

Polymery s pamětí a jejich využití v elektronice

Jiří Táborský

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Jiří Táborský
Osobní číslo:	T24486
Studijní program:	B0788A270001 Procesní inženýrství
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Polymery s pamětí a jejich využití v elektronice

Zásady pro vypracování

- Vypracování teoretické studie na téma polymerů s pamětí nebo-li polymerních memristorů.
- Prostudovat možnosti syntézy polymerních memristorů.
- Prostudovat možnosti měření a charakterizace polymerních memristorů.
- Prostudovat možnosti aplikačního využití.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. 1. McFarlane, Tucker M.; Zdyrko, Bogdan; Bandera, Yuriy; Worley, Deanna; Klep, Oleksandr; Jurča, Marek; Tonkin, Chip; Foulger, Stephen H. *; Vilčáková, Jarmila; Saha, Petr; Pflieger, Jiří. Design rules for carbazole derivatized: N -alkyl methacrylate polymeric memristors. Journal of Materials Chemistry C, 2018, roč. 6, č. 10, s. 2533-2545. ISSN 2050-7526
2. 2. Grant Benjamin; Bandera Yuriy; Foulger, Stephen H.; Vilčáková, Jarmila; Saha, Petr; Pflieger Jiří: Boolean and elementary algebra with a roll-to-roll printed electrochemical memristor, Advanced Materials Technologies, 2022, 7, Article Number2101108, DOI:10.1002/admt.202101108
3. 3. Foulger, Stephen H. *; Bandera, Yuriy; Benjamin Grant; Vilčáková, Jarmila; Saha, Petr: Exploiting multiple percolation in two-terminal memristor to achieve a multitude of resistive. Journal of Materials Chemistry C, 2021, vol. 9, pp.8975-8986, DOI10.1039/d1tc00987

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Marek Jurča, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2025**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Martin Bednařík, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 10. února 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou práci – nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá; neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji, že

- jsem na bakalářské práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem elektrických vlastností polymerních memristorů. Polymerní memristor je elektronická polovodičová součástka podobná rezistoru s rozdílem proměnlivého odporu, který je ovlivňován tokem elektrického proudu. Byla měřena nelineární voltampérová charakteristika, paměťový efekt a odezva na opakovanou elektrickou stimulaci což jsou vlastnosti memristivního chování. Polymer *pC12DTP* vykazuje relativně dobrou stabilitu chování, i pro více než 500 cyklů pulzního měření. Získaná data ukazují, že testované materiály vykazují paměťové jevy odpovídající krátkodobé i dlouhodobé synaptické plasticitě. Výsledky potvrzují potenciál polymerních memristorů pro aplikace v oblasti paměťových zařízení, inteligentních elektronických systémů a uměle vytvořených neuronových sítí.

Klíčová slova: memristor, paměťový rezistor, polovodičové součástky, vrstvené struktury, paměťová zařízení, voltampérová charakteristika

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the study of the electrical properties of polymer memristors. A polymer memristor is an electronic semiconductor component similar to a resistor with a variable resistance difference, which is influenced by the flow of electric current. The nonlinear volt-ampere characteristic, memory effect and response to repeated electrical stimulation, which are properties of memristive behavior, were measured. The polymer *pC12DTP* shows relatively good stability of behavior, even for more than 500 pulse measurement cycles. The obtained data show that the tested materials exhibit memory phenomena corresponding to short-term and long-term synaptic plasticity. The results confirm the potential of polymer memristors for applications in the field of memory devices, intelligent electronic systems and artificially created neural networks.

Keywords: memristor, memory resistor, semiconductor components, layered structures, memory devices, current-voltage characteristic

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Marku Jurčovi, Ph.D. za odborné rady, ochotu, trpělivost a veškerou pomoc. Rád bych také poděkoval prof. Ing. Jarmile Vilčákové, Ph.D. za uvedení do problematiky memristorů a za poskytnutí možnosti letní stáže. Velké díky patří i mé rodině a přátelům, kteří jsou pro mě velkou oporou.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI MATERIÁLŮ	13
1.1 VOLTAMPÉROVÁ CHARAKTERISTIKA.....	13
2 PASIVNÍ ELEKTRONICKÉ SOUČÁSTKY.....	17
2.1 REZISTOR	17
2.2 KONDENZÁTOR	19
2.3 CÍVKA	20
3 POLOVODIČOVÉ MEMRISTORY	21
3.1 HISTORIE.....	24
3.2 VYUŽITÍ	26
3.2.1 Paměťová zařízení.....	26
3.2.2 Neuronové sítě	28
3.3 PŘÍPRAVA.....	28
3.3.1 Polymerace	29
3.3.2 Pokovování.....	30
4 MĚŘENÍ VOLTAMPÉROVÉ CHARAKTERISTIKY	31
4.1 METODY MĚŘENÍ.....	31
4.1.1 Stejnoseměrné metody měření.....	31
4.1.2 Náhodné generování napětí.....	31
4.1.3 Metoda stejných hodnot	32
4.1.4 Pulzní měření	32
4.2 STRUKTURA PROGRAMU.....	32
4.3 PROGRAMOVACÍ JAZYK BASIC	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	34
5 CÍLE PRÁCE	35
6 PRŮBĚH MĚŘENÍ.....	37
6.1 VZOREK	37
6.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	39
6.3 MĚŘICÍ APARATURA	40
7 METODA ALWAYS ON	43
7.1 HLAVNÍ ČÁST KÓDU	43
7.2 NAMĚŘENÁ DATA.....	44
8 NÁHODNÉ GENEROVÁNÍ NAPĚTÍ.....	47
8.1 UKÁZKA HLAVNÍHO ÚSEKU PROGRAMU	48

8.2	RANDOM WALK	49
9	METODA STEJNÝCH HODNOT	52
9.1	PROGRAM	52
9.2	VÝSLEDKY	53
10	PULZNÍ MĚŘENÍ.....	57
10.1	STRUKTURA KÓDU.....	60
	ZÁVĚR.....	62
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	63
	SEZNAM OBRÁZKŮ	67
	SEZNAM TABULEK.....	69
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	70

ÚVOD

Vývoj moderní elektroniky se již několik desetiletí drží zákona vytyčeného Gordonem Moorem, podle kterého se počet tranzistorů na čipu zhruba každé dva roky zdvojnásobuje. V posledních letech však platnost zákona naráží na limity miniaturizace, jelikož velikost tranzistorů se pomalu blíží řádově velikosti atomů, z tohoto důvodu tento trend zpomaluje, čímž vzniká tlak na hledání nových přístupů k návrhu výpočetních a paměťových systémů.

Jedním z perspektivních směrů je výzkum součástky takzvaného memristoru. Jedná se o polovodičovou elektronickou součástku. Součástka je svými vlastnostmi podobná rezistoru, s tím rozdílem, že je schopná měnit hodnotu svého odporu na základě předchozích napěťových stavů, intenzitě a směru protékajícího proudu. Komponenta by měla být schopná zapamatovat si hodnotu odporu i po přerušení napájení. V současnosti představuje důležitý prvek výzkumu v oblasti paměťových zařízení, logických obvodů i umělé inteligence.

Tato bakalářská práce se zaměřuje na charakterizaci elektrického chování polymerních memristorů. Hlavním cílem bylo ověřit, zda dvoukoncová zařízení na bázi karbazolového polymeru (ITO-karbazolový polymer-Al) vykazují memristivní vlastnosti, jako je hystereze, paměťový efekt a odezva na pulzní stimulaci. V teoretické části je popsán princip memristoru, jeho fyzikální model a možnosti využití. Praktická část je zaměřena na měření voltampérových charakteristik a pulzní odezvy pomocí přístroje *KEYSIGHT B2902A*.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI MATERIÁLŮ

Každý materiál je charakterizován jeho schopností vést elektrický proud. Tato veličina se nazývá elektrická vodivost, označuje se písmenem G a její jednotkou je siemens. Z matematické stránky vypadá následovně:

$$G = \frac{I}{U} \quad (1)$$

Kde U označuje napětí s jednotkou volt, a I je elektrický proud s jednotkou ampér. Obrácenou hodnotou vodivosti je elektrický odpor s označením R a jednotkou ohm [1].

Vodivost úzce souvisí s Ohmovým zákonem, jenž popisuje vztah mezi elektrickým proudem, napětím a odporem v elektrickém obvodu. Je dán jako napětí přivedené na spotřebič, jenž je přímo úměrné procházejícímu proudu tímto spotřebičem a nepřímo úměrné elektrickému odporu. Ohmův zákon platí pouze pro specifické materiály tzv. ohmické, kde je odpor materiálu neměnný. Matematicky vypadá vzorec pro Ohmův zákon následovně [1]:

$$U = R * I \quad (2)$$

Z hlediska vodivosti jsou materiály rozděleny na vodiče, polovodiče a nevodiče. Vodiče obsahují velké množství volných elektronů, jenž umožňují projít elektrický proud materiálem. Nejtypičtějším vodičem jsou kovy [2].

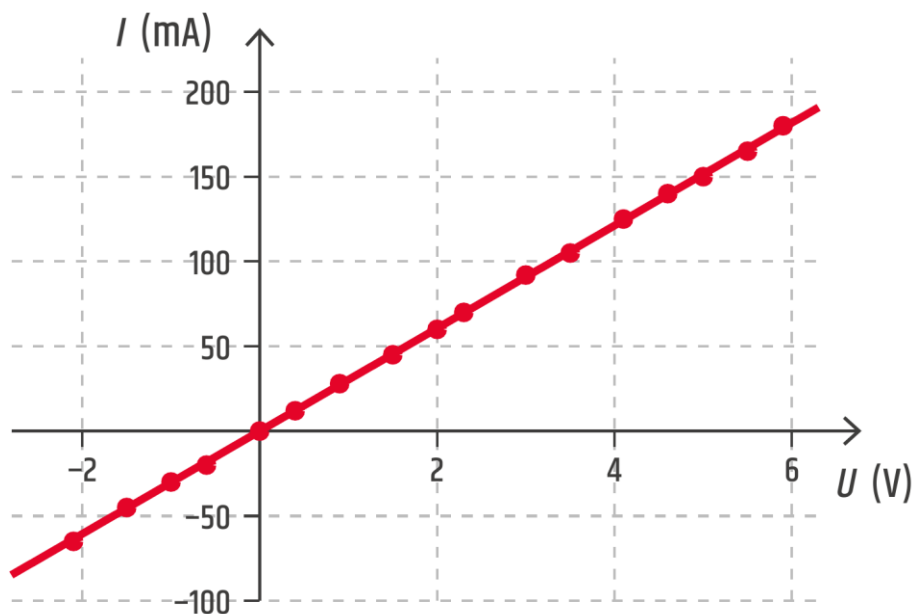
Nevodiče neboli izolanty naopak neobsahují téměř žádné volné náboje, které by byly schopné proud vést. Izolantem může být vakuum, sklo nebo polymery přírodní např. dřevo i syntetické např. některé plasty [2].

Poslední skupina, tedy polovodiče, vyniká tím, že jimi proud dokáže procházet pouze při určitých podmínkách. Na rozdíl od vodičů je proud nejen veden zápornými elektrony, ale i kladnými dírami, v tomto případě je řeč o elektronové a děrové vodivosti. Při zahřátí u polovodičů odpor klesá, kdežto u vodičů roste, dále může mít na polovodič na rozdíl od vodiče vliv osvětlení. Klasickým příkladem polovodiče je křemík [2].

1.1 Voltampérová charakteristika

Jedná se o závislost napětí a elektrického proudu, který proteče spotřebičem. Materiál je při průchodu proudu zahříván, což má vliv na voltampérovou charakteristiku. Pokud je odpor na daném spotřebiči konstantní, tak je voltampérová charakteristika lineární a vychází z Ohmova zákona [3].

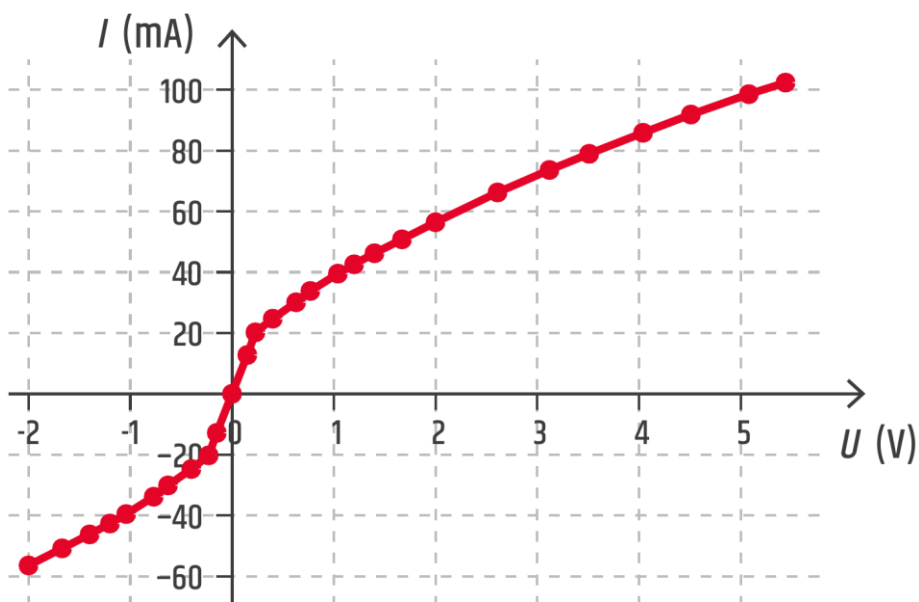
Voltampérová charakteristika rezistoru



Obrázek 1 Lineární voltampérová charakteristika rezistoru

(zdroj: [3])

Voltampérová charakteristika žárovky

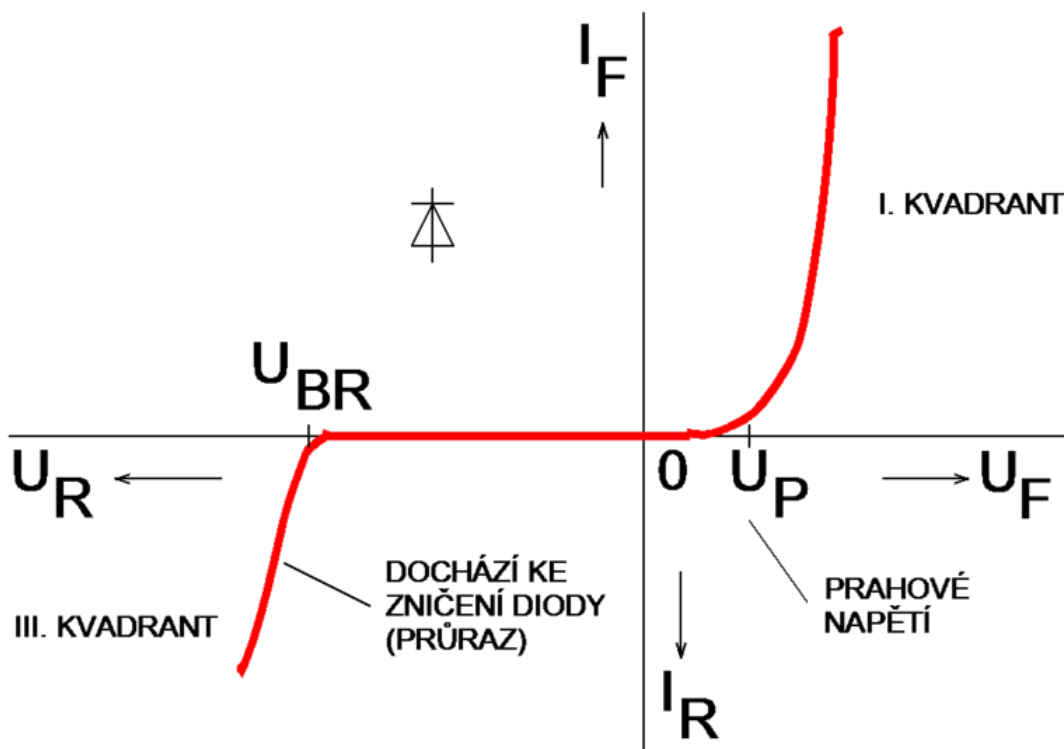


Obrázek 2 Voltampérová charakteristika žárovky

(zdroj: [3])

Průběh voltampérové charakteristiky pro žárovku je nelineární, příčinou je protékající proud, který zahřívá wolframové vlákno – viz Obrázek 2. Čím více je vlákno zahříváno, tím více roste jeho elektrický odpor. Z tohoto důvodu je voltampérová charakteristika zakřivená směrem dolů [3].

Velmi zajímavou charakteristiku má dioda, jedná se o polovodičovou aktivní elektronickou součástku složená ze dvou elektrod, anody a katody. Dioda využívá přechodu PN, díky kterému je schopná proud pouštět pouze jedním směrem. Pokud je zapojená v propustném směru, proud prochází, z opačné strany v tzv. závěrném směru se chová jako izolátor a proud není schopný projít. Využívá se jako *usměrňovač*, jelikož dokáže měnit střídavý proud na stejnosměrný pulzující [4].



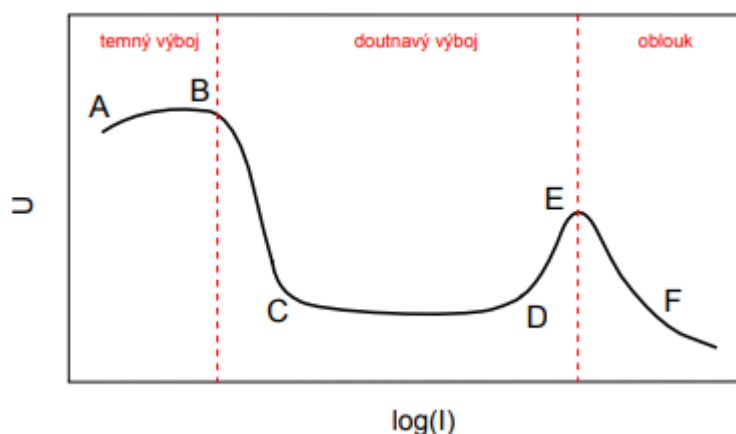
Obrázek 3 Voltampérová charakteristika diody

(zdroj: [4])

V I. kvadrantu se dioda nachází v propustném směru a po překročení prahového napětí U_P začíná diodou protékat proud – viz Obrázek 3. V propustném směru má dioda velmi malý odpor. Ve III. kvadrantu se dioda nalézá v závěrném směru, zde pokud dojde k překročení napětí U_{BR} , tak dochází k procesu vedoucímu ke zničení diody, kdy dochází k vytrhání elektronů z vazeb mezi atomy a ionizaci krystalové mřížky. Tento proces může

mít destruktivní charakter, kdy dojde ke změně struktury krystalové mřížky, nebo nedestruktivní, v tomto případě je dioda ještě schopná po snížení napětí stále fungovat [5].

U elektrických výbojů procházejících plynným prostředím záleží na uspořádání elektronů a iontů, tato vodivost není konstantní, proto voltampérová charakteristika není lineární. Jsou různé typy výbojů, které lze rozeznat ze svítivosti samotných výbojů, ale hlavně z jejich elektrických vlastností. Změnou velikosti proudu dochází k různým transformacím typu výboje, jenž lze pozorovat na měřeném experimentu – viz Obrázek 4 [6].



