

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

matematicko-fyzikální fakulta



Morfologické a transportní vlastnosti kompozitních struktur

Dizertační práce

Autor: Mgr. Martin Švec
Školitel: Prof. RNDr. Rudolf Hrach, DrSc.

2006

Děkuji svému školiteli Prof. RNDr. Rudolfu Hrachovi, DrSc. za vedení po celou dobu studia, za podnětné myšlenky a rady, díky nimž mohla tato práce vzniknout.

Své manželce Lucii děkuji za podporu a trpělivost.

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Ústí nad Labem, 13. prosince 2006

Martin Švec

Obsah

1	Úvod	6
2	Přehled současného stavu problematiky	7
2.1	Fyzika kompozitních materiálů	7
2.1.1	Příprava kompozitních vrstev	10
2.1.2	Aplikace kompozitních vrstev	11
2.2	Matematická morfologie	11
2.3	Elektrický transport	21
2.3.1	Teorie perkolace	21
2.3.2	Elektrický transport	25
3	Cíle	29
4	Modely kompozitních struktur	30
4.1	Modely kompozitních struktur pod perkolačním prahem	31
4.1.1	„Hard-sphere“ model	32
4.1.2	Hexagonální model	33
4.1.3	Růstový model	34
4.2	Modely kompozitních struktur v oblasti perkolačního prahu	35
4.2.1	Modifikovaný „hard-sphere“ model	36
4.2.2	Modifikovaný „soft-sphere“ model	37
4.2.3	Porovnání časových náročností obou modelů	38
4.3	Diskuze	39
5	Morfologie modelových kompozitních struktur	40
5.1	Morfologie kompozitních struktur pod perkolačním prahem	40
5.1.1	„Hard-sphere“ model	41
5.1.2	Růstový model	42
5.1.3	Diskuze	42
5.2	Morfologie kompozitních struktur v oblasti perkolačního prahu	51
5.2.1	Diskuze	52

6	Elektrický transport modelovými kompozitními strukturami	54
6.1	Elektrický transport v oblasti perkolačního prahu	54
6.1.1	Modifikace metody hoření pro kompozitní vrstvy	54
6.1.2	Kompozitní struktury před a při dosažení perkolačního prahu	56
6.1.3	Kompozitní struktury nad perkolačním prahem	60
6.1.4	Diskuze	60
6.2	Elektrický transport pod perkolačním prahem	62
6.2.1	„Hard-sphere“ model	63
6.2.2	Růstový model	64
6.2.3	Diskuze	64
7	Závěr	70

Kapitola 1

Úvod

Kompozitní a nanokompozitní vrstvy představují skupinu velmi zajímavých materiálů se širokou škálou aplikací např. v elektronice, optice, katalýze a biofyzice. Skládají se minimálně ze dvou fází, z nichž jednu mohou tvořit kovové částice a druhou dielektrikum, např. ve formě polymeru. Vlastnosti těchto materiálů jsou silně ovlivněny jejich vnitřní strukturou, tj. prostorovým a velikostním rozdělením částic v objemu kompozitní vrstvy. Tyto vlastnosti lze určit technikou přípravy těchto vrstev, mezi které patří např. vakuové vypařování, laserová depozice, plazmatické technologie, apod.

S rozvojem elektroniky a především s miniaturizací elektronických součástek se do popředí zájmu dostává studium elektrických vlastností kompozitních struktur. Parametrem ovlivňujícím elektrické vlastnosti kompozitních struktur je koncentrace, resp. objemový podíl kovové fáze. V případě nízkých hodnot objemového zlomku jsou kovové částice od sebe odděleny dielektrikem a kompozitní vrstva vykazuje vlastnosti izolátoru. S narůstajícím množstvím nebo velikostí částic se díky tunelovému efektu zvyšuje vodivost vrstvy. Po dosažení tzv. perkolačního prahu začíná dominovat ohmická vodivost a kompozitní struktura vykazuje kovové vlastnosti. Při dalším růstu podílu kovové fáze získává kompozitní vrstva inverzní charakter – jedná se o kovovou vrstvu s rozptýlenými dielektrickými zrny.

Tato práce se zabývá studiem souvislostí mezi elektrickými a morfologickými vlastnostmi kompozitních vrstev za pomoci počítačového experimentu. První částí tohoto experimentu je návrh modelů kompozitních struktur a jejich generace, druhou částí studium morfologických a elektrických vlastností a třetí částí je porovnání vzájemných souvislostí mezi těmito vlastnostmi.

Kapitola 2

Přehled současného stavu problematiky

2.1 Fyzika kompozitních materiálů

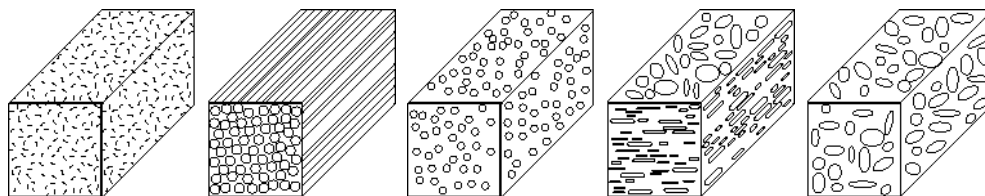
Kompozitní materiály (composite materials, composites) jsou struktury, které se skládají minimálně ze dvou různých komponent (popř. fází jednoho materiálu), které mají různé fyzikální nebo chemické vlastnosti a zůstávají odlišné i v konečné struktuře materiálu, a jejichž kombinace může zajistit vlastnosti (elektrické, optické, mechanické, apod.), které nemají tradiční materiály [1], [18].

Základními složkami kompozitů jsou tzv. **matrice** (matrix) a **výztuha** (reinforcement). Podle vlastností té komponenty, která má ve struktuře větší podíl, se kompozitní materiály většinou dělí na kompozity:

- s kovovou maticí;
- s polymerní maticí;
- s anorganickou (keramickou) maticí.

Výztuhy mohou nabývat různých tvarů (viz obr. 2.1). Kompozitní materiály vláknové mají silně anizotropní vlastnosti oproti izotropním vlastnostem částicových kompozitů. Podle velikosti částic, resp. vláken se kompozity dělí na [1]:

- nanokompozity (ultrarozptýlené), 1 – (30–50) nm;
- vysoce rozptýlené, (30–50) – (50–100) nm;
- mikrokompozity, 100 – 1000 nm;
- kompozity, > 1000 nm.



Obr. 2.1: Kompozitní materiály s různou výztuhou – krátká vlákna, dlouhá vlákna, částice, vrstvy a shluky (zleva doprava).

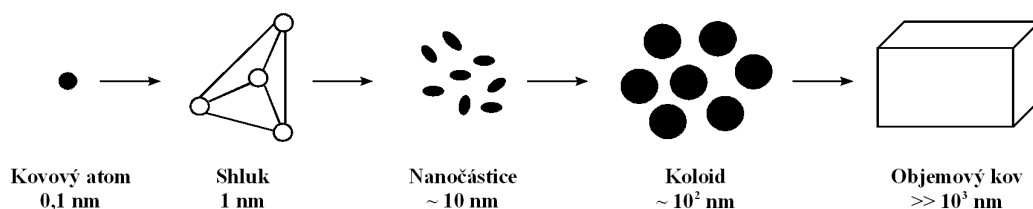
Rozprášené kovové částice (~ 50 nm) připravené za normálních podmínek jsou kulové, popř. téměř kulové z důvodu vysoké povrchové energie malých částic [1]. Existují dva typy nanočástic:

- shluky o velikosti 1–10 nm, skládající se obvykle z 38–40 (někdy více) kovových atomů;
- nanočástice o průměru 10–50 nm, skládající se z 10^3 – 10^6 atomů.

Nanočástice se také dělí podle počtu atomů N , ze kterých se skládají, a podle poměru počtu povrchových atomů N_s a počtu vnitřních atomů N_v na:

- velmi malé, $2 < N \leq 20$, průměr $\leq 1,1$ nm, povrch a vnitřní objem jsou neoddělitelné;
- malé, $20 < N \leq 500$, $1,1$ nm \leq průměr $\leq 3,3$ nm, $0,9 \leq N_s/N_v \leq 0,5$;
- velké, $500 < N \leq 10^7$, $3,3$ nm \leq průměr ≤ 100 nm, $0,5 \leq N_s/N_v$.

Na obr. 2.2 jsou zobrazeny hlavní fáze, kterými prochází individuální atom při transformaci do makroskopických (bulk) rozměrů. Tabulka 2.1 uvádí příklady typických nanomateriálů.



Obr. 2.2: Hlavní fáze transformace kovových atomů do makroskopických struktur [1].

Vlastnosti částic a jejich chování závisí na jejich velikosti, jedná se o tzv. rozměrové jevy (dimension effects). V případě, že velikost částic je menší než 100 nm,

	Přibližná velikost	Materiál
1rozměrné nanokrystaly a shluky (kvantové tečky)	1–10 nm v průměru	Vodiče, polovodiče, magnetické materiály, Langmuirovy-Blodgettovy vrstvy
Ostatní nanočástice	1–100 nm v průměru	Keramické oxidy
Nanodráty	1–100 nm v průměru	Vodiče, polovodiče, oxidy, sulfidy, nitridy
Nanotrubičky	1–100 nm v průměru	Uhlík, vrstvený materiál
2D pole nanočástic	Několik nm^2 až $1 \mu\text{m}^2$	Vodiče, polovodiče, magnetické materiály, polymerní vrstvy
Povrchy a tenké vrstvy	Tloušťka 1–100 nm	Různé materiály
3D struktury (supermřížky)	Několik nm ve všech třech rozměrech	Vodiče, polovodiče, magnetické materiály, nanostrukturní materiály
Nanočástice v polyme-rech	1–100 nm	Metalo-polymerní nanokompozity

Tab. 2.1: Typické nanomateriály

začnou se projevovat kvantově-mechanické efekty a zákony klasické fyziky jsou nahrazovány zákony fyziky kvantové. V případě, že částice dosáhne nanometric-kých rozměrů, fyzikální veličiny jako měrné teplo, susceptibilita a vodivost změni výrazně své charakteristiky. Rozměrové jevy mohou být rozděleny do dvou skupin. První, závisující na vnitřní velikosti struktury, tj. velikosti samotných částic, jsou spojeny s měnícím se poměrem velikosti objemu a povrchu částic a nazývají se strukturní a elektrické vlastnosti nanočástic. Druhou skupinou jsou kolektivní vlastnosti nanočástic související např. s excitací mřížky a s ní spojenou změnou optických spekter nanočástic [19], [20].

Koncentrace kovové fáze v dielektrické matici se označuje různě: **faktor plnění** (filling factor), objemový zlomek (volume fraction), apod. V této práci používáme označení faktor plnění f_v . Velikost f_v určuje transportní vlastnosti kompozitní vrstvy a úzce souvisí s hodnotou perkolačního prahu p_c používanou v teorii perkolace (kap. 2.3.1). V případě koncentrace částic v oblasti perkolačního prahu značíme objemový zlomek f_c . Podle velikosti f_v můžeme kompozitní materiály rozdělit následujícím způsobem [21]:

- $f_v < 0,4$ – izolované kovové částice rozmístěné v polymerním dielektriku, elektrický náboj je přenášen tunelovým efektem (insulator-like region);
- $0,4 < f_v < 0,6$ – kovové částice vytvářejí ohmicky propojené shluky, mezi kterými může docházet k přenosu elektrického náboje tunelovým efektem, elektrody mohou být ohmicky propojeny;
- $f_v > 0,6$ – ve struktuře převažuje kovová složka a elektrický náboj je přenášen výhradně ohmicky (metallic region).

Složení a struktura kompozitních vrstev se určuje pomocí elektronové mikroskopie (EMA – Electron Microprobe Analysis). Parametr f_v lze měřit pomocí XPS [22]. Mikrostruktura je měřena pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) [22], [23] a pomocí rastrovací mikroskopie STM a AFM [1].

2.1.1 Příprava kompozitních vrstev

V dizertační práci se nevěnuji počítačovému modelování růstu kompozitních vrstev. Z tohoto důvodu zmiňuji přípravu kompozitních vrstev jen přehledově.

Příprava nanočástic

Existuje řada metod přípravy nanočástic. Metody mohou být rozděleny do dvou hlavních skupin; na fyzikální a chemické [1]. Mezi nejčastější fyzikální metody spojování volných molekul nebo iontů do shluků patří kondenzace. Další metodou je rozptyl makroskopické fáze. Mezi chemické metody patří redukce kovové složky v rozpouštědlech za přítomnosti různých stabilizátorů. Dále pak různé modifikace elektrochemické syntézy a tepelná dekompozice.

Příprava kompozitních vrstev

Kompozitní a nanokompozitní materiály se skládají z polymerní matrice a v ní náhodně rozmístěných nanočástic a jejich shluků. Jejich příprava se formálně neodlišuje od tradičních metod přípravy nanočástic bez polymerů. Nanočástice v kompozitních vrstvách představují rozptýlenou fázi a polymerní matrice naopak médium, v němž jsou rozptýleny. V případě metalo-polymerních vrstev se používají jako výztuha např. Ag, Au, Fe nebo Pd a jako matrice např. Al_2O_3 , SiO_2 nebo C. V poslední době se také objevují kompozitní vrstvy s částicemi pouze na povrchu. Tím se obvyklá trojrozměrná úloha převádí na dvojrozměrnou nebo dokonce jednorozměrnou.

Spektrum metod přípravy kompozitních vrstev je velmi široké. Hlavním dělením je opět dělení na metody fyzikální, chemické a fyzikálně-chemické. Mezi nejčastější metody patří **rozprašování iontových svazkem** (ion-beam sputtering)

[22], [23]. Požadované kompozice vrstvy je dosaženo kombinovaným odprašovaným terčem a poměrem ploch příslušných složek, kovové a dielektrické, v něm. Pomocí této metody lze připravovat kovové granulární vrstvy typu, např. Co–Cu, Co–Ag, Pd–SiO₂, Fe–SiO₂. V případě kompozitních vrstev Fe–SiO₂ bylo dosaženo f_v v rozsahu 0,2 až 1,0 s rozsahem perkolační prahu f_c od 0,5 do 0,6. Pomocí TEM bylo změřeno, že částice Fe mají přibližně kulový tvar stejného průměru a jsou izolovány materiálem matrice, která je amorfni. Při $f_v = 0,28$ mají částice průměr 10 až 15 nm. Elektrická vodivost těchto vrstev je určována slabým tunelovým proudem mezi částicemi Fe a bariérami SiO₂. Při dosažení $f_v = 0,55$ mají částice průměr přibližně 50 nm a začínají vytvářet spojitou síť [23]. U částic Pd bylo pomocí XPS změřeno $f_v = 0,05, 0,10$ a $0,22$ s příslušnými průměry částic 2,7, 3,1 a 3,8 nm [22].

Dalšími metodami přípravy kompozitních vrstev jsou **termální vypařování** (thermal evaporation), při kterém jsou využívány dva zdroje, jeden pro odpařování kovových částic a druhý pro nanášení dielektrické vrstvy [23], **plazmatická depozice** (plazmatické leptání při současné plazmatické polymeraci, plazmatická polymerizace organicko-metalických složek, současná plazmatická polymerace a kovové odpařování) [2], [24]. Existují i další metody, které lze nalézt např. v [1], [25], [26].

2.1.2 Aplikace kompozitních vrstev

Kompozitní vrstvy patří mezi materiály se širokou škálou uplatnění v praxi. Používají se pro své vynikající mechanické, elektrické, magnetické a optické vlastnosti [1].

Mezi významné mechanické vlastnosti kompozitních materiálů patří tuhost a pevnost při nízké hmotnosti a dále odolnost proti teplotním vlivům a korozi, díky nimž jsou tyto materiály používány v leteckém, kosmickém, automobilovém a stavebním průmyslu, ale také pro výrobu produktů pro sport a volný čas.

V oblasti elektroniky a optiky se kompozitní vrstvy používají pro magnetooptická média, magnetické tekutiny a vrstvy používané k ukládání informací. Organicko-anorganické kompozitní materiály jsou velmi slibné fotonické materiály (optické ukládání dat, optické vlnovody, senzory, lasery, displeje obrazovek a zpětná zrcátka automobilů). Kompozitní koloidní částice mají široké uplatnění v oblasti povrchů, elektroniky, fotoniky a katalýzy [1].

2.2 Matematická morfologie

Matematická morfologie studuje a popisuje digitální obraz z teoretického hlediska (především pomocí topologie) a vychází z ní morfologické metody zpracování

obrazu. Pomocí těchto metod je možné získat např. popis tvarů, hranic, velikostí a rozložení objektů ve studované části obrazu. Metody zpracování obrazu se dělí do dvou hlavních částí [3]:

1. analýza nízké úrovně (geometrické transformace, filtrace, binarizace, rozpoznávání objektů);
2. analýza vysoké úrovně (integrální charakteristiky, informace o jednotlivých objektech, informace o rozložení objektů).

Pro naše účely postačí využití metod z druhé části, protože zdrojem informací pro analýzu obrazu budou data nejen ve formě obrazu ale především datových struktur, získaných z modelů kompozitních materiálů.

Integrální charakteristiky

Mezi základní integrální charakteristiky patří **počet objektů** n a **stupeň pokrytí** θ . Při znalosti parametrů obrazu, resp. pracovní oblasti je vhodné počet objektů normalizovat na jednotkovou plochu nebo jednotkový objem a získat tak **koncentraci objektů** c . Stupeň pokrytí udává poměrnou část plochy, která je pokryta objekty. Nabývá tedy hodnot mezi nulou a jedničkou. Analogií této dvojrozměrné veličiny je **faktor plnění** f_v , který udává relativní zastoupení objemu objektů v trojrozměrném prostoru, resp. pracovní oblasti. Nabývá stejných hodnot jako stupeň pokrytí. Integrální charakteristiky udávají informace o obrazu (struktuře) jako celku, podrobnější informace lze získat pomocí následujících charakteristik.

Informace o jednotlivých objektech

Bližší informace o objektech lze získat pomocí této skupiny morfologických charakteristik, ve které se zkoumají různé vlastnosti jednotlivých objektů a ty se následně statisticky zpracovávají, především ve formě histogramů četností.

V případě, že studované objekty jsou kruhového tvaru, je vhodné použít charakteristiku **rozdělení poloměrů**. Pokud objekty nejsou kruhové, lze je charakterizovat rozdělením tzv. **efektivních poloměrů**. Efektivní poloměr udává poloměr kružnice, resp. koule, která má stejný obsah, resp. objem jako daný objekt. Odchylku od kruhového tvaru popisuje tzv. **tvarový faktor** F . Tvarový faktor nabývá hodnoty 1 pro přesně kruhový tvar a s rostoucí odchylkou tvaru objektu od kruhového se jeho hodnota blíží nule. Hodnoty F pro některé další základní geometrické tvary jsou uvedeny na obr. 2.3. Tvarový faktor je definován vztahem

$$F = \frac{4\pi A}{C^2}, \quad (2.1)$$

který vyhovuje zmíněným požadavkům na tuto morfologickou charakteristiku. A je obsah objektu, C jeho obvod.



Obr. 2.3: Hodnoty tvarového faktoru pro některé základní geometrické tvary.

Pokud není vhodné charakterizovat objekty kruhovým tvarem, je možné využít jiných více vyhovujících tvarů, např. elips. Pak udáváme rozdělení velkých a malých poloos a rozdělení směrů efektivních elips, popř. navíc modifikovaný tvarový faktor. S rostoucí složitostí tvarů objektů je možné používat i složitější abstrahující geometrické objekty a rozdělení jejich parametrů.

Informace o rozložení objektů

Další skupinou morfologických charakteristik je popis rozložení objektů v ploše, popř. prostoru. Pokud mluvíme čistě o zpracování obrazu, tj. dvojrozměrné informaci, jsou možnými zdroji dat dva typy: skutečný, kdy obraz odpovídá reálnému rozmístění objektů a zdánlivý, kdy zkoumaný obraz vznikl průmětem trojrozměrné struktury. Popišme si některé morfologické charakteristiky této skupiny podrobněji.

Rozdělení nejbližších sousedů

Rozdělení nejbližších sousedů (Distribution of Nearest Neighbours – DNN) odpovídá pravděpodobnosti, že N -tý sousední objekt najdeme v určité vzdálenosti od daného objektu, tj.

