* (38), ampliamente utilizado en el diseño de circuitos electrónicos y simulación mediante *SPICE*.

El código programado para construir las redes nos permite tener una gran flexibilidad para realizar experimentos modificando los parámetros de la malla. El objetivo de este capítulo es comprender el comportamiento de las redes de memristores al aumentar sucesivamente el número de nodos que la componen y evaluar la introducción de cambios que permitan acercar el modelo computacional a la realidad experimental.

5.2.1. Análisis de redes cuadradas

Al analizar el comportamiento de redes cuadradas que involucren un gran número de memristores, el estudio de los *HSL* de los memristores individuales no es una forma pragmática de comprender el comportamiento de la red. Por lo tanto, a fin de evaluar la respuesta en redes no triviales, utilizaremos los siguientes gráficos:

- Gráfico de resistencia remanente de la red: se grafica la resistencia total de la red en aquellas condiciones en que la señal externa se vuelve nula (es decir, en el inicio de cada semiciclo de la señal triangular). Como en nuestro caso aplicamos 10 ciclos de tensión, cada uno compuesto por un semiciclo positivo y uno negativo, tendremos en total 20 estados de resistencia remanente en la red que usaremos en los gráficos presentados en este capítulo. Cuando la red presente una conmutación no volátil, se podrán observar estados de alta y baja resistencia.
- Mapa de resistencia individual de cada dispositivo de la red: un gráfico intuitivo donde se visualiza la resistencia de cada memristor mediante una escala de colores. Este gráfico resulta útil porque permite detectar a simple vista la conmutación de aquellos memristores que se activan con la señal eléctrica externa.

Como se explicó anteriormente, el modelo *VEOV* no converge estrictamente hablando, sino que presenta una deriva en la que progresivamente disminuye el valor de resistencia de los estados *HR* y *HL* (ver Figura 26). Por las pruebas realizadas, consideramos que 10 ciclos son suficientes para que el cambio relativo en los estados de resistencia (de alta y de baja) sea menor al 1%, por lo que esta será la condición que emplearemos como criterio de estabilización de la red.

Por otro lado, proponemos realizar sucesivos análisis en redes cuadradas con una cantidad incremental de unidades. De esta forma continuaremos la evaluación sistemática del comportamiento de la red, pasando del estudio de memristores individuales y arreglos duales (serie, antiserie, paralelo y antiparalelo) hacia arreglos geométricos incrementales (3x3, 4x4, etc.).

5.2.2. Análisis en función de las dimensiones de la red

En este apartado realizaremos experimentos tomando el conjunto de parámetros de referencia, pero eligiendo un voltaje fijo ($V=1500$ u.a.) e incrementando sucesivamente el número de nodos que conforman redes cuadradas. Este criterio surge al considerar las restricciones experimentales, ya que el voltaje de las fuentes de ensayo es limitado y deben tenerse en cuenta factores como la disipación de potencia en la red memristiva.

La Figura 63 muestra la disposición y conexión de la fuente de tensión en una red de memristores de 3x3 nodos. La fuente se conecta entre el primer nodo de la malla (N1, nodo superior izquierdo), y el último nodo en la diagonal opuesta (N9, nodo inferior derecho). Esta configuración presenta un camino simétrico para la corriente eléctrica que debe atravesar el circuito desde un extremo de la diagonal hacia el otro. En la red de la Figura 63, los memristores M2 y M5 están dispuestos en serie al igual que los memristores M8 y M11, por lo que la corriente que los atraviesa es la misma. Los nodos entre los que se conecta la fuente (que constituyen aquellos en los que se aplicará la señal externa) condicionan la geometría de la red además de la propia arquitectura planteada.

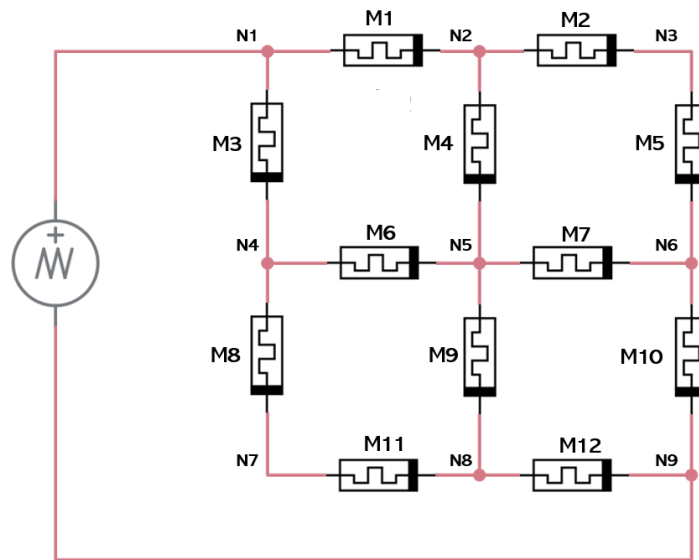


Figura 63: Conexión de la red para el análisis de resistencia remanente en función de las dimensiones de la red.

Teniendo en cuenta esta configuración, realizamos experimentos incrementando sucesivamente el número de nodos que conforman redes cuadradas. En la Figura 64 se observa un gráfico que muestra los estados de alta y baja resistencia en función del número de nodos del arreglo. En el caso de un memristor individual (1x1), la escala del gráfico no permite apreciar la dispersión de los estados de HR y LR . Comparando con el caso de un dispositivo aislado, las redes de memristores muestran una dinámica mucho más interesante dada por la evolución de cada componente que forma parte de la malla.

La Figura 64 resume el comportamiento de los estados de resistencia obtenidos en redes cuadradas de dimensiones crecientes. Dado que a cada red se le aplican 10 ciclos de una señal triangular de amplitud 1500 u.a., los estados resistivos HR y LR van evolucionando conforme pasa el tiempo por motivos anteriormente descritos. Dicha evolución se refleja en la Figura 64 como un conjunto de 20 puntos para cada estado medido al finalizar el semiciclo de cada período de señal externa aplicada.

A grandes rasgos, en función de las dimensiones de la red pueden notarse dos características notables: una tendencia general a estabilizar los valores de resistencia (la envolvente puede considerarse asintótica) y una reducción sistemática de los valores de resistencia asociados a redes de dimensión lateral par con respecto a su caso inmediato anterior. Este segundo comportamiento al que denominaremos 'forma de sierra' es intrigante e intentaremos responderlo en experimentos sucesivos.

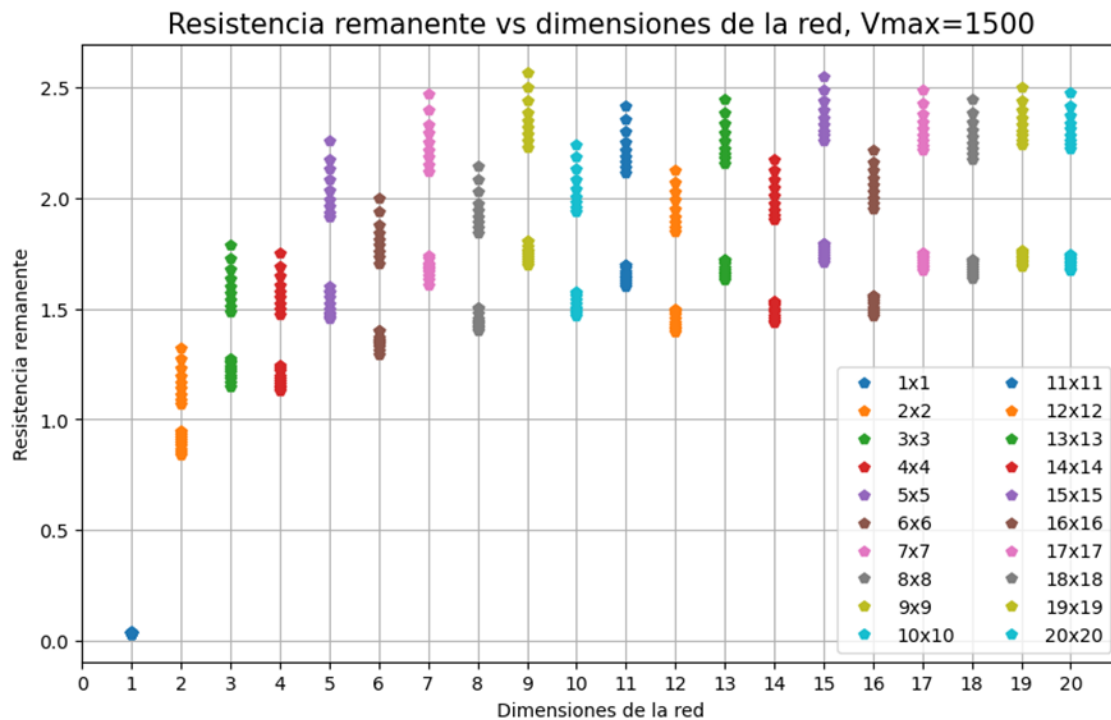


Figura 64: Resistencia remanente en función de las dimensiones de la red para un voltaje máximo $V_{max}=1500$ u.a.

A continuación, se presentan los resultados al repetir este análisis modificando el voltaje máximo aplicado, a fin de estudiar si este parámetro influye en la tendencia observada en la Figura 64. Usamos valores de $V_{max} = 1000$ u.a. y $V_{max} = 2000$ u.a., a fin de aplicar valores distintos pero cercanos a $V_{max}=1500$ u.a. para que no resulte necesario cambiar la cantidad de pasos "s" del experimento.