Obrázek 4 Voltampérová charakteristika výboje

(zdroj: [6])

V první oblasti AB se jedná o temný výboj, který není moc intenzivní a je téměř neviditelný lidským okem. Následujícím úsekem je doutnavý výboj. V první části BC dochází k pomalejšímu růstu elektrického proudu, a to i přes klesající napětí, tento jev je zapříčiněn prostorovým nábojem a změnou původního elektrického pole kolem elektrod. Mezi body CD je napětí téměř konstantní a nezávislé na proudu, a to v rozsahu několika řádů Ampér. Průlom začíná v bodě D, kde dochází k anomálnímu doutnavému výboji. To je zapříčiněné katodou, která je kompletně obklopená plazmatem, zatím co anoda působí velké množství nabitých částic. Napětí na katodě roste mnohem rychleji, než je pokles na anodě, což je pozorovatelné v oblasti DE. V místě E se proud dostane do takových hodnot, že dojde k termické emisi elektronů na katodě a doutnavý výboj přechází v oblouk [6].

2 PASIVNÍ ELEKTRONICKÉ SOUČÁSTKY

Veškeré elektrické a elektronické obvody jsou složeny ze základních prvků. Tyto stavební složky rozdělujeme na aktivní a pasivní.

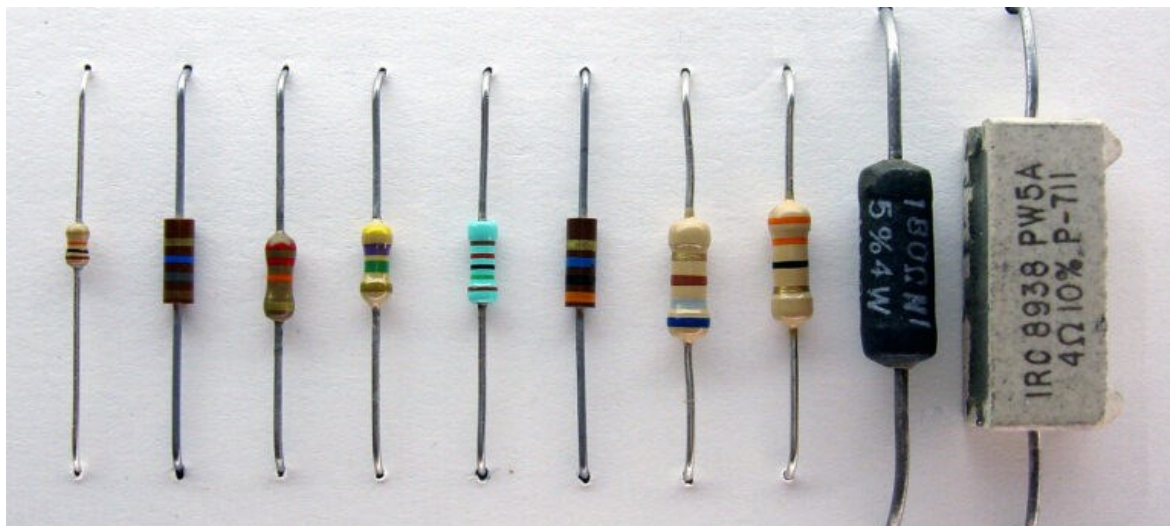
Aktivní elementy jsou specifické tím, že dokážou ovlivnit elektrický signál. Například zvýšit energii signálu prostřednictvím vnějšího zdroje. Aktivními členy jsou tranzistory, diody, tyristory, triaky a integrované obvody [7].

Pasivní pouze dokážou energii přenášet, přijmout a uchovat, nebo přeměnit na jinou formu energie, např. tepelnou. Nepřináší do obvodu žádnou energii z externích zdrojů. Mezi základní pasivní prvky patří rezistory, kondenzátory, cívky a memristory. Dosud jsou komerčně rozšířené první tři zmiňované [7].

2.1 Rezistor

Nejznámějším příkladem pasivní součástky je rezistor. Každý materiál má schopnost klást odpor vůči protékajícímu elektrickému proudu, z tohoto důvodu je veličina nazvaná elektrickým odporem s jednotkou jeden ohm. V ideálním případě rezistor vykazuje jedinou vlastnost, a to elektrický odpor, v reálném světě zahrnuje navíc parazitní veličiny, jimiž jsou paralelní kapacita a sériová indukčnost, které se projevují hlavně při vyšších frekvencích [7].

Do elektrických obvodů jsou rezistory nejčastěji vkládány z důvodu snížení velikosti elektrického proudu nebo k úbytku napětí. Dále mohou sloužit pro regulování výkonu, tlumení kmitavých obvodů, nebo jako pojistky pro ochranu kvůli možnému zkratu v obvodu. Velmi často také bývají používány jako topná tělesa, kdy elektrickou energii přeměňují na tepelnou. Užity mohou být i pro měření proudu [8].



Obrázek 5 Typy rezistorů

(zdroj: [9])

Z hlediska provedení rozlišují se dva typy pevné a proměnné. Pevné jsou typické svou konstantní hodnotou, odchylky nastávají v případě tepelných změn, zahřátí průchodem elektrického proudu a stárnutím samotné součástky. U proměnných už z názvu napovídá, že oproti pevným je jejich odpor možné měnit ve většině případů mechanicky. Dělí se na potenciometry, trimry a reostaty. Téměř totožnou konstrukci mají potenciometry a trimry, kde ze součástek vychází tři vývody, rozdíl je pouze v způsobu ovládání odporu. Při manipulaci s trimrem je nutné použít nějaký nástroj, většinou šroubovák. Reostat na rozdíl od dvou předchozích obsahuje pouze dva vývody [7].



Obrázek 6 Popis konstrukce rezistoru

(zdroj: [9])

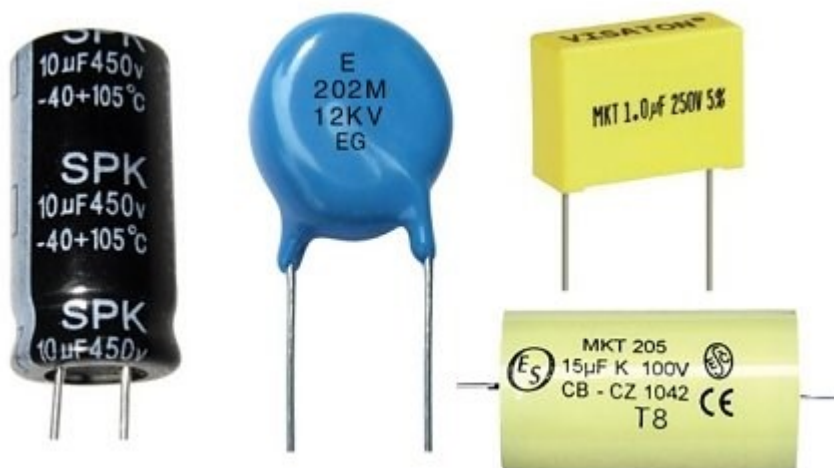
2.2 Kondenzátor

Druhou nejpočetnější pasivní elektronickou součástí jsou bezpochyby kondenzátory. Jsou specifické svou schopností akumulovat a dočasně uchovat elektrický náboj na svých elektrodách. Tato veličina je pojmenovaná jako kapacita a má jednotku Farad. Stejně jako je tomu u rezistoru, tak i u kondenzátoru kromě kapacity, v reálném případě vykazuje parazitní sériovou indukčnost a odpor. Kromě kapacity je pro kondenzátor důležitým parametrem jmenovité napětí, jenž určuje maximální napětí, na kterém je kapacitor schopný dlouhodobě fungovat [7].

Konstrukčně je kondenzátor tvořen dvěma vodivými deskami neboli elektrodami, které jsou od sebe oddělené izolantem tzv. dielektrikem. Nevodivým materiálem může být vzduch, papír, plastová fólie, slída nebo keramika. Při napojení do stejnosměrného obvodu, protéká kapacitorem proud, doku nenahromadí náboje se stejnou hodnotu jako je napětí zdroje, poté lze z kondenzátoru energii čerpat [7; 8].

Využívá se především pro vyrovnávání napětí při vyšším zatížení v obvodu, kdy při úbytku kondenzátor napětí dorovná předáním náboje na zátěž. Nebo pro potlačení rušivých signálů.

Obdobně jak rezistor, tak i kapacitor je ve dvou variantách, pevné a proměnné. Z hlediska technologie máme keramické, svítkové, fóliové a elektrolytické [8].



Obrázek 7 Kondenzátory

(zdroj: [10])

2.3 Cívka

Dalším pasivním prvkem je cívka. Charakteristickou vlastností je indukčnost, což znamená, že má schopnost vytvářet ve své blízkosti magnetické pole protékajícím proudem. Ani cívka není výjimkou a vykazuje navíc odpor a kapacitu. Je také schopná hromadit energii v magnetickém poli [7].

Je složena z vodiče, nejčastěji měděného drátu, omotaného kolem kostry z izolačního materiálu. Do některých cívek je vkládáno jádro z magneticky měkké oceli pro zlepšení magnetických vlastností. Nejznámější jsou cívky bez jádra neboli vzduchové, s železným jádrem a s feritovým jádrem [8].

Ve stejnosměrném elektrickém obvodu se cívka zpravidla chová jako rezistor, projevuje se pouze odporem. Při průchodu střídavého proudu se vytváří proměnné magnetické pole, jenž indukuje v cívce elektromotorické napětí [8].

Jedním z nejběžnějších využití je jako elektromagnet, kde se využije síly magnetického pole. Nebo se použije jako induktor, kdy se naopak pracuje s elektromotorickým napětím indukovaným proměnným magnetickým polem. Nalezneme je v elektromotorech, transformátorech, tlumivek atd [8].

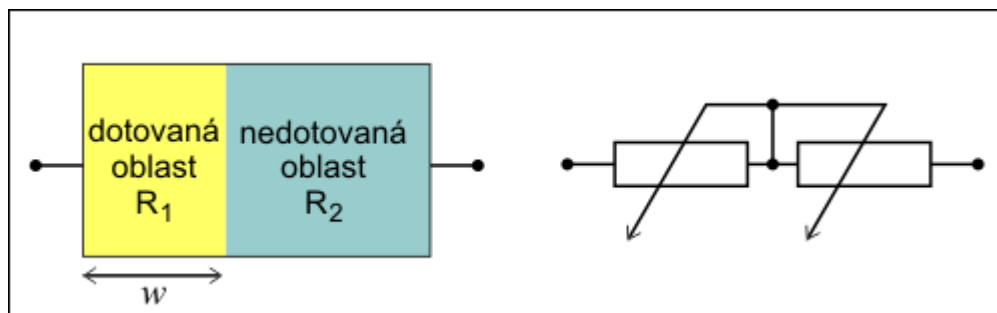


Obrázek 8 Cívky s feritovým jádrem

(zdroj: [11])

3 POLOVODIČOVÉ MEMRISTORY

Slovo memristor vychází ze dvou anglických slov, první *memory* přeložitelné jako paměť a druhé rezistor. Polovodičový memristor by se dal popsat jako rezistor jehož odpor je ovlivňován tokem proudu. Jakmile proud přestane memristorem procházet, součástka si zapamatuje hodnotu odporu. Celkový odpor memristoru je složen z dotované oblasti R_1 a nedotované oblasti R_2 a je závislí na poloze rozhraní w [12].

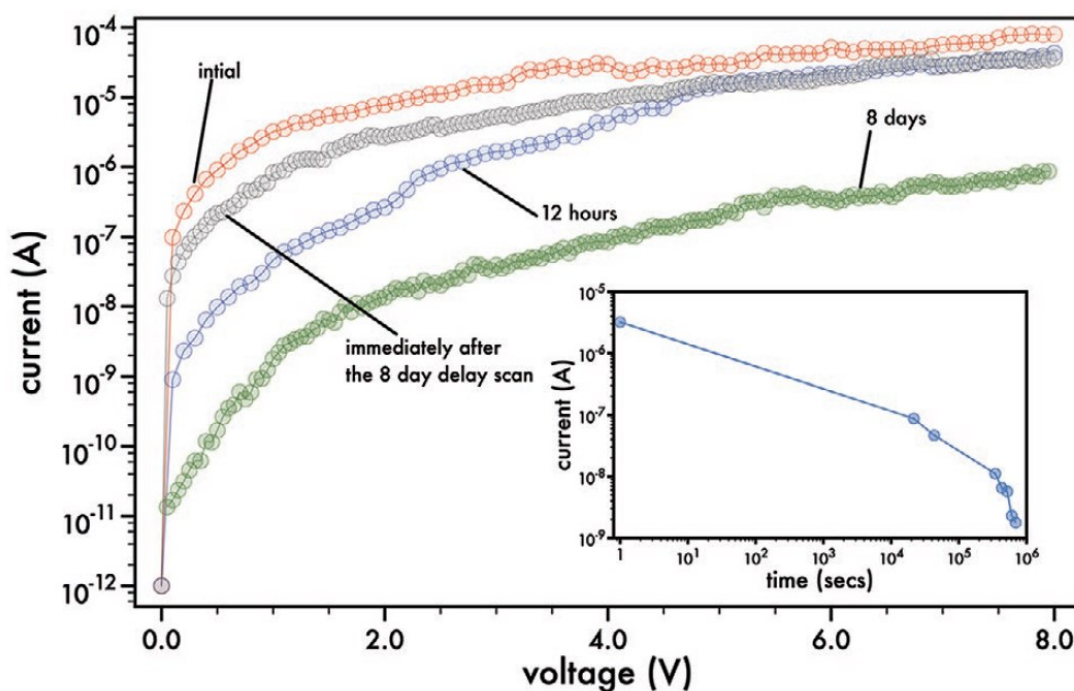


Obrázek 9 Dotovaná a nedotovaná oblast

(zdroj: [12])

Zjednodušeně se dá říct, že memristor je pasivní součástka se schopností měnit svůj odpor a zapamatovat si ho, dokonce i když už není nadále poháněná proudem. Náboj je přemisťován protékajícím proudem, a to včetně děr a dotované příměsi. Z teoretického hlediska je zařízení schopno měnit polohu rozhraní w od 0 do nekonečna, což je téměř nemožné, z praktické stránky se jedná o hodnoty od miliohmů po megaohmy. Jakmile součástka přestane být napájena, zapamatuje si poslední hodnotu odporu. Díky tomu je velmi podobná reostatu nebo potenciometru [12].

V ideálním případě by bylo, aby schopnost memristoru pamatovat si poslední hodnotu odporu zůstala v čase neměnná. V konkrétním případě – viz Obrázek 10, lze pozorovat u polymeru *PUMA*, celým názvem poly(11-(9H-carbazol-9-yl)undecyl methacrylate), že má polymer po určité době stárnutí tendenci vracet se do své původní podoby. Tento jev je dán nízkým skelným přechodem polymeru, který je pod pokojovou teplotou, což umožňuje reorganizaci polymerních řetězců, tudíž *samovolné resetování* [13].

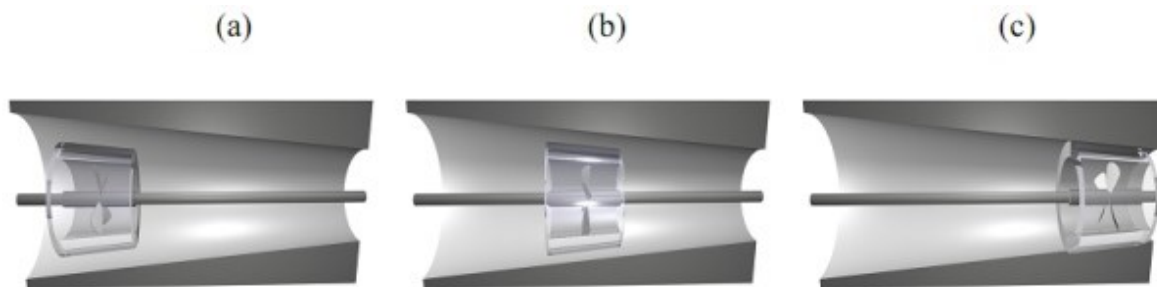


Obrázek 10 Stárnutí polymeru PUMA

(zdroj: [13])

Na obrázku 10 je vidět graf zobrazující voltampérovou charakteristiku, kdy bylo zařízení nejprve přivedeno do vodivého stavu, následně ponecháno stárnout bez aplikace napětí a poté s různými časovými prodlevami znovu měřeno, měření probíhalo při teplotě 23 °C s napětím v rozmezí od 0 do 8 V. Napěťové smyčky naznačují dramatický pokles proudu během stárnutí. Po dvanácti hodinách zařízení vykazovalo 97% pokles proudu při napětí zvyšující se po jednom voltu, což značí významnou ztrátu vodivosti materiálu. Vložený menší graf ukazuje změnu proudu v průběhu osmi dnů, zde vodivost klesla o více než 3 řády. Tento pokles je zapříčiněn již zmiňovaným nižším skelným přechodem polymeru *PUMA*, který se pohybuje kolem 14 °C [13].

Funkci polovodičového memristoru lze dobře vysvětlit pomocí hydromechanické analogie – viz Obrázek 11. Hydromechanický memristor vychází z trubice, uvnitř které se nalézají vrtulka spojená se zátkou, která se pohybuje v závislosti na směru a síle proudu kapaliny. Trubicí protéká kapalina, jenž roztočí vrtulku a ta pohybuje se zátkou, čímž se mění průřez trubice a odpor, který kapalina při průtoku překonává. Pokud proud kapaliny ustane, pohyb se zastaví a trubice si zapamatuje svou poslední polohu, dokud není znovu uvedena do pohybu [14].



Obrázek 11 Hydromechanický memristor

(zdroj: [14])

Pokud tekutina protéká zleva doprava, a nachází se ve stavu (a) – viz Obrázek 11, průtok je maximální, protože kapalina může protékat nejen přes vrtulku, ale i kolem zátky, odpor je tedy minimální. V pozici (c) je průtok omezen pouze na malý otvor ve vrtulce, protože zátka téměř uzavírá trubici, odpor je maximální. V poloze (b) zátka osciluje v rámci trubice v závislosti na směru a intenzitě proudění, což umožňuje plynulou změnu odporu v čase [14].

Tímto způsobem soustava kontinuálně upravuje svůj odpor na základě objemu kapaliny, který jí v minulosti protekl, což odpovídá chování ideálního memristoru v elektronických obvodech [14].

Hydromechanický memristor	Polovodičový memristor
Tlakový spád na trubičce p [Pa]	Napětí mezi vývody memristoru u [V]
Rychlost průtoku tekutiny v [$\frac{m^3}{s}$]	El. proud i [A]
Rychlost zátky V [$\frac{m}{s}$]	Rychlost rozhraní V [$\frac{m}{s}$]
Objem tekutiny q , která prošla trubičkou [m^3]	El. náboj q , který prošel memristorem [C]
Poloha zátky x [m]	Poloha rozhraní w [m]
Odpor trubičky R [$Pa \frac{s}{m^3}$]	Odpor memristoru R [Ω]

Obrázek 12 Tabulka porovnání polovodičového a hydromechanického memristoru

(zdroj: [14])

Z obrázku 12 lze pozorovat analogie veličin polovodičového a hydromechanického memristoru vedoucím jednotlivými kroky k paměťovému efektu. Ať už se jedná o průtok kapaliny, vyvolaný tlakovým spádem, jenž rozpohybuje vrtulku na zátce u

hydromechanického memristoru, nebo o pohyb elektrického proudu, vyvolaného rozdílem napětí na vývodech polovodičového memristoru, tak v obou případech to vede ke změně polohy. Vrtulku na zátce nebo polovodičové rozhraní tyto změny v čase integrují. Společný paměťový efekt spočívá právě v zapamatování si poslední polohy, ať už v případě hydromechanického memristoru, kdy si pamatuje pozici zátky v trubici, nebo hranici mezi vodivou a izolační vrstvou u polovodičového memristoru. Na základě této polohy se určuje aktuální hodnota odporu [14].