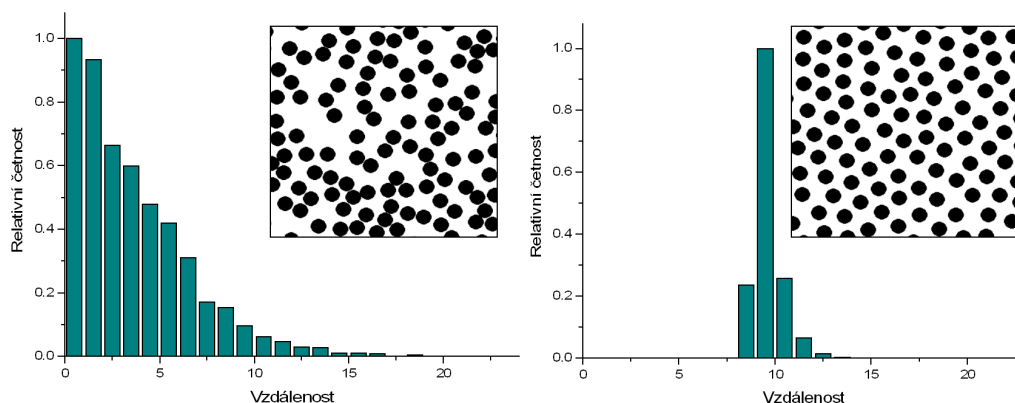
$$w_i r = \frac{dP_{s \geq i}(r)}{dr}, \quad (2.2)$$

kde P je pravděpodobnost, že počet objektů s (těžiště objektů) v kruhu poloměru r vytvořeného kolem daného objektu je roven minimálně i [27].

Tuto charakteristiku získáme tak, že pro každý objekt zjistíme minimum ze vzdáleností k ostatním objektům a z těchto minim se vytvoří histogram četností. Tím získáme rozdělení prvních sousedů. Analogickým způsobem je možné vytvořit rozdělení druhých, třetích, až N -tých sousedů. Rozdělení nejbližších sousedů je

možné použít jak pro bodové, tak pro plošné objekty. U plošných objektů je možné počítat buď vzdálenosti mezi těžišti objektů nebo mezi hranicemi objektů.

Pomocí rozdělení nejbližších sousedů lze charakterizovat stupeň uspořádání zkoumané struktury [27]. Stupněm uspořádání v tomto případě rozumíme pravidelnost v rozmístění jednotlivých objektů ve struktuře. V případě uspořádané struktury je druhý centrální moment této charakteristiky minimální, resp. nulový. Naopak, s rostoucí náhodností struktury se tento moment zvyšuje. Příklad náhodné a uspořádané struktury s rozděleními nejbližších sousedů je uveden na obr. 2.4



Obr. 2.4: Příklad rozdělení nejbližších sousedů pro téměř náhodnou strukturu (vlevo) a pravidelnější strukturu (vpravo).

Radiální distribuční funkce

Radiální distribuční funkce (Radial Distribution Function – RDF) je podobnou charakteristikou jako rozdělení nejbližších sousedů, pomocí něhož lze radiální distribuční funkci rekonstruovat [27]. Získá se průměrováním koncentrací objektů v mezikružích různého průměru a konstantní šířky se středy v jednotlivých objektech. Mezi objekty, pomocí nichž se určuje radiální distribuční funkce, je možné zařadit jen ty, jejichž vzdálenost od hranic zkoumané oblasti je větší než maximální hodnota argumentu RDF. Tato charakteristika je určena spíše pro bodové objekty, resp. pro takové, jejichž velikost je mnohem menší než vzdálenosti mezi nimi.

Podobně jako rozdělení nejbližších sousedů radiální distribuční funkce přináší informaci o pravidelnosti zkoumané struktury. Pro náhodnou strukturu nabývá RDF konstantní hodnoty rovné jedné, pro uspořádanou strukturu naopak nabývá

maximálních hodnot v bodech, které odpovídají vzdálenostem mezi jednotlivými objekty ve struktuře.

Kovariance

Kovariance (Covariance) patří mezi plošné metody a nelze ji tedy použít pro bodové objekty. Kovarianční funkce $C(h)$ se spočítá ze vztahu [28]

$$C(h) = \frac{\sum \sum A(i, j)A(i, j + h)}{\text{area}}, \quad (2.3)$$

kde $A(i, j)$ je matice digitalizovaného obrazu, $A(i+h, j)$ je matice $A(i, j)$ posunutá ve směru osy x o úsek h . Sumace ve vztahu (2.3) se provádí v rozmezí indexů i a j , kde se obě matice překrývají; area je normalizační konstanta odpovídající ploše obrazu v matici A .

Tvar kovarianční funkce a její hodnoty v různých bodech udávají různé morfologické informace o zkoumané struktuře [29]:

- $C(0)$ udává stupeň pokrytí θ , který lze získat i pro velké hodnoty h , tj. $\sqrt{C(\infty)}$;
- $-(dC(h)/dh)_{h=0}$ vypovídá o středním poloměru objektů;
- z maxim a minim kovarianční funkce lze usuzovat na charakter nerovnoměrnosti struktury.

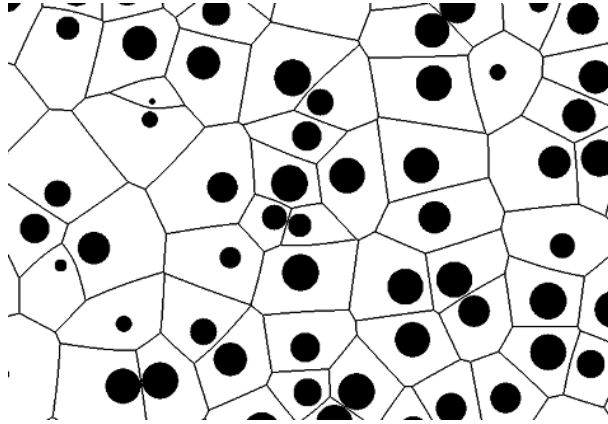
Posuny lze provádět v různých směrech studované struktury. Tím je možné odhalit možné směrové závislosti v obraze. Tato možnost u charakteristik rozdělení nejbližších sousedů a radiální distribuční funkce chybí.

*Voronoiovo*¹ dláždění.

Principem této velmi využívané [30] – [39] morfologické metody, je rozdělení zkoumané množiny (plochy, prostoru) na podmnožiny (Voronoiovy buňky, VT buňky, Voronoi cells), z nichž každá obsahuje právě jeden objekt, a které jsou následně studovány z různých hledisek (rozdělení ploch, objemů, obvodů, povrchů, tvarových faktorů, počtu hranic buněk, vzdáleností objektů v sousedních buňkách, apod.). Popíšeme vytvoření dvojrozměrných VT buněk, postup pro trojrozměrné buňky je analogický.

VT buňky jsou vytvořeny tak, že každý bod studované plochy je přiřazen do VT buňky toho objektu (bodu, plošného útvaru, ostrůvku, ...), k němuž leží nejbližše. Celá plocha je tak rozdělena na menší části – VT buňky (viz obr. 2.5). Počet VT buněk je shodný s počtem objektů ve studované ploše.

¹G. F. Voronoi (1868 – 1908), také Dirichletovo dláždění – J. Dirichlet (1805 – 1859). V krystalografii se používá termínu Wignerovy-Seitzovy buňky (Wigner-Seitz cells).

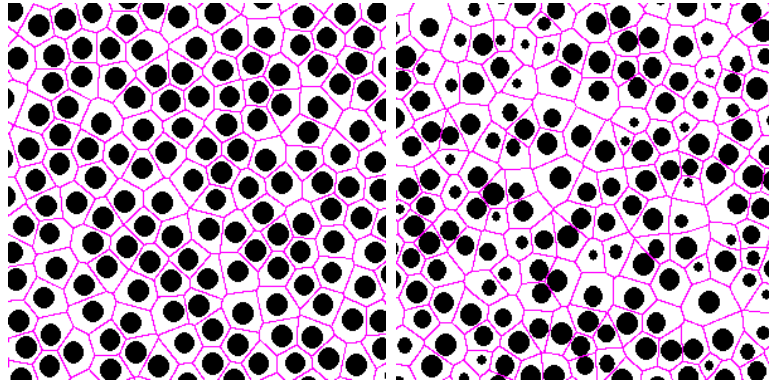


Obr. 2.5: Příklad rozdělení plochy na VT buňky.

Tvar hranic buněk VT buněk závisí na dimenzi objektů. Pro bodové objekty a pro identické plošné objekty (např. kruhy s konstantním poloměrem) jsou hranice tvořeny úsečkami, pro plošné objekty různých tvarů (zobecnění VT metody) pak křivkami (srovnání na obr. 2.6). Hranice VT buněk lze určit analyticky, tj. stanovit rovnice přímkem, resp. křivek tvořících hranice a uzly, ve kterých se protínají, nebo diskretizací plochy na jednotlivé elementy, které jsou následně rozděleny do VT buněk. Hranice jsou pak tvořeny elementy sousedícími s elementy z vedlejší buňky. Oba přístupy mají své výhody a nevýhody. Analytický přístup umožňuje přesnější výpočet většího počtu charakteristik VT buněk, je však komplikovanější a omezený na objekty pravidelných tvarů. Odvození analytických vztahů pro VT buňky lze nalézt např. v [15]. Diskretizační přístup je jednodušší pro získání některých základních parametrů VT buněk (plocha, obvod, tvarový faktor) avšak s principiální nepřesností.

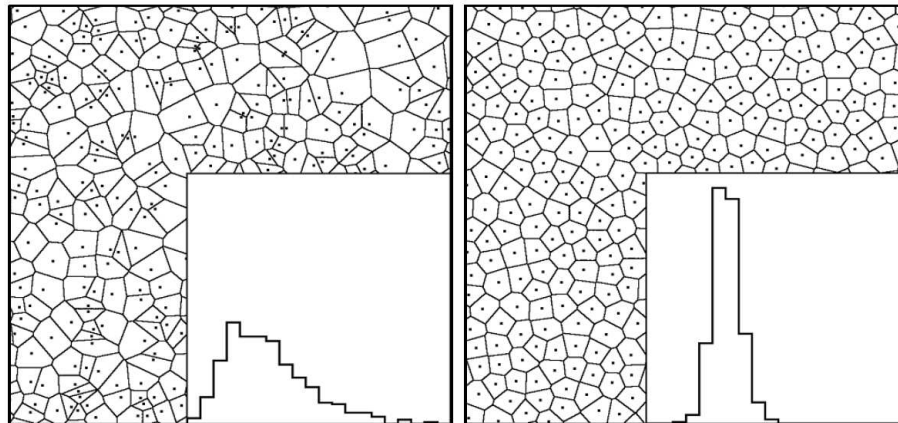
Pomocí různých charakteristik VT buněk lze usuzovat na rozličné vlastnosti studovaných objektů. Mezi hlavní příznaky VT buněk patří:

- plocha VT buňky A_{VT} ;
- obvod VT buňky C_{VT} ;
- efektivní poloměr $r_{ef} = \sqrt{(A_{VT}/\pi)}$;
- tvarový faktor VT buňky $F_{VT} = 4\pi A_{VT}/C_{VT}^2$;
- délka hrany l ;
- vzdálenost středů objektů ze sousedních VT buněk h (VT buňky mají společnou hranu);



Obr. 2.6: Srovnání VT buněk pro struktury se stejnými objekty – hranice jsou tvořeny úsečkami (vlevo) a s různými objekty – hranice jsou tvořeny křivkami (vpravo).

- vzdálenost okrajů objektů ze sousedních VT buněk h_e ;
- úhel φ , který svírají spojnice středu krajních bodů VT hrany;
- počet hran tvořících jednu VT buňku e .

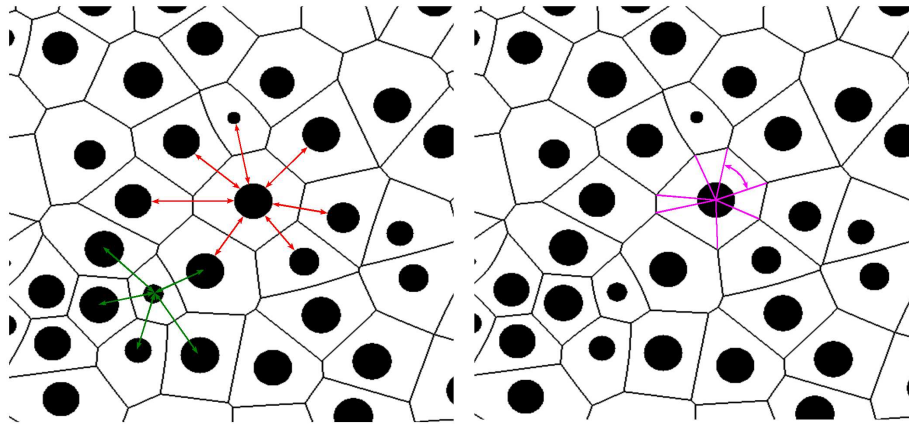


Obr. 2.7: Rozdělení ploch VT buněk pro dvě různě uspořádané struktury. Vlevo struktura s náhodným rozmístěním objektů, vpravo maximálně uspořádaná struktura [40].

Mezi zmíněnými charakteristikami VT buněk jsou často používané plocha A_{VT} a tvarový faktor F_{VT} . Určují se rozdělení obou charakteristik a centrální momenty druhého řádu těchto rozdělení [40]. Pomocí těchto hodnot lze rozlišit struktury s různým stupněm uspořádání. Na obr. 2.7 jsou zobrazena rozdělení ploch VT

buněk pro dvě různě uspořádané struktury. Vlevo je rozdělení ploch VT buněk pro náhodnou strukturu a vpravo pro strukturu maximálně uspořádanou v rámci použitého modelu. Je vidět, že pro maximálně uspořádanou strukturu je rozdělení ploch VT buněk užší než rozdělení pro náhodnou strukturu. Tvarový faktor, resp. jeho rozdělení, je charakteristikou, která porovnává VT buňky s tvarem kružnice pro 2D případy, resp. koule pro 3D případy. Blíže jsou vlastnosti této morfologické charakteristiky popsány v kapitole 2.2.

Vzdálenosti středů sousedních ostrůvků jsou názorně vyjádřeny na obr. 2.8, stejně tak vzdálenosti hran sousedních ostrůvků. Úhly, který svírají spojnice středu VT buňky s vrcholy hrany jsou také zobrazeny na obr. 2.8.



Obr. 2.8: Vzdálenosti středů sousedních ostrůvků a vzdálenosti hran sousedních ostrůvků (vlevo) a úhly svírané spojnicemi středu VT buňky s vrcholy jejich hran (vpravo).

Chord Length Distribution of Dark Segments (ChLDS)

Rozdělení délek tmavých úseků přímek náhodně vedených dvojrozměrným obrazem je možné použít např. pro zjištění rozdělení poloměrů objektů ve dvojrozměrné struktuře nespojitých kruhových ostrůvků [41], [42].

Pro použití této charakteristiky k rekonstrukci trojrozměrných struktur je třeba ji modifikovat a místo náhodně vedených přímek se strukturou vedou náhodně orientované roviny a zkoumají se jejich průniky (tmavé úseky) s objekty. Metody bylo úspěšně využito pro rekonstrukci velikosti objektů ve strukturách se symetrickými objekty [43].

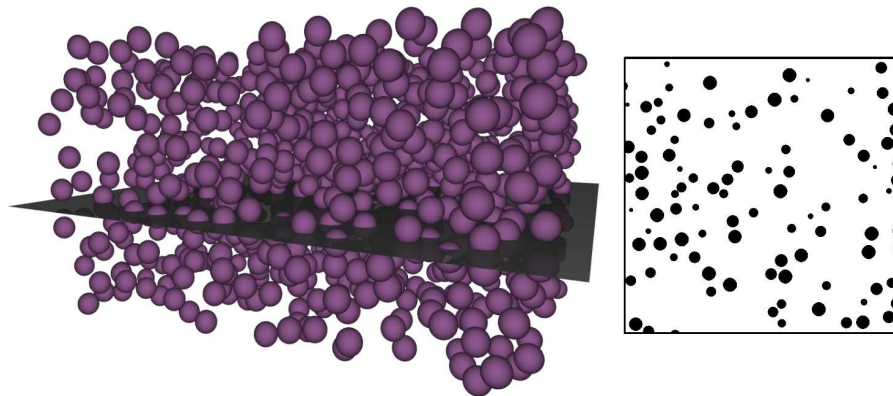
Quadrat Counts

Tato charakteristika je založena na počítání poměru rozptylu vzdáleností a středního počtu objektů ve čtverci náhodně umístěném do studované oblasti. Vý-

sledkem je tedy jedno číslo – příznak nabývající hodnoty z intervalu $(0, 1)$, charakterizující uspořádanost struktury. Pro náhodné struktury se hodnota příznaku blíží jedné, naopak pro uspořádané struktury se hodnota blíží nule. Tato charakteristika je používána např. v [15] a studována v [16].

Rekonstrukce trojrozměrné struktury z dvojrozměrné informace

Při studiu morfologických a s nimi souvisejících elektrických, optických, apod. vlastností kompozitních vrstev máme k dispozici často jen částečnou informaci o geometrické struktuře dané vrstvy. Informace se získávají experimentálně pomocí řezů kompozitních struktur nebo pomocí průmětů tenkých kompozitních vrstev. Máme tedy k dispozici dvojrozměrnou informaci o trojrozměrné struktuře. Takto získaná informace je tedy vždy zkreslená a naším úkolem je najít metody, jak z této částečné informace alespoň částečně rekonstruovat trojrozměrnou strukturu. Těmito postupy se zabývá tzv. stereologie [7] a přímo částečnou rekonstrukcí trojrozměrné kompozitní struktury z dvojrozměrné informace [14].

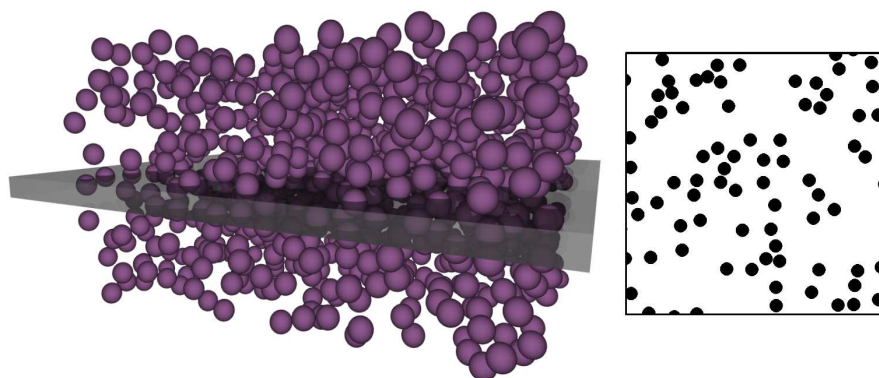


Obr. 2.9: Řez kompozitní strukturou a jeho dvojrozměrný obraz.

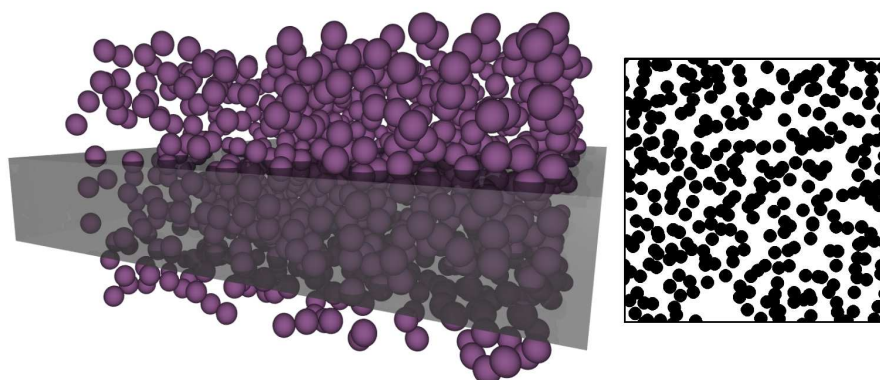
Řezy a projekce kompozitních struktur

Na obr. 2.9, 2.10 a 2.11 jsou zobrazeny řezy a projekce kompozitní strukturou. Při provedení náhodného řezu kompozitní strukturou s objekty konstantních poloměrů rovných R , získáme dvojrozměrný obraz s kruhy s různými poloměry r z intervalu $(0; R)$. Při provedení projekce se objevuje navíc parametr – tloušťka projektovaného pásu struktury, na němž závisí výsledný obraz. Se zvětšující se tloušťkou pásu se zvyšuje počet projektovaných částic a tím i pokrytí výsledného dvojrozměrného obrazu. Porovnání obrazů získaných z projekcí různých tloušťek

je možné z obr. 2.10 a 2.11. Projekcím vrstev se v některé literatuře také říká tlusté řezy (thick sections) [6], [14]. K analýze dvojrozměrných obrazů získaných z řezů a průmětů vrstev se dále používají různé metody morfologické analýzy [27], [40], [42], [44].



Obr. 2.10: Projekce kompozitní struktury a její dvojrozměrný obraz.



Obr. 2.11: Projekce kompozitní vrstvy a její dvojrozměrný obraz – větší tloušťka projekce.

V [14] je ukázána souvislost mezi rozdělením nejbližších sousedů v trojrozměrné struktuře a rozdělením nejbližších sousedů v dvojrozměrném průmětu nebo řezu této vrstvy. S úspěchem jsou využívány i další morfologické metody. Situace se však komplikuje s narůstajícím faktorem plnění zkoumaných kompozitních struktur. Pro vyšší faktory plnění použití klasických morfologických metod k analýze dvojrozměrných informací o kompozitních strukturách, tj. řezů a projekcí, selhává [40].