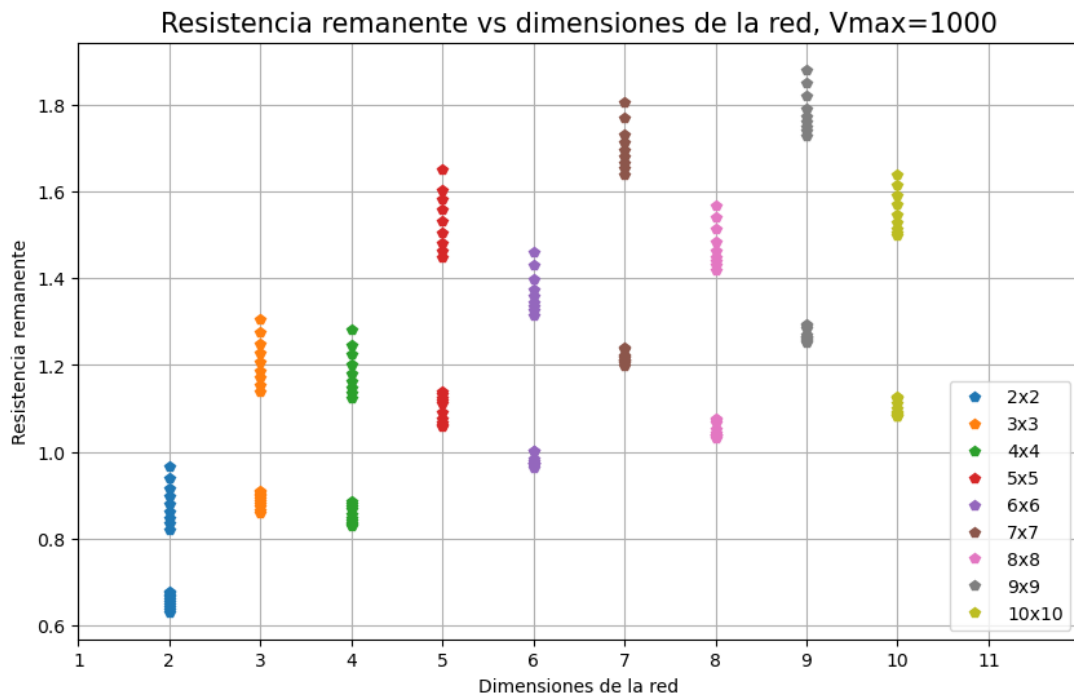


Figura 65: Resistencia remanente en función de las dimensiones de la red para un voltaje máximo $V_{max}=1000$ u.a.

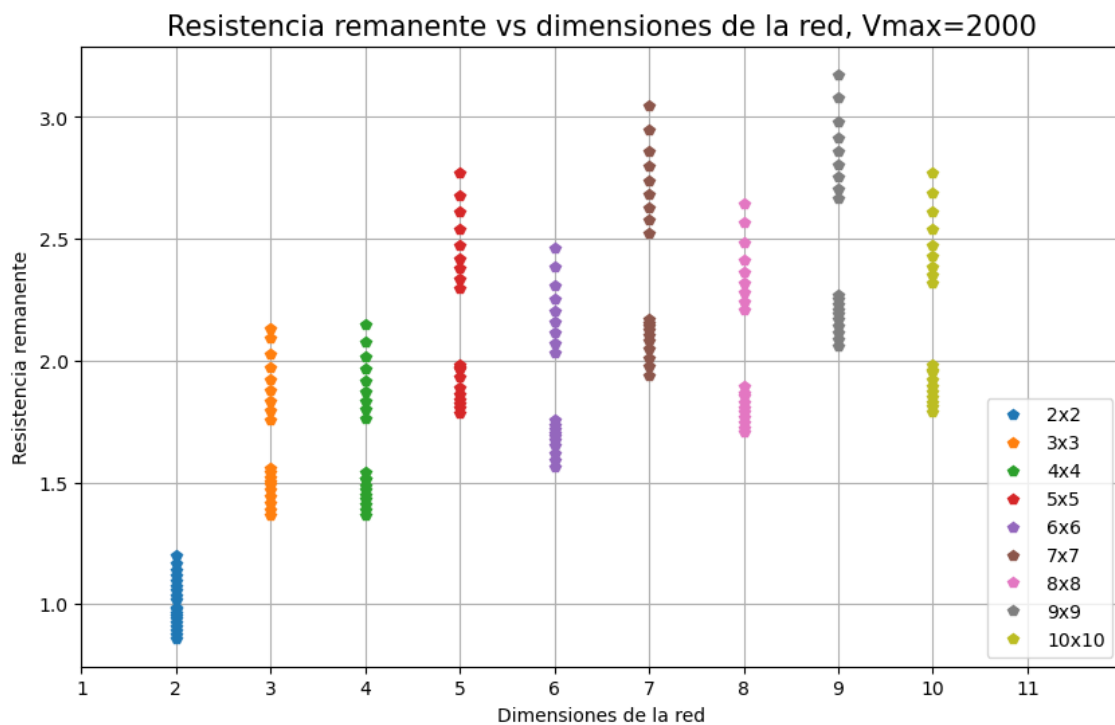


Figura 66: Resistencia remanente en función de las dimensiones de la red para un voltaje máximo $V_{max}=2000$ u.a.

En la Figura 65 y la Figura 66 se puede apreciar que a medida que aumenta el voltaje máximo aplicado en la red, se observan dos claros efectos: tiende a aumentar la dispersión de los valores obtenidos y también se incrementa la resistencia total de la red. Adicionalmente, los tres gráficos muestran una forma de sierra en los sucesivos valores de

resistencia remanente en función del voltaje. La forma de sierra que se observa en las tres figuras es parte de una tendencia mayor que parece estabilizarse asintóticamente al aumentar el número de nodos de la red.

Esto se puede interpretar considerando que, al aplicar una señal externa en función del tiempo (o del paso de simulación), se forma un camino preferencial para la corriente (asociado con aquel que represente la menor resistencia posible). Por el circuito equivalente que se forma debido a la arquitectura de la red y a la conexión de la fuente, algunas zonas de la red están sometidas a una mayor caída de tensión, siendo éstas las más proclives a evidenciar cambios resistivos apreciables. Es importante destacar que al aumentar el número de memristores que conmutan, como cada uno incrementa su resistividad, se genera un incremento en la resistencia global de la red.

Esto se puede verificar observando los gráficos *HSL* de las unidades individuales en una red simple como la red de 3x3 nodos que se observa en la Figura 67 y la Figura 68.

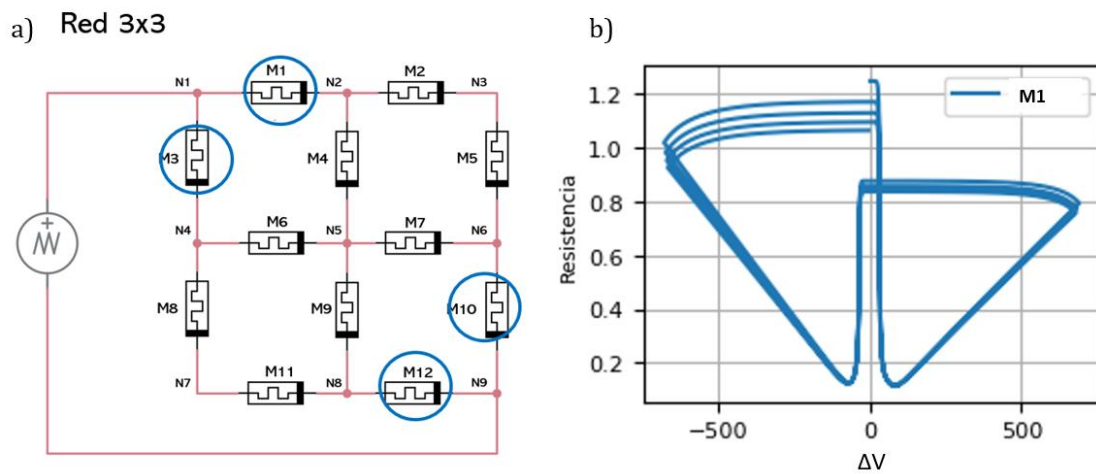


Figura 67: (a) Red 3x3, resaltando los memristores que reciben la mayor caída de tensión. (b) HSL del memristor M1. Los gráficos R-V de los memristores M3, M10 y M12 serán similares por su disposición simétrica en la red.

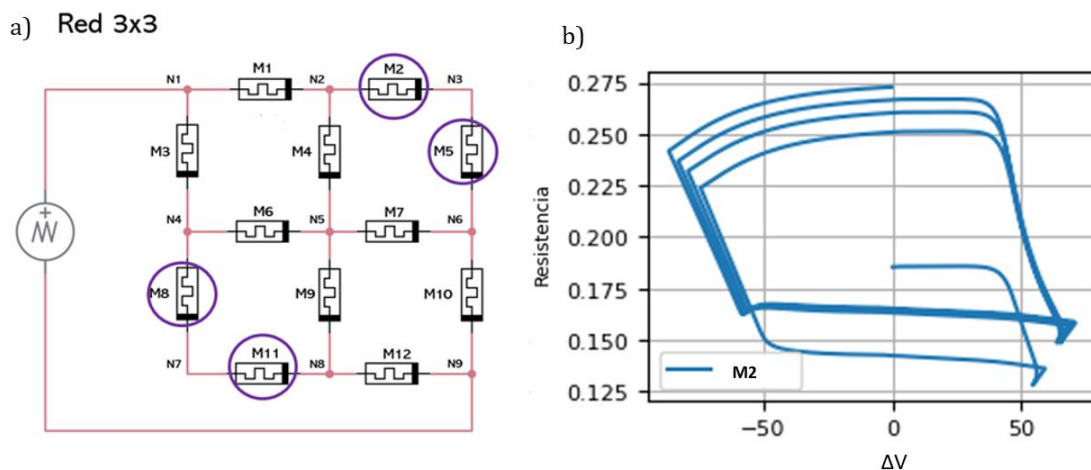


Figura 68: (a) Red 3x3, resaltando los memristores que reciben la menor caída de tensión. (b) HSL del memristor M2. Los gráficos R-V de los memristores M5, M8 y M11 serán similares por su disposición simétrica en la red.

Los memristores M1, M3, M10 y M12 ocupan posiciones relevantes debido a la arquitectura de la red (Figura 67 (a)) y al conexionado eléctrico, y por lo tanto reciben una mayor circulación de corriente y caída de tensión (Figura 67 (b))

Otras unidades, como M2, M5, M8 y M11, ocupan posiciones periféricas en el circuito eléctrico (Figura 68 (a)). En estas posiciones es preferible que la caída de tensión sea la menor posible, ya que, dependiendo de la tensión que les sea aplicada, comenzarán a conmutar y retrasarán la convergencia total de la red. Esto se debe a que las celdas periféricas, con un bajo nivel de tensión aplicado requieren múltiples ciclos para estabilizarse y no mostrar la deriva que se observa en la Figura 68 (b).