3.1 Historie

Roku 1971 Leon Chua profesor Kalifornské univerzity v Berkeley teoreticky předpověděl existenci memristoru. Všiml si, že v obvodové teorii chybí čtvrtý základní pasivní prvek, jenž by doplnil známé vztahy mezi elektrickým napětím, proudem, nábojem a magnetickým tokem. Mezi těmito veličinami existuje celkem šest možných vztahů, přičemž dvě dvojice jsou propojeny přes časovou derivaci [12].

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

$$U = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (4)$$

První rovnice definuje elektrický proud jako časovou změnu elektrického náboje, druhá představuje Faradayův zákon elektromagnetické indukce, kde záporné znaménko vyjadřuje odpor systému vůči změnám magnetického toku. Kromě těchto dvou vztahů existují ještě další čtyři možné kombinace elektrických veličin [12].

$$dU = R * dI \quad (5)$$

Vztah mezi napětím a proudem definuje rezistor, vychází z již zmiňovaného Ohmova zákona, kde odpor R určuje míru úbytku napětí při daném proudu [12].

$$d\Phi = L * dI \quad (6)$$

Další kombinaci veličin, a to mezi proudem a magnetickým tokem charakterizuje induktor, kde indukčnost L charakterizuje schopnost prvku ukládat energii v magnetickém poli [12].

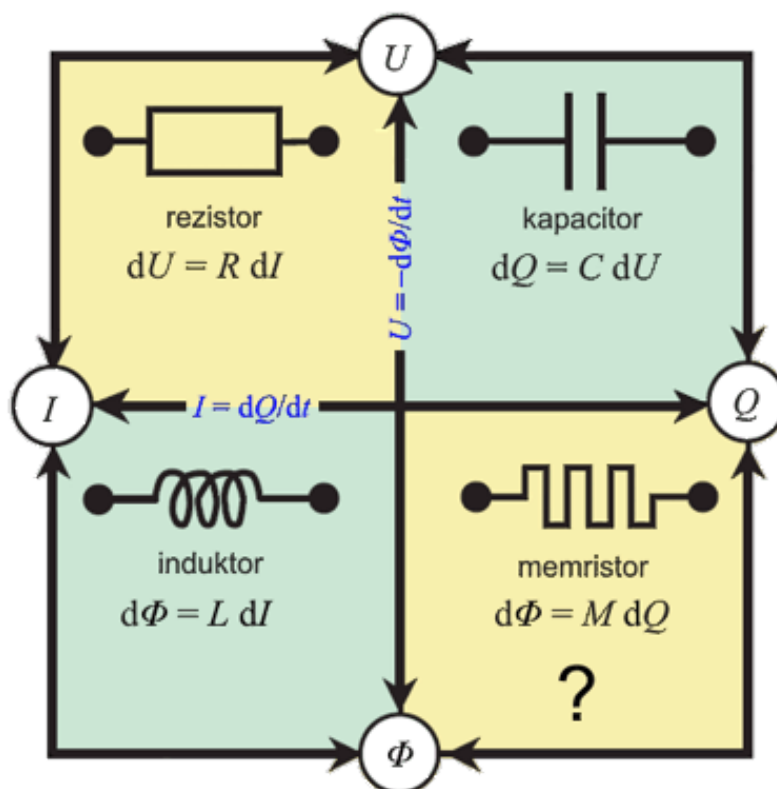
$$dQ = C * dU \quad (7)$$

Spojitosť mezi nábojem a napětím odpovídá kondenzátoru, kde kapacita C vyjadřuje schopnosť ukládat energii v elektrickém poli [12].

Leon Chua si však povšiml, že poslední dvojice (Φ , Q) dosud neměla žádný odpovídající fyzikální prvek. Na základě této chybějící vazby navrhl hypotetickou součástku memristor, který měl popisovat vztah mezi elektrickým nábojem a magnetickým tokem [12].

$$d\Phi = M * dQ \quad (8)$$

Konstanta M neboli memristance zde představuje odpor, jenž se dynamicky mění v závislosti na celkovém prošlém náboji. To znamená, že memristor si pamatuje svou historii, což ho odlišuje od běžných rezistorů. Tato jedinečná vlastnost mu umožňuje udržet svůj odpor i po odpojení napájení, což otevírá nové možnosti v oblasti paměťových prvků a výpočetních systémů [12].



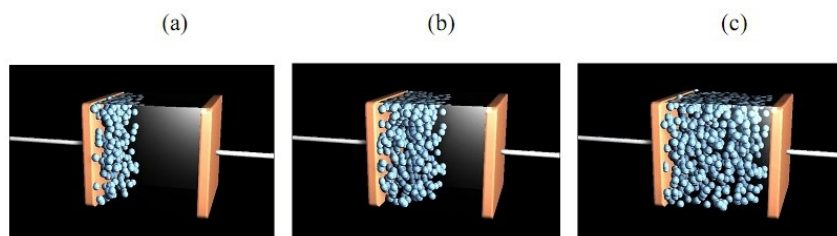
Obrázek 13 Vztahy mezi pasivními součástkami

(zdroj: [12])

Memristor není možné složit z kombinace rezistoru, kondenzátoru a cívky. Přesto je možné jeho vlastnosti do určité míry napodobit pomocí aktivních součástek, což vedlo k prvním pokusům o jeho fyzickou realizaci [12].

Fyzicky byl memristor objeven až v roce 2008 týmem vedeným Stanley Williamsem v laboratořích Hewlet-Packard v kalifornském Palo Alto. Funkční paměťový rezistor byl dosažen pomocí tenké vrstvy oxidu titaničitého TiO_2 o tloušťce 10–30 nm, nacházející se

mezi dvěma platinovými elektrodami. Oxid titaničitý je kvalitní izolant, ovšem jedna z elektrod postrádá atomy kyslíku, čímž vzniká vodivá polovodičová vrstva s příměsemi kladně nabitých děr tzv. dopantů. Celkový odpor memristoru závisí na poměru mezi touto vodivou vrstvou a izolační částí [12; 14].



Obrázek 14 Pohyb dopantů uvnitř memristoru

(zdroj: [14])

Tým Stanleyho Williamse nejprve navrhl analytický model, který popisuje tento jev na atomární úrovni. Později byl vyroben první funkční obvod složený ze sedmnácti sériově propojených memristorů. Tento objev pomohl vysvětlit dříve pozorovanou hysterezi ve voltampérových charakteristikách některých nanostruktur, kterou dosud nebylo možné spolehlivě objasnit [12].

3.2 Využití

Memristory představují slibnou technologii a široké spektrum využití v elektronice, výpočetní technice a dalších odvětvích. Nejvíce se však mluví o využití jako paměťová zařízení nebo umělé neuronové sítě.

3.2.1 Paměťová zařízení

Paměťové zařízení slouží k uložení informace a jsou nepostradatelným prvkem ovlivňující výkon a schopnosti systémů. Z hlediska uchování dat se paměti dělí na volatilní a nevolatilní. Volatilita znamená schopnost udržet data v paměti i po přerušení napájení daného zařízení [15, s. 91].

Volatilní paměti uchovávají data pouze po dobu jejich napájení. Dělí se na *DRAM* neboli *Dynamic Random Access Memory* a *SRAM*, což je zkratka pro *Static Random Access Memory*. *DRAM* je asynchronní paměť, jenž umožňuje zápis i čtení dat. Informace je uložena jako elektrický náboj v kondenzátoru, nevýhodou je, že se kondenzátor vybíjí i během zapnutého stavu. Proto je potřeba provádět tzv. *refresh*, kdy dojde k oživení paměťové buňky, aby nedošlo ke ztrátě dat. Do této paměti se vlezou data v řádech několika mega až

gigabytů, využívá se jako *operační paměť*, což je paměť, do které jsou vložena data, která jsou potřeba nepřetržitě, nebo ta jenž procesor v danou chvíli potřebuje [15, s. 93].

SRAM funguje na bázi bistabilního klopného obvodu, což znamená že informace je uložena v jednom ze dvou stavů, a to buď jako binární jednička nebo nula. V tomto typu paměti se nachází dva datové vodiče, jeden slouží pro zápis informace do paměti a druhý pro čtení dat. Buňka této paměti je složená ze šesti tranzistorů. *SRAM* je oproti *DRAM* mnohem rychlejší paměť, ale za to je mnohem nákladnější na výrobu a velikost paměti se pohybuje v řádech desítek až stovek kilobytů. Tento typ paměti se využívá nejčastěji jako *cache paměť*. *Cache* slouží jako vyrovnávací paměť neboli mezipaměť. Procesor je oproti operační paměti mnohokrát rychlejší, a aby nedocházelo ke zpomalování zařízení čekáním procesoru na data, bylo žádoucí, aby nejpoužívanější data procesorem byla uložena v rychlejší *cache paměti* [15, s. 93].

Nevolatilní paměti jsou schopné informace uchovat i po přerušení napájení. Z hlediska přepsání dat je možné nevolatilní paměti rozdělit na *Read only memory* zkráceně *ROM* a *Rewritable*. Paměť *ROM* v překladu paměť pouze ke čtení je typ paměti, na kterou lze data zapsat pouze jednou, a to při výrobě a následně je data možné pouze číst [15, s. 92].

Rewritable neboli přepisovatelnou paměť se dostáváme k jádru pudla, do níž spadá již zmiňovaný polovodičový memristor. Tento typ nejen, že udrží data i po přerušení napájení, ale je možné jej v průběhu životnosti přepisovat. Největší klasikou *Rewritable* typu paměti je pevný disk v počítači, kde se data ukládají na magnetických rotujících discích s vysokou kapacitou zápisu.

Informace by do polovodičového memristoru mohla být nahrána pomocí impulzu napětí, kdy elektrický náboj ovlivní jeho odpor. Následné čtení by probíhalo harmonickým napětím s nízkou amplitudou, při kterém by bylo potřeba dbát na střední hodnotu, aby byla nulová, čímž by nedošlo ke změně hodnoty odporu na memristoru a tím ke změně informace [14]. V jiném konkrétnějším případě by se dalo data z paměti mazat díky UV záření. Pokud by memristor byl vytvořen, tak aby byl citlivý na světlo, mohlo by u něj dojít k fotochemické reakci díky UV záření, tím ztratě informace a resetu odporu do původního stavu [16].

Jelikož memristor dokáže data velmi rychle číst a zapisovat s velmi nízkou spotřebou energie, navíc je schopen informace uchovat i bez napájení, je možné, že by v budoucnu nahradil a spojil dohromady operační paměť a pevný disk [12].

3.2.2 Neuronové sítě

Dalším zajímavým možným využitím memristoru je ve vytvoření umělé neuronové sítě. Lze zde nalézt jistou paralelu mezi funkcí biologických synapsí v lidském mozku a chováním memristoru při zpracování informací [17].

Synapse v mozku fungují jako spojení mezi neurony, kde přenos signálu závisí na síle synaptického spojení. Toto spojení je možné posilovat nebo oslabovat na základě frekvence a intenzity přijatých signálů. Tento mechanismus se označuje jako synaptická plasticita a je nepostradatelným parametrem v oblasti učení a zapamatování. Obdobně funguje memristor, kde se jeho elektrická vodivost mění v reakci na aplikované napěťové pulzy, což napodobuje změny synaptické síly [18].

V závislosti na intervalu mezi impulzy podněcující synapse v mozku, může dojít k zesílení přenosu signálu tzv. *potenciaci* nebo oslabení přenosu signálu jinak řečeno *depresi*. Stejný efekt *potenciace* a *deprese* vykazuje memristor při průchodu buď kladného nebo záporného napětí [17].

Jak u lidského mozku, tak u memristoru lze rozlišit krátkodobou a dlouhodobou paměť. U memristoru dočasná paměť odpovídá krátkodobým změnám odporu a trvalé změny jsou uloženy v materiálové struktuře zařízení [18].

Díky nízké spotřebě energie a schopností si dlouhodobě zapamatovat svůj stav by se v budoucnu mohly memristory využívat k simulaci biologických neuronů a synapsí, nebo by se mohlo vyvinout výpočetní zařízení, které by pracovalo podobně jako lidský mozek, což by mohlo vést k ještě většímu zlepšení umělé inteligence [18].

3.3 Příprava

Je více možností výroby memristoru v závislosti na požadovaných vlastnostech a aplikaci. Jednou z možností je PVD neboli fyzikální napařování, kde je materiál například oxid titaničitý napařen na substrát ve vakuu [19]. Další možností je anodická oxidace, jedná se o vytvoření tenké vrstvy na substrátu elektrochemickým procesem. Také je možné nanést funkční inkoust s vodivými nebo aktivními částicemi na substrát tištěním [20].

Za zmínku stojí metoda *Roll-to-roll* tisku. Jedná se o metodu, kdy je na základní vrstvu tzv. substrát nanášena vrstva polymeru s memristivním chováním. Substrát je odvinut z jedné role a navinut na druhou, během tohoto procesu je povrch substrátu upraven a

potištěn polymerem. Velkou výhodou je možnost nanesení polymeru na flexibilní substrát, také se jedná o rychlou a nákladově velmi efektivní metodu výroby [21].

3.3.1 Polymerace

Polymerace je chemická reakce, při níž dochází ke spojování některých molekul organických sloučenin do delších řetězců nebo sítí, těmto strukturám se říká makromolekuly. Molekuly schopné polymerace se nazývají monomery. Polymeraci rozdělujeme na *stupňovitou* a *řetězovou* [22, s. 14].

U *řetězové polymerace* je nutná přítomnost monomerů obsahující dvojnou nebo trojnou vazbu a iniciátoru, jenž spustí reakci a provede polymeraci. Během procesu nedochází ke vzniku vedlejšího produktu. Podle typu iniciátoru se polymerace dělí na radikálové a iontové [22, s. 59].

Radikálová polymerace spadá pod *řetězovou polymeraci* a je složena ze tří základních kroků. Prvním krokem je *iniciace*, kde se iniciátor rozpadá na tzv. *radikály*. *Radikál* se připojí k molekule monomeru, tím vznikne aktivní centrum. Dalším krokem je *propagace*, zde se začnou připojovat monomery k aktivnímu centru, čímž se začne prodlužovat řetězec jednotek monomerů. Radikálová polymerace je ukončena krokem zvaným *terminace*, tímto krokem může být například spojení dvou rostoucích řetězců [22, s. 69]. U iontové polymerace je iniciátorem látka schopná rozštěpit se v reakčním prostředí na neutrální molekuly, při níž vznikne kladně nabitý aniont a záporný kationt [23, s. 199].

Stupňovitá polymerace probíhá vzájemnou reakcí funkčních skupin v monomeru. K zahájení reakce není potřeba iniciátoru. Podmínkou je přítomnost alespoň dvou a více funkčních skupin v monomeru, polymerace začíná ihned, jakmile se smíchají monomery za vhodných podmínek. Na rozdíl od *řetězové polymerace*, jsou u *stupňovité polymerace* molekuly vytvářeny na různých místech, mají nižší molární hmotnost a nedochází k *terminaci*, konce řetězce jsou stále aktivní. Při reakci vznikají dimery, trimery, větší oligomery a nakonec polymer [22, s. 153]. *Stupňovitou polymeraci* je možné dále rozdělit na polykondenzaci a polyadici. Při polykondenzaci vzniká v každém kroku polymer a uvolňuje se vedlejší nízkomolekulární produkt např. voda, methanol nebo amoniak, který je potřeba odstranit [22, s. 157]. Naopak u polyadice nevzniká žádný vedlejší produkt, typické pro přípravu polyuretanů [22, s. 181].

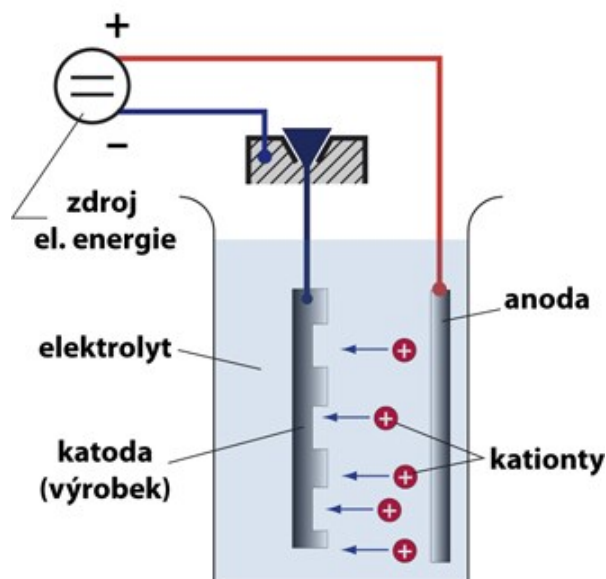
Elektrochemická polymerace spadá do *stupňovité polymerace*. Odehrává se v elektrolýze roztoku s obsahem monomeru a elektrolytu. Na anodě probíhá uvolnění

elektronů z molekuly monomeru, na katodě je naopak elektron přijat molekulou monomeru. Tato metoda se hojně využívá při nanášení polymerních filmů na povrch kovových dílců [22, s. 74].

3.3.2 Pokovování

Pokovování je metoda úpravy povrchu materiálu spočívající v nanesení tenké vrstvy kovu na povrch daného materiálu. Nejčastějším důvodem, proč je povrch pokovován, je ochrana proti korozi, odolnost proti poškrábání, nebo pro zlepšení elektrických vlastností [24, s. 50].

Nejznámější metodou je Galvanické pokovování, zde je potřeba, aby upravovaný materiál byl z kovu se stejným elektrickým potenciálem jako kov, jenž je na materiál nanášen. Proces probíhá v roztoku elektrolytu, kde přivedením napětového potenciálu na elektrodách dochází k přenosu kationtů z anody na katodu, čímž se vytvoří tenká vrstva kovu na povrchu materiálu [24, s. 50].



Obrázek 15 Galvanické pokovování

(zdroj: [25])

Galvanická metoda umožňuje pokovování pouze na materiály z kovu, pokud je materiál jiný, než kov je ideální metodou vakuové pokovování. Vakuové napařování probíhá ve speciálních vakuových systémech. Kov, který je nanášen na povrch, je zahřátý na teplotu varu a následně kondenzuje na materiálu. Výhodou je minimální teplotní namáhání pokovovaného materiálu při depozici, nebo již zmiňovaná možnost napařit kov na nevodivý materiál [26].

4 MĚŘENÍ VOLTAMPÉROVÉ CHARAKTERISTIKY

Měření probíhá na zkušebních vzorcích vytvořených pro zkoumání memristivního chování. Vzorek je napojen na zařízení elektrometr, jenž generuje napětí na vývodech, na kterých vzniká rozdíl potenciálu, tím se roz pohybují elektrony a vzorkem teče proud. Zařízení zaznamenává a ukládá data o napětí, proudu a dopočítává elektrický odpor podle Ohmova zákona. Data jsou ukládána do textového dokumentu v počítači. Tento elektrometr je naprogramován, upravován, řízen a spouštěn počítačem přes kód v programu Basic.

4.1 Metody měření

Pro zkoumání memristivního chování na vyrobených vzorcích byly použity následující metody měření.