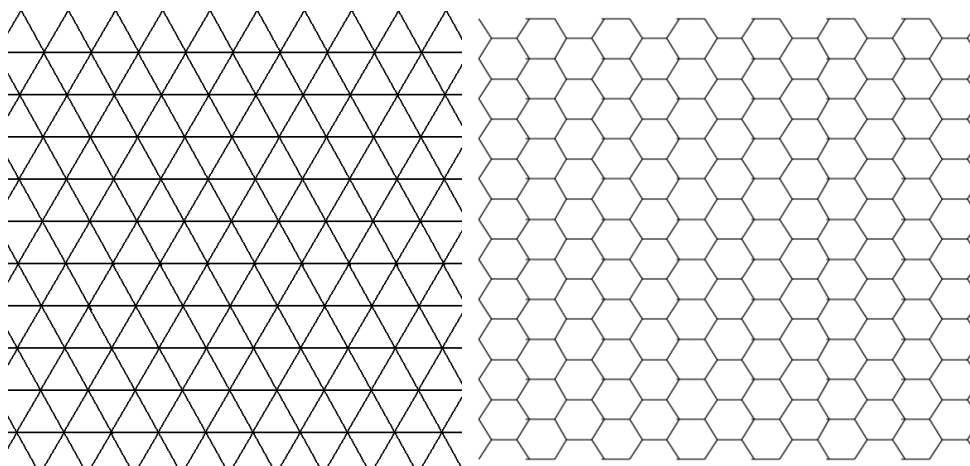
2.3 Elektrický transport

2.3.1 Teorie perkolace

Teorie perkolace je matematická disciplína, která popisuje chování izolovaných a spojených shluků² v náhodných grafech. Vznikla v minulém století a v prvních náznacích se objevila při studiu větvení molekul do větších shluků a formování makromolekul. Konkrétnější datum počátků této vědní disciplíny je spojené s rokem 1957 a se jmény Broadbent a Hammersley, kteří zavedli jméno „teorie perkolace“ a zabývali se tématem z matematického hlediska. Později, v 70. letech, se objevuje velké množství publikací o teorii perkolace a jejích aplikacích. Výsledky teorie perkolace se používají především k modelování reálných dějů, např. hoření lesa, distribuce ropy a plynu v porézních horninách, průchod chemických látek různými filtry, dále např. ke studiu magnetických nebo transportních vlastností různých látek [5].

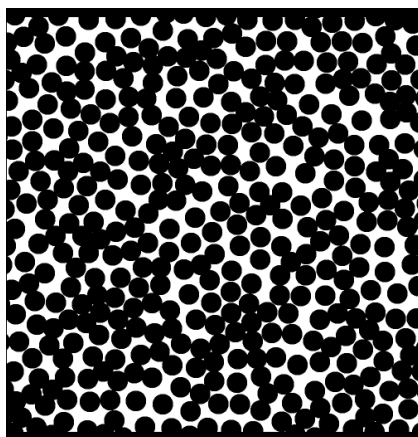
Základní pojmy teorie perkolace

Struktury (shluky molekul, póry v pevné látce, kovové inkluze v polymeru), které lze pomocí teorie perkolace studovat a popisovat, jsou reprezentovány tzv. **perkolačními mřížkami** (percolation lattices). Perkolační mřížky mohou být pravidelné [5] nebo nepravidelné [45], mají různé tvary a dimenze (trojúhelníková, čtvercová, hexagonální, krychlová, hyperkubická pro rozměry větší než 3, apod.). Příklady pravidelných trojúhelníkových a hexagonálních mřížek jsou uvedeny na obr. 2.12. Struktura s nepravidelnou perkolační mřížkou je na obr. 2.13.



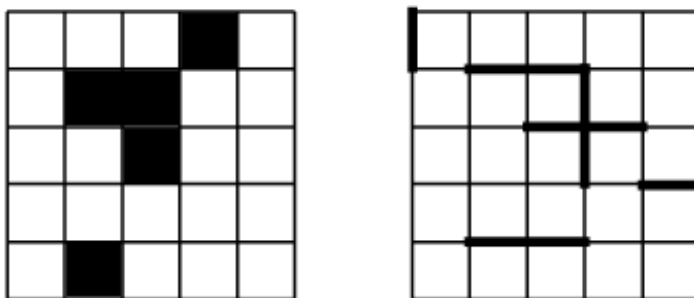
Obr. 2.12: Trojúhelníková a hexagonální perkolační mřížka.

²klastrů (clusters)



Obr. 2.13: Příklad struktury umístěné v nepravidelné perkolační mřížce.

Jednotlivá místa mřížky mohou být obsazena nebo prázdná. V případě, že jsou obsazena sousední místa mřížky, tvoří tyto tzv. **shluk** (cluster). Pojem sousedství je nutné rozlišovat pro pravidelné a nepravidelné perkolační mřížky. U pravidelných mřížek jsou pozice sousedů přesně dány a zároveň je stanoven i maximální počet sousedů. Naopak u nepravidelných mřížek je za sousední objekt považován ten, který leží v určitém intervalu vzdáleností od daného objektu. Tím je zároveň určen i počet možných sousedů, který např. pro souřadnice reprezentované reálnými čísly roste do nekonečna. Podle způsobu obsazování mřížky rozlišujeme mezi perkolační **uzlovou** (site percolation) a **vazbovou** (bond percolation) – viz obr. 2.14. Oba typy vazeb je možné kombinovat.



Obr. 2.14: Příklady uzlové (vlevo) a vazbové (vpravo) perkolace ve čtvercové mřížce.

V mnoha studovaných případech jsou místa mřížky obsazována náhodně a nezávisle na obsazení sousedních míst s pravděpodobností p . Pokud však pomocí teorie perkolace studujeme např. fyzikální jevy, je vhodné do mechanismu obsa-

zování perkolační mřížky zahrnout i závislost na již obsazených místech.

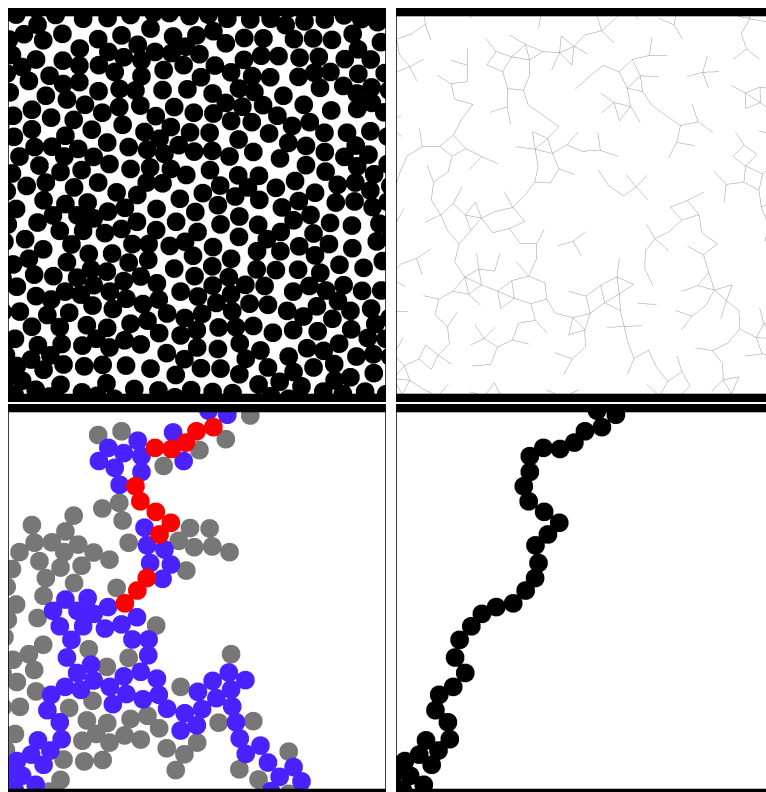
S rostoucím p se shluky zvětšují a při jisté hodnotě $p = p_c$, které se říká **perkolační práh** (percolation threshold), vznikne shluk, který propojuje mřížku shora dolů. V případě nekonečné mřížky se tomuto shluku říká **nekonečný shluk** (infinite cluster) (obr. 2.15, vlevo dole). Bylo dokázáno, že na nekonečné perkolační mřížce může existovat pouze jediný nekonečný shluk [5], toto pravidlo pro konečné mřížky neplatí. Pro různé perkolační mřížky platí různé hodnoty p_c . Hodnoty p_c se určují analyticky pro nekonečné struktury nebo numericky pro konečné mřížky pomocí počítačových simulací a následné extrapolace pro nekonečnou mřížku. Tabulka 2.2. shrnuje hodnoty p_c pro nejčastěji používané perkolační mřížky.

Mřížka	Uzlová perkolace	Vazbová perkolace
Hexagonální	0,6962	0,65271
Čtvercová	0,592746	0,50000 (přesně)
Trojúhelníková	0,500000 (přesně)	0,34729
Krychlová	0,3116	0,2488
Hyperkubická $d = 4$	0,197	0,1601

Tab. 2.2: Hodnoty kritické pravděpodobnosti perkolace p_c pro některé základní perkolační mřížky [5].

Nekonečný shluk má svou vnitřní geometrii, která je zajímavá především z hlediska transportních vlastností struktury, kterou pomocí metod teorie perkolace studujeme. Důležitou částí nekonečného shluku je tzv. **páteř** (backbone) (obr. 2.15, vlevo dole), do které patří ty objekty, které přispívají k propojení horní a spodní elektrody (sledujeme-li situaci z hlediska elektrické vodivosti), tj. pokud by mezi horní a spodní elektrodou byl potenciálový rozdíl, protékal by objekty páteře elektrický proud.

Páteř dále obsahuje podmnožinu objektů, tzv. **elastickou páteř** (obr. 2.15, vpravo dole), do které patří objekty spojující horní a spodní elektrodu nejkratším možným způsobem. V páteři mohou být objekty dvou typů. Prvním z nich jsou objekty, které když ze struktury odebereme, spojení elektrod páteří se nepřerouší, jen se změní počet větví páteře a označují se modrou barvou. Tyto objekty jsou součástí **paralelních větví** páteře. Druhým typem jsou tzv. **kritické vazby** (obr. 2.15, vlevo dole) – objekty, bez kterých by ke spojení elektrod nedošlo. Jejich odebráním bychom způsobili přerušení spojení obou elektrod. Tyto objekty se označují červeně. Doplnkem páteře v nekonečném shluku jsou tzv. **mrtvé konce** (dead-ends), které naopak ke spojení obou elektrod nijak nepřispívají.



Obr. 2.15: Struktura s perkolačním chováním, nekonečný shluk vyznačený pomocí vazeb, nekonečný shluk s modrými (paralelní větve) a červenými (kritické vazby) objekty páteře a mrtvými konci (šedě) a elastická páteř (zleva doprava, shora dolů).

Analýza nekonečného shluku

Nekonečný shluk je možné zkoumat různými metodami. Použití konkrétní metody je odvislé od použité perkolační mřížky. Pro pravidelné mřížky jsou použité algoritmy jednodušší a snadněji implementovatelné [5]. V případě nepravidelných mřížek je situace komplikovanější a je nutné použít složitější algoritmy.

Základním a velmi primitivním algoritmem hledání páteře nekonečného shluku je postupné odstraňování uzlů, resp. vazeb, a hledání uzlů, resp. vazeb, které nejsou přitom připojeny ani k jedné z elektrod. Tím se odstraní mrtvé konce. Toto se opakuje pro všechny uzly, resp. vazby. O nekonečném shluku však tímto algoritmem nezískáme více informací a navíc je časově velmi náročný. Pro nepravidelné perkolační mřížky se jako velmi výhodná jeví metoda hoření.

Metoda hoření

Pro analýzu nekonečného shluku lze použít tzv. metodu hoření (burning method) [46], pomocí které získáme páteř nekonečného shluku. Páteř se sestavuje v několika fázích.

Nejprve se vyberou krajní objekty struktury (nejlépe diagonálně protilehlé vrcholy kvádrů ohraničujícího zkoumanou oblast). Objekty označme P_1 a P_2 . První fází je hoření shluku z objektu P_1 – v čase t_1 hoří objekt P_1 a získá hodnotu 1. V čase t_{i+1} hoří všechny objekty, které ještě nehořely a které sousedí s objektem, který hořel v předchozím časovém kroku t_i . Tyto objekty získají hodnotu $i + 1$. Postupně jsou takto označeny všechny objekty, které leží ve stejném shluku jako objekt P_1 . Celkový počet časových kroků udává dobu potřebnou k označení všech objektů ve shluku. Dále je možné v první fázi hoření získat informaci o délce nejkratší cesty z objektu P_1 do objektu P_2 , tj. počet časových kroků potřebných k hoření bodu P_2 . Zároveň získáme i počet cyklů, což je počet pokusů o hoření objektu, který již shořel. Tyto objekty zvlášť označíme, použijí se ve třetí fázi algoritmu pro růst páteře. Očíslování objektů v první fázi hoření je důležité pro další fáze algoritmu a uchovává se tudíž v paměti.

Druhou fází algoritmu je hoření z bodu P_2 . Hořet však mohou jen objekty, které mají v časovém kroku t_{i+1} z této fáze algoritmu menší hodnotu získanou v první fázi než objekt, který shořel v čase t_i . V této fázi tudíž získáme jen objekty, které patří do elastické páteře. Zároveň je můžeme rovnou rozlišit na kritické vazby (získaly unikátní hodnotu v této fázi hoření) a objekty v paralelních větvích elastické páteře.

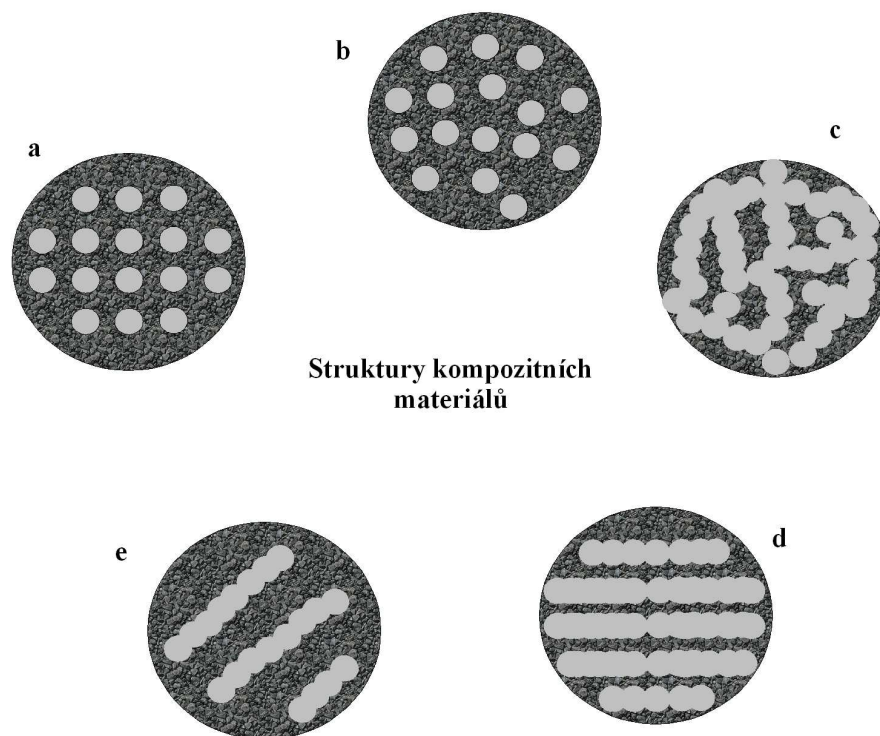
Ve třetí fázi postupně roste páteř hořením objektů, které byly označeny v první fázi jako objekty, ve kterých se uzavíraly cykly. V časovém kroku t_{i+1} opět hoří ty objekty, které mají menší hodnotu z první fáze hoření než objekty, které hořely v čase t_i . Hoření dané větve se ukončí při dosažení páteře. Pokud je páteře dosaženo z daného objektu ve dvou nebo více různých bodech, jsou právě shořelé objekty připojeny k páteři. V opačné případě se jedná o mrtvý konec.

Tvary páteře a elastické páteře získaných touto metodou závisí na volbě krajních bodů P_1 a P_2 . V ideálním případě by vzdálenost krajních bodů měla být nekonečná.

2.3.2 Elektrický transport

Elektrické vlastnosti kompozitních struktur patří mezi významné charakteristiky těchto materiálů. Důvodem jsou aplikace v elektronickém průmyslu (převodníky, regulátory, apod.) [1]. Další motivací pro studium elektrického transportu kompozitními strukturami může být velmi zajímavé elektrické chování těchto materiálů v oblasti perkolační prahu. Elektrické charakteristiky mohou také přispět jako dodatečná informace při rekonstrukci trojrozměrné struktury z dvojrozměrné

morfologické informace.



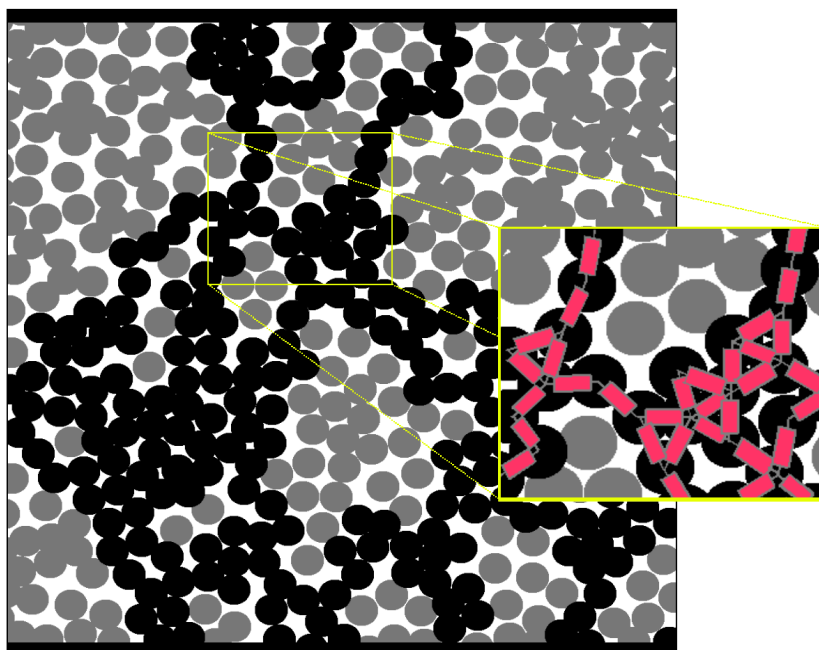
Obr. 2.16: Struktury kompozitních materiálů obsahujících kovové částice v dielektriku.

Elektrické vlastnosti kompozitních materiálů jsou určeny řadou parametrů, jako jsou koncentrace částic, materiály fází kompozitu, morfologie struktury, přítomnost dalších vrstev na povrchu struktury, elektrické vlastnosti dielektrické matrice, apod. Prostorové rozdělení kovových částic v polymerní matici lze popsat pomocí následujících struktur [1] (obr. 2.16):

- maticová struktura (matrix structure) s pravidelným rozložením částic, např. póry v zeolitu, obr. 2.16 – a;
- náhodná struktura (statistical structure), např. mechanicky rozptýlené nanočástice v polymeru, obr. 2.16 – b;
- řetězcová struktura (chain structure), obr. 2.16 – c;
- vrstevná struktura (layered structure), např. nanotrubičky, obr. 2.16 – d;
- globulární struktura (globular structure) – kovové částice rozmístěné mezi polymerními zrny, obr. 2.16 – e.

V závislosti na koncentraci částic (faktoru plnění, kovovém objemovém zlomku) lze elektrickou vodivost v kompozitních strukturách rozdělit na dva režimy. V případě vysokého faktoru plnění mohou elektrony procházet přímo skrze dotýkající se nebo do sebe pronikající objekty – tato vodivost se nazývá ohmická nebo kovová. Pokud je naopak faktor plnění nízký natolik, že objekty netvoří vodivé spojení mezi elektrodami a jsou rozptýleny v polymerním dielektriku, nastává tzv. tunelovací režim [47], [48]. Přechod mezi kovovým a tunelovacím režimem je charakterizován pomocí výše zmíněného perkolačního prahu pohybujícího se mezi hodnotami 0,4 až 0,6 faktoru plnění [21].

Při ohmické vodivosti jsou obě elektrody propojeny vodivou sítí dotýkajících se objektů. Na tuto síť lze pohlížet jako na soustavu různě propojených rezistorů (obr. 2.17), jejíž odpor a výsledný proud lze řešit pomocí Kirchhoffových zákonů. Geometrie této sítě hraje velmi důležitou roli ve výsledné elektrické vodivosti struktury [21].