Esto implica que el voltaje que se aplique experimentalmente no debe ser el voltaje máximo que admitan las instalaciones experimentales, sino que es conveniente incrementar el voltaje aplicado sucesivamente hasta que se observe una conmutación estable en una cantidad de ciclos aceptable. Al aumentar el voltaje sin límite, la deriva también aumentará, ya que debido al elevado número de unidades fundamentales que constituyen las muestras experimentales, siempre habrá dispositivos periféricos que pueden ser estimulados con cada ΔV adicional. Entonces, no necesariamente se debe aplicar un voltaje máximo en las muestras experimentales.

Por otro lado, en la Figura 69 se pueden observar los mapas de resistencia remanente en la red 5x5 con $V_{max} = 1500$. Optamos por graficar distintos estados de remanencia que son significativos para explicar el comportamiento de la red en esta configuración. Los mismos pueden observarse en la Figura 69 (X), donde se grafica la tensión en función del número de ciclo y se muestran los puntos en donde se grafica el mapa de resistencias.

En la Figura 69 (a) se puede ver el estado inicial de resistencias antes de iniciar el experimento. En este punto, el nivel de resistencia de cada dispositivo esta dado por la distribución de OV inicial. Al finalizar el primer ciclo de tensión (Figura 69 (b)), aquellos memristores conectados directamente a la fuente recibieron una mayor corriente eléctrica y por lo tanto se produce su conmutación con el consecuente aumento de resistividad.

En la Figura 69 (c) y (d), se pueden ver los estados resistivos en la mitad del ciclo 4 (es decir, cuando la tensión aplicada en la red es cero inmediatamente después de aplicar un semiciclo positivo, ver la Figura 69 (g)) y al iniciar el ciclo 5 (cuando la tensión externa es nula inmediatamente después de aplicar un semiciclo negativo). En estos mapas se puede notar un incremento en los niveles de resistencia de los memristores que ocupan posiciones centrales en la red.

En la Figura 69 (e) y (f), se observa el mismo efecto, pero con la característica que el nivel resistivo de la red se incrementa respecto a los ciclos anteriores. A mayor voltaje y número de ciclos aplicados, es mayor la cantidad de memristores que evoluciona aumentando su valor de resistencia.

En todos los mapas es posible notar el gradiente de resistencias que se produce entre los memristores situados cerca de los extremos de la fuente y aquellos dispositivos dispuestos en posiciones menos favorables al pasaje de corriente.

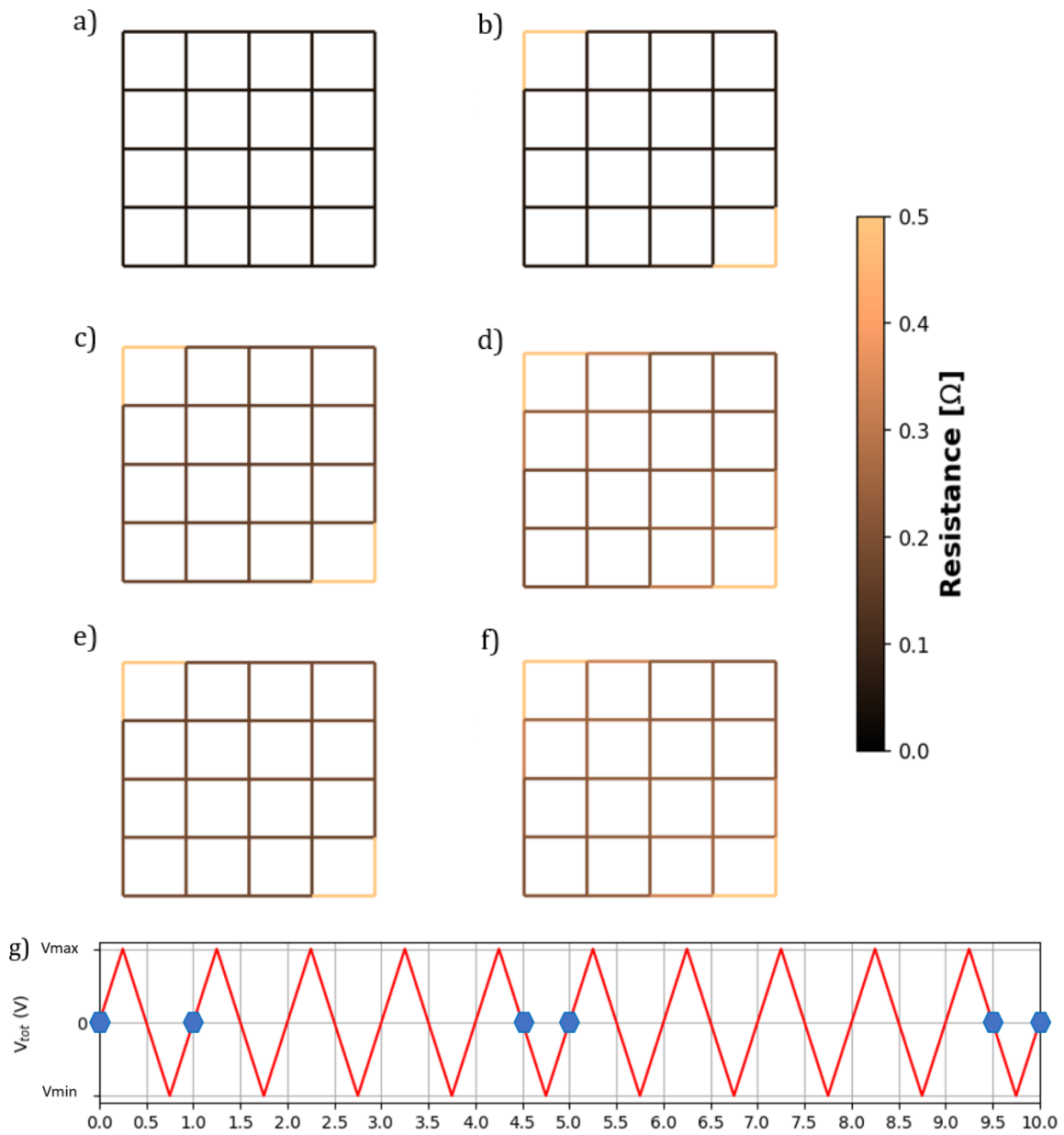


Figura 69: Mapas de resistencia remanente en red 5x5, $V_{max}=1500$ u.a. Resistencia de cada dispositivo en los ciclos: 0 (a), 1 (b), 4,5 (c), 5 (d), 9,5 (e), 10 (f). En (g), se grafican la tensión en función del número de ciclos aplicados y se indica en azul los estados de remanencia para los cuales se grafican los mapas.

5.2.3. Análisis incorporando influencia ambiental

En el Capítulo 4: *Incorporación de condiciones ambientales*, se realizaron experimentos considerando de factores ambientales en el modelo. En base a las conclusiones extraídas para el dispositivo individual, repetiremos las simulaciones de la influencia de la temperatura en redes para evaluar sus efectos en la dinámica de la red.

Respecto a la influencia de la humedad en redes de memristores este estudio será postergado debido a la gran capacidad de cómputo que requiere simular la aplicación de reservorios de *OV* en redes. Teniendo en mente que en la Sección 4.2.2. *Incorporación de condiciones ambientales: Humedad* se indicó la necesidad de incrementar en 3 órdenes de magnitud el número de pasos “s” para poder realizar esta simulación en un dispositivo individual, consideramos necesario relegar este estudio hasta que sea posible paralelizar el código y utilizar un *cluster* de computadoras.

5.2.3.1. Influencia de la temperatura en el mecanismo de conducción

Aplicando el mismo criterio que se explicó en la Sección 4.2, consideramos los efectos de la temperatura en el mecanismo de conducción mediante la aplicación de un factor denominado F_{TC} en el cálculo de la resistencia de cada dominio que compone al dieléctrico. En este caso, realizamos el experimento en una red 5x5 y al igual que en el caso del modelo individual, asignamos distintos valores al factor F_{TC} para medir su impacto en la resistencia colectiva de la malla.

En la Figura 70 se observa el gráfico de la resistencia remanente de la red en función del factor de temperatura de conducción, y se puede ver que la variación en los valores de *LRS* y *HRS* siguen la variación del factor F_{TC} . Estos resultados coinciden con los del modelo individual, presentados en la Figura 42, y muestran que el impacto de este cambio redonda en el escalado lineal de los valores de resistencia obtenidos.

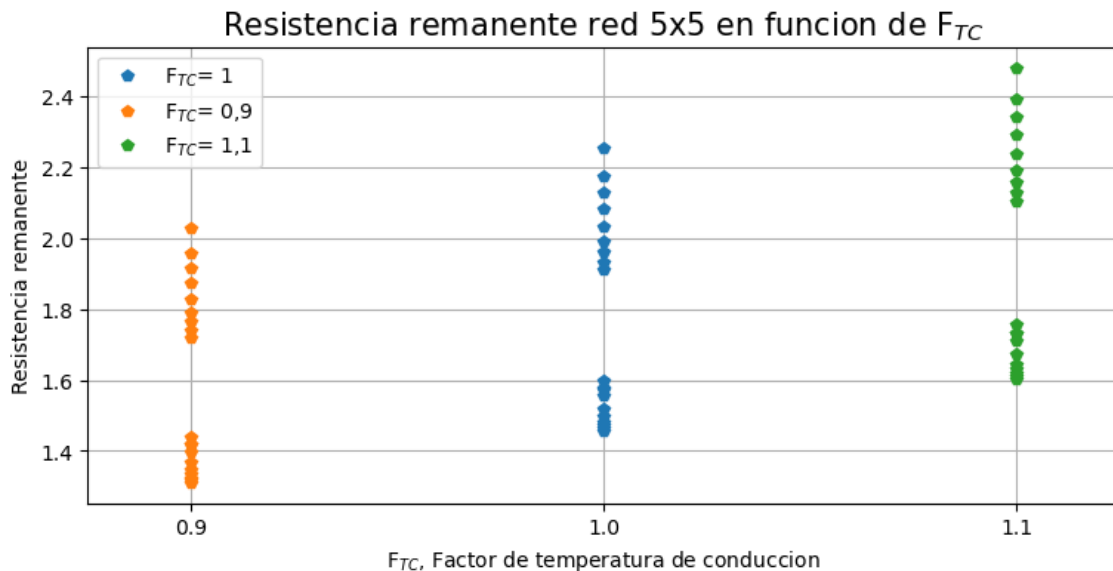


Figura 70: Resistencia remanente en función del factor de temperatura de conducción, en una red 5x5 con $V_{max}=1500$ u.a.