4.1.1 Stejnosměrné metody měření

Do stejnosměrného měření spadají tyto dvě metody s názvy *Always on* a *On/off*. Metody spočívají v generování napětí od nuly až po konečnou hodnotu a poté zpět na počátek. Tento postup se následně děje i v záporných hodnotách. Konečnou hodnotu je možné upravovat v kódu. Napětí stoupá a následně klesá po kroku, který je možné opět nastavit v programu. Stejně tak je možné nastavit, jak velká časová prodleva bude mezi jednotlivými kroky.

Jediným rozdílem mezi těmito metodami je, že u *On/off* se v každém mezikroku zařízení vypne a hned znovu zapne.

4.1.2 Náhodné generování napětí

Jak z názvu vyplývá, zde je napětí generováno náhodně. Znovu zde lze nalézt dvě metody, jedna má název *Random*. U této metody je nastavitelný počet cyklu generovaných hodnot napětí, a hodnota maximálního napětí.

Druhá metoda *Random walk* se oproti metodě *Random* liší v tom, že následující hodnota napětí je k té předchozí přičtená, což vede ke kumulativnímu efektu, zde je potřeba brát ohled na rozsah provozního napětí zařízení, aby nedošlo k nesprávnému měření nebo poškození zařízení.

4.1.3 Metoda stejných hodnot

V tomto postupu hodnoty nejsou generovány, nýbrž vloženy přímo do kódu. Tato metoda je ideální pro porovnání změn chování materiálu při více měřeních, pro porovnání na různých místech vzorku, nebo pro porovnání s časovým odstupem.

4.1.4 Pulzní měření

Poslední a nejzajímavější metodou je Pulzní měření neboli *PD cycle*. Zde hlavní smyčka kódu spouští několik cyklů generování pulzů napětí. Vedlejší smyčka programu poté střídavě aplikuje kladné *potenciace* a záporné *deprese* pulzy napětí. Pulzy se rozdělují na dva typy, a to *aktivační* a *měřicí*. *Aktivační* jsou silné impulsy, které mají za cíl změnit stav zařízení, ovlivnit odpor materiálu. *Měřicí* jsou slabší impulsy pro změření proudové odezvy bez změny stavu zařízení [27].

4.2 Struktura programu

Zmiňované metody mají velmi podobné uspořádání kódu, liší se zejména jen v hlavní části.

Začátek vždy obsahuje popisující blok, kde je okomentováno, s jakou metodou je pracováno, co měří a s jakým zařízením pracuje. Další sektor slouží pro definici různých proměnných a polí, které slouží pro ukládání a konfiguraci napětí a časování, dále je zaznamenán datum a čas spuštění programu. V následujícím úseku probíhá inicializace přístroje KEYSIGHT, kde je zařízení vyresetováno a nastaveno pro generování různých úrovní napětí a měření proudu.

Následuje hlavní část programu, kde lze nastavit hlavní parametry jako maximální napětí nebo počet cyklů, tento úsek se u každé metody liší. Ve všech případech je však zde volán podprogram *Smulcheck*, sloužící k ovládání přístroje, generování napětí, měření proudu, výpočtu elektrického odporu a uložení dat do textového souboru.

Poslední část před ukončením programu je formátování výstupu, zde jsou definovány formáty pro zápis dat do souboru, po tomhle už nastává konec měření, kde se ještě vypíše čas ukončení a uzavře se výstup.

Kompletní verze všech kódů pro různé metody měření jsou v případě zájmu k nahlédnutí u vedoucího bakalářské práce Ing. Marka Jurči, Ph.D.

Kontakt: jurca@utb.cz

4.3 Programovací jazyk BASIC

Jazyk *BASIC* je historicky jednoduchý programovací jazyk, vyvinutý původně pro výuku programování. Jeho výhodou je snadná čitelnost, srozumitelná syntaxe a přímá práce s číselnými proměnnými, což jej činí vhodným pro přímé řízení laboratorních zařízení. Přestože se dnes v oblasti automatizace běžně používají pokročilejší jazyky např. *Python*, *LabVIEW*, některé měřicí přístroje stále spoléhají na vestavěné skriptovací prostředí na bázi *BASIC*. Oficiálně byl *BASIC* poprvé představen v květnu 1964 [28].

BASIC celým názvem *Beginner's All-purpose Symbolic Instruction Code* byl navržen jako jednoduchý jazyk pro studenty a uživatele bez hlubších znalostí programování. První verze nabízela pouze patnáct klíčových slov, což usnadňovalo jeho učení a používání. Uživatelé mohli psát a spouštět programy přímo na terminálech, což představovalo revoluci oproti předchozím metodám využívajícím děrné štítky [29].

Díky své jednoduchosti a bezplatné dostupnosti se *BASIC* rychle rozšířil na většinu tehdejších minipočítačů a od poloviny 70. let významně přispěl k rozvoji mikropočítačů. Jazyk se stal základem pro výuku programování a umožnil širší veřejnosti přístup k počítačové technice [29].

II PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE PRÁCE

Cílem bakalářské práce bylo prostudování chování voltampérové charakteristiky u polymerních memristorů a zhodnotit jejich potenciál pro využití v elektronických aplikacích.

Cílem teoretické části této bakalářské práce bylo vytvořit základní přehled problematiky týkající se tématu polymerních memristorů, elektrické vodivosti materiálů, klasických pasivních součástek.

Konkrétní dílčí cíle byly následující:

- Vysvětlit princip elektrické vodivosti u různých typů materiálů a součástek, včetně odvození vztahů podle Ohmova zákona.
- Přehledně popsat klasické pasivní prvky rezistor, kondenzátor, cívka a jejich vlastnosti z hlediska elektrického chování.
- Seznámit se s principem memristoru, jeho teorií, fyzikálním modelem a historickým vývojem.
- Popsat různé metody výroby memristorů.
- Ukázat potenciální využití memristorů.

Praktická část práce byla zaměřena na provádění měření voltampérové charakteristiky na vzorcích s vrstvou polymerů *pC12DTP* nebo *pC6DTP* různými metodami měření. Hlavním cílem bylo ověřit, zda zvolený polymer vykazuje vlastnosti typické pro memristory, jako je nelineární závislost proudu na napětí, hystereze, paměťový efekt a odezva na pulzní stimulaci.

Konkrétně byly stanoveny tyto cíle:

- Provést měření voltampérových charakteristik metodou *Always on*, a to pro různá napěťová rozpětí, za účelem ověření nelineárního a hysterezního chování zařízení.
- Aplikovat náhodně generované napěťové sekvence metody *Random walk* pro studium chování vodivosti materiálu vzhledem ke generovanému napětí.
- Provést pulzní měření s cílem ověřit přítomnost paměťových jevů, jako je potenciace a deprese.

- Upravit a optimalizovat měřicí kódy v jazyce *BASIC*, využívané pro řízení zařízení *KEYSIGHT* a sběr dat, včetně přizpůsobení parametrů jako délka pulzů, prodleva mezi měřeními nebo maximální napětí.
- Vyhodnotit a interpretovat naměřená data z hlediska memristivního chování.

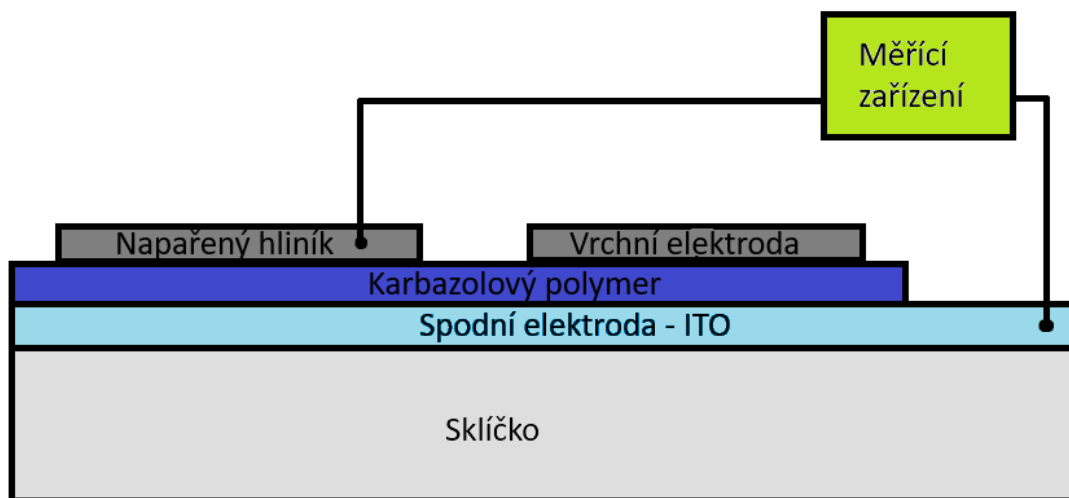
Tyto cíle směřují k celkovému zhodnocení funkčnosti a praktického potenciálu zkoumaného materiálu jako memristivního prvku.

6 PRŮBĚH MĚŘENÍ

K měření elektrických charakteristik vzorků byl v této práci využit precizní zdroj a elektrometr *KEYSIGHT*. V rámci experimentů byl přístroj řízen pomocí skriptů v jazyce *BASIC* přes rozhraní připojené k počítači. Měření probíhala plně automatizovaně, přičemž zaznamenaná data o napětí, proudu a odporu byla ukládána do textových souborů pro následné vyhodnocení. Vysoká citlivost zařízení *KEYSIGHT* umožnila spolehlivě detekovat i malé změny v elektrickém chování vzorků, což je zásadní pro charakterizaci memristivních jevů, kde se očekávají jemné, postupné změny odporu v závislosti na historii předchozí stimulace.

6.1 Vzorek

Zařízení je složeno z polovodičové vrstvené struktury, jedná se o vrstvený materiál. Spodní vrstvu tvoří sklíčko potažené oxidy india a cínu neboli *ITO*, následuje karbazolový polymer a poslední vrstvou je napařený hliník sloužící pro měření elektrických vlastností polymeru.



Obrázek 16 Schéma jednotlivých vrstev zařízení memristoru

(zdroj: vlastní)

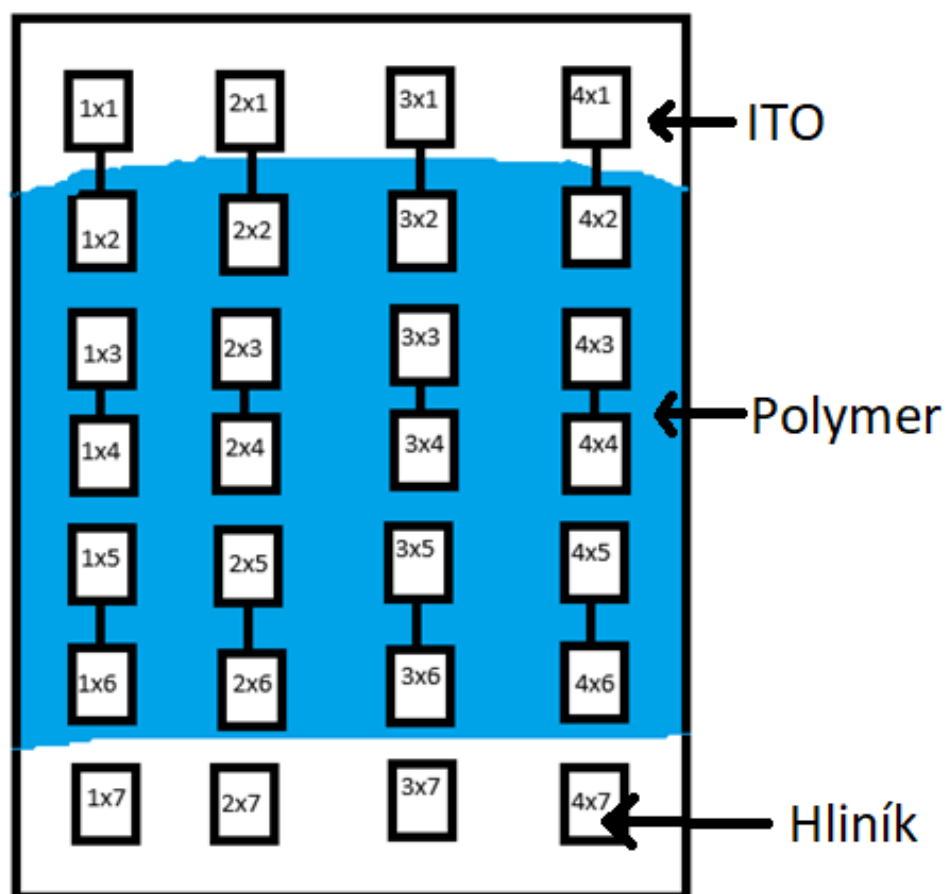
Napařený hliník tvoří tzv. *device*, jsou to místa umožňující napojení měřících hrotů ze zařízení *KEYSIGHT*, na kterých je následně prováděno měření elektrického proudu, napětí a odporu. V tomto případě se na vzorku nachází dvacet měřících míst, tato místa mají podobu obdélníků – viz Obrázek 17. Elektroda s označením *High force* je napojená pouze na sklíčko potažené *ITO*, zatímco druhá *Low force* je připojena přímo na napařený hliník.

Na obrázku 18 lze pozorovat schéma označení *deviců*, měřená oblast je tvořená od druhého řádku až po šestý, v této oblasti je přítomný polymer.



Obrázek 17 Zkušební vzorek

(zdroj: vlastní)

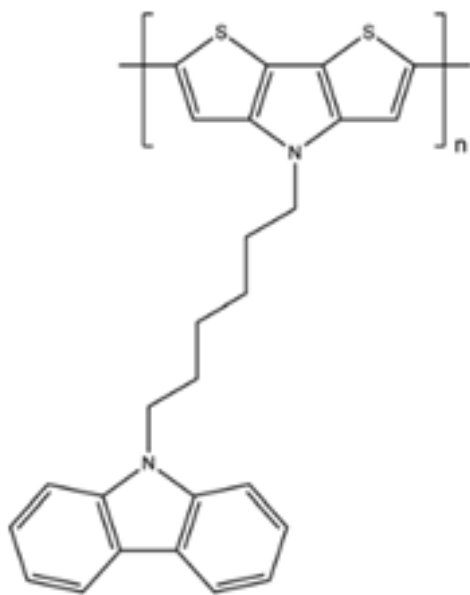


Obrázek 18 Schéma označení měřících míst

(zdroj: vlastní)

6.2 Příprava vzorků

Příprava vzorků probíhala ve více krocích, jejichž cílem bylo vytvořit tenkou vodivou vrstvu polymeru *pC12DTP* na vhodném substrátu s vrchní elektrodou, umožňující následnou elektrickou charakterizaci zařízení typu memristor. Při přípravě bylo zkoušeno vyrábět polymer s různou délkou alifatického řetězce propojující funkční skupiny, například polymer s délkou šest s názvem *pC6DTP*, celým názvem *Poly(4-(6-(9H-karbazol-9-yl)hexyl)-4H-dithieno[3,2-b:20,30- d]pyrol)*.



Obrázek 19 Strukturní vzorec polymeru *pC6DTP*

(zdroj: [30])

Jako substráty byla použita skla s vodivou vrstvou oxidu india a cínu neboli *ITO*. Před samotnou depozicí polymeru byly substráty důkladně vyčištěny za účelem odstranění nečistot a zajištění dobré přilnavosti aktivní vrstvy. Následně byly substráty tepelně ošetřeny žiháním při teplotě 150 °C.

Aktivní vrstva byla vytvořena metodou elektrochemickou polymerací monomeru *C12*. Použit byl tzv. *multi-cycle approach* přeložitelný jako *vícecyklický režim*, který zahrnoval vícenásobné oxidační cykly následované jedním redukčním cyklem. Tento přístup umožňuje řízené vytváření homogenní vrstvy polymeru s požadovanými elektrickými vlastnostmi.

Na vytvořenou aktivní vrstvu byla následně nanášena vrchní elektroda neboli *device*, a to buď ze zlata o tloušťce 80 nm, nebo z hliníku o tloušťce 150 nm. Depozice byla provedena metodou fyzikální depozice par neboli metodou *PVD*, pomocí stínicí masky, která

definovala tvar a velikost elektrod. Nanášení probíhalo na zařízení *Minilab060*, přičemž rychlost sublimace byla nastavena na 1 nm/s pro hliník a 0,5 nm/s pro zlato. *Device* měly plochu přibližně 1,5 mm² a na každém vzorku bylo vytvořeno přibližně 20 takových aktivních oblastí.

6.3 Měřicí aparatura

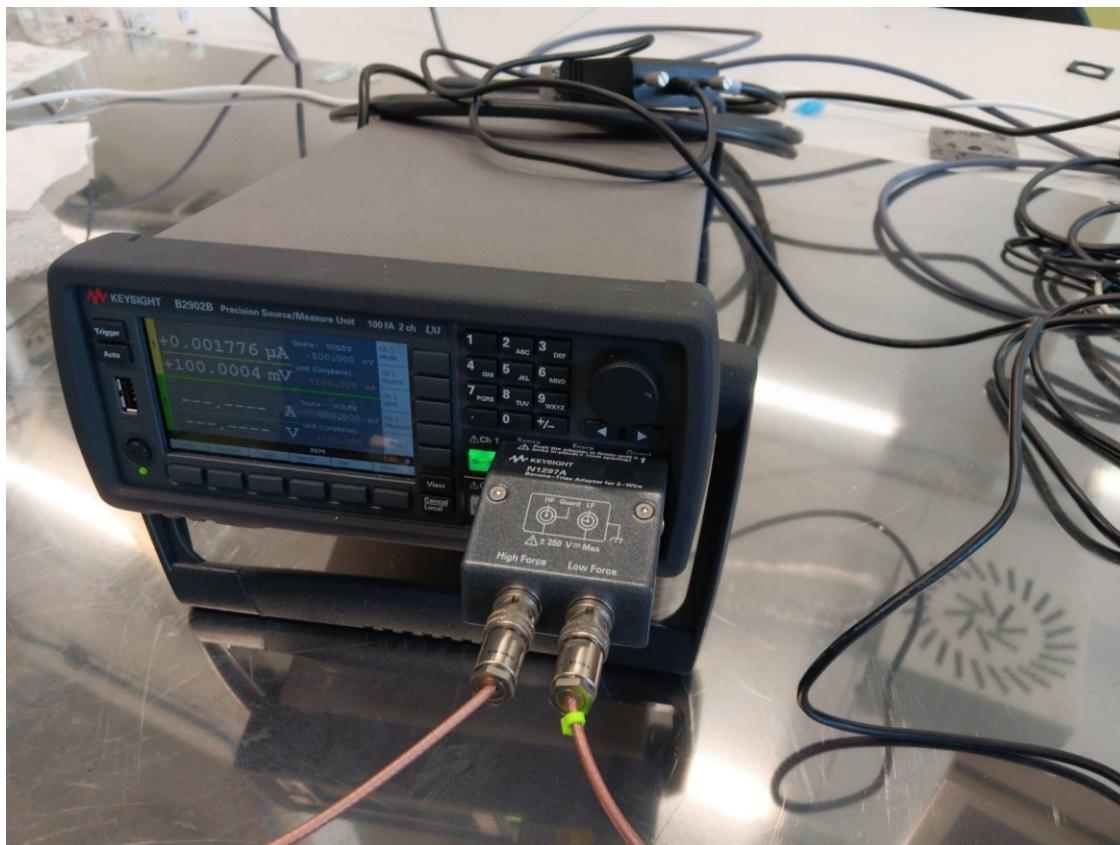
V rámci experimentální části práce bylo k měření elektrických charakteristik polymerních memristorů použito zařízení *KEYSIGHT B2902A Precision Source/Measure Unit*. Jedná se o dvoukanálový přístroj pracující v režimu *SMU* neboli *Source Measure Unit*, což znamená, že dokáže zároveň výstupně řídit elektrické napětí nebo proud a zároveň měřit druhou veličinu s vysokou přesností. Tato vlastnost je klíčová zejména pro měření voltampérových charakteristik, hysterezních smyček a pulzních odezev u tenkých vrstev, jejichž odpor se může v čase měnit.