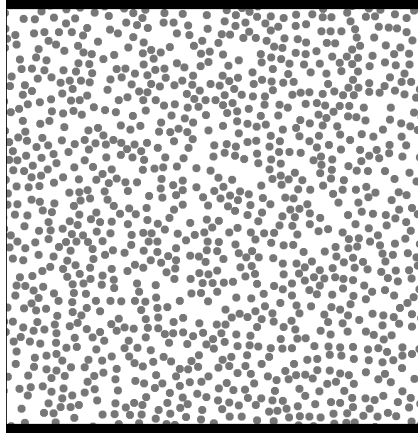


Obr. 2.17: Příklad dvojrozměrné analogie kompozitní struktury s ohmickou vodivostí. Černou barvou jsou zobrazeny objekty propojující horní a spodní elektrodu. Ve výřezu jsou schématicky vyznačeny rezistory tvořené jednotlivými propojeními mezi objekty.

Modelování těchto struktur a jejich vlastností pomocí počítačového experimentu je stále se rozvíjející disciplínou. Studium elektrického transportu v kompozitních vrstvách složených z keramické matrice a kovových částic se zabývá

např. [49]. Pro dosažení ohmicky propojených elektrod je v tomto případě používáno velmi zjednodušeného modelu „soft-core“ částic bez přihlídnutí k interakčnímu potenciálu kovových objektů. V jiných případech dochází k zjednodušení používané perkolační mřížky na pravidelnou [50].

Při tunelovacím režimu je situace odlišná. Objekty nejsou fyzicky propojeny a hlavním mechanismem vodivosti je tunelování elektronů mezi objekty přes bariéru polymeru ve směru elektrického pole (obr. 2.18). Dalším možným mechanismem přenosu elektronů mezi objekty je tzv. Shottkyův jev, neboli termoemise podporovaná polem. Podíl obou mechanismů na výsledném elektrickém proudu je závislý na rozměrových parametrech struktury a teplotě [8], [9], [21].



Obr. 2.18: Příklad dvojrozměrné analogie kompozitní vrstvy v tunelovacím režimu.

Při studiu elektrického transportu tunelovacím mechanismem pomocí modelů v počítačovém experimentu se uvažují teploty nízké natolik, že je možné důsledky termoemise zanedbat [15], [50].

V [15] je uvedeno názorné odvození tunelového proudu (2.4) pro teploty přibližně blízké nulové teplotě pro nízká vložená napětí

$$j = \sqrt{2m\varphi} (e/h)^2 F \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}\right), \quad (2.4)$$

kde e je velikost náboje, m hmotnost nosiče náboje, F intenzita elektrického pole mezi dvěma rovnoběžnými kovovými rozhraními vzdálenými d , φ výstupní práce kovu, h Planckova konstanta a \hbar redukovaná Planckova konstanta. Vztah (2.4) zjednodušuje celou situaci tak, že není nutné brát v úvahu rozehvívání elektro- nového plynu, světelnou emisi z objektů, změnu pásové struktury velmi malých objektů, apod.

Kapitola 3

Cíle

Cílem dizertační práce bylo vytvoření počítačového experimentu – nástroje pro studium a porovnání morfologických a transportních vlastností kompozitních struktur pomocí počítačového modelování:

- Navrhnout modely kompozitních struktur s perkolačním chováním i modely struktur pod perkolačním prahem.
- Provést morfologickou analýzu těchto modelových struktur. Především najít a implementovat morfologickou metodu pro studium kompozitních struktur v blízkosti perkolačního prahu.
- Studovat transportní vlastnosti modelových struktur v oblasti pod perkolačním prahem i při dosažení perkolačního prahu. Pro oblast pod perkolačním prahem vytvořit model pro tunelový transport elektrického náboje. V oblasti perkolačního prahu rozvinout metodiku pro analýzu vodivé struktury.

Kapitola 4

Modely kompozitních struktur

Kompozitní struktury je možné modelovat dvěma základními metodami, přímou a růstovou. V případě přímých metod se nezohledňují fyzikální procesy probíhající při růstu kompozitní struktury a uvažují se až finální integrální vlastnosti modelované struktury (faktor plnění f_v , velikost objektů, difúzní zóna D , apod.) nebo se s objekty pohybuje podle použitého interakčního potenciálu [17] např. v případě simulovaného žíhání u „soft-sphere“ modelu. Převažující technikou u přímých metod je tzv. Monte Carlo [11]–[13]. Růstové metody do svých modelů zahrnují procesy, které probíhají během růstu kompozitních vrstev. V tomto případě je především pomocí molekulární dynamiky [4], [11] simulován pohyb a interakce jednotlivých částic [31].

Typickými modely používanými v 70. letech minulého století byly metody založené na náhodné perkolaci [5]. Tato metoda je založena na Monte Carlo simulacích, kdy místa v perkolační síti různých tvarů jsou obsazována s pravděpodobností p , na níž pak závisí transportní vlastnosti dané struktury. Propracovanější metody používají tzv. korelovanou perkolaci, kdy obsazení místa v perkolační mříži závisí na obsazení okolních míst v mříži. Přestože bylo pomocí těchto modelů dosaženo zajímavých výsledků, není vhodné jejich použití pro studium kompozitních materiálů především pro jejich velká zjednodušení a tím způsobený nesoulad s experimentálními daty. Přesto jsou tyto velmi jednoduché modely používány dodnes, kdy např. v [51] z roku 2003 je používána Rayleightova metoda [52] pro výpočet efektivní vodivosti kompozitní struktury modelované pravoúhlo mřížkou. I sofistikovanější modely určené k modelování trojrozměrných kompozitních vrstev jsou poměrně velmi jednoduché, např. v [53] jsou pomocí standardní metody Monte Carlo simulovány růst a vodivost kompozitních struktur, v [54] je popsáno studium náhodného shlukování kulových částic, jednoduchými růstovými modely v trojrozměrné krychlové perkolační mříži se zabývá [55].

Příprava modelových struktur je z právě uvedených důvodů důležitou součástí našeho počítačového experimentu. Navrhli jsme několik algoritmů, které jsme

analyzovali a porovnali. Fyzikálním kritériem jejich hodnocení byl jejich soulad s experimentálními daty a jejich budoucí použití pro popis reálných struktur. Z výpočetních a implementačních kritérií jmenujme výpočetní náročnost algoritmů a jejich schopnost poskytnout struktury s velkým rozsahem faktoru plnění.

Před popisem jednotlivých modelů popíšeme nejprve společné vlastnosti všech algoritmů. V souladu s experimentálními měřeními [22], [23] jsme v našich modelech využili právě přímých metod generace kompozitních struktur s objekty kulových tvarů s konstantními poloměry.

Pracovní oblast, do které jsou kulové objekty generovány, nabývá rozměrů od $1000 \times 1000 \times 100$ do $5000 \times 5000 \times 500$ pixelů. Kolem pracovní oblasti se nachází hranice o tloušťce cca 30 % hrany pracovní oblasti, aby byly minimalizovány hraniční jevy. Poloměry kulových objektů se pohybovaly od 10 do 25 pixelů. Pixel byl zvolen jako délková jednotka a odpovídá přibližně délce 0,1 nm.

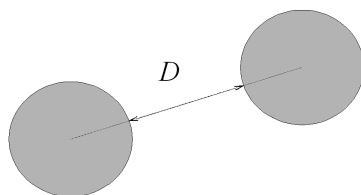
Ke každému trojrozměrnému (3D) modelu kompozitní vrstvy byla vytvořena jeho dvojrozměrná (2D) analogie. Mezi hlavní důvody přípravy a studia 2D analogií kompozitních vrstev patří jejich snazší vizualizace, vizualizace výsledků a především vývoj a implementace algoritmů. Dalším důvodem je také rychlejší generace dvojrozměrných struktur oproti trojrozměrným. Rozměry pracovních oblastí 2D analogií se pohybují od 1000×1000 do 5000×5000 pixelů včetně příslušných hranic.

Jako měřítko pravidelnosti, resp. náhodnosti modelových struktur, kterou nazýváme stupněm uspořádání, bereme druhý centrální moment rozdělení vzdáleností nejbližších sousedů.

4.1 Modely kompozitních struktur pod perkolacním prahem

Kompozitní struktury pod perkolacním prahem jsou tvořeny objekty, které netvoří z hlediska elektrické vodivosti ohmické propojení mezi elektrodami připojenými k vrstvě z protilehlých stran. Z tohoto důvodu lze použít pro generaci těchto vrstev modelů pracujících s objekty, které do sebe nepronikají, popř. se ani nedotýkají. Pro tento účel jsme využili často používaný model **tuhých koulí** (hard-spheres model), dále podobný **hexagonální model** (hexagonal model) a navržený **růstový model** (growth model).

Všechny tři modely mají společný hlavní parametr modelu, tzv. difúzní zónu D (diffusion zone). Difúzní zóna udává minimální vzdálenost mezi okraji objektů (viz obr. 4.1). Hodnoty D se pohybují mezi 0 a D_{\max} . Maximální difúzní zóna D_{\max} je určena rozměry pracovní oblasti, velikostí a počtem objektů, tj. faktorem plnění a vice versa. Čím větší je hodnota difúzní zóny, tím větší je stupeň uspořádání



Obr. 4.1: Difúzní zóna D určuje minimální vzdálenost mezi okraji objektů.

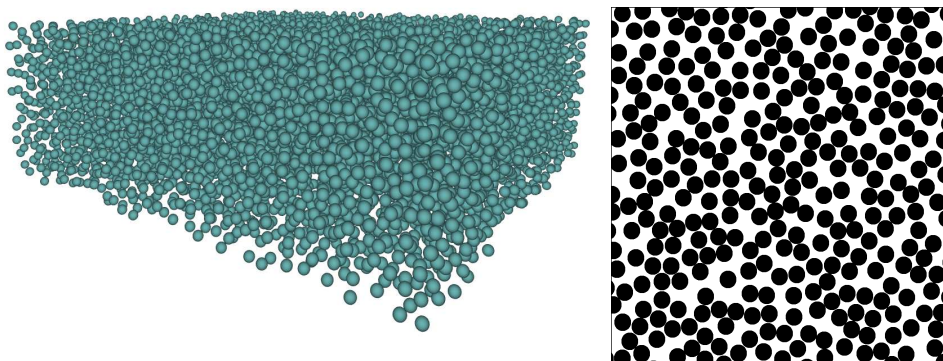
struktury [40]. Vhodnější je místo absolutní hodnoty D používat relativní difúzní zónu D_{rel} definovanou jako

$$D_{\text{rel}} = \frac{D}{D_{\text{max}}}, \quad (4.1)$$

která nabývá hodnot mezi 0 (náhodné struktury) a 1 (maximálně uspořádané struktury).

4.1.1 „Hard-sphere“ model

Model tuhých koulí patří k nejzákladnějším modelům používaným v přímých metodách generování kompozitních struktur. Je založen na generaci kulových objektů do pracovní oblasti. Poloměr objektů lze volit konstantní nebo různým způsobem rozdělený (např. rovnoměrně nebo podle normálního rozdělení). Souřadnice středů objektů jsou generovány náhodně při zachování minimální vzdálenosti mezi okraji objektů, difúzní zóny D . Na obr. 4.2 je příklad 3D struktury s nízkým faktorem plnění a její 2D analogie vygenerované modelem tuhých koulí.

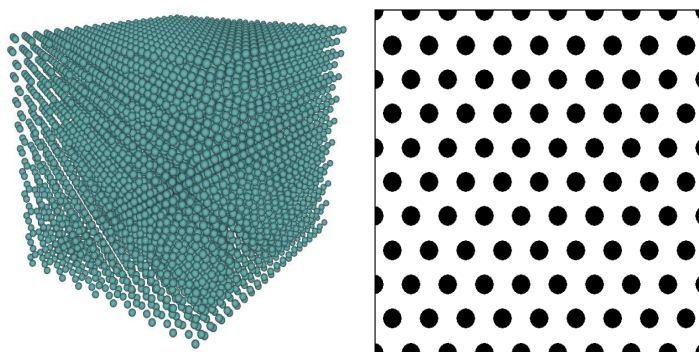


Obr. 4.2: Příklad kompozitní struktury získané pomocí „hard-sphere“ modelu a její dvojrozměrné analogie.

Model tuhých koulí se vyznačuje značnou jednoduchostí a snadnou implementací. Při generování struktur s nízkým faktorem plnění je předností tohoto modelu

jeho rychlost. Ta však rapidně klesá pro struktury s vyšším faktorem plnění a to především pro trojrozměrné struktury. Pomocí modelu tuhých koulí není principiálně možné vytvořit ohmicky propojenou strukturu. Tento model tedy nelze použít pro studium těchto struktur. Naopak je model používán pro modelování průchodu elektrického náboje tunelováním.

4.1.2 Hexagonální model



Obr. 4.3: Příklad trojrozměrné struktury s pravidelným hexagonálním uspořádáním a její dvojrozměrné analogie.

V případě potřeby připravit struktury s vysokým stupněm uspořádání či dokonce 100% uspořádané je možné použít tzv. hexagonální model. Model využívá nejtěsnějšího možného uspořádání prostorových, resp. plošných kulových objektů stejného poloměru, hexagonální uspořádání (hexagonal close packing) (obr. 4.3). Maximální plnicí faktor těchto struktur při vyloučení vzájemného pronikání objektů do sebe je

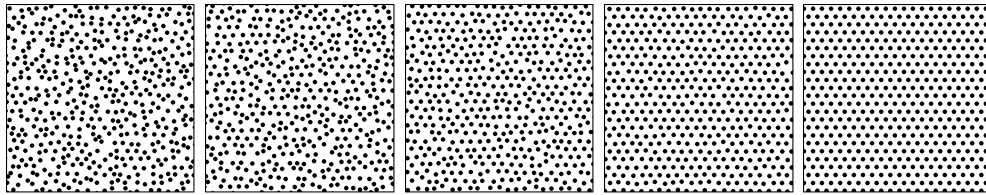
$$\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,740$$

pro 3D struktury, resp.

$$\frac{\pi\sqrt{3}}{6} \simeq 0,907$$

pro 2D struktury.

V tomto modelu jsou nejprve všechny objekty vygenerovány do pravidelných pozic a teprve poté, je-li to žádoucí, je s objekty posouváno podle různých pravidel. Jedním z těchto pravidel může být postupný posun všech objektů v náhodných rovnoměrně rozdělných směrech o náhodnou rovnoměrně rozdělenou vzdálenost limitovanou pro konkrétní objekt maximálním posunem daným dodržáním stanovené difúzní zóny. Vzdálenosti náhodných posunů se mohou řídit také

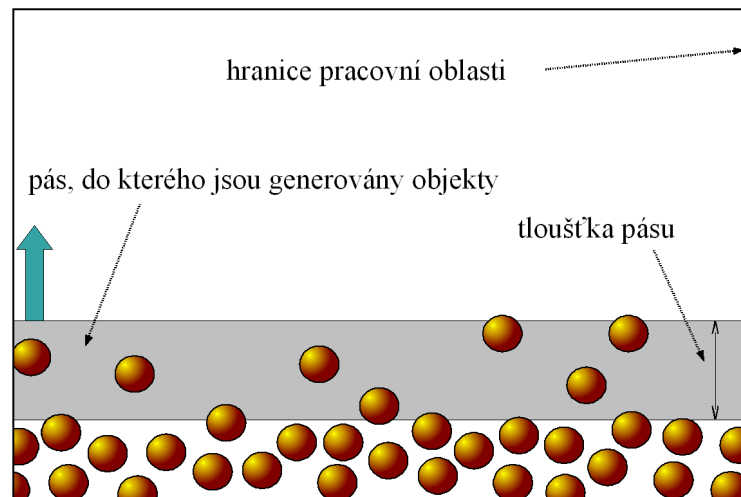


Obr. 4.4: Příklady 2D analogií hexagonálních struktur s hodnotami $D_{rel} = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ a $1,00$ (zleva doprava).

normálním rozdělením. Požadovaná difúzní zóna, resp. relativní difúzní zóna D_{rel} opět udává stupeň uspořádání struktury. Na obr. 4.4 jsou příklady hexagonálních struktur vygenerovaných pro různé hodnoty D_{rel} .

Pomocí hexagonálního modelu je možné dosáhnout jak zcela uspořádaných, tak zcela náhodných struktur, obojí s vysokými faktory plnění. Výhodou tohoto modelu je také vysoká rychlost generace kompozitních struktur v obou dimenzích. V případě snahy o vytvoření ohmicky propojené struktury je nutné slevit na náhodnosti struktury.

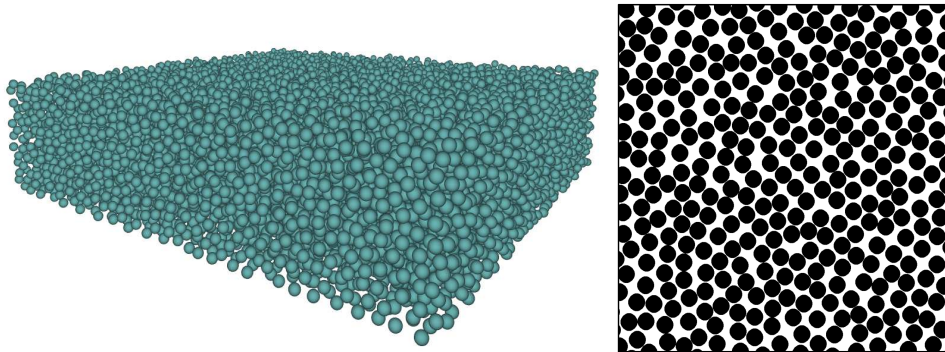
4.1.3 Růstový model



Obr. 4.5: Princip generace částic pomocí růstového modelu.

Růstový model velmi zjednodušeně simuluje růst kompozitní vrstvy. Základními parametry modelu jsou rychlost depozice kulových objektů, tloušťka pásu (obr. 4.5), do kterého jsou objekty generovány a difúzní zóna. Pomocí techniky tuhých koulí jsou objekty generovány do zmíněného pásu, ve kterém aktuálně

probíhá růst struktury. Pásem je pohybováno směrem vzhůru v závislosti na nastavené depoziční rychlosti.



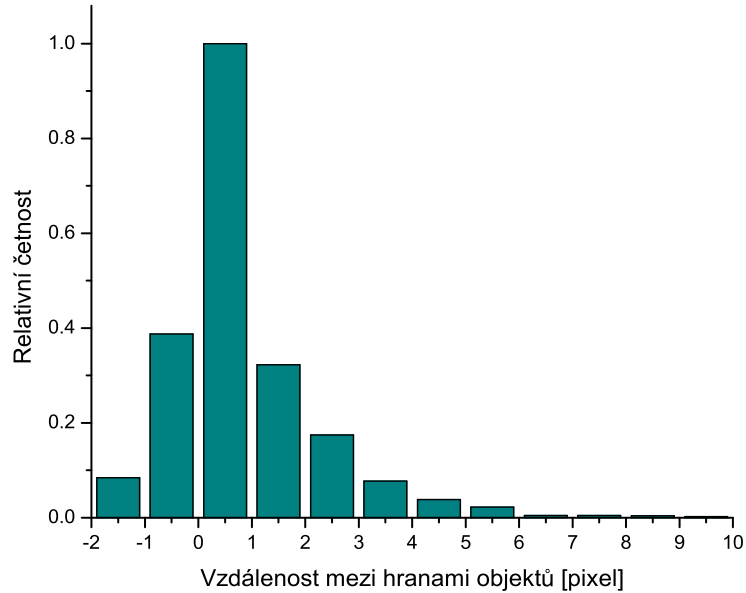
Obr. 4.6: Příklad kompozitní struktury získané pomocí růstového modelu a její dvojrozměrné analogie.

Pomocí různých kombinací těchto tří parametrů lze dosáhnout různých vlastností výsledné kompozitní struktury. Pokud např. zvolíme nulovou difúzní zónu a velmi malou depoziční rychlost, získáme velmi uspořádané struktury odpovídající svými parametry epitaxnímu růstu. Naopak při malé depoziční rychlosti, velké difúzní zóně a širokém depozičním pásmu, získáme náhodné struktury obdobné těm, které můžeme získat pomocí modelu tuhých koulí. Růstový model tedy nabízí možnost generovat kompozitní struktury s širokými škálami parametrů.

Růstovým modelem můžeme generovat dvojrozměrné i trojrozměrné kompozitní struktury s vysokými faktory plnění. Další výhodou tohoto modelu je jeho rychlost.

4.2 Modely kompozitních struktur v oblasti percolačního prahu

V kompozitních strukturách nad percolačním prahem existuje ohmicky vodivé spojení mezi kladnou a zápornou elektrodou, které jsou přiloženy na protilehlé stěny struktury. Kovové objekty v dielektriku se tedy musí alespoň dotýkat, popř. do sebe pronikat. Z principiálních důvodů nelze pro přípravu těchto struktur přímo použít „hard-sphere“ model nebo modely z něj odvozené. Je však možné provést modifikaci tohoto modelu a tu pak s úspěchem použít. Naopak použitelný je „soft-sphere“ model, který využívá principu simulovaného žhání a přesněji počítá s interakčním potenciálem částic. V našich modelech jsme navrhli stochastickou modifikaci standardního „soft-sphere“ modelu.