5.2.3.2. Influencia de la temperatura en el mecanismo de conmutación

Como se explicó previamente en la Sección 4 *Incorporación de condiciones ambientales*, consideraremos los efectos de la temperatura en el mecanismo de conmutación mediante su influencia en la movilidad de las vacancias. Para analizar el impacto de este fenómeno en las redes de memristores, realizamos una serie de experimentos variando el factor VB en una red de 5x5 nodos con un voltaje máximo constante ($V_{max}=1500$ u.a.).

En la Figura 71 se grafica la resistencia remanente de una red 5x5 en función de la movilidad de las vacancias. Como se explicó anteriormente, cada conjunto se compone de 20 puntos que indican la resistencia remanente de la red cuando la tensión externa es nula. De forma similar a los resultados del modelo individual presentados en la Figura 40, la resistividad remanente de la red disminuye conforme aumenta la movilidad de las vacancias. Una mayor movilidad de las OV implica que cada semiciclo de tensión positiva y negativa puede llenar y vaciar los dominios interfaciales asociadas a cada barrera de potencial con mayor facilidad.

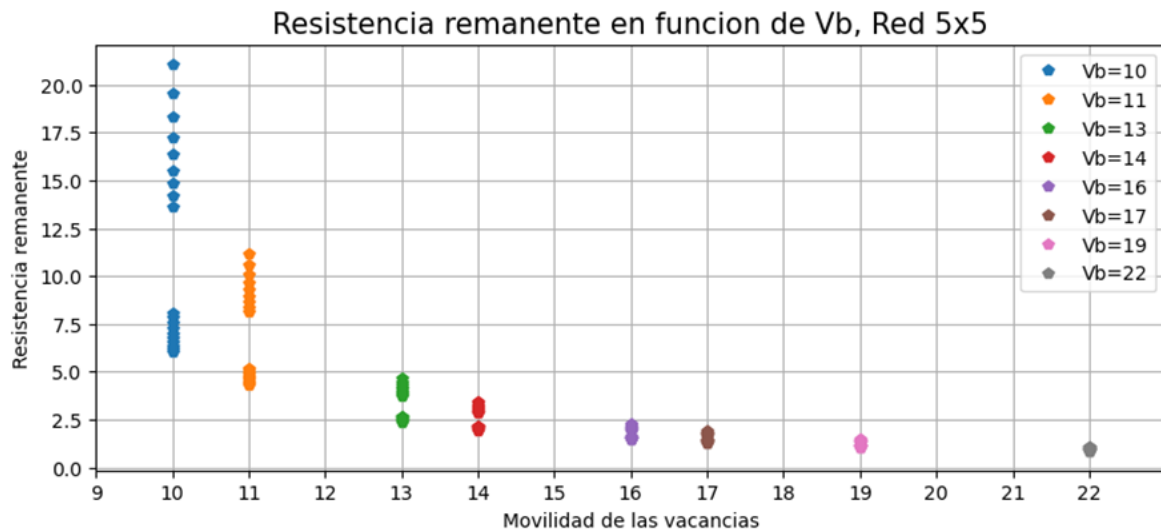


Figura 71: Resistencia remanente en función de la movilidad de las vacancias VB, en una red 5x5 con $V_{max}=1500$ u.a.

5.2.4. Análisis niveles de simetría de la red

La versatilidad de *PySPICE* permite variar fácilmente la configuración del conexionado eléctrico por lo que es posible analizar su impacto en los resultados obtenidos. La configuración utilizada hasta el momento en las redes (ilustrada en la Figura 63) tiene la ventaja de que la corriente atraviesa la diagonal mayor de la red por lo que la tensión se reparte de una forma más equilibrada en todos los dispositivos. Sin embargo, esta configuración presenta una simetría de reflexión donde se puede trazar una línea imaginaria siguiendo la diagonal marcada por los extremos de la fuente, dividiendo la red en dos partes iguales. Al reflejar una mitad de la red en relación con esta línea, se obtiene una simetría en el comportamiento eléctrico de los dispositivos.

Es por este motivo que optamos por analizar una red de dispositivos, pero utilizando una configuración no simétrica para comprender mejor la dinámica de conmutación de los memristores de la red. A continuación, evaluaremos la respuesta eléctrica de la red ante cambios en su conexionado.

5.2.4.1. Cambio de posición de la fuente

Optamos por mover la posición del electrodo vivo de la fuente de modo que la señal externa resulte aplicada en dos nodos extremos pero alineados en una de las direcciones geométricas de la red. De esta forma, el pasaje de la corriente eléctrica no será simétrico según la diagonal de la red y esto nos permite poner a prueba que más allá de su arquitectura (que sigue siendo simétrica) la distribución de caídas de tensión definida por los nodos de conexión de la fuente determina una textura que condiciona los estados resistivos potencialmente alcanzables, condicionando el voltaje que se le aplica a cada unidad dependiendo de su ubicación. En la Figura 72 se puede observar la configuración utilizada en este experimento.

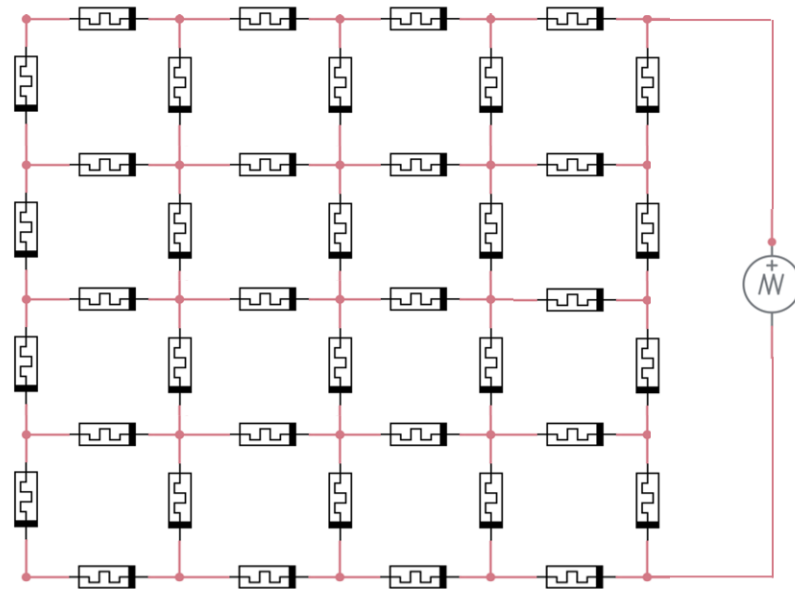


Figura 72: Conexionado de la red para el análisis de configuración no simétrica. La fuente de tensión se ubica en la misma columna donde se sitúa la puesta a tierra.

Analizaremos esta configuración aplicando la señal triangular de tensión en primera instancia con un primer semiciclo positivo, y luego en un segundo experimento con un primer semiciclo negativo para analizar la respuesta de la red.

Primer semiciclo positivo (pol =1)

En la Figura 73 se grafica el *HSL* obtenido con esta configuración mientras que en la Figura 74, se muestran los mapas de resistividad al inicio de los ciclos 0, 1, 4.5, 5, 9.5 y 10 (Ver la Figura 69 (g)). Se puede notar que los memristores que primero presentan un *RS* son aquellos conectados a la fuente (Figura 74 (b)), ya que en el primer ciclo reciben la mayor caída de potencial. En los próximos ciclos (Figura 74 (c) y (d)), el resto de los memristores cercanos se activan aumentando su resistencia y por lo tanto se ven en el mapa con un color más claro. La Figura 74 (c) muestra los memristores de la tercer y cuarta columna en un estado de baja resistencia mientras que la Figura 74 (d) muestra como estos dispositivos conmutan a un estado de alta resistencia.

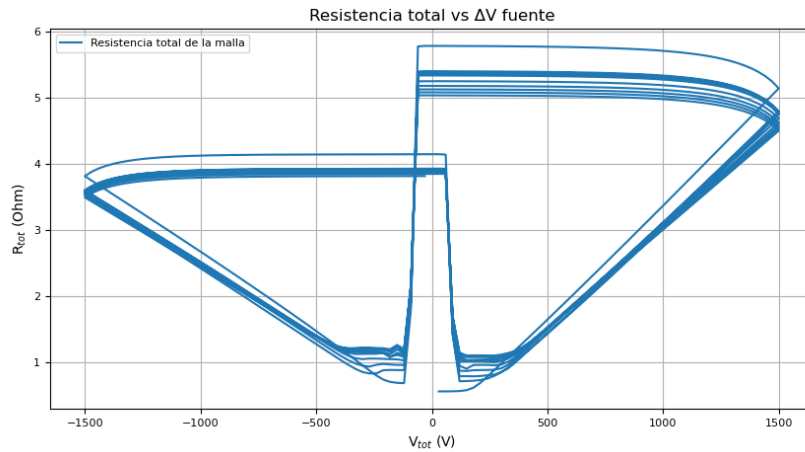


Figura 73: *HSL* obtenido, iniciando el experimento con un semiciclo positivo.