Tabulka 1 Technické parametry KEYSIGHT B2902A

Základní technické parametry KEYSIGHT B2902A:	
Rozsah výstupního napětí:	±210 V
Rozsah výstupního proudu	±3 A DC
	±10,5 A Pulzní
Minimální rozlišení napětí:	100 nV
Minimální rozlišení proudu:	10 fA
Rychlost vzorkování:	20 μs (50,000 vzorků/s)
Počet kanálů:	2
Vnitřní paměť:	až 100,000 bodů / kanál
Měření odporu (4-vodičové):	od 2 Ω do 200 MΩ
Přesnost napětí:	±(0.015 % + 225 μV)
Přesnost proudu:	±(0.02 % + 200 nA) pro 1 mA rozsah
Rozhraní:	USB 2.0, LAN, GPIB, digitální I/O
Displej:	4.3" barevný LCD, grafický a číselný režim
Mechanické a provozní parametry	
Rozměry (pracovní):	180 × 260 × 480 mm
Hmotnost:	6,5 kg
Pulzní režim	
Minimální pulzní šířka:	50 μs
Max. špičkový proud:	10.5 A při 6 V
Programovatelné pulzy:	100,000 kroků

(zdroj: [31])

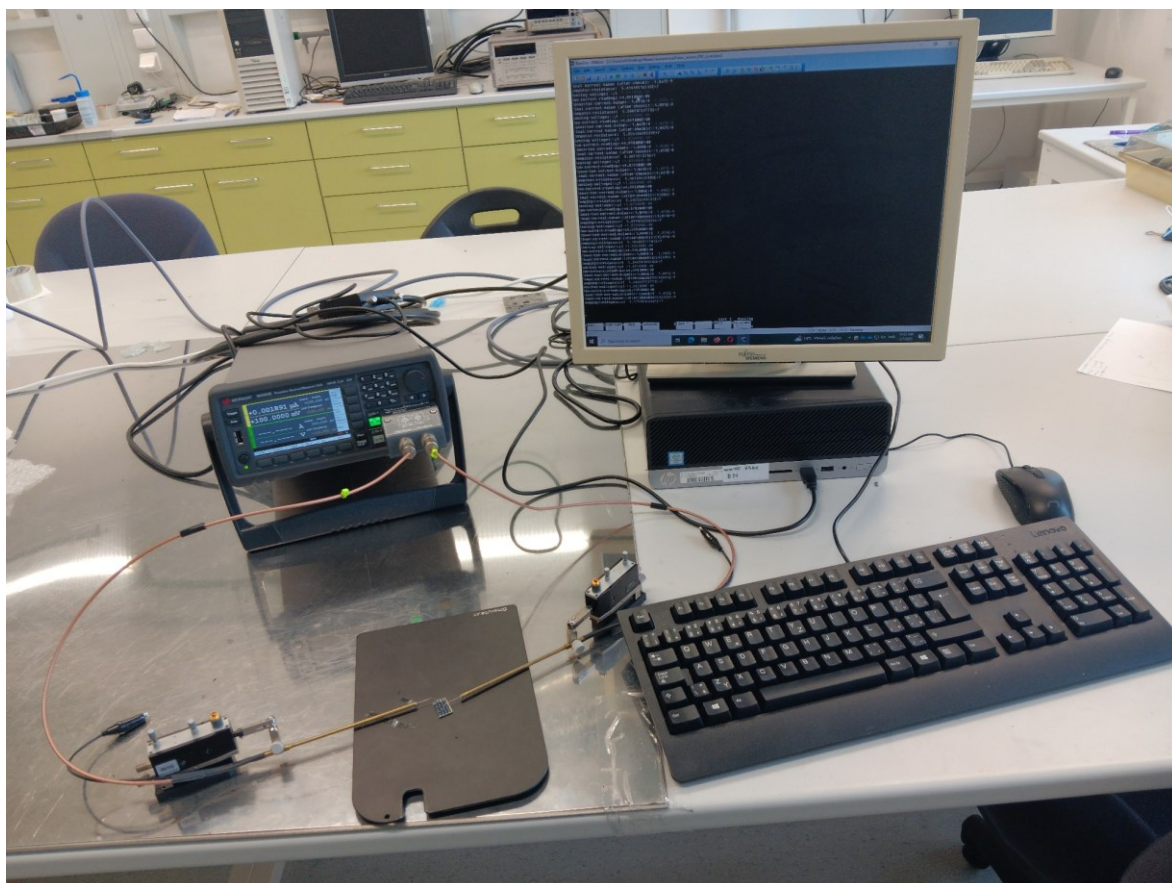
Tento přístroj je určen pro měření elektrických vlastností polovodičových součástek, tenkých vrstev a jiných pokročilých materiálů, u nichž je třeba detekovat i malé změny odporu nebo proudové odezvy.



Obrázek 20 Zařízení KEYSIGHT B2902A Precision Source/Measure Unit

(zdroj: vlastní)

Zařízení bylo připojeno k počítači a řízeno pomocí uživatelských skriptů napsaných v jazyce *BASIC*, které umožnily plně automatizovaný sběr dat. Měřicí systém zaznamenával hodnoty napětí, proudu a vypočítával také elektrický odpor podle *Ohmova zákona*. Data byla následně exportována do textových souborů a dále zpracovávána.



Obrázek 21 Měřící aparatura

(zdroj: vlastní)

7 METODA ALWAYS ON

První metodou je metoda *Always on*. Metoda spočívá v generování napětí od nuly až po konečnou hodnotu a poté zpět na počátek, tyto hodnoty je možné v kódu nastavit. Napětí stoupá a následně klesá po kroku, který je také možné upravit.

7.1 Hlavní část kódu

V první části přeložitelné, jako *přiřazení dat*, lze nalézt dva příkazy, první slouží pro nastavení hodnoty čítače na 0. Druhým parametrem je velikost kroku napětí, po kterém napětí stoupá nebo klesá, v tomto případě se jedná o desetinu Voltu. V druhé části s názvem, *začátek sběru dat*, se nachází příkaz pro čítač, jenž bude číslovat jednotlivé měřené body. Následuje pasáž *inicializace* neboli přiřazení počáteční hodnoty. V prvním řádku tohoto úseku je řečeno, kolik cyklů se bude opakovat, v tomto konkrétním případě bude pouze jeden. Následující řádky definují počáteční a konečné napětí.

Hlavní část program je koncipována do čtyř fází měření, v první fázi, která je zde zobrazená, je smyčkou zahájeno generování napětí od *Vstart* do konce nastaveného napětí, v tomto případě od 0,1V po 3 V. V druhé etapě napětí poběží zpátky od 3 V do 0,1 V, ve třetí od -0,1V po -3 V a v posledním stadiu se napětí vrací zpátky na počátek a proces je ukončen. Kód je záměrně navržen tak, aby se negenerovalo 0 V, jelikož by pak proud vyšel taky 0 a v pozdějším výpočtu *Ohmova zákona* by nastal problém, ostatně se nachází v kódu příkaz pro zvýšení proudu, aby k podobným případům během měření nedocházelo.

Každá fáze je spuštěna generováním nastaveného napětí, následně je volán podprogram *Smulcheck*, jenž slouží k ovládání přístroje a provádí měření proudu a napětí. V každém mezikroku je prodleva 0,1s, z důvodu stabilizace měření. Dalším příkazem je zabránění proudu, aby vyšel nula, pokud se tak stane, je automaticky nastaven na hodnotu 10 000. Dalšími instrukcemi jsou uložení a zobrazení dat výstupu a následuje další fáze.

```
!...data assignment.....
Icount=0                      !Nastaveni hodnoty citace na 0
VOLTINC=.1                    !Krok
!*****START OF DATA COLLECTION*****
Icntvi=1                      !Pocitadlo merenych bodu
!...initialize variables for the four stages
FOR Ibigcycle=1 TO 1          !Pocet cyklu
Vstart=.1                     !Pocatecni napeti
Vend=3.0                      !Konecne napeti
```

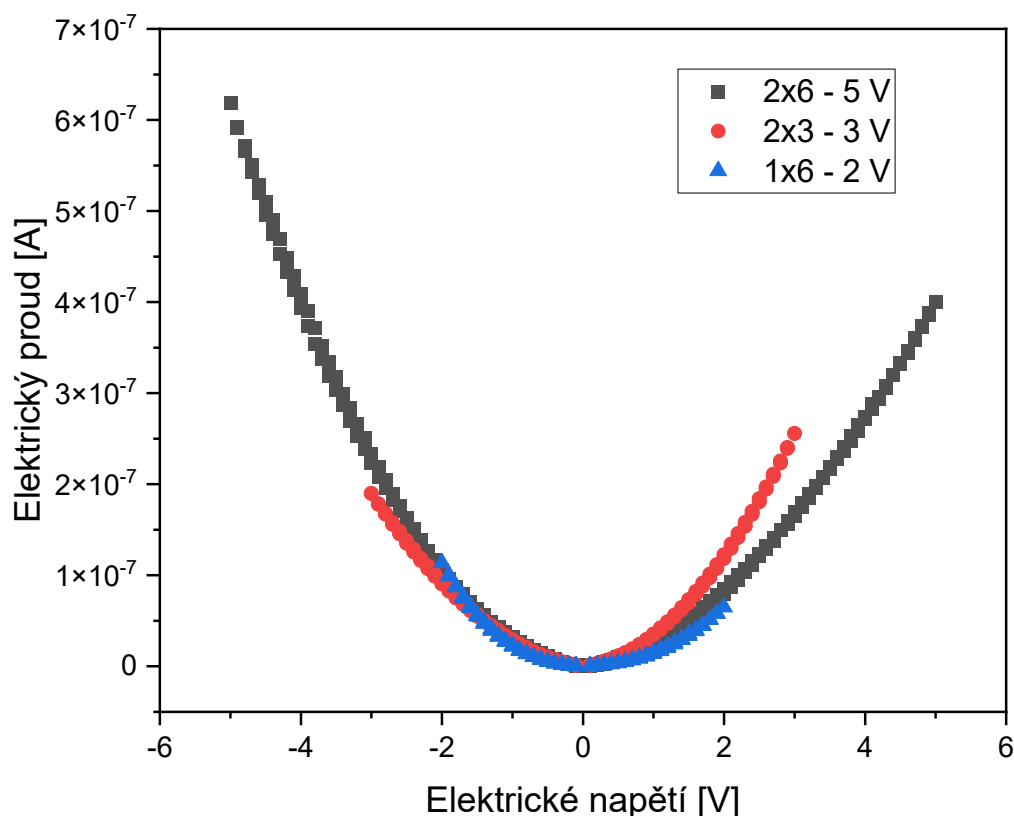
```

Iflag=0          !Slouzi pro rizeni stavu nebo podminek v prubehu mereni
! Stage 1: 0 Volts to 3 Volts          Prvni faze mereni
FOR Vstart=.1 TO 3.0 STEP Voltinc      !Smycka, pro prubeh napeti
  CALL Smulcheck(@Hp415x,Vstart,Current) !Volani podprg Smulcheck
  WAIT .1                                !Ceka 0,1s pro stabilizaci mereni
  IF Current=0. THEN Current=10000.0    !Pokud je proud roven 0,
  nastavi ho na 10 000, aby se nedelilo nulou
  OUTPUT @File USING Fmt1;Vstart,ABS(Current),ABS(Vstart/Current)
  !Ulozeni vystupu
  PRINT USING Fmt1;Vstart,ABS(Current),Vstart/Current
  !Zobrazeni vystupu na monitoru
NEXT Vstart          !Dalsi faze

```

7.2 Naměřená data

Z obrázku 22 lze vypočítat nelineární Voltampérovou charakteristiku. Grafy se liší výší napětí a místem napojení měřících hrotů.



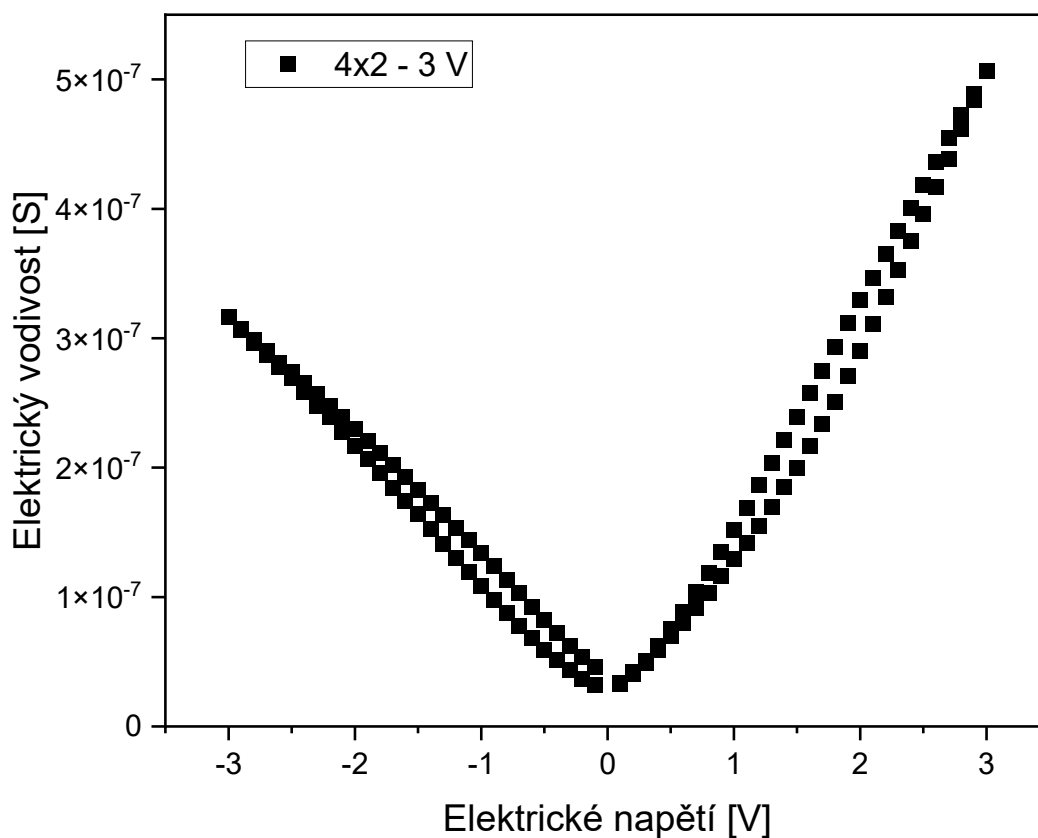
Obrázek 22 Graf voltampérové charakteristiky pro různé napětí

(zdroj: vlastní)

Při vyšších napětích např. 5 V – viz Obrázek 22, je patrný výraznější nelineární průběh proudu, který indikuje aktivaci vodivých drah v polymerní vrstvě a možné memristivní chování. Při nižších napětích např. 2 V, je odezva zařízení na napěťovou změnu méně výrazná, proud zůstává v nižších hodnotách a nelinearita je méně zřetelná. To naznačuje, že v této oblasti nedochází k plné aktivaci memristivního efektu.

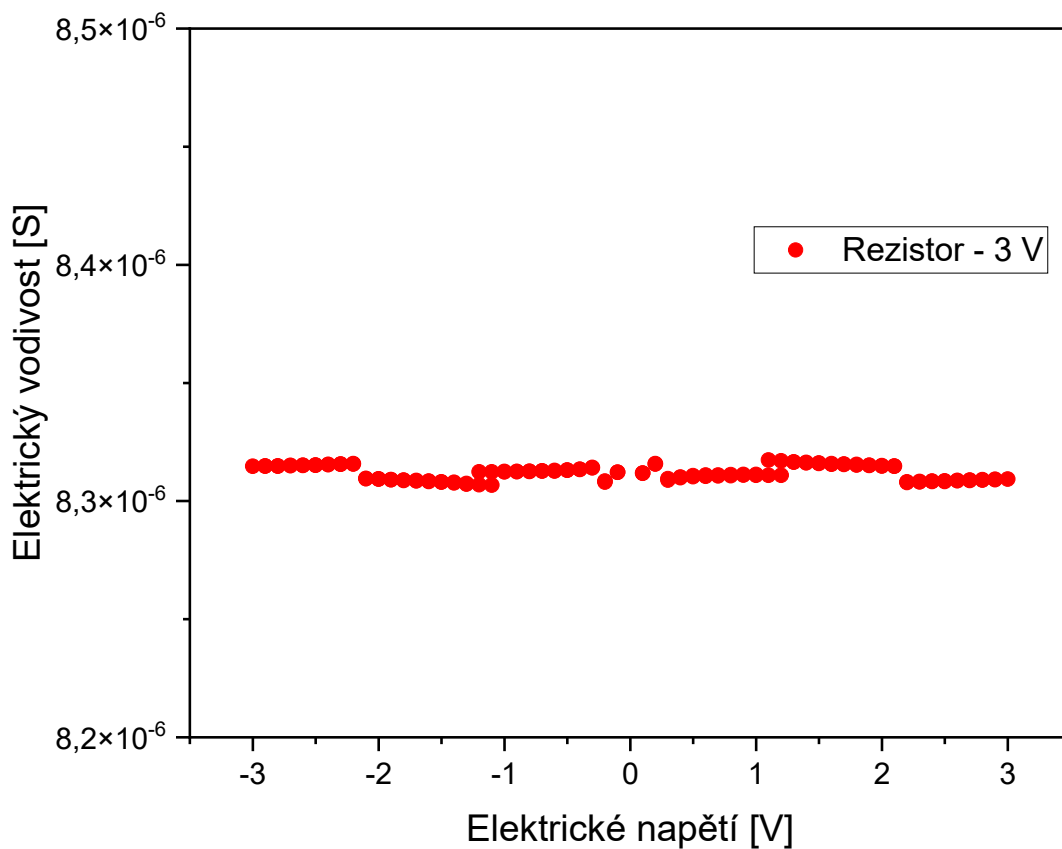
Charakteristiky vykazují hysterézi, což je typický rys memristoru, odpor zařízení se mění v závislosti na historii napěťového zatěžování. Tento typ odezvy potvrzuje, že zařízení nevykazuje pouze ohmické chování, ale dochází k dynamické změně odporu v čase.

Memristivní chování je možné zřetelně pozorovat na obrázku 23, jedná se o graf závislosti napětí na elektrické vodivosti, kde při stoupajícím napětí stoupá i vodivost a naopak. Při porovnání stejné závislosti se součástkou rezistor – viz Obrázek 24, je patrný rozdíl v chování, rezistor se projevuje téměř konstantní hodnotou vodivosti.