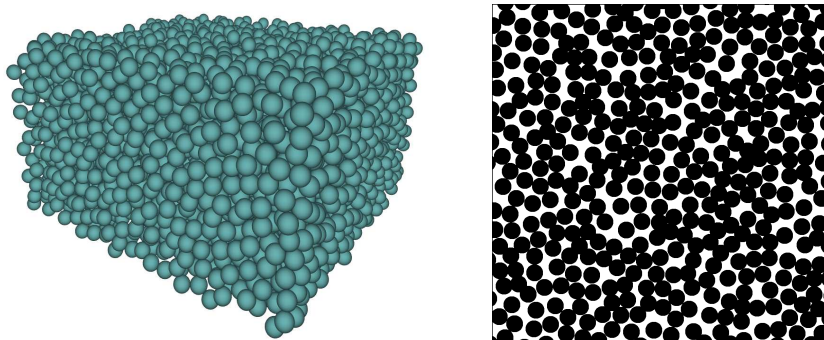


Obr. 4.7: Histogramy relativních četností vzdáleností mezi objekty v modifikovaném „hard-sphere“ modelu. $f_v = 0,40$ a minimální dosažená difúzní zóna -2 .

4.2.1 Modifikovaný „hard-sphere“ model

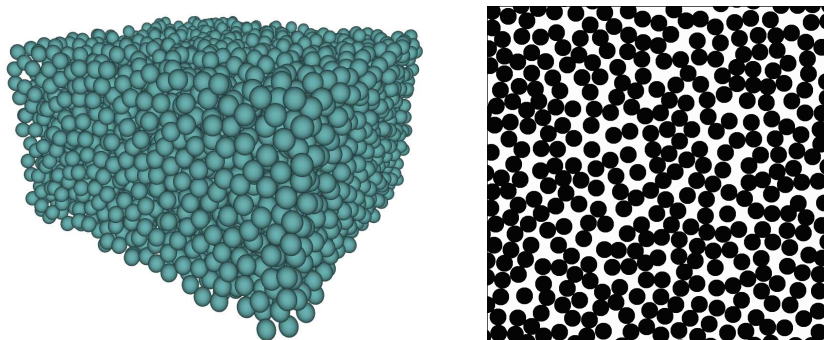
Model vychází z „hard-sphere“ modelu a eliminuje jeho principiální omezení při generaci kompozitních struktur – nemožnost vytvoření shluků dotýkajících se objektů, potažmo nekonečného shluku. Základním parametrem modelu je opět difúzní zóna D určující minimální vzdálenost mezi objekty, které jsou do pracovní oblasti generovány s náhodnými souřadnicemi při dodržení D . Při dosažení maximálního faktoru plnění při dané difúzní zóně je tato snížena o jednotku. Rozhodnutí o dosažení maximálního faktoru plnění je v modelu prováděno sčítáním neúspěšných pokusů umístit objekt do struktury. V případě překročení počtu těchto marných pokusů přes 10^9 pro trojrozměrné struktury a 10^6 pro jejich dvojrozměrné analogie dojde ke snížení hodnoty D . Tento postup se opakuje, dokud není dosaženo požadovaného počtu objektů v pracovní oblasti.

Oproti „hard-sphere“ modelu, kde je použit interakční potenciál se skokem z nuly do nekonečna ve fixním bodě – nulové vzdálenosti objektů, je v případě modifikovaného „hard-sphere“ modelu tímto bodem postupně pohybováno směrem k nižším hodnotám. Tím je velmi zjednodušeně modelována odpudivá část skutečného interakčního potenciálu. Jelikož ke snížení difúzní zóny dochází vždy až při kritickém počtu objektů, jsou upřednostňovány objekty, které do sebe pro-



Obr. 4.8: Příklady kompozitní struktury a její dvojrozměrné analogie generované pomocí modifikovaného „hard-sphere“ modelu.

nikají méně před objekty s větším průnikem. Z obr. 4.7, kde je zobrazen histogram relativních četností vzdáleností mezi objekty, je patrné snižování počtu objektů s narůstajícím vzájemným průnikem. Na obr. 4.8 jsou zobrazeny příklady struktur získaných tímto modelem.



Obr. 4.9: Příklady kompozitní struktury a její dvojrozměrné analogie generované pomocí modifikovaného „soft-sphere“ modelu.

4.2.2 Modifikovaný „soft-sphere“ model

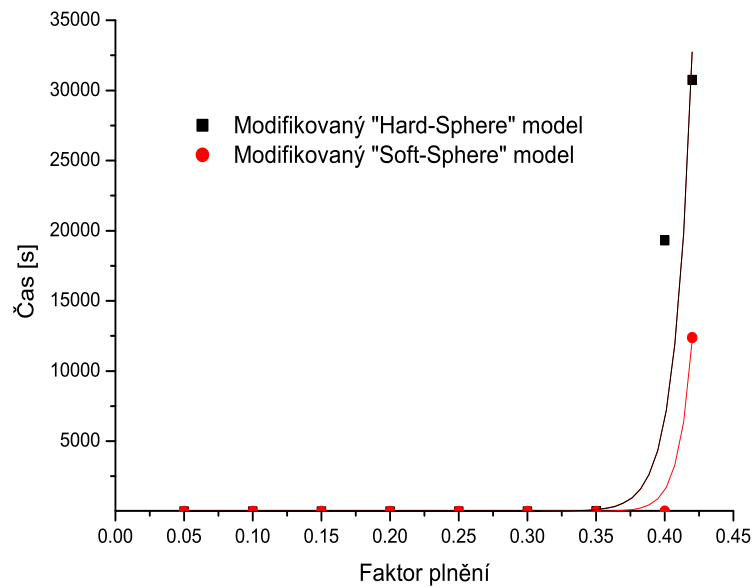
Modifikovaný „soft-sphere“ model je založen na Monte Carlo verzi deterministického „soft-sphere“ modelu. Objekty jsou do pracovní oblasti generovány náhodně. Po vygenerování pozice objektu může tento dále migrovat v závislosti na okolních objektech. Do modelu je zahrnuta jak přitažlivá část, tak i odpuzivá část interakčního potenciálu ve formě snižující se pravděpodobnosti přijetí nové pozice objektu s rostoucím přiblížením k jinému objektu, resp. s rostoucí vzdáleností od jiného objektu. Tyto pravděpodobnosti spolu s difúzní zónou D jsou hlavními

parametry modifikovaného „soft-sphere“ modelu. Příklady kompozitních struktur a jejich dvojrozměrných analogií generovaných tímto modelem jsou uvedeny na obr. 4.9.

Pomocí tohoto modelu je opět možné generovat struktury s ohmickou vodivostí. Ve srovnání s „hard-sphere“ modelem je tento model výrazně rychlejší (viz porovnání v následující kapitole).

4.2.3 Porovnání časových náročností obou modelů

Na obr. 4.10 je srovnání obou modelů z hlediska časové náročnosti generace struktur. Test byl proveden na osobním počítači AMD Athlon 64 3000+, 2 GHz, 1 GB operační paměti. Byly generovány struktury $600 \times 600 \times 300$ bodů a porovnány časy potřebné pro přípravu struktury s různými faktory plnění. Z grafu je patrná mnohem výraznější časová náročnost modifikovaného „hard-sphere“ modelu. Při generaci struktury $1000 \times 1000 \times 500$ bodů tímto modelem s faktorem plnění 0,49 trval výpočet cca 11 dní.



Obr. 4.10: Porovnání časové náročnosti modifikovaného „hard-sphere“ modelu a modifikovaného „soft-sphere“ modelu.

4.3 Diskuze

Všechny modely popisované v předchozím textu jsou založeny na přímé generaci kompozitní struktury. Kromě „hard-sphere“ modelu a hexagonálního modelu lze všechny ostatní použít pro přípravu kompozitních struktur s perkolačním chováním. Růstový model, který je výše zařazen mezi struktury pod perkolačním prahem, lze vhodným nastavením parametrů modelu (nulová, popř. záporná difúzní zóna, velká napařovací rychlost) pro generaci vodivě propojených vrstev použít.

Rozdíly mezi těmito modely lze spatřovat v efektivitě jejich algoritmů generace objektů do pracovní oblasti a ve fyzikální interpretaci dosažených výsledků. Časová náročnost algoritmů všech používaných modelů roste s hodnotou faktoru plnění generovaných kompozitních struktur, kdy je nutné pracovat s velkým počtem objektů. Především u „hard-sphere“ modelu je v takovém případě většina výpočetního času věnována neplatným pokusům o vložení nového objektu do struktury.

Pro porovnání modelových kompozitních struktur s reálnými strukturami je nutné provést morfologickou analýzu modelů. Modelové struktury získané pomocí modelů „hard-sphere“, hexagonálního a růstového, tj. struktury pod perkolačním prahem jsou vhodné pro studium granulárních kompozitních struktur (kovové inkluze v dielektriku) popisovaných v [22]. Pomocí těchto modelů lze generovat struktury s požadovaným faktorem plnění (do cca 30 %) a s různým stupněm uspořádání od zcela náhodných struktur po struktury s vysokým stupněm uspořádání.

Modely kompozitních struktur s vyšším faktorem plnění, tj. modifikovaný „hard-sphere“ a modifikovaný „soft-sphere“ model, umožňují studovat chování těchto struktur v oblasti perkolačního prahu, kdy je vytvořeno ohmické propojení elektrod přiložených k protějším stěnám struktury. Tyto modely mohou být použity pro popis granulárních struktur, jejichž příprava je popsána v [23]. Struktury dosahují celé škály faktorů plnění, obsahují kulové objekty s minimálním rozptylem poloměrů a při vyšších hodnotách faktoru plnění tvoří propojené ohmicky vodivé sítě.

Kapitola 5

Morfologie modelových kompozitních struktur

Základní charakteristikou, která má vliv na mnoho vlastností kompozitních struktur, je jejich morfologie [56]. Pomocí metod matematické morfologie lze strukturu kompozitních vrstev popisovat a studovat. Při snaze o rekonstrukci trojrozměrné struktury z dvojrozměrné informace je nutné najít vhodné metody matematické morfologie a stereologie, které je možné použít pro zkoumané struktury.

Studium kompozitních vrstev z hlediska morfologie jsme dále rozdělili na dvě části, morfologii struktur pod perkolačním prahem a morfologii struktur v oblasti perkolačního prahu.

5.1 Morfologie kompozitních struktur pod perkolačním prahem

Kompozitní struktury pod perkolačním prahem jsou z převážné části tvořeny navzájem se nedotýkajícími objekty. Hodnoty faktoru plnění těchto struktur se pohybují od nuly do cca 30 %. Ve studiích [40] morfologických vlastností kompozitních vrstev s nízkým faktorem plnění provedených na modelech kompozitních struktur získaným pomocí „hard-sphere“ modelu byla dokázána použitelnost metod matematické morfologie pro tyto struktury. Pokud však faktor plnění těchto struktur roste směrem k hodnotám perkolačního prahu, tyto metody selhávají.

V následné morfologické studii kompozitních struktur jsme se proto zaměřili na objevení metody, která bude použitelná i pro struktury s vyšším faktorem plnění. Jako slibná metoda se jeví Voronoiovo dláždění (VT). Otestovali jsme použití rozdělení obsahů ploch VT buněk, rozdělení tvarového faktoru VT buněk a především rozdělení vzdáleností sousedů z okolních VT buněk (dále jako rozdělení VT sousedů) a rozdělení úhlů, které svírají spojnice středu objektu ve VT buňce

s vrcholy buňky (dále jako rozdělení VT úhlů) – obr. 2.8.

Analýza byla provedena pro dva modely, „hard-sphere“ model a růstový model. Pro každý model byly vygenerovány množiny testovacích struktur s faktory plnění 0,10 a 0,25. V každé z těchto množin byly připraveny struktury s různými stupni uspořádání, od zcela náhodných struktur s hodnotou $D_{\text{rel}} = 0,00$, přes struktury s hodnotami $D_{\text{rel}} 0,25, 0,50, 0,75$, k maximálně uspořádaným strukturám s $D_{\text{rel}} = 1,00$. Naší snahou bylo pomocí testované metody odlišit a porovnat stupeň uspořádání dané kompozitní struktury.

5.1.1 „Hard-sphere“ model

Dvojměrné analogie studovaných struktur s příslušnou hodnotou D_{rel} jsou zobrazeny na obr. 5.1. Na dvojměrných analogiích jsou lépe vidět rozdíly mezi strukturami s různými stupni uspořádání.

Pro analýzu řezů vrstev pomocí Voronoiovské teselace bylo vytvořeno množství rovinných řezů rovnoběžných s rovinou xy . Rozdělení velikostí ploch VT buněk v těchto řezech je pro strukturu s faktorem plnění 0,25 uvedeno na obr. 5.2. Jsou zde zobrazeny histogramy četností pro náhodnou ($D_{\text{rel}} = 0,00$) a maximálně uspořádanou strukturu ($D_{\text{rel}} = 1,00$). Na obr. 5.3 jsou uvedena rozdělení vzdáleností sousedů z okolních VT buněk pro stejné dvě struktury. Z obrázku je patrné zúžení histogramu četností pro více uspořádané struktury. Z obr. 5.2 a 5.3 je však možné jen obtížně rozlišit obě struktury od sebe. Proto byly spočítány centrální momenty těchto rozdělení a zkoumána jejich závislost na stupni uspořádání, tj. D_{rel} .

Dalšími zkoumanými VT charakteristikami byly rozdělení obvodů VT buněk, rozdělení tvarových faktorů VT buněk a VT úhlů pro řezy kompozitních struktur s různými stupni uspořádání pro faktory plnění 0,10 a 0,25. Získané výsledky jsou zobrazeny na obr. 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 a 5.9.

Rozdělení VT sousedů jsme také studovali na obrazech získaných projekcemi různých tloušťek. Při morfologické analýze projekcí je nutné brát v úvahu její omezení ohledně použitelné tloušťky projektovaného pásu. Na obr. 5.10 jsou uvedeny výřezy projekcí struktury získané „hard-sphere“ modelem pro různé tloušťky vrstvy. Označíme-li průměr kulových objektů d , lze tloušťku projektovaných vrstev vztahovat k tomuto číslu. Z obrázku je patrné rychle narůstající pokrytí pro větší tloušťky vrstvy. Na obr. 5.11 jsou uvedeny výřezy projekcí o tloušťce $2d$ pro různě uspořádané struktury.

Pro tyto projekce byla spočítána rozdělení VT sousedů a určeny jejich střední hodnoty a rozptyly. Závislost střední hodnoty rozdělení VT sousedů na tloušťce vrstvy je zobrazena na obr. 5.12, kde je zároveň červenou šipkou označena tloušťka vrstvy, při které se rovná střední hodnota rozdělení VT sousedů nule. Nad touto hranicí tloušťky jsou již obrazy objektů v projekcích natolik překryté, že např.

střední hodnota rozdělení VT sousedů vychází záporná. Na obr. 5.13 jsou zobrazeny závislosti rozptylů rozdělení VT sousedů na stupni uspořádání kompozitní struktury pro různé tloušťky projekcí těchto struktur.

5.1.2 Růstový model

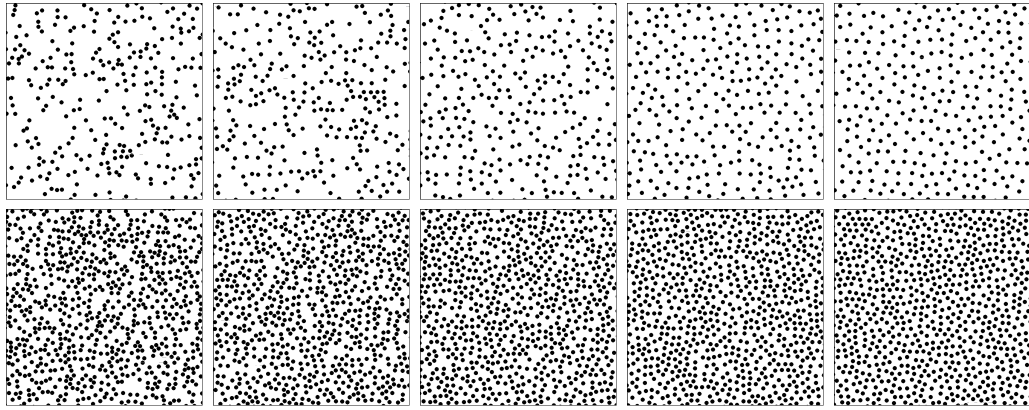
Ze stejného důvodu jako u „hard-sphere“ modelu jsou pro názornost na obr. 5.14 uvedeny dvojrozměrné analogie studovaných struktur získaných tímto modelem.

Obdobně jako u předchozího modelu jsme porovnali závislosti rozptylů rozdělení VT ploch, rozdělení VT sousedů a rozdělení VT úhlů na stupni uspořádání kompozitní struktury získané růstovým modelem. Výsledky jsou uvedeny na obrázcích 5.15, 5.16 a 5.17.

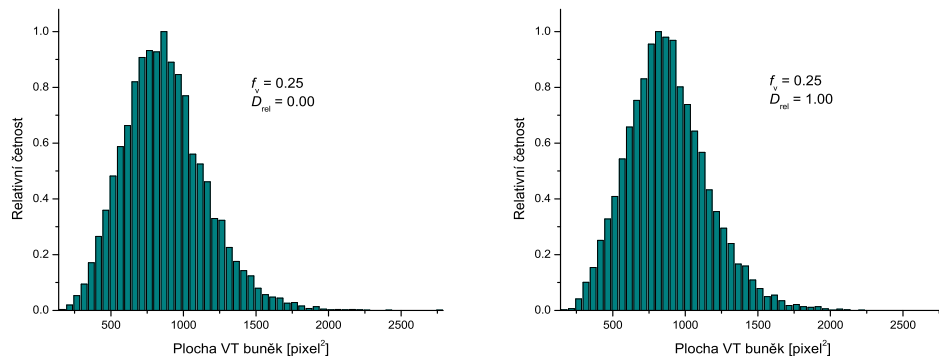
5.1.3 Diskuze

Z obr. 5.2 a obr. 5.3, které porovnávají rozdělení ploch VT buněk a rozdělení sousedů VT buněk pro náhodnou a maximálně uspořádanou strukturu, obě generované „hard-sphere“ modelem s faktorem plnění 0,25, je patrná obtížná rozlišitelnost mezi strukturami s různými stupni upořádání. Při kvantitativní analýze těchto rozdělení – výpočtu jejich rozptylu – můžeme získat závislosti rozptylu daného rozdělení na D_{rel} , tj. stupni uspořádání kompozitní struktury. Obr. 5.4, 5.5, 5.6 a 5.7 zobrazují závislosti rozptylu ploch VT buněk, rozptylu obvodů VT buněk, tvarových faktorů VT buněk a rozptylu tvarového faktoru VT buněk na D_{rel} a je z nich patrné, že tyto charakteristiky nejsou vhodným nástrojem na rozlišení struktur z hlediska stupně uspořádání, neboť zmíněné charakteristiky nejsou prostou funkcí D_{rel} . Naopak z obr. 5.8 a 5.9 je zřejmé, že rozptyly rozdělení VT sousedů a VT úhlů klesají ryze monotónně s rostoucím stupněm uspořádání a jejich použití je pro morfologickou analýzu kompozitních struktur možné.

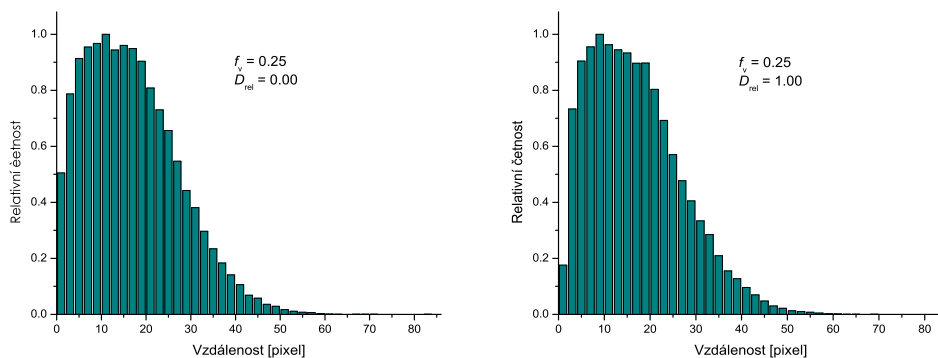
Při morfologické analýze projekcí kompozitních struktur je nutné vzít v úvahu horní hranici tloušťky projekce. Na obr. 5.12 je tato hranice označena červenou šipkou a vychází jako trojnásobek průměru objektů. Nad touto hranicí vychází např. střední hodnota rozdělení VT sousedů záporná a rozptyl stejného rozdělení není monotónní funkcí stupně uspořádání, jak uvádí obr. 5.13. Naopak, pokud se tloušťka projektované vrstvy pohybuje pod uvedenou hranicí, je rozdělení VT sousedů, resp. jeho rozptyl použitelným indikátorem stupně uspořádání kompozitní struktury, jak je patrné ze stejného obrázku.