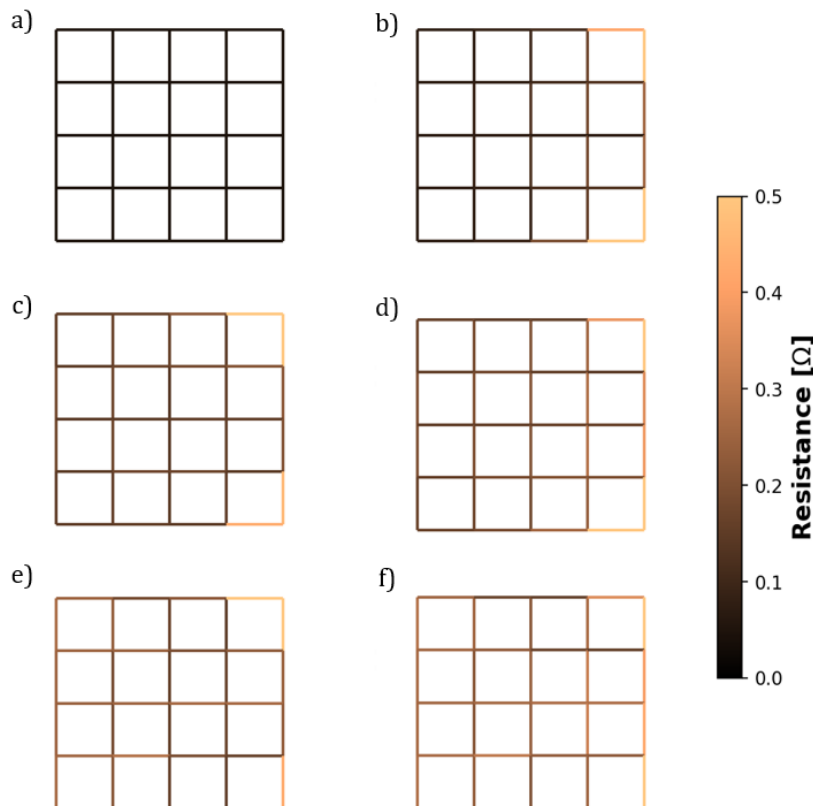


Figura 74: Mapas de resistencia remanente en red 5x5 aplicando un primer semiciclo positivo. Resistencia remanente en los ciclos: 0 (a), 1 (b), 4,5 (c), 5 (d), 9,5 (e), 10 (f).

Primer semiciclo negativo (pol = -1)

Por otro lado, en la Figura 75 se muestran los mapas de resistividad al inicio de los ciclos 0, 1, 4.5, 5, 9.5 y 10, de forma equivalente a lo mostrado en el apartado previo. El *HSL* obtenido en este caso posee valores de resistencia y una forma constructiva similar al graficado en la Figura 73, con la diferencia de que se recorre en sentido opuesto por la diferencia en la polaridad de la señal aplicada (ver Capítulo 3.5 *Análisis del modelo individual*)

En los mapas de resistividad se puede apreciar la diferencia de lo que ocurre en la red. En la Figura 75 (b) se puede ver que en esta configuración se activan en primer lugar los memristores conectados al positivo de la fuente. En los ciclos posteriores, el resto de los memristores comienzan a conmutar.

Comparando la Figura 74 y la Figura 75, es posible observar cómo debido a la diferencia en la polaridad de la señal, mientras que la Figura 74 (c) y (d) muestra los memristores de la tercer y cuarta columna en un estado de baja y alta resistencia respectivamente, la Figura 75 (c) y (d) muestra como estos mismos memristores evolucionan de un estado de alta a uno de baja resistencia. Esta diferencia se origina en la polaridad de la señal eléctrica.

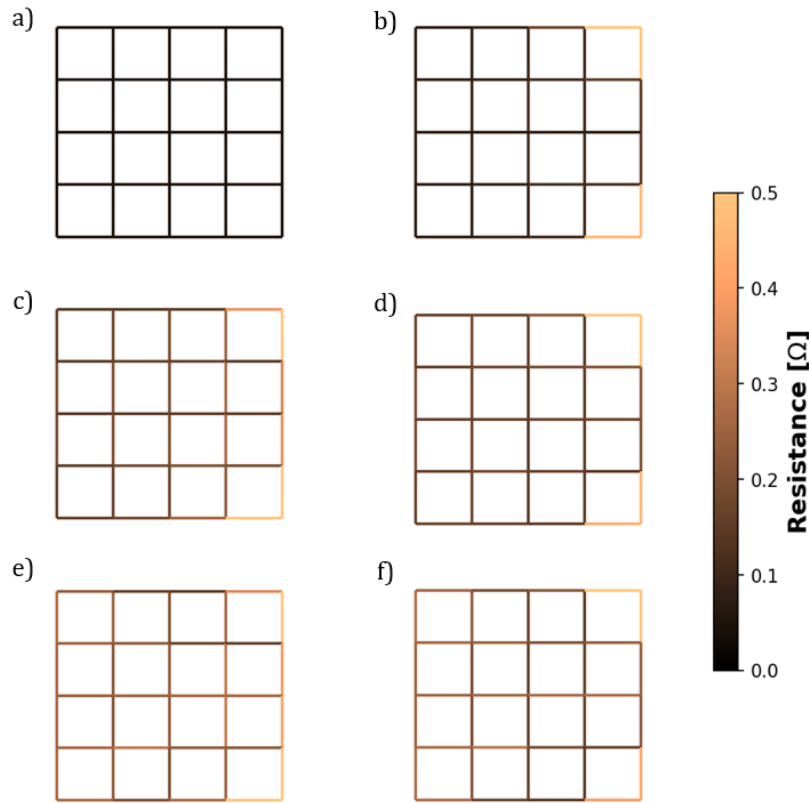


Figura 75: Mapas de resistencia remanente en red 5x5 aplicando un primer semiciclo negativo. Resistencia remanente en los ciclos: 0 (a), 1 (b), 4,5 (c), 5 (d), 9,5 (e), 10 (f).

Por otro lado, para verificar los resultados presentados en la Figura 64, manteniendo la misma configuración de la fuente de tensión graficamos la resistencia remanente para redes de distintos tamaños. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 76. Al igual que en la Figura 64 se observa una tendencia general a estabilizar los valores de resistencia al incrementarse las dimensiones geométricas de la red.

Sin embargo, no se observa el comportamiento aserrado en los valores de resistencia, sino que la resistencia remanente aumenta conforme se incrementa el número de nodos de la

mallá. Esto nos da un indicio de que la variabilidad observada en los números de nodos pares e impares de la Figura 64 es causada por la arquitectura de la red y la disposición de la fuente.

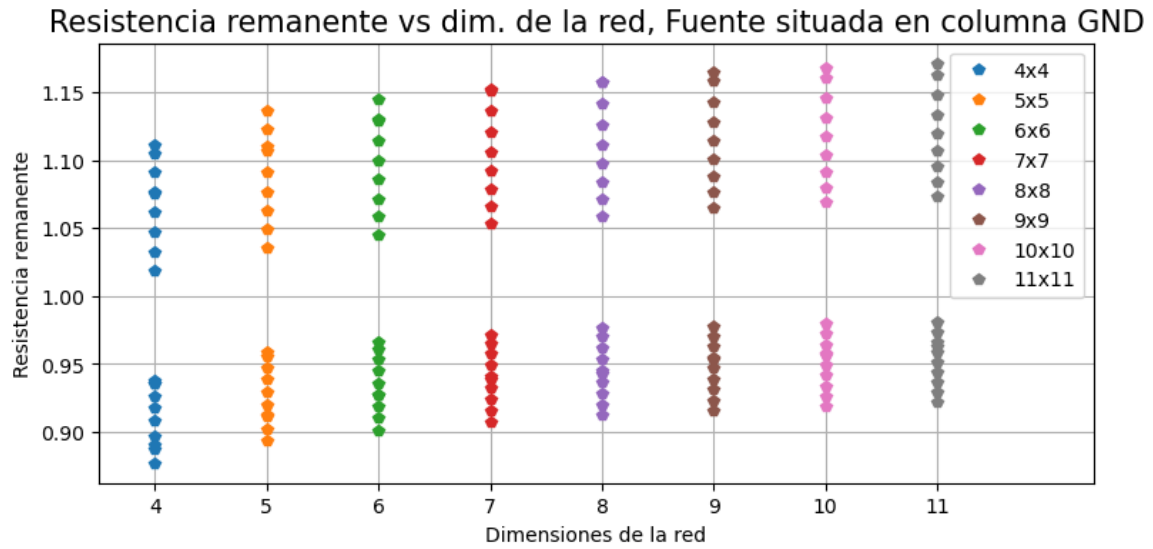


Figura 76: Resistencia remanente en función de las dimensiones de la red, con la fuente conectada entre dos nodos extremos pero alineados en una de las direcciones geométricas de la red.

5.2.4.2. Aplicación de tensión en múltiples nodos

Como se puede observar en la Figura 77, en las muestras experimentales múltiples filamentos pueden estar en contacto con un electrodo y por lo tanto al hacer mediciones a dos puntas se aplica tensión sobre múltiples dispositivos en simultáneo. A fin de incorporar este fenómeno en nuestro modelo, planteamos un experimento con la configuración esquematizada en la Figura 78, donde múltiples nodos de una red 5x5 reciben la tensión de la fuente en cada ciclo. Este esquema es a modo ilustrativo, ya que en el código se implementó añadiendo una fuente de tensión en cada nodo de la primera fila, y cada fuente emite la misma señal en cada paso del experimento. Si bien la forma de implementarse en el código es diferente respecto al esquema, en definitiva, refleja la misma condición en la que se impone la misma señal de externa en todos los nodos superiores.