Obrázek 23 Graf závislosti napětí na vodivosti u memristoru

(zdroj: vlastní)



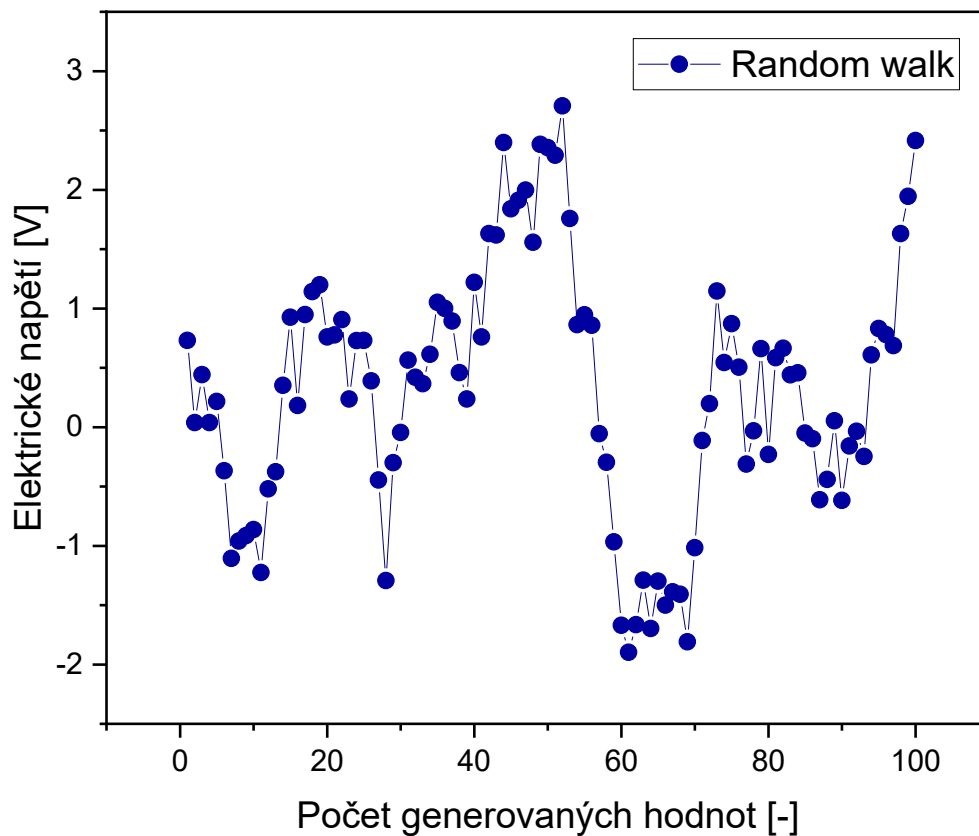
Obrázek 24 Graf závislosti napětí na vodivosti u rezistoru

(zdroj: vlastní)

Měření pomocí metody *Always on* ukázalo, že zkoumaný polymerní materiál nevykazuje klasické ohmické chování, ale naopak vykazuje výraznou nelinearitu a hysterézi ve voltampérové charakteristice, což jsou typické znaky memristivního chování. S rostoucím maximálním napětím během měření se výrazně zvyšuje proudová odezva zařízení, což naznačuje aktivaci vodivých drah v polymerní vrstvě. Tyto změny jsou navíc závislé na směru změny napětí, což potvrzuje přítomnost paměťového efektu, odpor zařízení se mění v závislosti na dřívější zátěži.

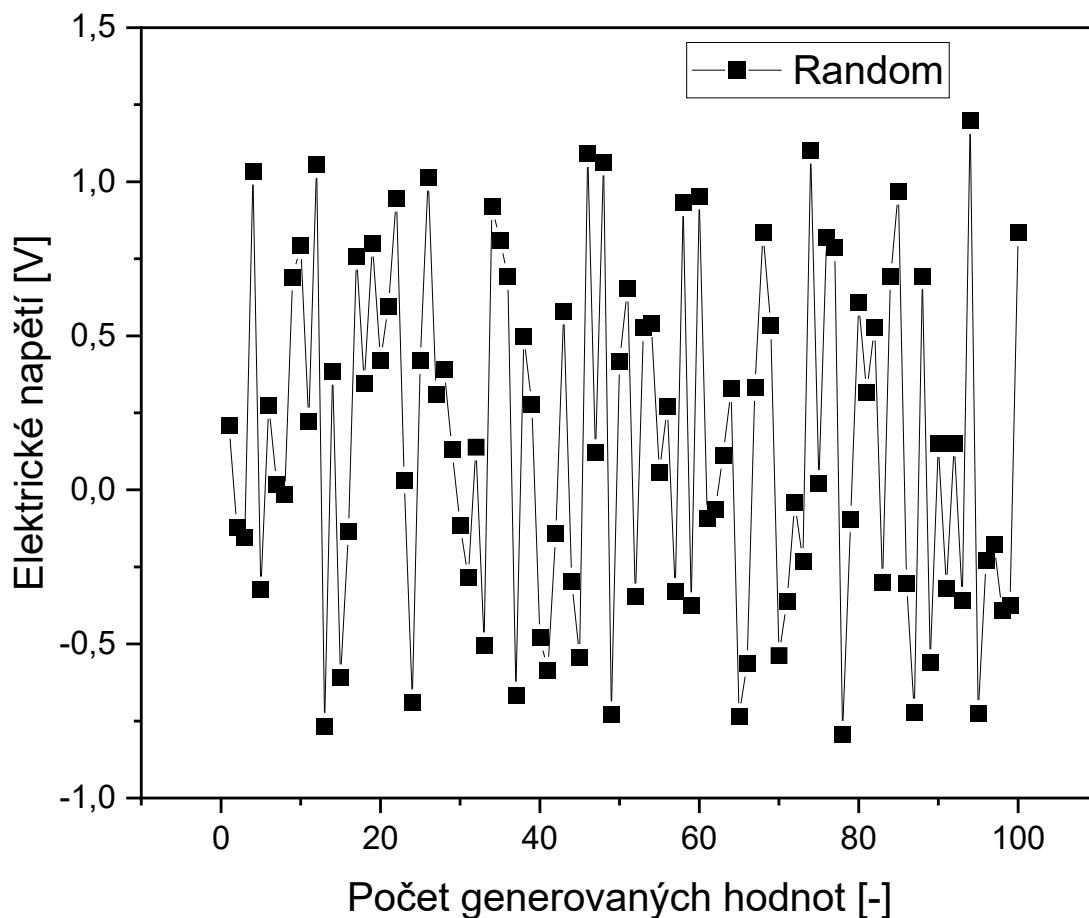
8 NÁHODNÉ GENEROVÁNÍ NAPĚTÍ

Napětí je v tomto případě generováno náhodně, spadají zde dvě metody, a to s názvy *Random* a *Random walk*. U těchto metod je možné upravovat počet cyklů pro generování napětí a maximální napětí. Rozdíl mezi těmito typy měření je ten, že u metody *Random walk* se hodnota napětí přičítá k předchozí – viz Obrázek 25, 26.



Obrázek 25 Průběh napětí u metody Random walk

(zdroj: vlastní)



Obrázek 26 Průběh napětí u metody Random

(zdroj: vlastní)

8.1 Ukázka hlavního úseku programu

Zde se jedná o metodu *Random*, opět je kód rozdělen velmi podobně, jako v předchozím případě. V části *přiřazení dat* lze najít proměnnou pro sledování počtu cyklu, která nastaví čítač na hodnotu 0. Na dalším řádku se nachází maximální napětí, které nebude překonáno a poslední příkazem v tomto úseku je počet cyklů.

```
!...data assignment.....
Icount=0      !Promenna pro sledovani poctu cyklu
Volt=3.0      !Nastaveni napeti
Idoperiods=100 !Pocet cyklu
!STOP
```

V tomto segmentu se nalézá hlavní smyčka, která spouští měření. Napětí je generováno podle výpočtu, kdy se nejprve určí, jestli bude hodnota kladná nebo záporná. Tato hodnota je určena pomocí náhodně vygenerovaného čísla, jenž je v rozmezí od 0 po 1, pokud je hodnota menší než 0,5, napětí se nastaví na záporné, tzn. R_m se bude rovnat -1. Dalším příkazem se opět generuje náhodná hodnota, která určí relativní velikost napětí. Finální výpočet je složen z násobku vygenerovaného čísla, kladné nebo záporné hodnoty R_m a maximálního napětí. Dále je volán podprogram *Smulcheck*, který provede měření napětí, proudu a dopočítá odpor.

```
!***** start loop *****
FOR Icountperiods=1 TO Idoperiods    !Smyčka pro mereni dle poctu period
!...get bounded random voltage
Rm=1.0
IF RND>.5 THEN Rm=-1.0    !Prikaz pro zaporne hodnoty
Rmm=RND    !Nahodna hodnota
Voltmea=Rmm*Volt*Rm    !Vypocet
!...test IV with bounded random voltage
CALL Smulcheck(@Hp415x,Voltmea,Current)    !Volani podprg Smulcheck
```

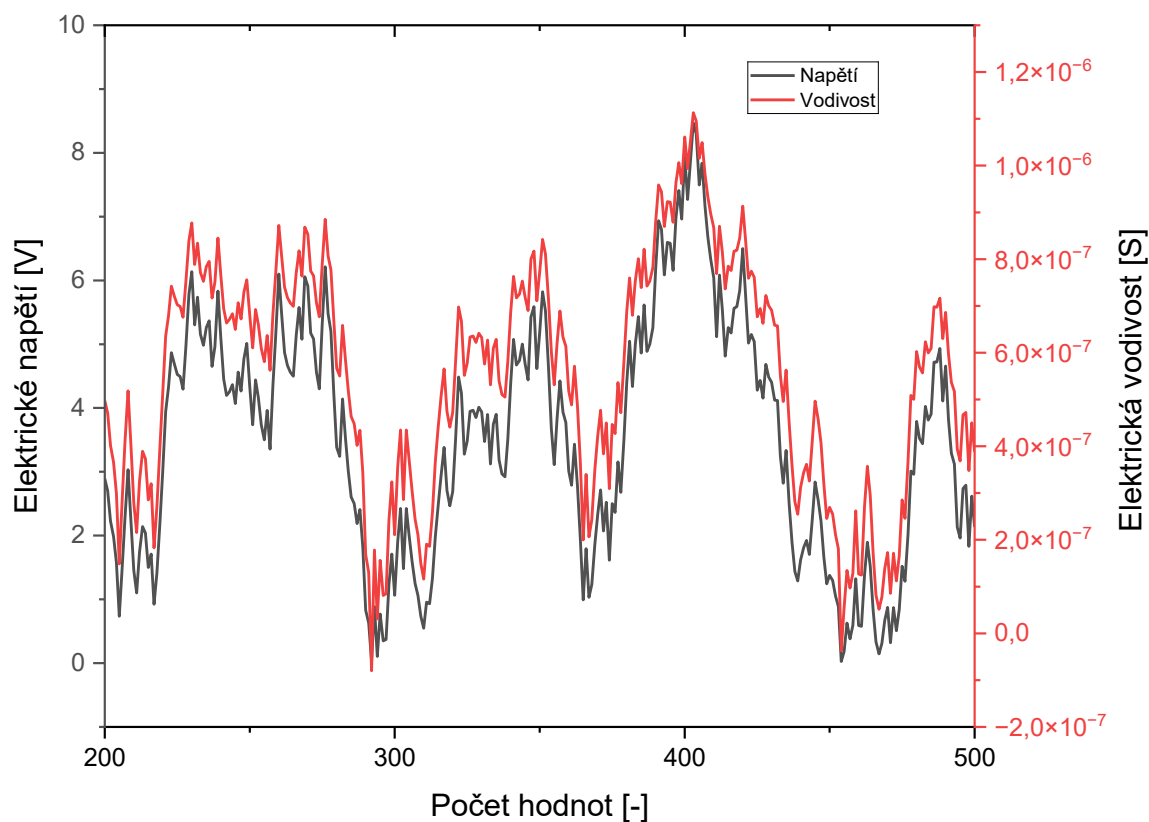
Zařízení je vypnuto, pokud je dosažen daný počet cyklů, pokud ne, tak pokračuje v generování a měření. Data z výstupu jsou dále zobrazeny a uloženy do textového dokumentu.

```
END IF    !Zarizuje dalsi mereni,
! WAIT Timebetween    !nebo ukonci smycku,
NEXT Icountperiods    !pokud byl dosazen dany pocet cyklu
```

8.2 Random walk

U metody *Random walk* je pouze rozdíl v řádku s výpočtem pro generování napětí. K R_{mm} je přičtena náhodná hodnota vynásobená R_m , jenž určí kladné nebo záporné číslo. Ve výpočtu generovaného napětí se sečte maximální napětí s hodnotou R_{mm} , čímž dojde ke kumulativnímu efektu.

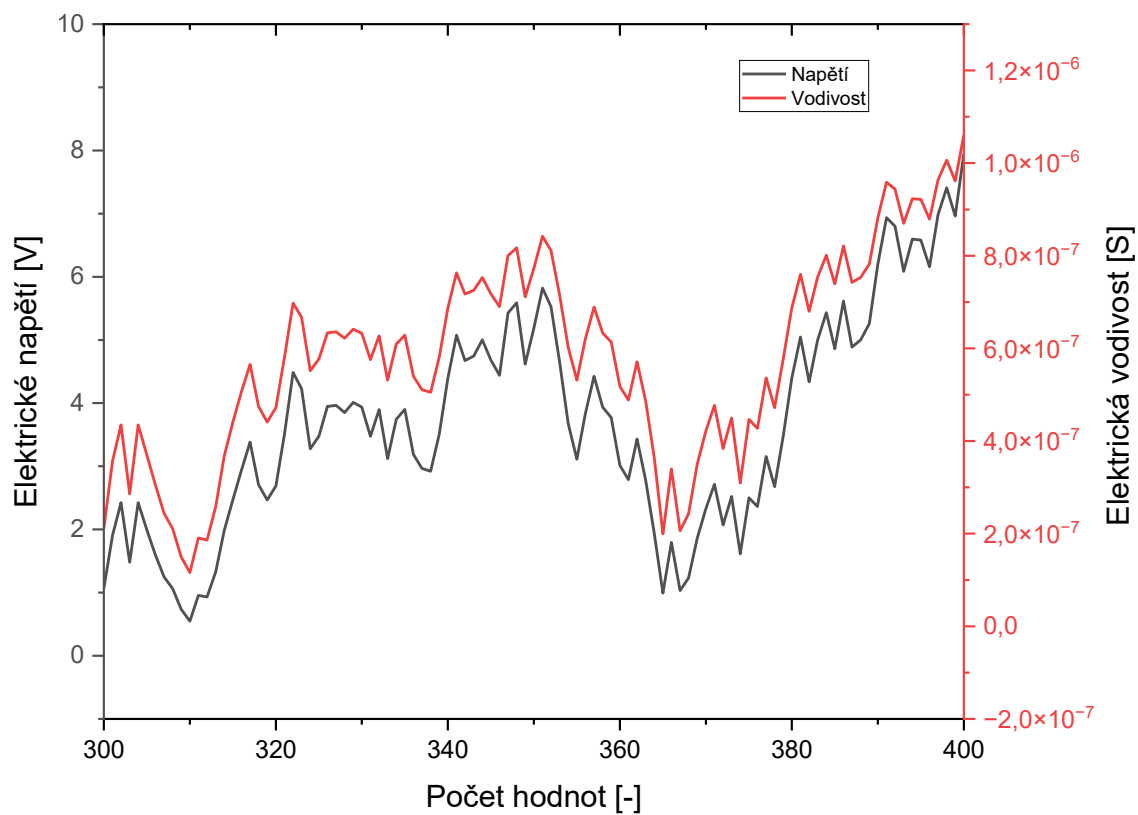
```
Rmm=Rmm+RND*Rm    !K Rmm se pricte nahodna hodnota vynasobena Rm
Voltmea=Volt+Rmm    !Vypocet noveho napeti
```



Obrázek 27 Průběh napětí a vodivosti u metody Random walk

(zdroj: vlastní)

Tato metoda je vhodná pro porovnání napětí a vodivosti. Na obrázku 27 lze pozorovat memristivní chování, kdy průběh elektrické vodivosti, červená linka, má snahu kopírovat průběh napětí, černá linka.



Obrázek 28 Detail průběhu v rozmezí 300-400

(zdroj: vlastní)

9 METODA STEJNÝCH HODNOT

V tomto případě jsou hodnoty napětí přímo definované v kódu programu. Nejprve byl vygenerován a uložen průběh napětí metodou *Random walk* a posléze tyto hodnoty byly vloženy do kódu programu *Metody stejných hodnot*. Metoda je ideální pro porovnání chování při měření na různých místech vzorku, nebo pro porovnání chování materiálu s rozdílnými časovými prodlevami.

9.1 Program

Nejprve je potřeba definovat proměnné *REAL* pro napětí *Volt1* až *Volt konečná hodnota*, v tomto konkrétním případě pouze deset hodnot. Další řádky přiřazují jednotlivé hodnoty napětí pro jednotlivé proměnné, které se budou postupně aplikovat na zařízení během měření.

```
REAL Volt1,Volt2,Volt3,Volt4,Volt5,Volt6,Volt7,Volt8,Volt9,Volt10
      ! Deklarace jednotlivých promenných pro napeti
Volt1=6.22E-1
Volt2=6.08E-1
Volt3=7.91E-1
Volt4=3.32E-1
Volt5=1.50E-1
Volt6=2.85E-1
Volt7=2.30E-1
Volt8=4.66E-4
Volt9=-6.85E-2
Volt10=-4.88E-1
```

V hlavní smyčce je nejprve definován počet cyklů a následně je přes *SELECT CASE* pro každé číslo cyklu vybráno odpovídající napětí *VoltX* a uloženo do proměnné *Voltmea*. Po vypsání všech případů následuje příkaz ukončení *END SELECT*. Poté je volán podprogram *Smulcheck* sloužící pro měření. Po vygenerování všech definovaných hodnot napětí se zařízení vypne.

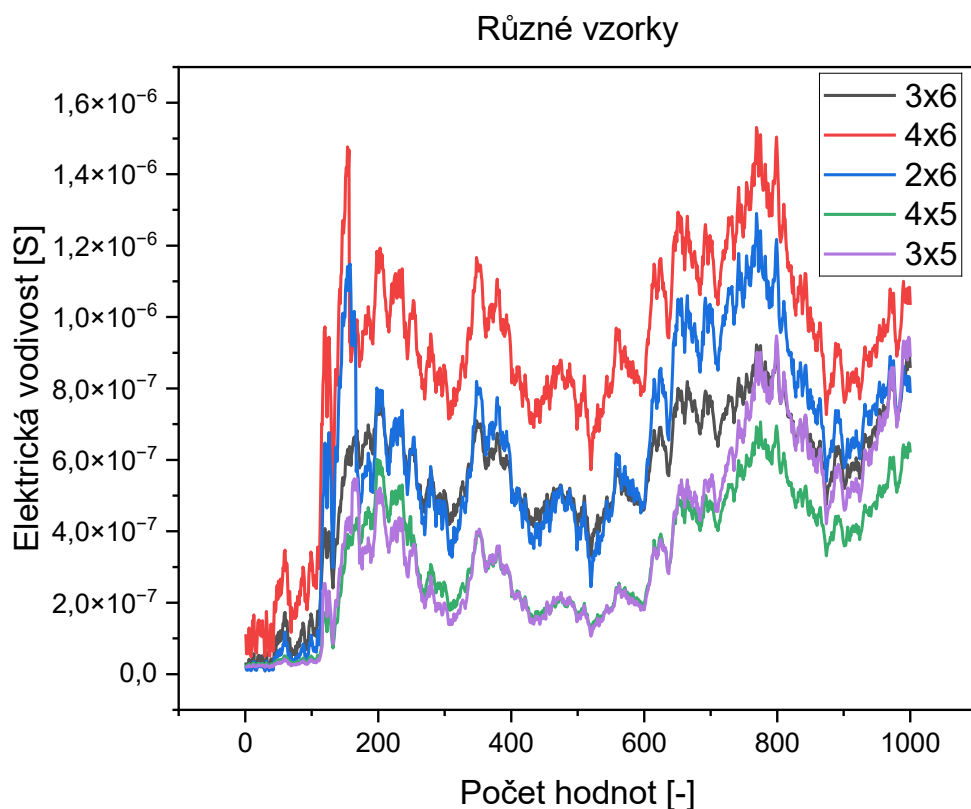
```
!***** start loop *****
FOR Icountperiods=1 TO 10
    ! Urcení napetové hodnoty na základe aktuálního cyklu
    SELECT Icountperiods
CASE 1
    Voltmea=Volt1
CASE 2
    Voltmea=Volt2
CASE 3
    Voltmea=Volt3
CASE 4
    Voltmea=Volt4
CASE 5
    Voltmea=Volt5
CASE 6
    Voltmea=Volt6
CASE 7
    Voltmea=Volt7
CASE 8
    Voltmea=Volt8
CASE 9
    Voltmea=Volt9
CASE 10
    Voltmea=Volt10

END SELECT

CALL Smulcheck(@Hp415x,Voltmea,Current)    ! Volání podprg
```

9.2 Výsledky

Tato metoda byla využita pro zkoumání memristivního chování jedné polymerní vrstvy. Toto měření probíhalo na různých *devicech* u jednoho vzorku, kdy byl nejprve metodou *Random walk* vygenerován průběh napětí a následně tento průběh aplikován *Metodou stejných hodnot* na různých místech zařízení.