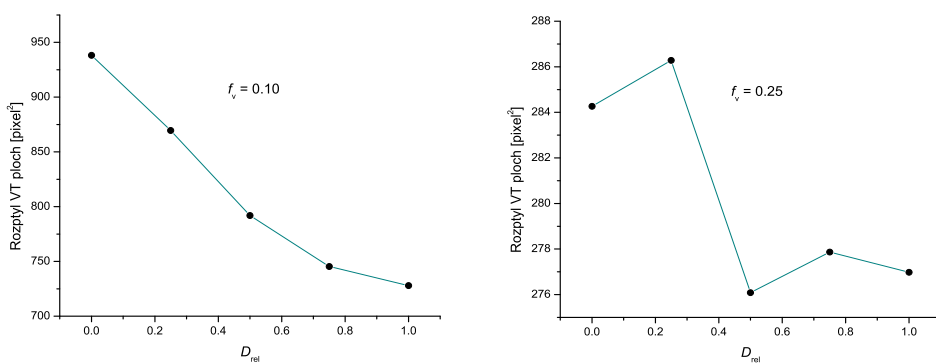
Obr. 5.1: Dvojměrné analogie kompozitních struktur získaných pomocí „hard-sphere“ modelu. Faktory plnění 0,10 (nahore) a 0,25 (dole). Použité hodnoty D_{rel} jsou 0,00, 0,25, 0,50, 0,75 a 1,00 (zleva doprava).



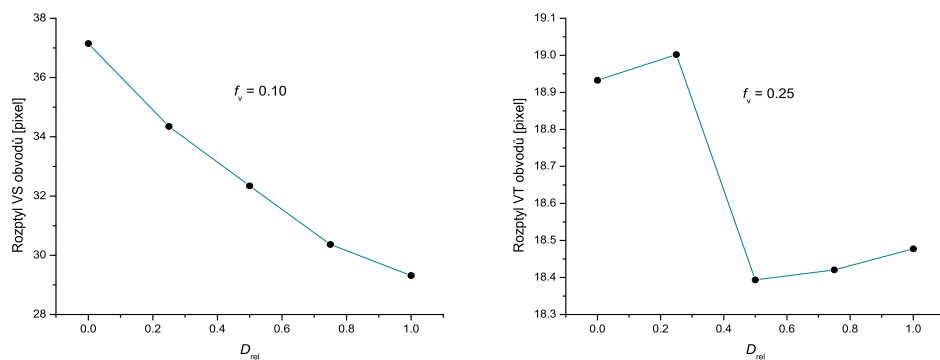
Obr. 5.2: Rozdělení ploch VT buněk pro náhodnou strukturu s $f_v = 0,25$, $D_{\text{rel}} = 0,00$ (vlevo) a uspořádanou strukturu s $D_{\text{rel}} = 0,00$ (vpravo) – „hard-sphere“ model.



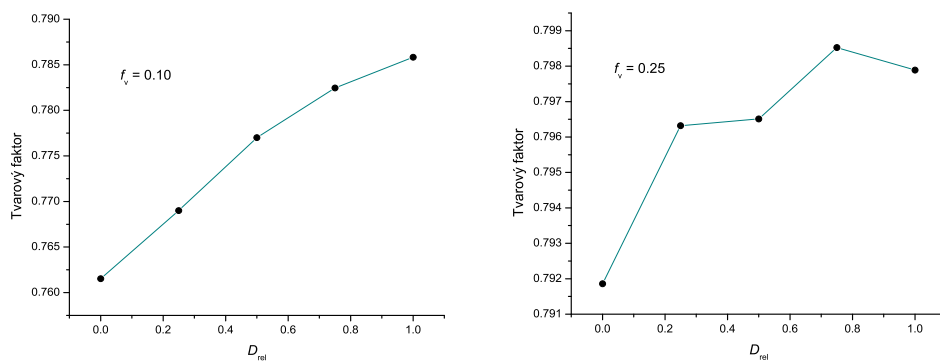
Obr. 5.3: Rozdělení VT sousedů pro náhodnou strukturu s $f_v = 0,25$, $D_{rel} = 0,00$ (vlevo) a uspořádanou strukturu s $D_{rel} = 0,00$ (vpravo) – „hard-sphere“ model.



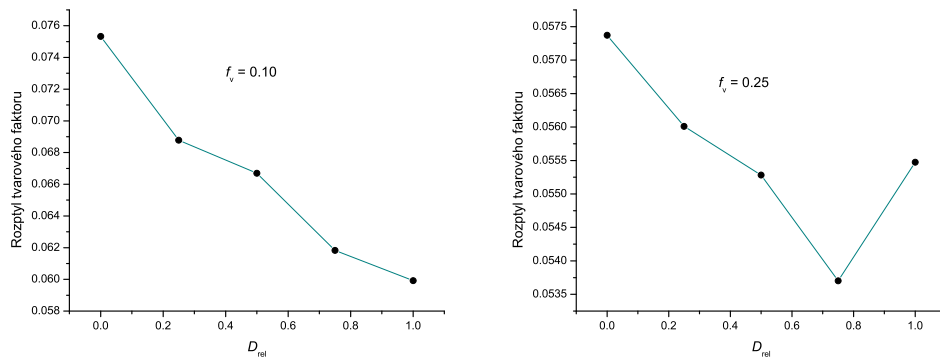
Obr. 5.4: Porovnání rozptylů VT ploch pro struktury s faktorem plnění 0,10 (vlevo) a 0,25 (vpravo) pro různé stupně uspořádání – „hard-sphere“ model.



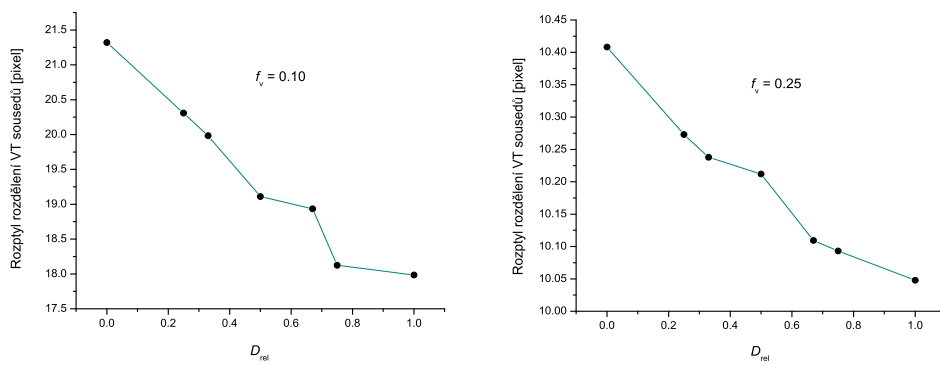
Obr. 5.5: Porovnání rozptylů VT obvodů pro struktury s faktorem plnění 0,10 (vlevo) a 0,25 (vpravo) pro různé stupně uspořádání – „hard-sphere“ model.



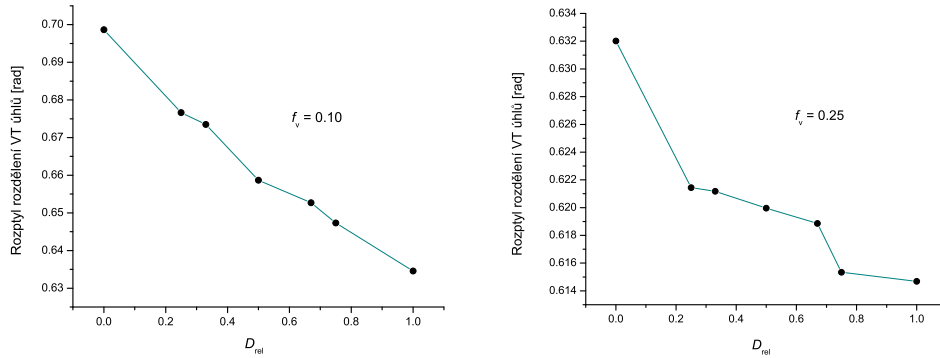
Obr. 5.6: Porovnání tvarových faktorů VT buněk pro struktury s faktorem plnění 0,10 (vlevo) a 0,25 (vpravo) pro různé stupně uspořádání – „hard-sphere“ model.



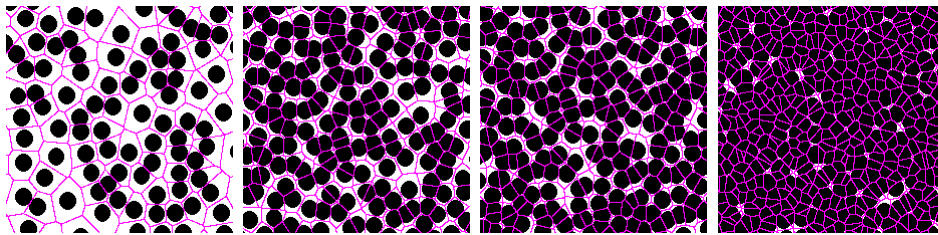
Obr. 5.7: Porovnání rozptylů tvarových faktorů VT buněk pro struktury s faktorem plnění 0,10 (vlevo) a 0,25 (vpravo) pro různé stupně uspořádání – „hard-sphere“ model.



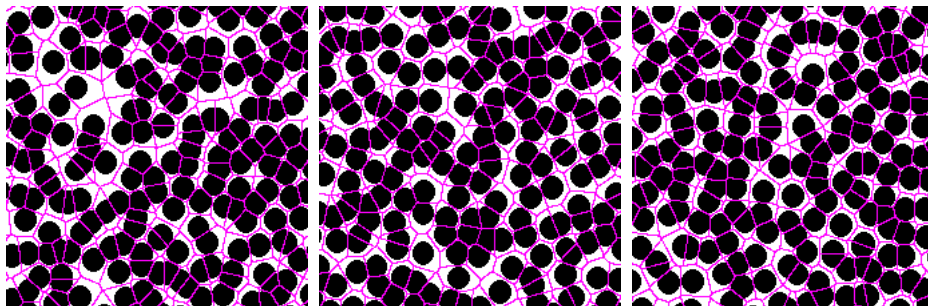
Obr. 5.8: Závislost rozptylu VT sousedů pro struktury s faktorem plnění 0,10 (vlevo) a 0,25 (vpravo) pro různé stupně uspořádání – „hard-sphere“ model.



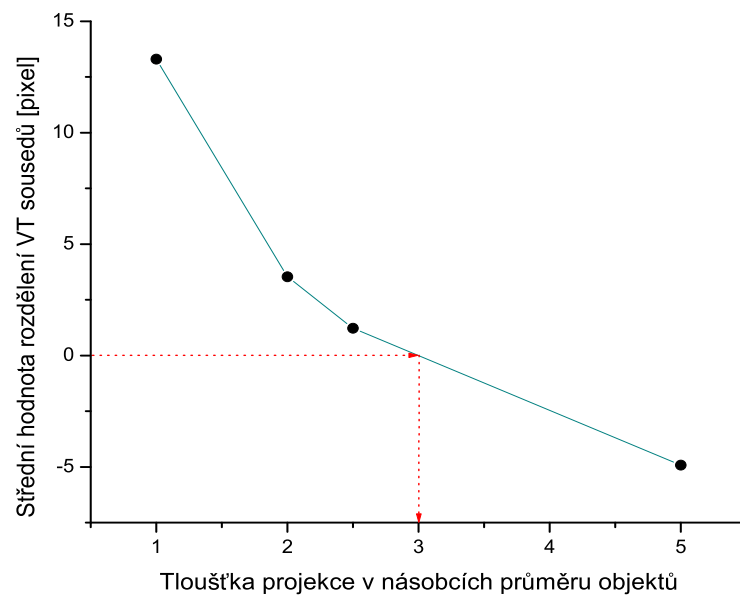
Obr. 5.9: Závislost rozptylu VT úhlů na stupni uspořádání pro kompozitní strukturu s $f_v = 0,10$ (vlevo) a $f_v = 0,25$ (vpravo) – „hard-sphere“ model.



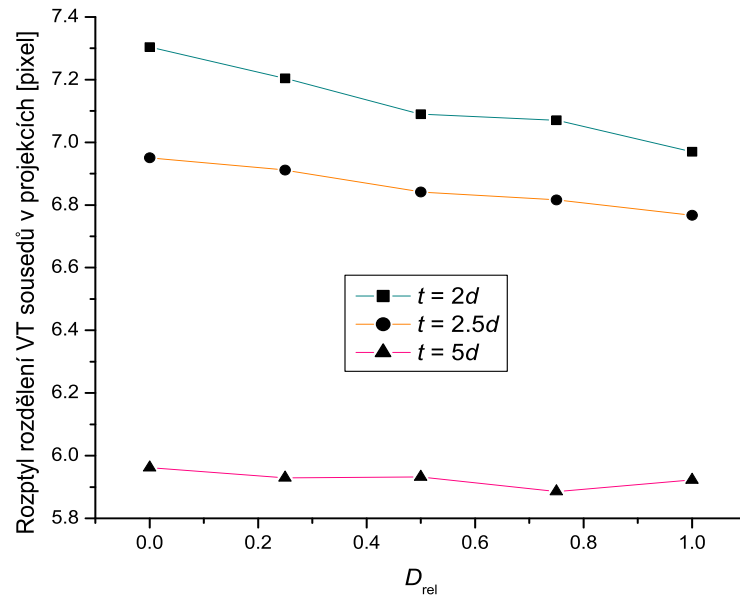
Obr. 5.10: Výřezy obrázků s VT buňkami projekcí kompozitních struktur získaných „hard-sphere“ modelem. Tloušťky projekcí jsou $d, 2d, 2,5d, 5d$ (zleva doprava), kde d je průměr objektů.



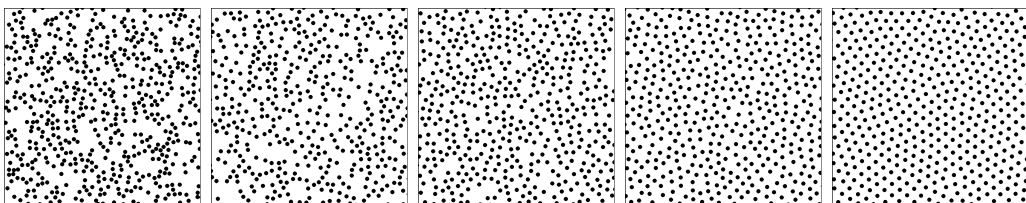
Obr. 5.11: Výřezy obrázků s VT buňkami projekcí kompozitních struktur získaných „hard-sphere“ modelem při $D_{rel} = 0,00, 0,50$ a $1,00$. Tloušťka projekcí je $2d$, kde d je průměr objektů.



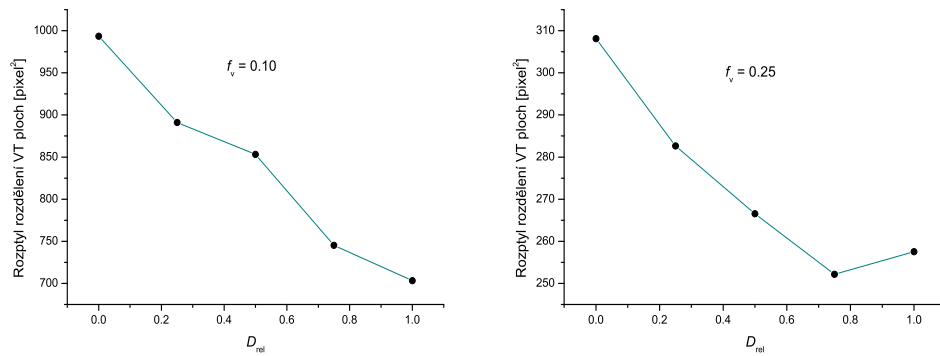
Obr. 5.12: Závislost střední hodnoty rozdělení VT sousedů na tloušťce projekce. „Hard-sphere“ model, poloměr objektů 10 pixelů. Červenou šipkou je vyznačena tloušťka projekce, při které vychází nulová střední hodnota.



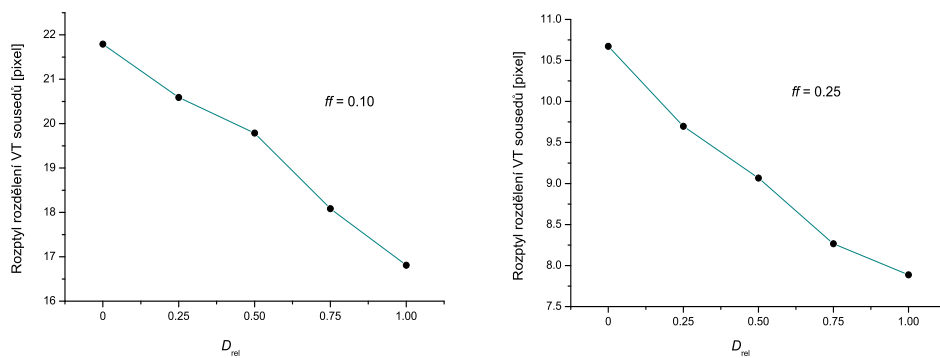
Obr. 5.13: Rozptyl rozdělení VT sousedů v projekcích různých tloušťek pro struktury získané „hard-sphere“ modelem s různými hodnotami D_{rel} .



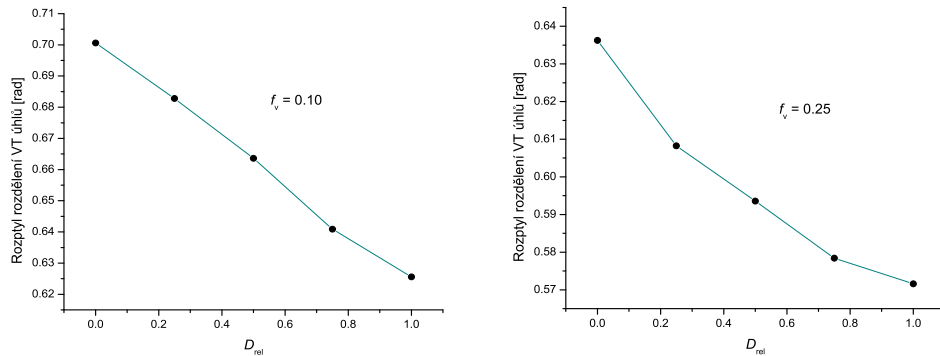
Obr. 5.14: Dvojměrné analogie kompozitních struktur získaných pomocí růstového modelu. Faktor plnění 0,25. Použité hodnoty D_{rel} jsou 0,00, 0,25, 0,50, 0,75 a 1,00 (zleva doprava).



Obr. 5.15: Porovnání rozptylů VT ploch pro struktury s faktorem plnění 0,10 (vlevo) a 0,25 (vpravo) pro různé stupně uspořádání struktur získaných růstovým modelem.



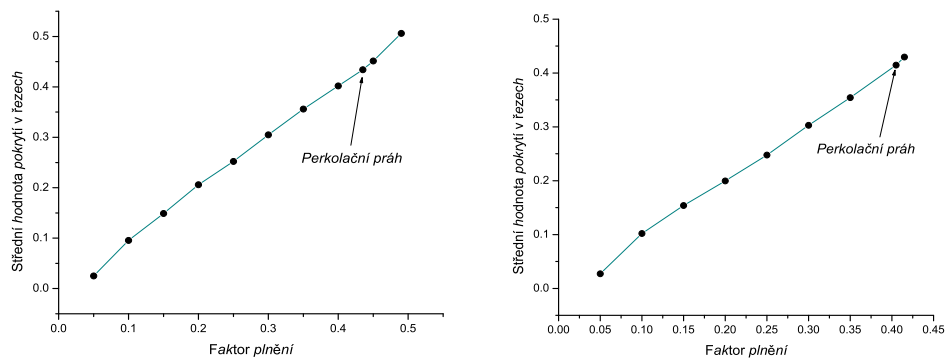
Obr. 5.16: Závislost rozptylu VT sousedů pro struktury s faktorem plnění 0,10 (vlevo) a 0,25 (vpravo) pro různé stupně uspořádání struktur získaných růstovým modelem.



Obr. 5.17: Závislost rozptylu VT úhlů pro struktury s faktorem plnění 0,10 (vlevo) a 0,25 (vpravo) pro různě stupně uspořádaní struktur získaných růstovým modelem.

5.2 Morfologie kompozitních struktur v oblasti percolačního prahu

Kompozitní struktury v oblasti percolačního prahu jsou tvořeny objekty, které se dotýkají popř. do sebe pronikají a mohou tak tvořit shluky. Při kritické koncentraci objektů dojde k propojení záporné a kladné elektrody jedním nebo více shluky. Říkáme, že kompozitní struktura dosáhla percolačního prahu. Shlukům objektů, které se na propojení elektrod podílejí, říkáme nekonečný shluk.