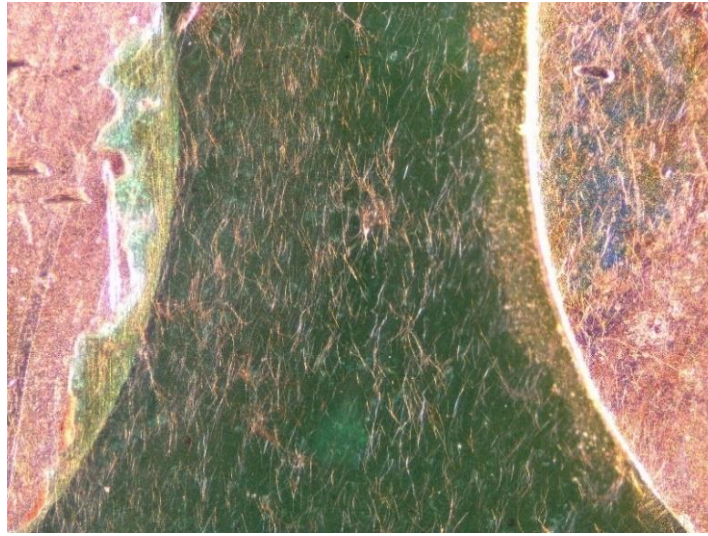


Figura 77: Muestra experimental de nanohilos de plata inmersos en una matriz polimérica. Fotografía tomada a través de microscopio óptico. Se observa la disposición de nanohilos de plata entre los nodos de una placa PCB.

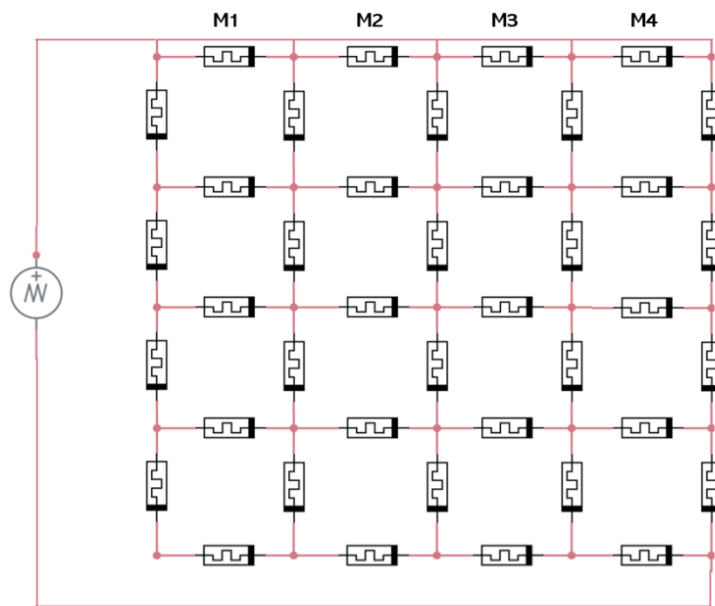


Figura 78: Configuración de la red 5x5 aplicando V_{in} en todos los nodos superiores. La posición de la puesta a tierra se mantiene en el extremo inferior derecho.

En la Figura 80 se puede notar una evolución en el nivel de resistencia de los memristores situados en la fila superior al transcurrir el experimento. Comparando estos resultados con los expuestos previamente en la Figura 75, Figura 74 y Figura 69, se puede notar que la distribución de la caída de tensión es más pareja entre las 5 columnas que componen la red. En la Figura 80 (a) se observa que los memristores conectados al negativo de la fuente son los primeros en conmutar ya que reciben una mayor caída de tensión en el primer ciclo. A medida que transcurre el experimento se puede ver cómo evoluciona la red y como comienzan a activarse el resto de los dispositivos. En la Figura 79 (c) y (d), se puede ver el cambio al pasar de un semiciclo negativo a uno positivo, y como múltiples dispositivos presentan un *switcheo*.

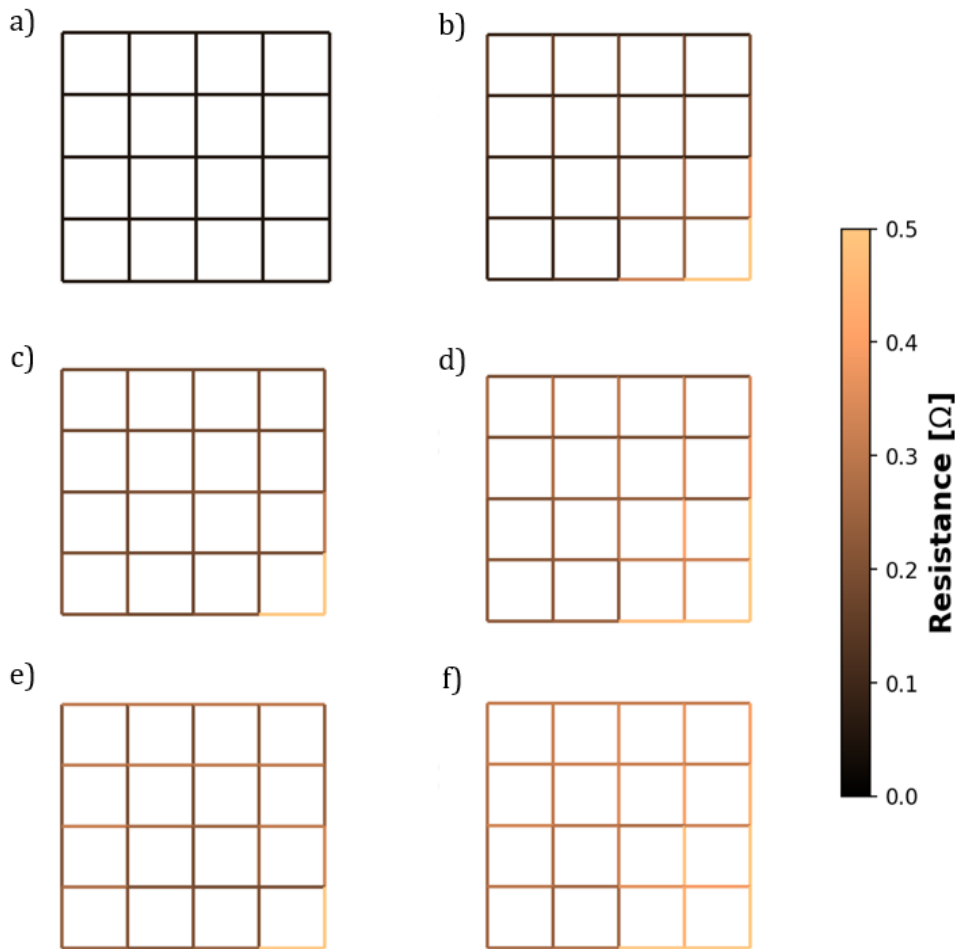


Figura 79: Mapas de resistencia remanente en los ciclos: 0 (a), 1 (b), 4,5 (c), 5 (d), 9,5 (e), 10 (f).), para una red 5x5 aplicando una señal triangular de $V_{max}=1500$ u.a. en todos los nodos de la fila superior.

Si bien se verifica que no hay circulación de corriente entre los nodos de la fila superior ya que no presentan una diferencia de potencial entre sí, se observa en el gráfico de los mapas que los memristores situados entre estos nodos aumentan su resistividad con el transcurso del tiempo.

Este fenómeno puede explicarse al analizar el perfil de distribución de vacancias de cada memristor individual. A pesar de no hay circulación de corriente por estos memristores durante el experimento, se produce un fenómeno de difusión de *OV* propia del sistema debido a que la distribución inicial de las mismas no es un estado de equilibrio. Las *OV*

tienden a difundir desde el *bulk* hacia los extremos del dieléctrico en cada paso del experimento, lo que da como resultado un aumento paulatino de la resistividad de los memristores de la primera fila.

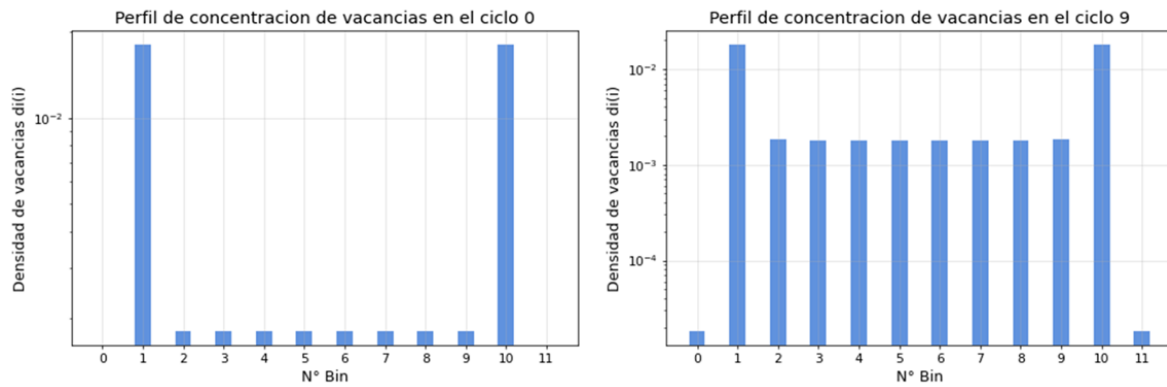


Figura 80: Perfiles de vacancias del memristor 1 (ver Figura 78); (a) previo al inicio del experimento, (b) luego de 10 ciclos aplicados.

5.3. Diálogo experimental

A fin de analizar los resultados obtenidos en las simulaciones en vistas de su correspondencia experimental, se realizaron mediciones eléctricas en películas de nanohilos de plata contenidos en una matriz polimérica. La muestra que se observa en la Figura 81 fue construida en el Instituto Balseiro por miembros del grupo de investigación en el que se encuentra enmarcado este trabajo de Tesis.

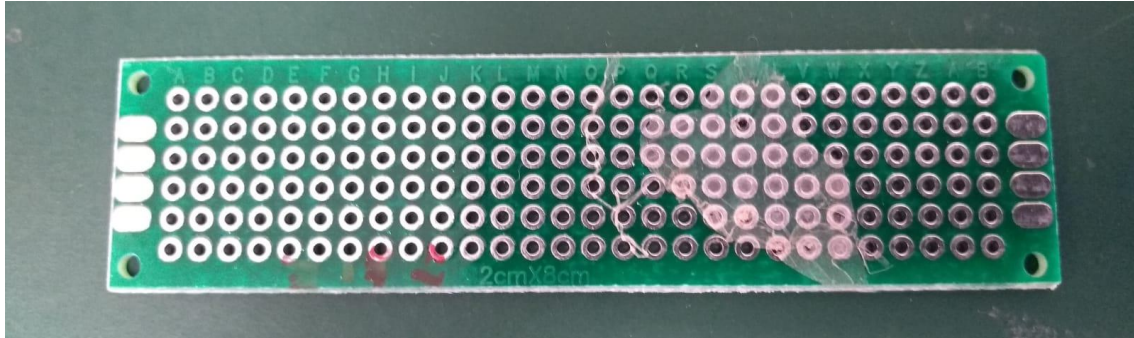


Figura 81: Placa PCB, con depósito de solución polimérica y nanohilos de plata.