Obrázek 29 Vodivost materiálů měřený na různých místech vzorku

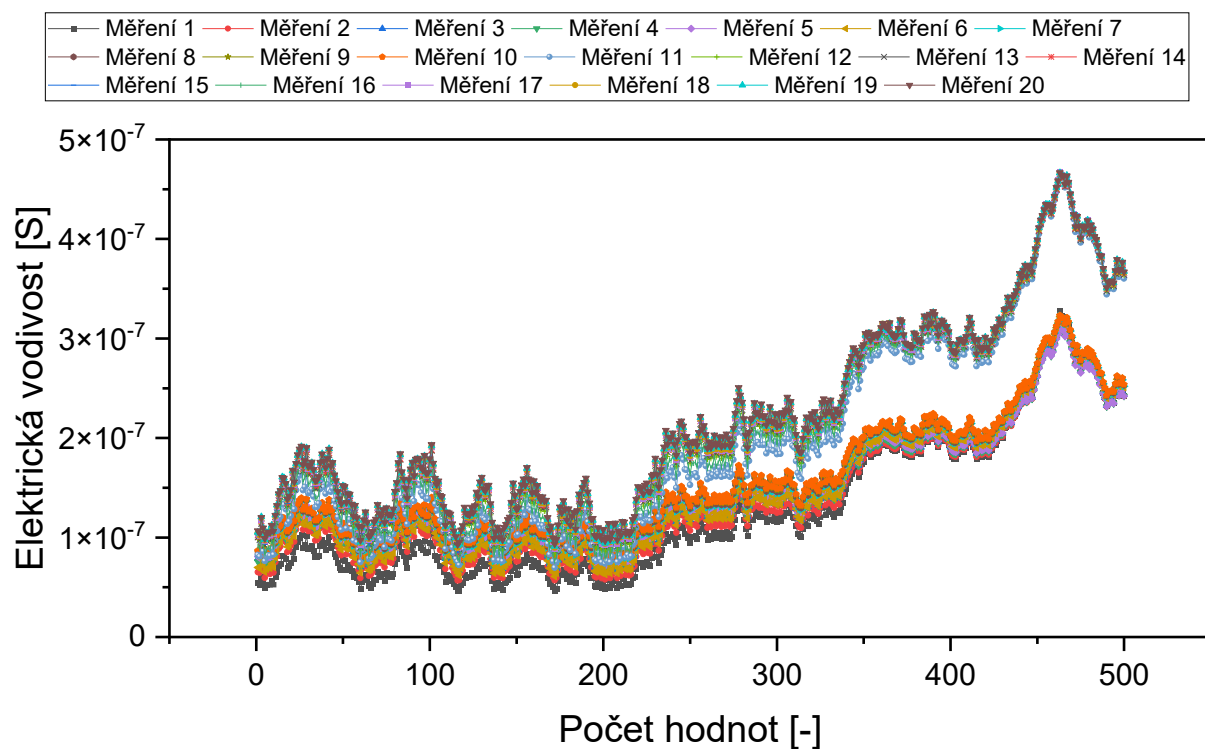
(zdroj: vlastní)

Vodivost zařízení je ve všech měřených místech podobná, odlišnost je způsobená nedokonalostí zkušební vzorku, jelikož vrstva polymeru není zcela homogenní. Tloušťka polymeru na skličku se různí, čímž se mění odpor materiálu, a tedy i vodivost memristoru, což vyplývá ze vztahu:

$$R = \rho * \frac{d}{S} \quad (9)$$

Kde ρ je *rezistivita* s jednotkou ohm metr, d je *tloušťka* vrstvy materiálu s jednotkou metr a S je *plocha průřezu* v metrech čtverečních.

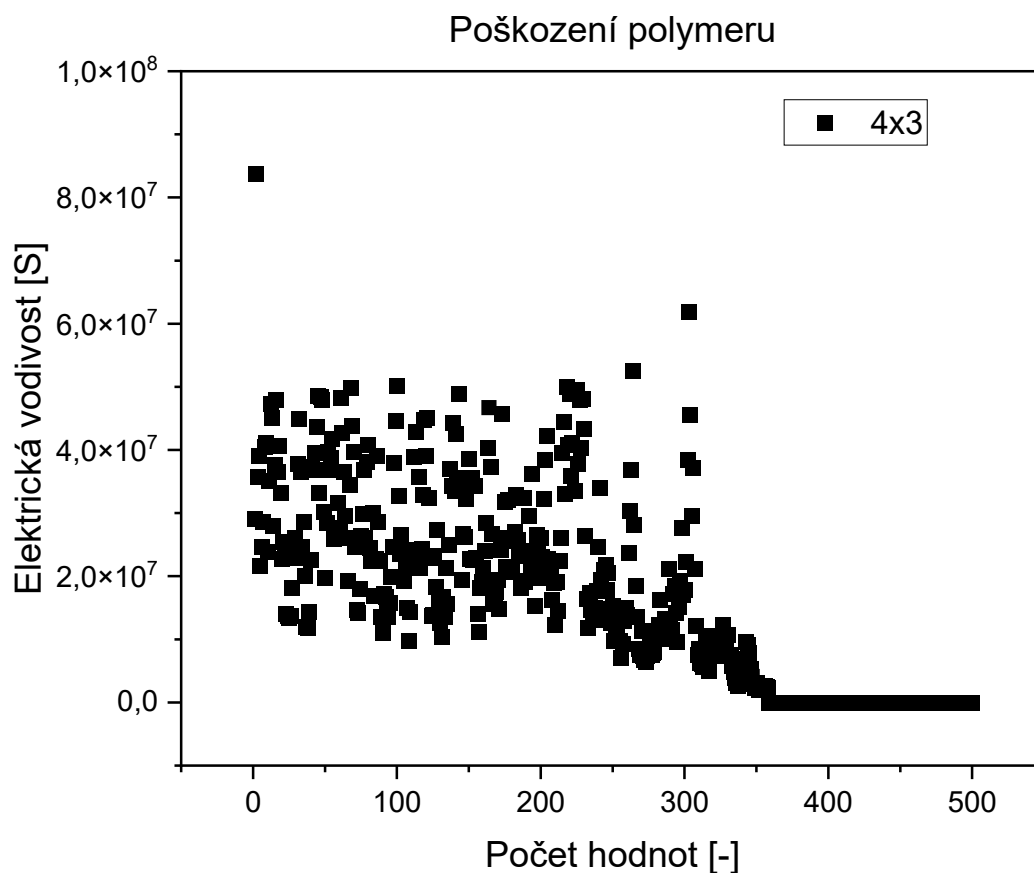
Dalším faktorem, jenž ovlivňuje vodivost je samotné napojení měřících hrotů na vrchní elektrodu napařeného hliníku, ne ve všech případech je tento kontakt perfektní.



Obrázek 30 Vodivost měřená na jednom místě v různých časových intervalech

(zdroj: vlastní)

Na obrázku 30 se nachází dvacet sérií měření v různých časových intervalech. Nejprve proběhlo měření prvních pěti řad na *devicu* 2x6, následovala hodinová pauza, poté bylo realizováno dalších pět měření, opět zde proběhla pauza mezi dalšími měřeními, ale tentokrát pouze 30 min. Po řadách 11 až 15 následovala pauza pouhých 15 min a pak bylo doměřeno posledních pět sérií. Z grafu lze vypožorovat, že u polymeru *pC6DTP* postupně s dalšími měřeními klesá odpor.



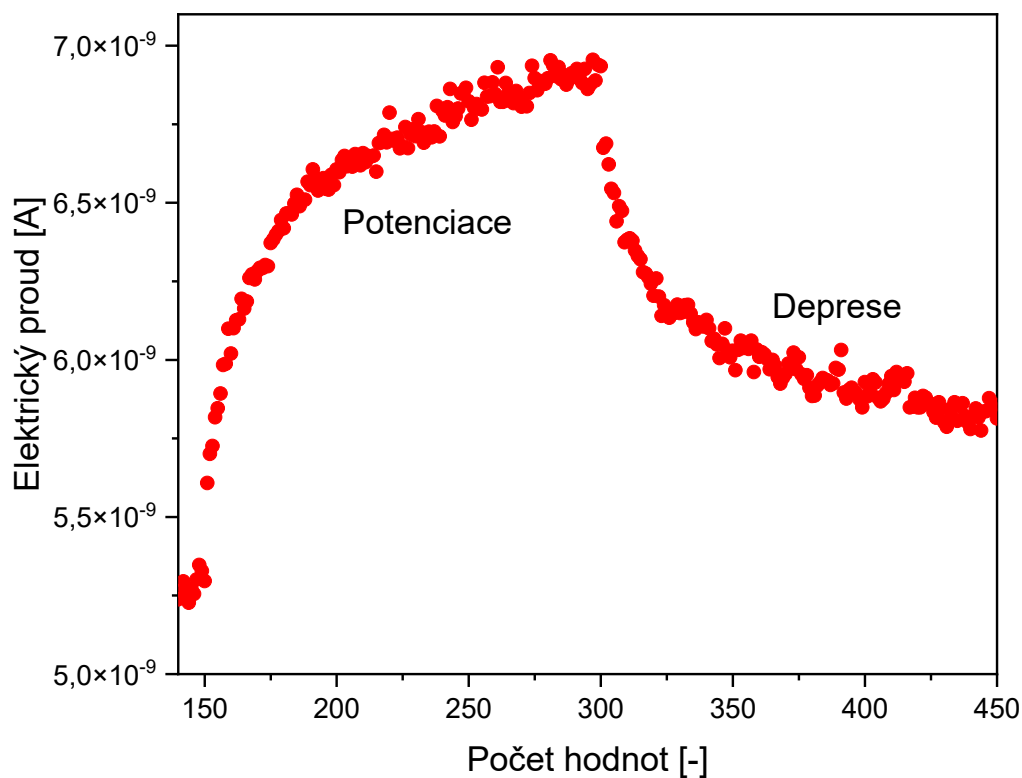
Obrázek 31 Trvalé poškození polymeru při měření

(zdroj: vlastní)

Při více měření dochází po čase u materiálů k propálení, trvalému poškození – viz Obrázek 31. Od hodnoty měření 360 je vodivost téměř nulová. V takovémto případě je potřeba měřící hroty znovu napojit na vzorek.

10 PULZNÍ MĚŘENÍ

Metoda pulzního měření je navržena, aby vysílala sérii kladných a záporných pulzů napětí do zařízení (*pulse train*). Do zařízení jsou pouštěny aktivační pulzy (velikost 0,5 V) pro změnu odporu memristoru a slabší měřicí pulzy (50 mV) neovlivňující stav vzorku sloužící pro změření proudové odezvy a rezistivního stavu. Doby trvání pulzů a interval mezi jednotlivými pulzy činil 20 ms, tedy jeden cyklus trval 80 ms. Tyto cykly byly poté spouštěny v sériích např. 150 cyklů.



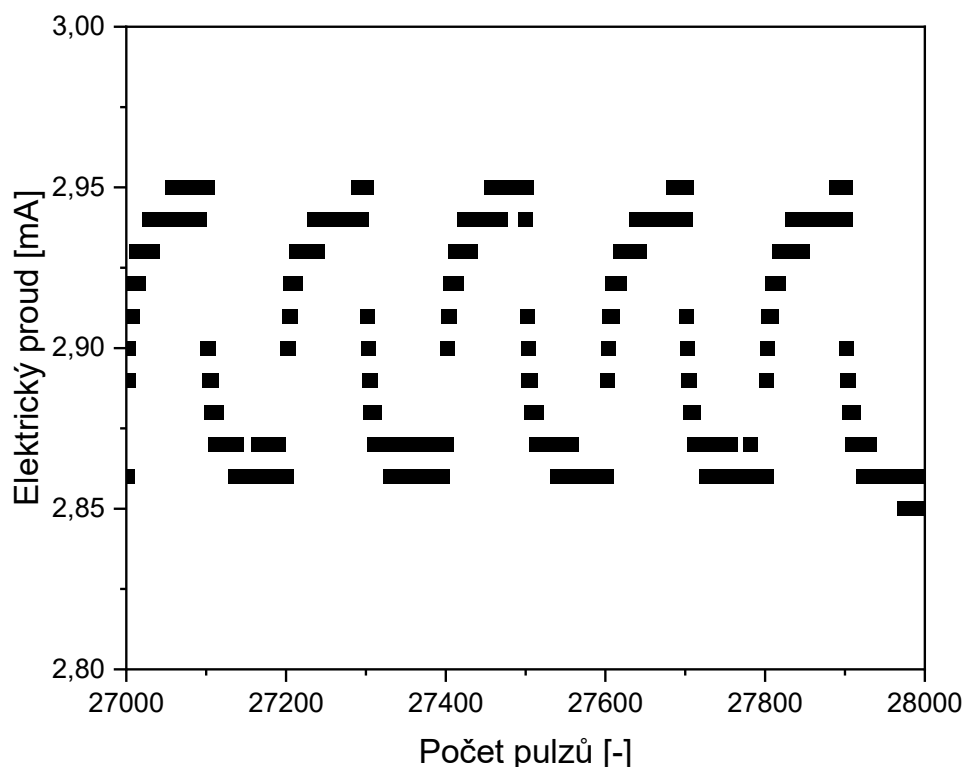
Obrázek 32 Závislost proudu na počtu hodnot pro jeden cyklus potenciace a deprese pro vzorek *pC6DTP*

(zdroj: vlastní)

Na obrázku 32 lze postřehnout průběh jedné série *potenciace* a *deprese* (aktivační pulzy 0,5 a -0,5 V). Nejprve probíhá 150 pulzů pro *potenciaci* následně 150 pulzů pro *depresi*. Prvních zhruba 50 pulzů ovlivňuje vodivost nejvíce, kdy vodivost v případě *potenciace* roste mnohem rychleji, skoro až lineárně. Při dalších pulzech se zařízení začíná ustalovat, elektrická vodivost je saturována až do úplného nasycení a limitně se blíží maximální

hodnotě. Obdobný průběh je i u fáze *deprese*, s rozdílem záporných pulzů. Během prvních sérií dochází u mnoha vzorků k posunu elektrické vodivosti, jak je vidět na Obrázku 32, která se následně ustaluje do rovnovážné polohy.

Byla studována stabilita tohoto polymeru, potažmo těchto vrstvených struktur při aplikaci 500 sérií (100 000 cyklů/aktivačních a měřících pulzů).



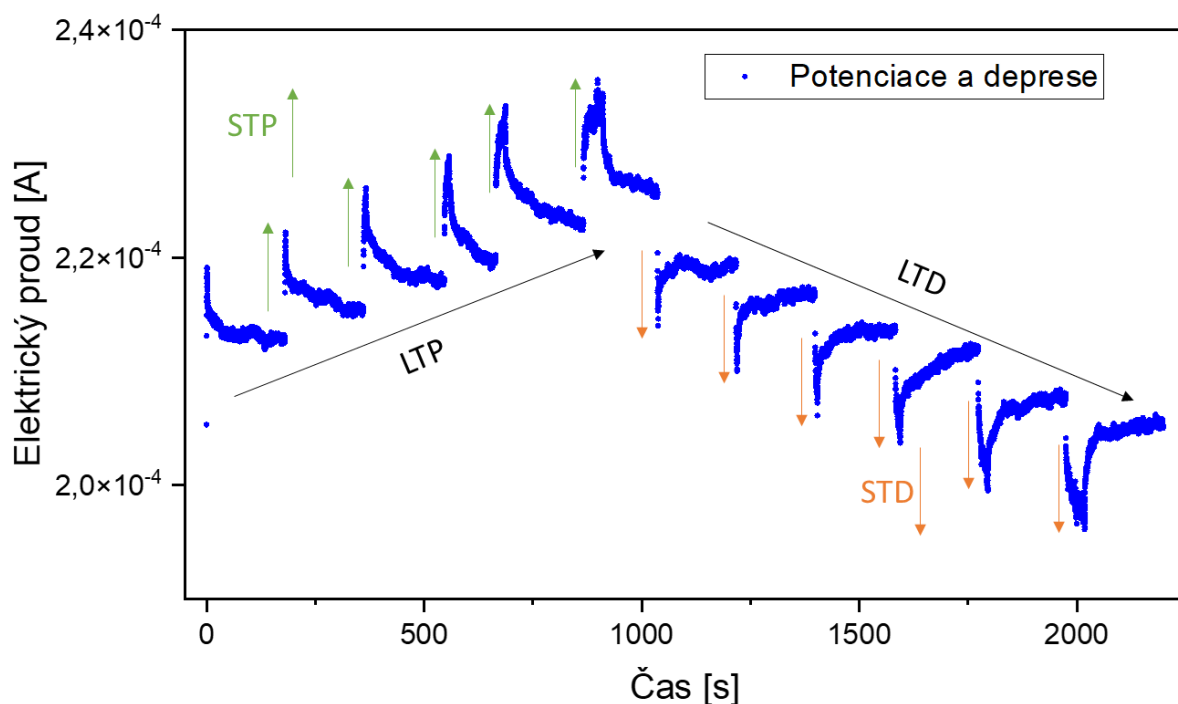
Obrázek 33 Průběh závislosti proudu na počtu pulzů pro vzorek *pC12DTP*

(zdroj: vlastní)

Na obrázku 33 je vidět graf závislosti proudu na počtu pulzů v intervalu od 27 000 do 28 000, během měření probíhajícího v sériích o 100 cyklech. Zařízení je možné označit za stabilní, jelikož i při velkém počtu měření v řádech desetitisíců pulzů se vodivé chování materiálu nijak výrazně nemění. Výsledky naznačují, že zařízení funguje spolehlivě a je možné zařízení reprodukovat.

Toto pulzní měření bylo následně modifikováno pro studium krátkodobých a dlouhodobých paměťových efektů. Nejprve bylo aktivováno zařízení jedním *aktivačním*

pulzem a poté došlo k vysílání padesáti *měřících* pulzů, tento cyklus se opakoval šestkrát. Stejný postup se posléze aplikoval i se zápornými pulzy.