Obr. 5.18: Souvislost pokrytí v řezech s faktorem plnění pro modifikovaný „hard-sphere“ model (vlevo) a modifikovaný „soft-sphere“ model (vpravo).

Obr. 5.18 ukazuje souvislost mezi pokrytím obrazů získaných náhodnými rovnoběžnými řezy kompozitních struktur a faktorem plnění těchto struktur. Funkční

závislostí je přímá úměrnost – přímky proložené grafy mají tyto tvary:

$$y = (1,06 \pm 0,015)x + (-0,01 \pm 0,005) \quad (5.1)$$

pro modifikovaný „hard-sphere“ model, resp.

$$y = (1,06 \pm 0,019)x + (-0,01 \pm 0,005) \quad (5.2)$$

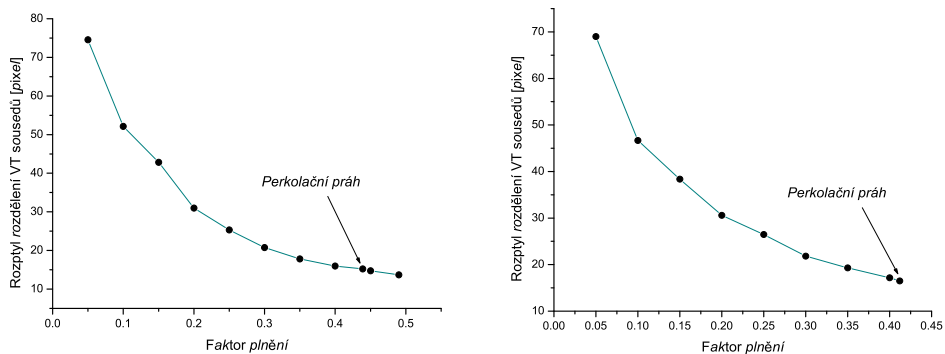
pro modifikovaný „soft-sphere“ model.

Na obr. 5.19 a 5.20 jsou zobrazeny závislosti rozptylů VT sousedů a VT úhlů na faktoru plnění pro modifikovaný „hard-sphere“ model a modifikovaný „soft-sphere“ model.

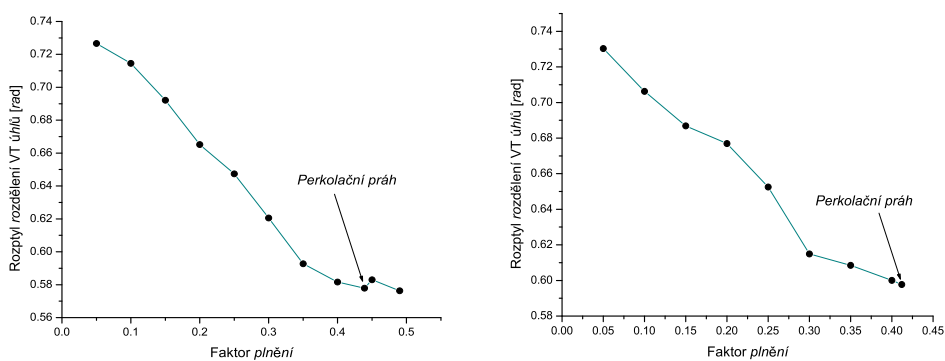
5.2.1 Diskuze

Zajímavým závěrem získaným z morfologické studie vrstev v oblasti perkolačního prahu je závislost středního pokrytí v řezech na faktoru plnění trojrozměrné struktury. Podle rovnic přímk (5.1) a (5.2) proložených grafy obou dvou modelů, modifikovaného „hard-sphere“ a modifikovaného „soft-sphere“ modelu, je možné tvrdit, že jde o přímou úměrnost mezi oběma hodnotami. Pomocí této závislosti je možné uvažovat o faktoru plnění trojrozměrné struktury ze znalosti středního pokrytí získaného zpracováním obrazu experimentálně získaných řezů zkoumané struktury.

Závislost rozptylu rozdělení VT sousedů v řezech na faktoru plnění (obr. 5.19) stejně tak jako závislost VT úhlů v řezech na faktoru plnění (obr. 5.20) ukazují klesající tendenci rozptylu s rostoucím faktorem plnění. V obou případech a pro oba dva modely kompozitních struktur se směrnice grafů těchto závislostí blíží nule v oblasti perkolačního prahu.



Obr. 5.19: Závislosti rozptylů rozdělení VT sousedů v řezu na faktoru plnění pro modifikovaný „hard-sphere“ model (vlevo) a modifikovaný „soft-sphere“ model (vpravo).



Obr. 5.20: Závislosti rozptylů rozdělení VT úhlů v řezu na faktoru plnění pro modifikovaný „hard-sphere“ model (vlevo) a modifikovaný „soft-sphere“ model (vpravo).

Kapitola 6

Elektrický transport modelovými kompozitními strukturami

6.1 Elektrický transport v oblasti perkolačního prahu

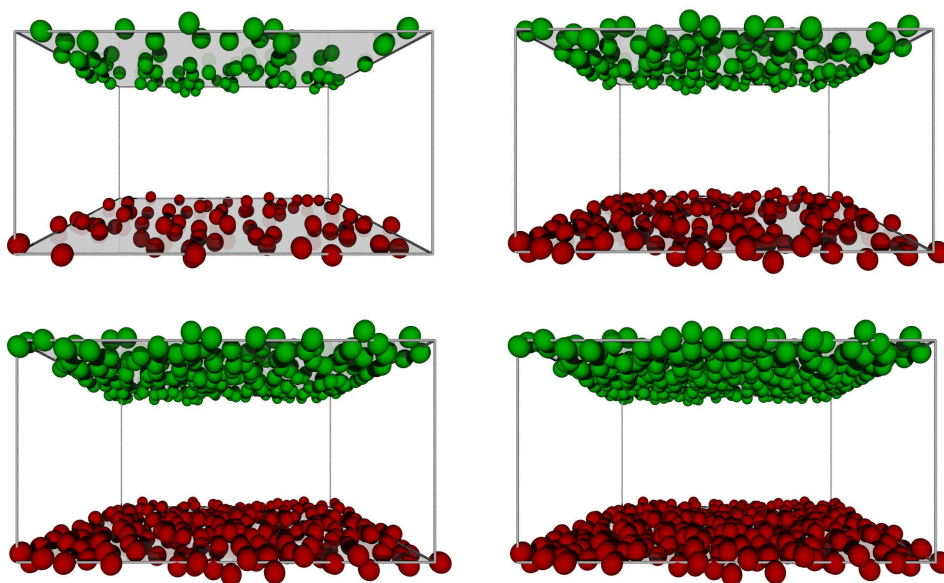
Kompozitní struktury v oblasti perkolačního prahu tvoří sítě rezistorů, z nichž některé ohmicky propojují kladnou a zápornou elektrodu nebo je struktura k tomuto propojení již blízko. Jednotlivé objekty ve struktuře tvoří uzly v perkolační mříži a sítě propojených rezistorů tvoří shluky. Shluky, které propojují obě elektrody, patří do nekonečného shluku skládajícího se dále z elastické páteře, páteře a mrtvých konců. V páteři dále existují kritické vazby mezi objekty, bez nichž by k propojení elektrod nedošlo. Analýzou těchto struktur se zabýváme v této kapitole. Použitou metodou je modifikovaná metoda hoření, kterou popisujeme dále.

6.1.1 Modifikace metody hoření pro kompozitní vrstvy

Pro vytvoření páteře nekonečného shluku tvořeného kulovými objekty v pracovní oblasti byla použita modifikovaná metoda hoření. Algoritmus vychází z výše popsané metody hoření a rozšiřuje ji pro hledání páteře mezi plošnými elektrodami v případě trojrozměrných struktur a mezi úsečkovými elektrodami v případě jejich dvojrozměrných analogií. Dále, jelikož je struktura umístěna do nepravidelné perkolační mřížky, bylo nutné modifikovat třetí fázi algoritmu – růst páteře z objektů, ve kterých se uzavíraly cykly.

První modifikace – použití elektrod – spočívá v tom, že se jako okrajové objekty hledané páteře neberou jen dva objekty, jak je tomu v klasické metodě hoření, ale objektů několik. Jako počáteční objekty, tj. ty, ze kterých v první fázi

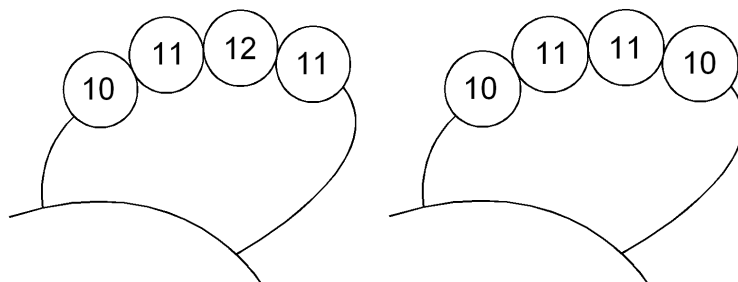
algoritmu začíná hoření a mají hodnotu 1, se berou všechny objekty, které se dotýkají spodní (záporné) elektrody. Především v případě hustějších kompozitních struktur počet těchto bodů narůstá. Z obr. 6.1 je zřejmý nárůst počtu těchto objektů.



Obr. 6.1: Zobrazení objektů dotýkajících se elektrod pro faktory plnění 0,10, 0,20, 0,30 a 0,40.

V druhé fázi algoritmu – zpětném hoření objektů označených v první fázi, tj. těch, které jsou vodivě propojeny se zápornou i kladnou elektrodou – se nezačíná jen v jednom počátečním objektu, ale v několika různých, které se dotýkají horní (kladné) elektrody nebo do ní pronikají. Opět, s rostoucím faktorem plnění se počet těchto objektů zvětšuje (viz obr. 6.1). Zpětná hoření je tedy nutno provádět zvlášť pro každý z těchto objektů a vždy testovat, zda trajektorie hoření skončila buď na spodní elektrodě nebo na elastické páteři, kam jsou při splnění jedné z těchto podmínek objekty na této trajektorii přiřazeny.

Třetí fáze metody, tj. narůstání páteře z elastické páteře postupným přidáváním cyklů, se také v některých ohledech odlišuje od původní. Uzavírání cyklů v první fázi algoritmu může končit dvěma způsoby. Cyklus může být uzavřen v jednom objektu v případě, že obsahuje sudý počet objektů nebo může být uzavřen ve dvou objektech v případě, že obsahuje lichý počet objektů. Příklady obou cyklů jsou na obr. 6.2. V obou případech uzavření cyklů se buď jeden objekt nebo dva označí unikátním číslem a ve třetí fázi začíná hoření postupně z takto označených objektů. Opět se sleduje, kde trajektorie hoření skončily. V případě, že



Obr. 6.2: Dvě možnosti uzavření cyklů v první fázi hoření v případě lichého počtu objektů (vlevo) a sudého počtu objektů (vpravo) v cyklu. Očíslování objektů pochází z první fáze hoření.

skončily na různých bodech rostoucí páteře nebo na páteři a spodní elektrodě, jsou objekty v trajektorii přidány do páteře.

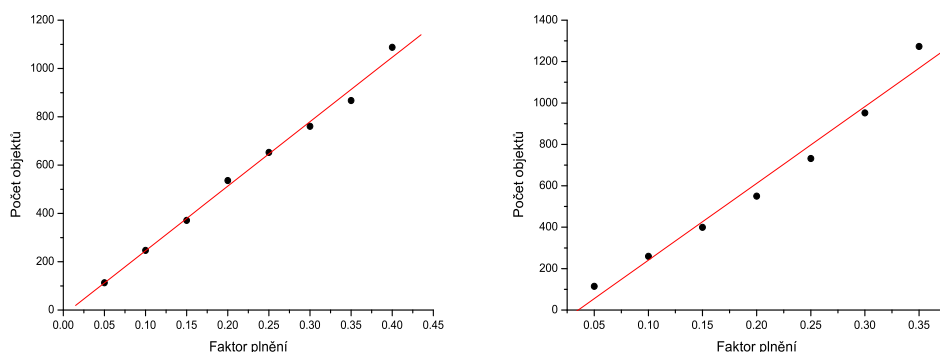
V následujících dvou kapitolách shrnujeme výsledky získané pomocí modifikované metody hoření pro struktury získané pomocí modifikovaného „hard-sphere“ modelu a modifikovaného „soft-sphere“ modelu.

6.1.2 Kompozitní struktury před a při dosažení perkolačního prahu

Na uvedených obrázcích jsou postupně zobrazeny struktury získané „hard-sphere“ modelem pro různé faktory plnění. Na obr. 6.1 je vidět narůstající počet objektů spojených s elektrodami (červené objekty se spodní zápornou, zelené s horní kladnou) a celá struktura s rostoucím faktorem plnění. Závislost počtu objektů, které jsou spojeny s horní nebo spodní elektrodou na faktoru plnění je uvedena na obr. 6.3 pro oba dva modely. Grafy uvádějí výsledky pod perkolačním prahem.

Na obr. 6.4 jsou pro čtyři vybrané hodnoty faktoru plnění uvedeny objekty spojené s horní nebo spodní elektrodou v modifikovaném „hard-sphere“ modelu. Čtvrtý obrázek ukazuje strukturu při dosažení perkolačního prahu – s již propojenými elektrodami a objekty spojené s oběma elektrodami zároveň, tj. nekonečný shluk je označen světle modrou barvou. Obr. 6.5 (vlevo) ukazuje nekonečný shluk objektů propojujících obě elektrody při dosažení perkolačního prahu. Objekty jsou označeny barvami [5]: červená – kritické vazby (objekty, bez nichž by k propojení elektrod nedošlo), modré – objekty v paralelních větvích páteře a šedá – mrtvé konce. Obr. 6.5 (vpravo) zobrazuje páteř nekonečného shluku po odstranění mrtvých konců a objekty jsou označeny ve stejné barevné notaci.

Podobný vývoj struktury s narůstajícím faktorem plnění, jako je na obr. 6.4 zobrazen pro „hard-sphere“ model, lze pozorovat i pro modifikovaný „soft-sphere“



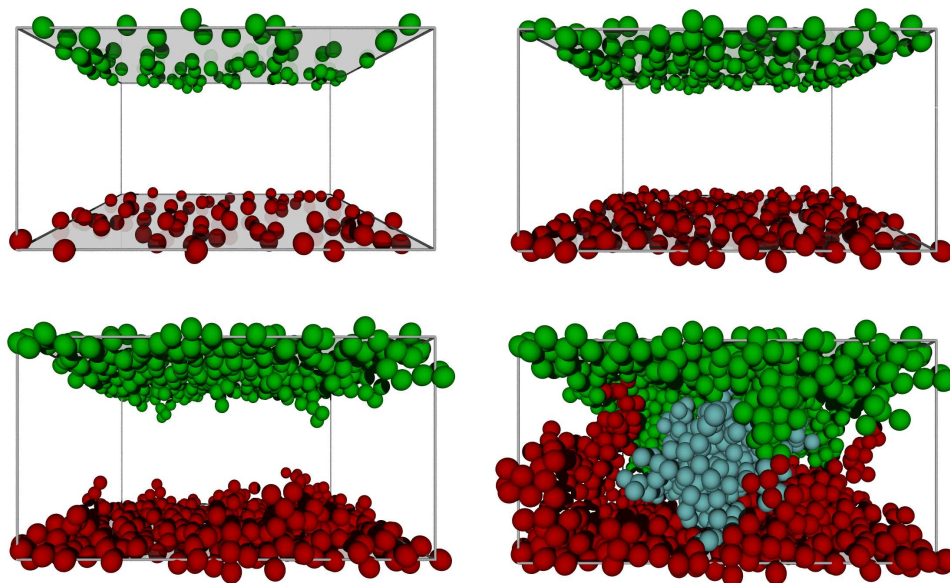
Obr. 6.3: Závislosti počtu objektů spojených se spodní nebo horní elektrodou na faktoru plnění pro modifikovaný „hard-sphere“ model (vlevo) a modifikovaný „soft-sphere“ model (vpravo).

model. Na obr. 6.6 jsou zobrazeny různé části této struktury při dosažení perkolačního prahu. Horní obrázek ukazuje objekty spojené s oběma elektrodami včetně modře vyznačeného nekonečného shluku. Vlevo dole je zobrazen nekonečný shluk opět s barevně označenými objekty a páteř struktury je uvedena vpravo dole.

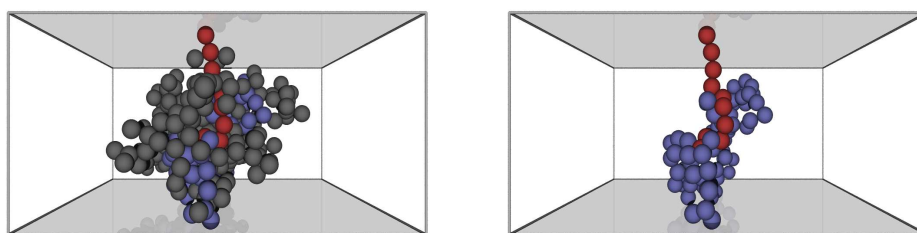
V tab. 6.1 jsou shrnuty parametry obou struktur při dosažení perkolačního prahu. Podíl páteře ve shluku je počítán jako poměr počtu objektů v páteři k počtu objektů ve shluku, stejným způsobem je také počítán podíl mrtvých konců ve shluku. Složitost páteře při dosažení perkolačního prahu popisuje podíl kritických vazeb v páteři.

	Mod. „hard-sphere“ model	Mod. „soft-sphere“ model
Faktor plnění	0,432 ± 0,006	0,407 ± 0,005
Podíl páteře ve shluku	0,050 ± 0,013	0,052 ± 0,030
Podíl mrtvých konců ve shluku	0,950 ± 0,013	0,950 ± 0,030
Podíl kritických vazeb v páteři	0,203 ± 0,114	0,455 ± 0,219

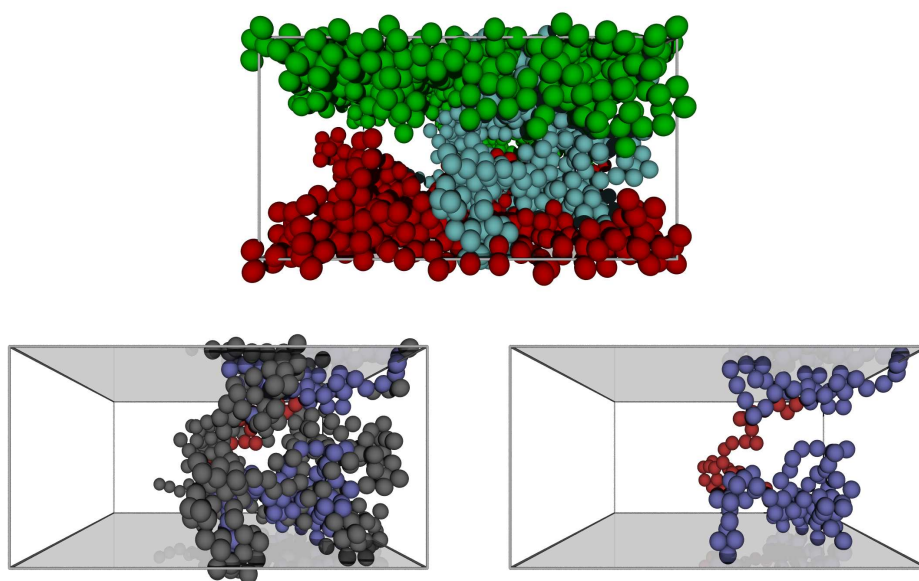
Tab. 6.1: Vybrané parametry kompozitních struktur z modifikovaného „hard-sphere“ modelu a modifikovaného „soft-sphere“ modelu při dosažení perkolačního prahu.



Obr. 6.4: Zobrazení objektů spojených se zápornou elektrodou (červeně) a s kladnou (zeleně) pro hodnoty faktoru plnění 0,10, 0,25, 0,40 a 0,44 pro modifikovaný „hard-sphere“ model. Modré objekty jsou spojeny s kladnou a zápornou elektrodou zároveň – perkolační práh.



Obr. 6.5: Nekonečný shluk při dosažení perkolačního prahu (modifikovaný „hard-sphere“ model) s vyznačenými kritickými vazbami – červeně, paralelními objekty – modře a mrtvými konci – šedě (vlevo) a páteř stejného nekonečného shluku po odstranění mrtvých konců (vpravo).



Obr. 6.6: Některé části struktury získané modifikovaným „soft-sphere“ modelem při dosažení perkolačního prahu. Objekty dotýkající se elektrod včetně nekonečného shluku (nahore), nekonečný shluk s odlišenými objekty (vlevo dole) a páteř nekonečného shluku (vpravo dole). Barevná notace je shodná s obr. 6.4 a 6.5.