Delimitada en la región etiquetada con las letras Q - W, la zona blanquecina de la Figura 81 contiene la deposición de la solución polimérica con los nanohilos de plata. Por la forma en que se construye la muestra, mediante la aplicación de sucesivos depósitos de la solución a fin de alcanzar una densidad adecuada de nanohilos y un grado de percolación, existe un gradiente lateral en la densidad de nanohilos en la muestra. Es decir que midiendo entre dos electrodos la respuesta puede ser disímil debido a diferencias en el espesor y la densidad de nanohilos en una región con respecto a otra. Este aspecto ha sido mejorado invirtiendo el orden de depósito del autoensamblado de nanohilos y la litografía para definir los electrodos conductores.

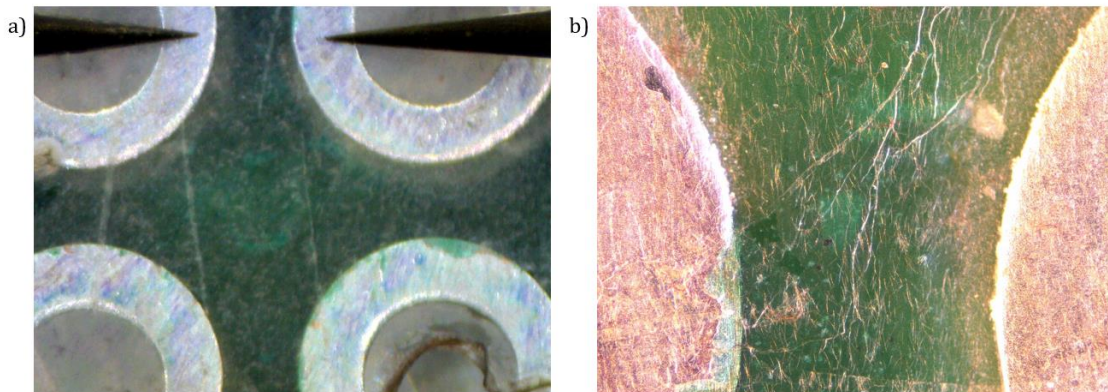


Figura 82: (a) Medición a dos puntas entre dos nodos de la placa PCB. (b) Imagen tomada a través de microscopio óptico. Se observa la disposición de nanohilos de plata entre los nodos de la placa PCB.

Se llevó a cabo un ensayo sobre esta muestra realizando una medición de resistencia a dos puntas entre anillos adyacentes aplicando el semiciclo positivo de una señal triangular.

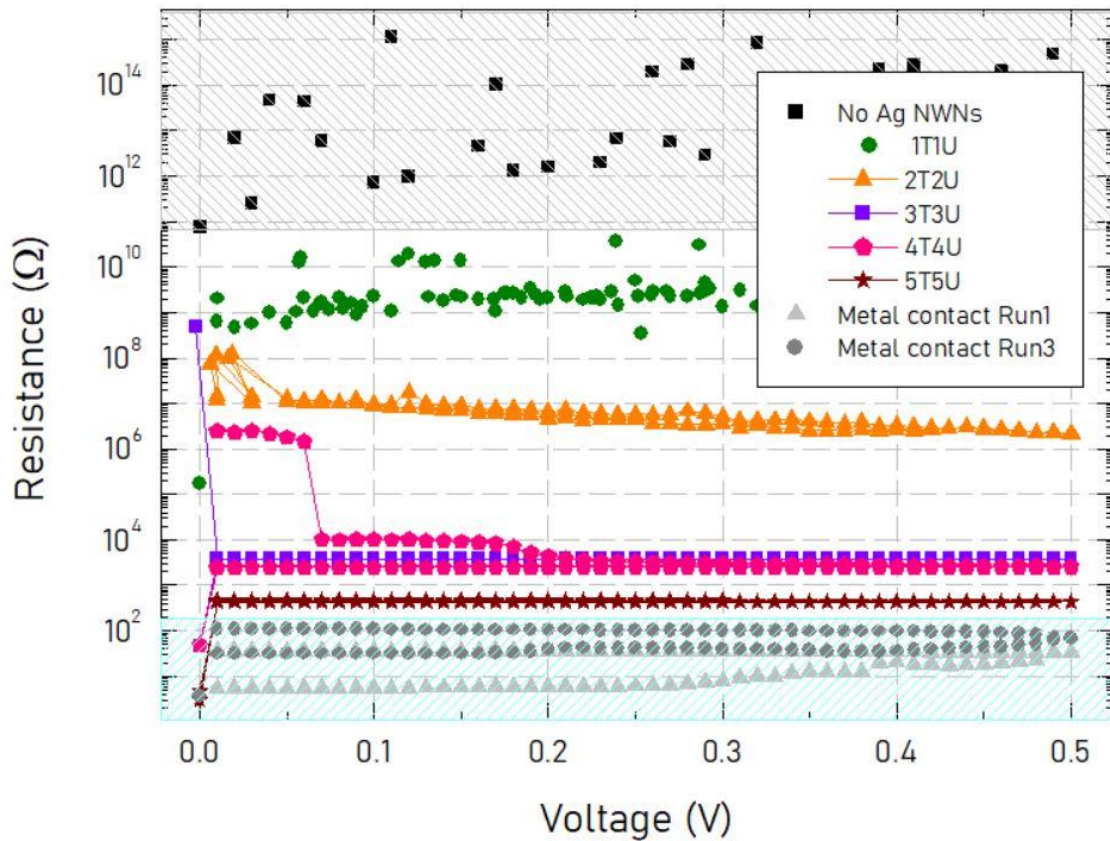


Figura 83: Medición de resistencia a dos puntas sobre la muestra presentada en la Figura 81.

Graficado en color negro, se observa una medición en dos anillos adyacentes sin autoensamblado de nanohilos entre ellos. En color gris, mediciones de la resistencia en un mismo electrodo. La leyenda indica que el resto de los colores corresponde a mediciones sucesivas de resistencia entre distintos electrodos con autoensamblado heterogéneo entre ellos en aplicando el semiciclo positivo de una señal triangular.

En la Figura 83, se observa en color púrpura una medición de resistencia a dos puntas entre dos anillos adyacentes. El gráfico indica que se parte de un estado de alta resistencia ($1.0\text{E}+09$) y al aumentar la tensión aplicada se produce una conmutación de *HRS* a *LRS* ($1.0\text{E}+03$) que se mantiene hasta el final de la medición.

6. Conclusiones y trabajo futuro

Durante el transcurso de este trabajo se logró implementar de forma efectiva el modelo *VEOV* en Python y se llevó a cabo un análisis exhaustivo de la respuesta individual y colectiva del modelo para determinar los límites de sus parámetros. El objetivo principal de esta Tesis fué reducir las diferencias entre el modelo *VEOV* antecedente y el sistema experimental.

Con el fin de adaptar el modelo a las necesidades del sistema experimental que se desea emular, se propusieron modificaciones específicas. Estas modificaciones tienen como objetivo la incorporación de factores ambientales y la capacidad de escalar hacia ensambles con un gran número de unidades. Adicionalmente, se llevó a cabo un estudio de la dinámica de los *OV* con el fin de comprender la respuesta memristiva de los dispositivos individuales.

Se evaluó la respuesta de arreglos simples de dos memristores mediante configuraciones en serie y paralelo, con el fin de comprender mejor el funcionamiento de los ensambles complejos. Posteriormente, se implementaron redes de memristores utilizando el modelo *VEOV* para resolver cada elemento individual, y se utilizó un código basado en *SPICE* para la creación de los ensambles. Se estudió la respuesta eléctrica de las redes en función de las dimensiones de la malla, su configuración y la incorporación de factores ambientales.

Finalmente, en base al intercambio con miembros del equipo de investigación y la experiencia adquirida, se formularon recomendaciones para el diseño del protocolo de caracterización eléctrica en los sistemas experimentales.

En futuras investigaciones, se planea continuar con el estudio de estas redes, abordando distintos aspectos para ampliar nuestro conocimiento y explorar nuevas aplicaciones. Mencionaremos algunos de los enfoques a considerar en futuros desarrollos.

En primer lugar, se considera la escalabilidad hacia redes de mayor tamaño. Para lograr esto, se requerirá una mayor capacidad de cómputo. Si bien se logró simular satisfactoriamente una red de 20x20 nodos, con un total de 760 memristores involucrados, los requisitos computacionales crecen conforme escalan las dimensiones de la red. Afortunadamente, nuestro modelo basado en código nativo de Python es altamente escalable y permite su paralelización para trabajar con un *cluster* de computadoras. Esto facilitará el análisis de redes más grandes y complejas, abriendo nuevas oportunidades de investigación.

Con relación a la influencia ambiental, queda pendiente un dialogo experimental para encontrar constantes experimentales de ajuste que permitan utilizar las ecuaciones de influencia de la temperatura en los mecanismos de conducción y conmutación, a fin de incorporar estos efectos no solo de forma cualitativa sino también de forma cuantitativa al modelo.

Respecto a la influencia de la humedad, se plantea la implementación de transitorios con intercambio de *OV* para analizar cómo este factor ambiental puede afectar la respuesta eléctrica de los memristores y su interacción en la red. Esto nos permitirá comprender mejor el comportamiento de los dispositivos en entornos reales.

Además, en ocasión de esta Tesis se incorporó la relación inversa entre la densidad de vacancias y la resistividad. Si bien los resultados no fueron incluidos en el escrito, algunos de los hallazgos son promisorios. No obstante, la inversión de esta relación impone la necesidad de explorar el espacio de parámetros para encontrar un conjunto de valores de referencia que, como ha quedado claro a lo largo de este trabajo, son fundamentales para

obtener ciclos estables de conmutación. La iniciativa de invertir dicha relación viene dictada por la dependencia que poseen los polímeros en relación a las especies iónicas que se invierte con respecto a los óxidos simples. En el caso polimérico, la presencia de especies iónicas favorece la conducción eléctrica de la que pueden constituir los propios portadores. A diferencia del caso de óxidos simples en que se asume que la conducción es electrónica y los iones actúan como dopantes que condicionan las barreras de potencial interfaciales, en el caso polimérico actuarían como portadores que facilitarían la conducción.