Obrázek 34 Závislost proudu na čase u pulzní metody měření pro vzorek *pC12DTP*

(zdroj: vlastní)

Na obrázku 34 lze vidět, že vodivost materiálu po aplikaci *aktivačního* pulzu skokově vzrostla, což představuje *STP* neboli *krátkodobou potenciaci*, po čase ovšem tato vodivost klesá. Nicméně po ukončení cyklu je vodivost vyšší než při jejím počátku a s každým dalším aktivačním pulzem dochází k postupnému navyšování vodivosti (ustálená hodnota po prvním aktivačním pulzu $2,12 \times 10^{-4}$ A vzrostla na ustálenou hodnotu po druhém aktivačním pulzu $2,15 \times 10^{-4}$ A), pokud do grafu vložíme přímkou, můžeme pozorovat jev tzv. *LTP* neboli *dlouhodobou potenciaci*. Obdobný průběh se děje i se zápornými pulzy neboli *deprezí*. Data prokazují paměťový efekt vodivosti, jenž byl vyvolán *aktivačními* pulzy.

Zařízení *potenciací a deprezí* připomíná podobně fungující biologické synapse mezi neurony a jejich učení a zapomínání na základě frekvence a intenzity signálů, a to jak z hlediska krátkodobé, tak i dlouhodobé paměti. *LTP* a *STP* evokuje paralelu s biologickým mozkem a jeho dlouhodobým a krátkodobým učením. Naopak u fáze *deprese* se projevuje

fenomén *LTD*, *dlouhodobá deprese* a *STD*, *krátkodobá deprese*, jenž připomíná dlouhodobé a krátkodobé zapomínání u biologického mozku.

10.1 Struktura kódu

V hlavní části programu se zprvu nachází nastavení *napětových* a *časových parametrů*. U *napětových parametrů* první dva řádky definují velikost silnějších pulzů, sloužící pro změnu odporu zařízení. *Ptp* pro kladné pulzy neboli *potenciace* a *Dtp* pro záporné pulzy neboli *deprese*. Další dva řádky slouží pro generování slabších pulzů určených pro měření rezistivity memristoru. *Prp* pro *potenciace*, *Drp* pro *deprese*.

Další nastavitelné parametry jsou *časové*. Zde je možné nastavit dobu trvání aktivačního pulzu, následnou dobu čekání po aplikaci pulzu, příkaz *Wait_meas* definuje, kdy proběhne během měření odečet proudu, poslední příkaz určuje interval mezi jednotlivými měřeními, sloužící pro tepelnou stabilizaci zařízení a potlačení šumu.

Posledními parametry jsou celkový počet cyklů a jednotlivý počet pulzů pro *potenciace* a *deprese*. V tomto případě proběhne nejprve 100 pulzů pro kladnou *potenciace*, následně 100 pulzů pro zápornou *deprese*, celý tento postup se bude opakovat desetkrát.

```
!...voltages parameters
Ptp=1      !potentiation pulse magnitude - Potenciace (zvyseni hodnoty)
Dtp=-1     !Depression pulse magnitude - Deprese (snizeni hodnoty)
Prp=.1     !pulse magnitude - Mensi pulzy pro mereni
Drp=.1     !pulse magnitude

!...timing parameters
Wait_pulse=.05 !activate pulse width (10 ms) Doba trvani pulzu
Wait_after=.1  !wait time after (100 ms) Cekani po aplikaci pulzu
Pw=.05        !Zakl doba trvani
Wait_meas=Pw-.02 ! (10 ms) Cas pred provedenim mereni
Timebetween=.02 ! Interval mezi jednotlivymi merenimi

Pd_cycle=10    !sampling number - pocet cyklu
P_cycle=100    !pocet cylku pro potenciace
D_cycle=100    !pocet cyklu pro depresi
```

V části *začátek sběru dat* se nalézá hlavní smyčka, jenž spouští měření a opakuje ho, dokud neproběhnou všechny stanovené cykly. Hned po hlavní smyčce následuje vnitřní cyklus pro provedení fáze *potenciace*, dále je pro tuto fázi určeno napětí se slabšími pulzy

pro měření. Poté je volán podprogram *Smulcheck*, sloužící pro ovládání zařízení a měření. Další příkazy nastaví proud na absolutní hodnotu, dále je zabráněno, aby hodnota proudu byla nulová, a nakonec příkaz pro uložení výsledku z výstupu.

V dalším segmentu jsou vysílány silnější pulzy pro změnu vodivosti materiálu a je volán podprogram *Smulpulse*, jenž aplikuje pulz na dané napětí po stanovený čas. Následuje menší interval čekání po aplikaci pulzu a čítač měření. Předposledním příkazem je instrukce pro ukončení vnitřního cyklu, pokud byly všechny iterace v rámci cyklu dokončeny. Poslední příkaz slouží pro přechod z vnitřního cyklu *potenciace* na fázi *deprese*.

```

/*****START OF DATA COLLECTION*****/

FOR C0=1 TO Pd_cycle      !Hlavni smycka podle poctu cyklu
FOR C1=1 TO P_cycle      !Vnitřni cyklus pro fazi potenciace

    Volt=Prp             !Nastaveni napeti
    Voltmea=Volt

    CALL Smulcheck(@Hp415x,Voltmea,Current,Wait_meas)
    Cr=ABS(Current)      !Absolutni hodnota proudu
    IF Current=0. THEN Current=1000000.0
    OUTPUT @File USING Fmt1;Icntvi,Voltmea,ABS(Current),Voltmea/Current
    !Ulozeni vysledku do vystupu
    WAIT Timebetween      !Cekani mezi merenimi

    Volt=Ptp
    !Voltmea=Drp

    CALL Smulpulse(@Hp415x,Volt,Wait_pulse)
    WAIT Wait_after      !Cekani po aplikaci pulzu

    Icntvi=Icntvi+1      !Citac mereni

NEXT C1                  !Pokud vsechny iterace dokonceny = ukonceni vnitřniho cyklu
FOR C2=1 TO D_cycle      !Zacatek noveho vnitřniho cyklu pro fazi deprese
```

Následuje fáze *deprese*, která probíhá obdobně jako *potenciace*, ale s jiným napětím, s *Dtp* a *Drp* a s opačným účinkem na zařízení.

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala studiem polymerních memristorů, jejich elektrickým chováním a možnostmi jejich využití v elektronických aplikacích. Teoretická část poskytla přehled základních pojmů spojených s elektrickou vodivostí materiálů, klasickými pasivními součástkami a detailně se věnovala součástce memristor. Byly popsány jeho principy, historický vývoj, výrobní technologie a potenciální využití.

V praktické části byly provedeny experimenty s tenkovrstvými strukturami na bázi polymeru *pC12DTP* a *pC6DTP*. Měření voltampérových charakteristik ukázala nelineární průběhy a hysterézi, což potvrzuje přítomnost memristivního chování. Pulzní měření navíc prokázala schopnost zařízení simulovat základní projevy synaptické plasticity, jako je potenciace, deprese a paměťové jevy krátkodobého a dlouhodobého charakteru. V rámci měření byly využity i upravené měřicí skripty v jazyce *BASIC* pro zařízení *KEYSIGHT B2902A*, což umožnilo efektivní měření a sběr dat.

Získané výsledky potvrzují, že organické memristory mají potenciál pro další výzkum a možné budoucí využití v oblasti paměťových zařízení a uměle vytvořených neuronových sítích.

Přínosem této práce je nejen ověření memristivního chování u konkrétního typu polymeru, ale také návrh a realizace měřicích postupů využitelných pro charakterizaci podobných tenkovrstvých struktur.

Do budoucna by bylo vhodné zaměřit se na reprodukovatelnost zařízení, integrování do praktických aplikací a případné kombinace s dalšími materiály, které by mohly zlepšit vlastnosti potřebné pro použití v reálných aplikacích.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Stejnoseměrný proud I. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství UTB* [online]. [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_2/F1_09.pdf
- [2] MALÝ, Martin. *Hradla, volty, jednočipy* [online]. 2018 [cit. 2025-05-14]. ISBN 978-80-88168-24-9. Dostupné z: <https://www.bookport.cz/e-kniha/hradla-volty-jednocipy-2405371/>
- [3] Elektrický odpor. *E-manuel* [online]. [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: <https://e-manuel.cz/kapitoly/elektricke-veliciny/vyklad/elektricky-odpor/>
- [4] Voltampérová charakteristika diody. *ELUC* [online]. [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: <https://eluc.ikap.cz/lekce/voltamperova-charakteristika-diody>
- [5] JAN, Vobecký. *Elektronika Součástky a obvody, principy a příklady* [online]. 3., rozšířené vydání. Grada, 2005 [cit. 2025-05-14]. ISBN 978-80-271-4631-4. Dostupné z: <https://www.bookport.cz/kniha/elektronika-10696/>
- [6] Voltampérová charakteristika doutnavého výboje. *MUNI IS* [online]. [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/jaro2015/F8720/um/Paschenuv_zakon.pdf
- [7] DOLEČEK, Jaroslav. *Moderní učebnice elektroniky*. Praha: Ben-technická literatura, 2005. ISBN 80-730-0146-2.
- [8] HOEFT, Herbert. *Pasivní součástky pro elektroniku*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1983. ISBN (VáZ.).
- [9] Rezistor. *Ondranauci* [online]. 2021 [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: <https://ondranauci.cz/rezistor/>
- [10] Kondenzátory. *SPŠE MOHELNICE* [online]. [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: <http://old.spsemoh.cz/vyuka/zel/kondenzatory.htm>
- [11] Cívky. *SPŠE MOHELNICE* [online]. [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: <http://old.spsemoh.cz/vyuka/zel/civky.htm>
- [12] Memristor – čtvrtá pasivní elektronická součástka. *Aldebaran* [online]. 2009, 9.1.2009 [cit. 2024-11-19]. Dostupné z: https://www.aldebaran.cz/bulletin/2009_02_mem.php
- [13] MCFARLANE, Tucker, Yuriy BANDERA, Benjamin GRANT, Bogdan ZDYRKO, Stephen H. FOULGER, Jarmila VILČÁKOVÁ, Petr SÁHA a Jiří PFLEGER. Carbazole Derivatized n-Alkyl Methacrylate Polymeric Memristors as Flexible Synaptic

Substitutes. *Advanced Electronic Materials* [online]. 2020, 6(6) [cit. 2025-05-14]. ISSN 2199-160X. Dostupné z: doi:10.1002/aelm.202000042

[14] ÚVOD DO STUDIA MEMRISTORU. *SŠIEŘ Rožnov pod Radhoštěm* [online]. [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: <http://old.roznovskastredni.cz/dwnl/pel2009/03/biolek.pdf>

[15] HORÁK, Jaroslav. *Hardware: učebnice pro pokročilé*. 4., aktualiz. vyd. Brno: Computer Press, 2007. ISBN 978-80-251-1741-5.

[16] HUEBNER, Christopher F., Volodymyr TSYALKOVSKY, Yuriy BANDERA, Mary K. BURDETTE, Jamie A. SHETZLINE, Charles TONKIN, Stephen E. CREAGER a Stephen H. FOULGER. Nonvolatile optically-erased colloidal memristors. *Nanoscale* [online]. 2015, 7(4), 1270-1279 [cit. 2025-05-14]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C4NR05167J

[17] GRANT, Benjamin, Travis WANLESS, Yuriy BANDERA, Haris NOOR, Nathan POOLE, Shu CHANG a Stephen H. FOULGER. Cascaded Logic Gates with Printed Electrochemical Memristors. *Advanced Materials Technologies* [online]. 2023, 8(21) [cit. 2025-05-14]. ISSN 2365-709X. Dostupné z: doi:10.1002/admt.202202091

[18] GRANT, Benjamin, Travis WANLESS, Jordan CROOKS, Leo BECK, Yuriy BANDERA a Stephen H. FOULGER. Nonconformal Electrochemical Memristor through Vapor Phase Polymerization of Pyrrole. *ACS Applied Electronic Materials* [online]. 2023, 2023-07-25, 5(7), 3993-4001 [cit. 2025-05-14]. ISSN 2637-6113. Dostupné z: doi:10.1021/acsaelm.3c00708

[19] WANG, Tian-Yu, Jia-Lin MENG, Zhen-Yu HE, et al. Room-temperature developed flexible biomemristor with ultralow switching voltage for array learning. *Nanoscale* [online]. 2020, 2020-04-30, 12(16), 9116-9123 [cit. 2025-05-14]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/D0NR00919A

[20] FRANCO, Miguel, Asal KIAZADEH, Rodrigo MARTINS, Senentxu LANCEROS-MÉNDEZ a Emanuel CARLOS. Printed Memristors: An Overview of Ink, Materials, Deposition Techniques, and Applications. *Advanced Electronic Materials* [online]. 2024, 10(10) [cit. 2025-05-14]. ISSN 2199-160X. Dostupné z: doi:10.1002/aelm.202400212

[21] STRUTWOLF, Jörg, Yong CHEN, Johann ULLRICH, Martin DEHNERT a Arved C. HÜBLER. Memristive devices based on mass printed organic resistive switching

layers. *Applied Physics A* [online]. 2021, **127**(9) [cit. 2025-05-14]. ISSN 0947-8396. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-021-04851-9

[22] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.

[23] ODIAN, George G. *Principles of polymerization*. Fourth edition. Hoboken: Wiley-Interscience, [2004]. ISBN 0-471-27400-3.

[24] RUML, Vladimír a Miloslav SOUKUP. *Galvanické pokovování*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981.

[25] Galvanické pokovení. *Galvanovna Omega* [online]. [cit. 2025-05-15]. Dostupné z: <http://www.galvanovnaomega.cz/pokov/pokoveni.html>

[26] Mattox, D.M.. (2003). *Foundations of Vacuum Coating Technology*. William Andrew Publishing/Noyes. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFVCT0003/foundations-vacuum-coating/foundations-vacuum-coating>

[27] FOULGER, Stephen H., Yuriy BANDERA, Benjamin GRANT, Jarmila VILČÁKOVÁ a Petr SÁHA. Exploiting multiple percolation in two-terminal memristor to achieve a multitude of resistive states. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2021, 2021-07-22, **9**(28), 8975-8986 [cit. 2025-05-15]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/D1TC00987G

[28] Banzal, Shashi. (2020). *XML Basics*. Mercury Learning and Information. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpXMLB0007/xml-basics/xml-basics>

[29] BASIC: Programovací jazyk pro studenty, který odstartoval éru mikropočítačů. *Matfyz* [online]. 2023 [cit. 2025-05-15]. Dostupné z: <https://www.matfyz.cz/clanky/basic-programovaci-jazyk-pro-studenty-ktery-odstartoval-eru-mikropocitacu>

[30] FOULGER, Stephen H., Yuriy BANDERA, Benjamin GRANT a Jiri PFLEGER. Random Number Generation With a Hybrid Conjugated Polymer Memristor. *IEEE Transactions on Electron Devices* [online]. 2023, **70**(2), 726-731 [cit. 2025-05-15]. ISSN 0018-9383. Dostupné z: doi:10.1109/TED.2022.3228973

[31] B2900B / B2900BL Series Precision Source/Measure Unit - DATA SHEET. *RS* [online]. [cit. 2025-05-15]. Dostupné z: <https://docs.rs-online.com/ba5d/A700000007212155.pdf>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Lineární voltampérová charakteristika rezistoru	14
Obrázek 2 Voltampérová charakteristika žárovky	14
Obrázek 3 Voltampérová charakteristika diody	15
Obrázek 4 Voltampérová charakteristika výboje	16
Obrázek 5 Typy rezistorů	18
Obrázek 6 Popis konstrukce rezistoru	18
Obrázek 7 Kondenzátory	19
Obrázek 8 Cívky s feritovým jádrem	20
Obrázek 9 Dotovaná a nedotovaná oblast	21
Obrázek 10 Stárnutí polymeru PUMA	22
Obrázek 11 Hydromechanický memristor	23
Obrázek 12 Tabulka porovnání polovodičového a hydromechanického memristoru	23
Obrázek 13 Vztahy mezi pasivními součástkami	25
Obrázek 14 Pohyb dopantů uvnitř memristoru	26
Obrázek 15 Galvanické pokovování	30
Obrázek 16 Schéma jednotlivých vrstev zařízení memristoru	37
Obrázek 17 Zkušební vzorek	38
Obrázek 18 Schéma označení měřících míst	38
Obrázek 19 Strukturní vzorec polymeru pC6DTP	39
Obrázek 20 Zařízení KEYSIGHT B2902A Precision Source/Measure Unit	41
Obrázek 21 Měřicí aparatura	42
Obrázek 22 Graf voltampérové charakteristiky pro různé napětí	44
Obrázek 23 Graf závislosti napětí na vodivosti u memristoru	45
Obrázek 24 Graf závislosti napětí na vodivosti u rezistoru	46
Obrázek 25 Průběh napětí u metody Random walk	47
Obrázek 26 Průběh napětí u metody Random	48
Obrázek 27 Průběh napětí a vodivosti u metody Random walk	50
Obrázek 28 Detail průběhu v rozmezí 300-400	51
Obrázek 29 Vodivost materiálů měřený na různých místech vzorku	54
Obrázek 30 Vodivost měřená na jednom místě v různých časových intervalech	55
Obrázek 31 Trvalé poškození polymeru při měření	56
Obrázek 32 Závislost proudu na počtu hodnot pro jeden cyklus potenciace a deprese pro vzorek pC6DTP	57
Obrázek 33 Průběh závislosti proudu na počtu pulzů pro vzorek pC12DTP	58

Obrázek 34 Závislost proudu na čase u pulzní metody měření pro vzorek *pC12DTP*.....59

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Technické parametry KEYSIGHT B2902A	40
---	----

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Al	Hliník
G	Elektrická vodivost
I	Elektrický proud
U	Elektrické napětí
R	Elektrický odpor
PN	Pozitivní a negativní přechod
U_p	Prahové napětí
U_{BR}	Průrazné napětí
R_1	Dotovaná oblast
R_2	Nedotovaná oblast
w	poloha rozhraní
PUMA	poly(11-(9H-carbazol-9-yl)undecyl methacrylate)
V	Volt
°C	Stupeň Celsia
dQ	Diferenciál elektrického náboje
dt	Diferenciál času
dΦ	Magnetický indukční tok
dU	Diferenciál elektrického napětí
dI	Diferenciál elektrického proudu
L	Indukčnost
C	Elektrická kapacita
M	Memristance
TiO ₂	Oxid titaničitý
nm	nanometr
DRAM	Dynamic Random Access Memory

SRAM	Static Random Access Memory
ROM	Read only memory
UV	Ultraviolet (ultrafialové)
PVD	Physical Vapour Deposition (fyzikální depozice z plynné fáze)
pC12DTP	Poly(4-(12-(9H-karbazol-9-yl)dodecyl)-4H-dithieno[3,2-b:20,30- d]pyrol
pC6DTP	Poly(4-(6-(9H-karbazol-9-yl)hexyl)-4H-dithieno[3,2-b:20,30- d]pyrol
ITO	Oxid india a cínu
nm/s	nanometr za sekundu
mm ²	milimetry čtvereční
SMU	Source Measure Unit (zdrojová měrná jednotka)
A	Ampér
DC	Direct Current (stejnosměrné napětí)
s	sekunda
Ω	Ohm
S	Siemens
ρ	Rezistivita
d	Tloušťka vrstvy materiálu
S	Plocha průřezu
LTP	Long-term potentiation (dlouhodobá potenciace)
LTD	Long-term depression (dlouhodobá deprese)
STP	Short-term potentiation (krátkodobá potenciace)
STD	Short-term depression (krátkodobá deprese)