Por otro lado, se busca extender el modelo incorporando defectos puntuales o extendidos. Esta ampliación nos proporcionará una comprensión más realista del comportamiento de las redes de memristores. También sería conveniente estudiar la dinámica de una red implementando una variabilidad en los parámetros internos de cada memristor siguiendo una distribución gaussiana, para comprender como las variaciones estudiadas en el dispositivo individual se trasladan a una red compleja.

Otro aspecto por explorar es la variación en la polaridad de los memristores en la red. Actualmente, iniciamos todos los experimentos de redes en una condición en la que todos los memristores tienen la misma polaridad. En este sentido, la distribución es homogénea ya que todo el mapa tiene la misma distribución inicial al iniciar el experimento. Sin embargo, estudios experimentales exploratorios han indicado la fuerte dependencia del estado resistivo del ensamble con respecto a la historia de estímulos eléctricos aplicados, lo cual afecta la polaridad de los elementos. Teniendo esto en consideración, proponemos como trabajo futuro la posibilidad de definir variantes introduciendo aleatoriedad en la polaridad de los memristores en la red. Esta ampliación en la configuración nos ayudará a explorar nuevas características y funcionalidades de las redes.

Estas líneas de trabajo futuro tienen como objetivo ampliar nuestro conocimiento sobre las redes de memristores, explorando diferentes características y considerando su aplicación en entornos más complejos.

7. Bibliografía

1. **Suñé, J.** *Memristors for Neuromorphic Circuits and Artificial Intelligence Applications*. s.l. : Materials, 2020.
2. *Avalanches and edge-of-chaos learning in neuromorphic nanowire networks*. **J. Hochstetter, R. Zhu, A. Loeffler, A. Diaz-Alvarez, T. Nakayama, Z. Kuncic**. s.l. : Nature Communications, 2021, Vol. 12.
3. *Biological plausibility and stochasticity in scalable VO₂ active memristor neurons*. **W. Yi, K. K. Tsang, S. K. Lam, J. A. Crowell, E. A. Flores**. s.l. : Nature Communications, 2018, Vol. 9.
4. *Memristor - The Missing Circuit Element*. **Chua, Leon O.** s.l. : IEEE Transactions on circuit theory, 1971, págs. 507-519.
5. **Schneider, J. I. Diaz.** *Sistemas neuromorficos basados en dispositivos memristores producidos por microfabricacion, autoensamblados y metodos sol-gel*. 2021.
6. **I. K. Schuller, R. Stevens.** *Neuromorphic Computing: From Materials to Systems Architecture Report of a Roundtable Convened to Consider Neuromorphic Computing Basic Research Needs*. Gaithersburg : s.n., 2015.
7. *A Non-Turing Anchor for Neuromorphic Computing A whitepaper for next steps in neuromorphic computing*. **Jaeger, H.** 2019.
8. *Challenges in materials and devices for resistive-switching-based neuromorphic computing*. **J. del Valle, J. G. Ramírez, M. J. Rozenberg, I. K. Schuller**. s.l. : Journal of Applied Physics, 2018.
9. *Resistive Switching of Self-Assembled Silver Nanowire Networks Governed by Environmental Conditions*. **J. I. Diaz Schneider, P. C. Angelomé, L. P. Granja, C. P. Quinteros, P. E. Levy, E. D. Martínez**. s.l. : Advanced Electronic Materials, 2022.
10. **Çilingiroğlu, Uğur.** *Analog Integrated Circuit Design by Simulation: Techniques, Tools, and Methods*. s.l. : McGraw-Hill Education, 2019.
11. **NGSPICE., Ver <http://ngspice.sourceforge.net/> para obtener mayor informacion sobre.** [En línea]
12. *Spatiotemporal evolution of resistance state in simulated memristive networks*. **F. Di Francesco, G. A. Sanca, C. P. Quinteros**. 193502, s.l. : Appl. Phys. Lett., 2021, Vol. 119.
13. *Mechanism for bipolar resistive switching in transition-metal oxides*. **M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, P. Levy**. 11501, s.l. : Physical Review B, 2010, Vol. 81.
14. *Memristive devices and systems*. **L. Chua, S. Mo Kang**. 2, s.l. : Proceedings of the IEEE, 1976, Vol. 64.
15. *The missing memristor found*. **D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. Stanley Williams**. s.l. : Nature, 2008, Vol. 453.
16. *Electrical phenomena in amorphous oxide films*. **G. Dearnaley, A. M. Stoneham, D. V. Morgan**. s.l. : Reports on Progress in Physics, 1970, Vol. 33.
17. *Resistance switching memories are memristors*. **Chua, L.** 765-783, s.l. : Appl Phys A, 2011, Vol. 102.

18. *Challenges in materials and devices for resistive-switching-based neuromorphic computing*. **J. del Valle, J.G. Ramirez, M. J. Rozenberg, I. K. Schuller**. s.l. : Journal of Applied Physics, 2018, Vol. 124.
19. *Nonpolar Resistive Switching in Ag@TiO₂*. **H. G. Manning, S. Biswas, J. D. Holmes, J. J. Boland**. s.l. : ACS applied materials and interfaces, 2017, Vol. 9.
20. **I. Vourkas, G. C. Sirakoulis**. *Memristor-Based Nanoelectronic Computing Circuits and Architectures*. s.l. : Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-22646-0.
21. *A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films*. **Chiu, Fu-Chien**. s.l. : Advances in Materials Science and Engineering, 2014, Vol. 2014.
22. *Resistive switching in transition metal oxides*. **Sawa, A.** s.l. : Materials Today, 2008, Vol. 11.
23. **Ferreira, Cristian**. *Fabricacion, caracterizacion y modelado de films delgados con propiedades memristivas*. Buenos Aires : s.n., 2021.
24. *High switching endurance in TaO_x memristive devices*. **J. J. Yang, M. X. Zhang, J. P. Strachan, F. Miao, M. D. Pickett**. s.l. : Applied physics letters, 2010, Vol. 97.
25. *A compact model for binary oxides-based*. **N. Ghenzi, M. J. Sanchez, P. Levy**. 415101, s.l. : Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, Vol. 46.
26. *The elusive memristor: properties of basic electrical circuits*. **Y.N. Joglekar, S.J. Wolf**. 661-675, s.l. : Eur. J. Phys, 2009, Vol. 30.
27. *Physics-based memristor models*. **R.S. Williams, M.D. Pickett, J.P. Strachan**. Beijing : IEEE Int. Symp. Circuits Syst (ISCAS), 2013.
28. *SPICE model of memristor with nonlinear dopant drift*. **Z. Biolek, D. Biolek, V. Biolkova**. 210-214, s.l. : Radioengineering, 2009, Vol. 18.
29. *A memristor SPICE model for designing memristor circuits*. **M. Mahvash, A.C. Parker**. 53, Seattle : IEEE International Midwest Symposium on Circuits Systems (MWSCAS), 2010.
30. *Memristor model comparison*. **A. Ascoli, F. Corinto, V. Senger, R. Tetzlaff**. 89-105, s.l. : IEEE Circuits Syst. Mag., 2013, Vol. 13.
31. *Reliable SPICE Simulations of Memristors, Memcapacitors and Meminductors*. **D. Biolek, M. Di Ventra, Y. V. Pershin**. s.l. : Computational Physics, 2013, Vol. 22.
32. *SPICE model of memristive devices with threshold*. **Y. V. Pershin, M. Di Ventra**. s.l. : Radioengineering, 2013.
33. *Understanding the influence of device, circuit and environmental variations on real processing in memristive memory using Memristor Aided Logic*. **N. Wald, S. Kvatinsky**. 22-33, s.l. : Microelectronics Journal, 2019, Vol. 86.
34. *Electric pulse-induced resistive switching in ceramic YBa₂Cu₃O_{7-d}/Au interfaces*. **Acha, C.** 2746-2748, s.l. : Physica B, 2009, Vol. 404.
35. **Martir, Rodrigo Ernesto Leal**. *Estudio del comportamiento memristivo en films bicapa TiO_x/TaO_x*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Buenos Aires : s.n., 2021.
36. *Temperature dependent analytical modeling and simulations of nanoscale memristor*. **J. Singh, B. Raj**. 862-868, Punjab, India : Engineering Science and Technology, 2018, Vol. 21.

37. **PySpice**, Ver <https://pypi.org/project/PySpice/> para mayor informacion en. [En línea]
38. **National Instruments, Austin, Texas.** NI Multisim. [En línea] <https://www.multisim.com>.
39. *Polymer Nanocomposites for Resistive Switching Memory.* **Q. M. Saqib, M. U. Khan, J. Bae.** s.l. : Polymer Nanocomposite Materials: Applications in Integrated Electronic Devices, 2021, Vol. 1.
40. *Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films.* **Hickmott, T. W.** s.l. : Journal of Applied Physics, 1962, Vol. 33.
41. *Memristive devices for computing.* **J. J. Yang, D. B. Strukov, D. R. Stewart.** s.l. : Nature Nanotechnology, 2012, Vol. 240.
42. *Emergent dynamics of neuromorphic nanowire networks.* **A. Alvarez, R. Higuchi, Paula Sanz-Leon, I. Marcus, Y. Shingaya, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski, Z. K., T. Nakayama.** s.l. : Nature Scientific Reports, 2019.

8. Anexos

A continuación, se adjunta el código utilizado para llevar a cabo las simulaciones presentadas en este trabajo. Esta información también se puede encontrar en el siguiente repositorio: github.com/jfurlanetto/Tesis-Memristores-Rozenberg.

Anexo 1: Cuerpo principal del modelo *Modelo de Rozenberg 5.6i Redes*

Anexo 2: Función memristor individual *Memristorfunction*