6.1.3 Kompozitní struktury nad perkolačním prahem

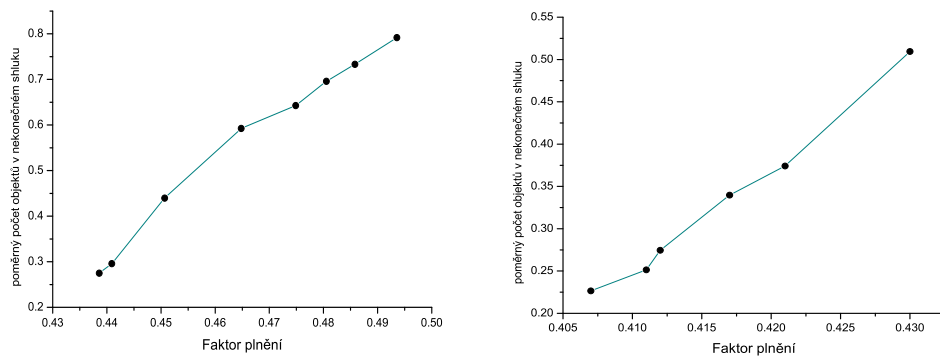
Při dosažení perkolačního prahu dojde k propojení obou elektrod ohmicky vodivou perkolační trajektorií. Při zvyšujícím se faktoru plnění se počet objektů nekonečného shluku zvyšuje. Závislost počtu objektů v nekonečném shluku na faktoru plnění je pro oba modely uvedena na obr. 6.7.

S rostoucím faktorem plnění narůstá vedle počtu objektů ve shluku také počet objektů v páteři. Na druhé straně, počet kritických vazeb v páteři se snižuje. Obě změřené závislosti jsou uvedeny na obr. 6.8. Tyto tendence mají za následek nárůst složitosti geometrických tvarů jednotlivých částí perkolující struktury. Pro ilustraci je na obr. 6.9 zobrazena páteř kompozitní struktury (modifikovaný „soft-sphere“ model) nad perkolačním prahem.

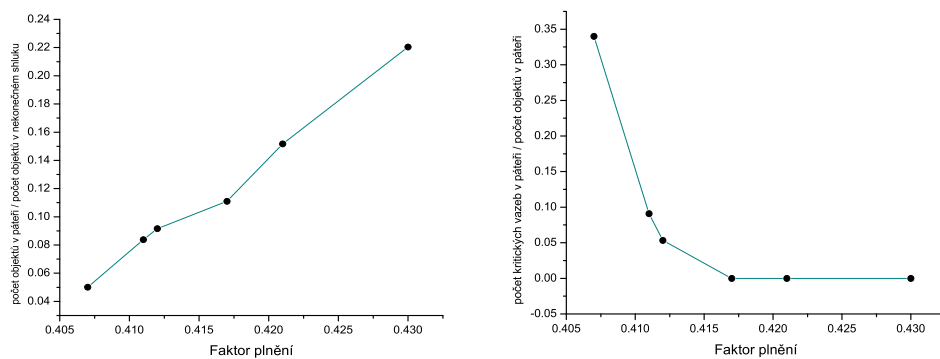
6.1.4 Diskuze

Pomocí modifikované metody hoření bylo analyzováno množství kompozitních struktur získaných pomocí modifikovaného „hard-sphere“ modelu a modifikovaného „soft-sphere“ modelu. K dosažení perkolačního prahu dochází pro oba modely v souladu s experimentálními údaji pro faktory plnění v rozmezí 40 – 45 %. Z dalších údajů uvedených v tab. 6.1 pro oba modely vyplývá, že při dosažení perkolačního prahu, je páteř tvořena asi 5 % všech objektů v nekonečném shluku. K elektrické vodivosti přispívá tedy jen velmi malé množství objektů z nekonečného shluku. Rozdíly mezi oběma modely lze spatřovat ve složitosti páteře při dosažení perkolačního prahu, kdy zastoupení kritických vazeb v páteři je u modifikovaného „soft-sphere“ modelu asi dvakrát větší než u modifikovaného „hard-sphere“ modelu. Tento fakt souvisí s principy metod generace obou struktur. U modifikovaného „soft-sphere“ modelu se poloha nově generovaného objektu dále upravuje podle umístění okolních objektů. Tím se zvyšuje pravděpodobnost vzniku shluků, které posléze mohou propojit obě elektrody, což potvrzuje nižší hodnota faktoru plnění pro modifikovaný „soft-sphere“ model při dosažení perkolačního prahu. Oproti tomu u modifikovaného „hard-sphere“ modelu jsou aktuálně generované objekty do struktury přijímány se stejným kritériem – velikostí postupně se snižující difúzní zóny. Rozložení oddělených shluků ve struktuře je v tomto modelu rovnoměrnější. Tím se zvyšuje pravděpodobnost zapojení většího počtu těchto shluků do páteře při dosažení perkolačního prahu. Počet objektů propojených buď jen s horní nebo jen s dolní elektrodou u obou modelů narůstá lineárně s faktorem plnění (obr. 6.3).

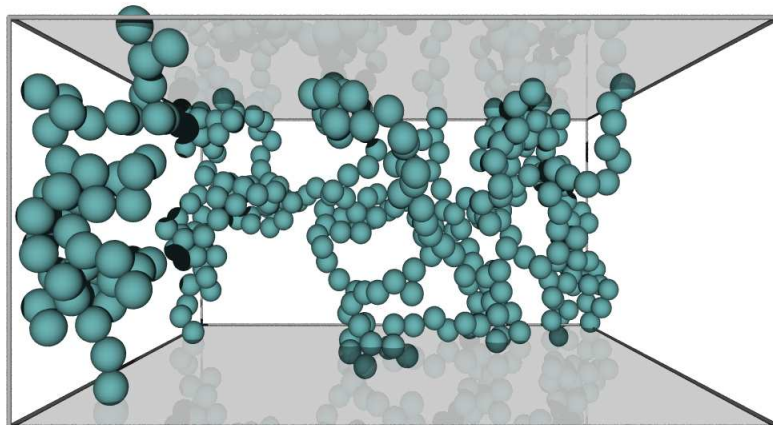
S rostoucím faktorem plnění se zvyšuje počet objektů obsažených v nekonečném shluku (obr. 6.7). Stejně tak se zvyšuje i počet objektů v páteři (obr. 6.8 vlevo), ve které naopak velmi rychle ubývají kritické vazby a zvyšuje se počet paralelních větví (obr. 6.8 vpravo).



Obr. 6.7: Závislosti počtu objektů v nekonečném shluku na faktoru plnění – modifikovaný „hard-sphere“ model (vpravo) a modifikovaný „soft-sphere“ model (vpravo).



Obr. 6.8: Závislosti počtu objektů v páteři (vlevo) a počtu kritických vazeb v páteři (vpravo) na faktoru plnění – modifikovaný „soft-sphere“ model.



Obr. 6.9: Páteř kompozitní struktury při $f_v = 0,43$ – modifikovaný „soft-sphere“ model.

6.2 Elektrický transport pod perkolačním prahem

Oproti ohmickému transportu ve strukturách v oblasti perkolačního prahu jsme museli pro studium elektrického transportu ve strukturách pod perkolačním prahem zvolit jiný postup. Nejprve bylo nutné stanovit mechanismus přenosu náboje.

Z experimentů provedených na podobných strukturách vyplývá, že rozdíly elektrického potenciálu mezi jednotlivými objekty jsou typicky v řádech jen desítek milivoltů [57]. Z tohoto důvodu jsme zvolili aproximaci tunelování elektronů při nízkém napětí (2.4).

Pro výpočet elektrického proudu tekoucího kompozitní strukturou byla zvolena metoda kinetického Monte Carla používaného pro modelování časového vývoje systému pomocí metody Monte Carlo (např. povrchová difúze, růst tenkých vrstev, atd.). Celkový transportní algoritmus se skládá z těchto částí:

- emise elektronů ze záporně nabitých elektrod;
- tunelový transport elektronů mezi jednotlivými objekty s následkem jejich nabíjení;
- dopad elektronů na kladně nabitou elektrodu.

Všechny tyto procesy byly počítány stochasticky. V každém časovém kroku byl daný počet elektronů rozdělen do příslušných vodivých drah podle odpovídající

pravděpodobnosti tunelového jevu a aktuálního elektrického potenciálu objektů. Transport mezi jednotlivými objekty a mezi elektrodami a objekty byl počítán cyklicky, dokud nebylo dosaženo rovnovážného stavu elektrického potenciálu objektů a elektrického proudu mezi jednotlivými objekty, tj. hodnoty obou veličin se již neměnily, resp. změny byly zanedbatelně malé. Celá simulace byla časově velmi náročná.

Transportní výsledky prezentované pro struktury s nízkým faktorem plnění jsou uvedeny pouze pro dvojrozměrné analogie kompozitních struktur. Transformace použitého algoritmu z dvojrozměrného do trojrozměrného náročná není, avšak jeho použití pro trojrozměrné struktury brání enormní časová náročnost takového výpočtu na současné výpočetní technice, kterou máme k dispozici. Pro trojrozměrné výpočty na stávajících počítačích bude nutné zefektivnit použitý algoritmus, čemuž se hodláme v budoucnu věnovat.

Při popisu kompozitních struktur, v nichž je hlavním mechanismem přenosu elektrického náboje tunelový jev, není možné nadále používat termíny teorie perkolace, jako jsou nekonečný shluk, páteř, mrtvé konce a kritické vazby v původním významu. Definice těchto pojmů je v případě tunelové vodivosti nutné změnit, neboť objektů podílejících se na přenosu elektrického náboje je oproti ohmické vodivosti mnohem více a kritérium jejich přiřazení do nekonečného shluku a jeho součástí již není ostré. Do této problematiky vnášíme pojem „fuzzy“, kterým právě tuto neostrost dáváme najevo. Z nekonečného shluku se tedy stává „fuzzy“ shluk („fuzzy“ cluster), který nyní obsahuje mnohem více objektů než nekonečný shluk. Jeho důležitou součástí je tzv. hlavní vodivostní kanál (main conductivity channel) – řetězec objektů, kterým protéká nejvíce elektrického proudu (obdobu elastické páteře).

V následujících dvou kapitolách jsou shrnuty dosažené výsledky pro dva modely kompozitních struktur pod perkolačním prahem, „hard-sphere“ model a růstový model. V obou případech byly studovány transportní vlastnosti pro struktury se čtyřmi stupni uspořádání: $D_{rel} = 0,25, 0,50, 0,75$ a $1,00$.

6.2.1 „Hard-sphere“ model

Na obr. 6.10 jsou uvedeny dvojrozměrné analogie kompozitních vrstev získané pomocí „hard-sphere“ modelu. Průměrné pokrytí obrazů těchto analogií je 0,11. Jednotlivé kompozitní struktury se liší svým stupněm uspořádání, od náhodné struktury až po strukturu maximálně uspořádanou. Tyto struktury jsou dále studovány z hlediska tunelové vodivosti.

Obr. 6.11 ukazuje rozložení elektrického potenciálu v jednotlivých objektech kompozitní struktury po dosažení rovnovážného stavu. Černě jsou označeny objekty dotýkající se elektrod a mající stejný potenciál jako elektrody. Ostatní objekty jsou označeny různými odstíny barev modré, červené a bílé podle toho,

jakou výslednou hodnotu elektrického potenciálu mají. Barva objektů se mění od modré přes bílou k červené tak, jako se mění elektrický potenciál objektů. Objekty s hodnotami potenciálu bližšími potenciálu spodní elektrody jsou více modré. Na druhé straně, objekty s hodnotami potenciálu bližšími potenciálu horní elektrody jsou více červené. Objekty s potenciálem rovným polovině potenciálového rozdílu elektrod jsou bílé.

Pokud zobrazíme jednotlivé proudové, tj. perkolační trajektorie ve formě úseček – spojnic objektů, získáme zmíněné „fuzzy“ shluky (obr. 6.12). Velikost elektrického proudu je vyznačena intenzitou šedi spojnic mezi jednotlivými objekty. Maximální intenzitou, černou barvou, jsou zobrazeny perkolační trajektorie, kterými protéká maximální proud v dané struktuře.

Obr. 6.12 vypovídá o rozložení perkolačních trajektorií kvalitativně. Je z něj možné usuzovat na množství, pravidelnost a intenzitu vodivých kanálů. Kvantitativní analýza „fuzzy“ shluků – histogramy četností velikostí elektrických proudů tekoucích strukturou – je uvedena na obr. 6.13. Histogramy jsou uvedeny pro všechny čtyři studované struktury.

6.2.2 Růstový model

Stejně jako u „hard-sphere“ modelu byly připraveny struktury čtyř stupňů uspořádání a ty dále stejným způsobem studovány z hlediska transportu elektrického náboje. Oproti „hard-sphere“ modelu byly ale studovány struktury hustší, faktor pokrytí dvojrozměrných analogií kompozitních struktur byl 0,33. Na obr. 6.14 – 6.17 jsou zobrazeny dosažené výsledky.

6.2.3 Diskuze

Při detailnějším průzkumu rozložení elektrického potenciálu v objektech struktur obou modelů na obr. 6.11 a 6.15 je možné vidět rozdíly mezi různě uspořádanými strukturami. Z obrázků je možné usuzovat, že s rostoucím stupněm uspořádání se také rozložení elektrického potenciálu v objektech stává pravidelnějším. Podobné závěry lze udělat i o perkolačních trajektoriích ve strukturách obou modelů. S rostoucím stupněm uspořádání studovaných struktur roste celkový elektrický proud, zvětšuje se počet perkolačních trajektorií a perkolační trajektorie jsou kratší a pravidelnější.

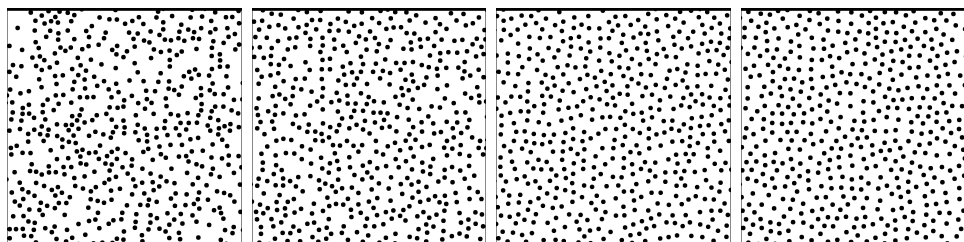
Při porovnání obr. 6.13 a 6.17, které zobrazují histogramy četností velikostí elektrických proudů mezi jednotlivými objekty pro různé stupně uspořádání pro oba studované modely, lze najít souvislosti mezi oběma modely. Zatímco pomocí „hard-sphere“ modelu lze při použitém faktoru plnění 0,11 vygenerovat maximálně uspořádanou strukturu ($D_{\text{rel}} = 1,00$) s téměř 13% rozptylem rozdělení

nejbližších sousedů, růstový model poskytuje struktury s mnohem vyšším stupněm uspořádání. Stejná hodnota rozptylu rozdělení nejbližších sousedů vychází pro růstový model již pro $D_{\text{rel}} = 0,25$. Tato souvislost je patrná i z průběhu histogramů četností pro příslušné D_{rel} obou modelů (pro „hard-sphere“ model obr. 6.13 dole a pro růstový model obr. 6.17 nahoře). Stejně tak si odpovídají i obrázky 2D analogií s vyznačenými perkolačními trajektoriemi a rozložením potenciálu, pro „hard-sphere“ model $D_{\text{rel}} = 1,00$ a pro růstový model $D_{\text{rel}} = 0,25$ (obr. 6.10 zcela vpravo a obr. 6.14 zcela vlevo). Z obr. 6.17 je patrný nárůst rovnoměrnějšího rozdělení hodnot elektrického proudu tekoucího mezi jednotlivými objekty s rostoucím stupněm uspořádání struktury.

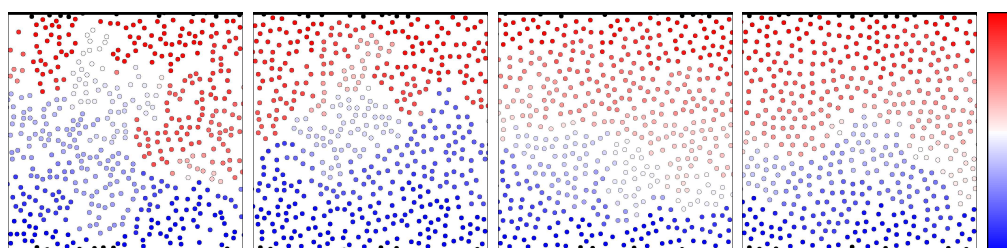
Většinu z těchto závěrů je možné provést právě díky počítačovému experimentu, neboť studované procesy se odehrávají uvnitř kompozitních struktur. Pouze hodnota celkového elektrického proudu procházejícího strukturou je měřitelná přímo.

Nabíjení jednotlivých ostrůvků a elektrické proudy mezi ostrůvky byly experimentálně pozorovány [10] pomocí interferenčních jevů v transmisní elektronové mikroskopii u nespojitých kovových tenkých vrstev. Přestože naše simulace nejsou přímo použitelné pro tyto struktury, neboť modelové struktury obsahují kulové objekty stejných velikostí oproti těmto vrstvám, které obsahují objekty, jejichž velikosti a tvary se řídí normálním rozdělením, pozorované jevy jsou velmi podobné výsledkům získaným pomocí našich simulací. Zdokonalení našeho modelu pro objekty různých tvarů a velikostí se chceme věnovat v blízké budoucnosti.

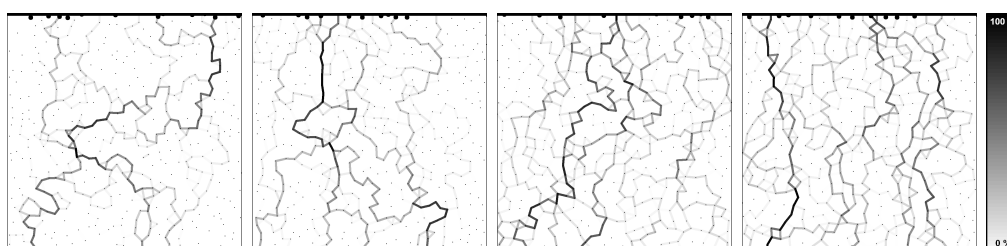
Kapacita malých objektů je porovnatelná s nábojem elektronu, což má za následek diskrétní hodnoty elektrického potenciálu jednotlivých objektů. Pokud bychom tento aspekt zahrnuli do našeho modelu, bylo by možné získat vedle rozdělení elektrického potenciálu a perkolačních trajektorií v rovnovážném stavu také jejich fluktuace. Poté by bylo možné získat další experimentálně pozorovatelnou veličinu, šum elektrického proudu procházejícího kompozitní strukturou a ten pak porovnávat pro struktury s různým stupněm uspořádání nebo struktury s různými faktory plnění.



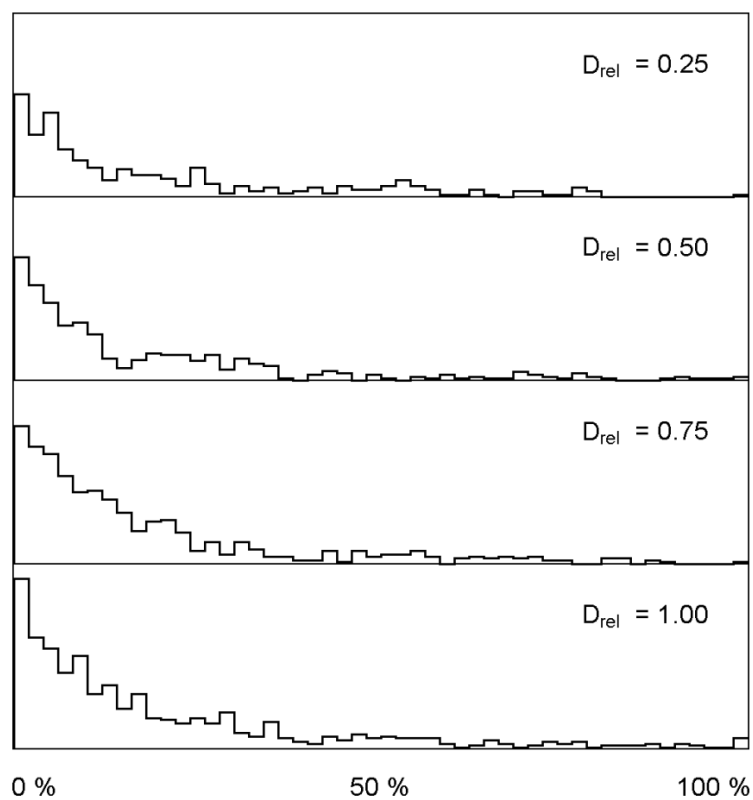
Obr. 6.10: Dvojměrné analogie kompozitních struktur získaných „hard-sphere“ modelem, $D_{\text{rel}} = 0, 0,25, 0,50, 1,00$ (zleva doprava). Stupeň pokrytí struktur je 0,11.



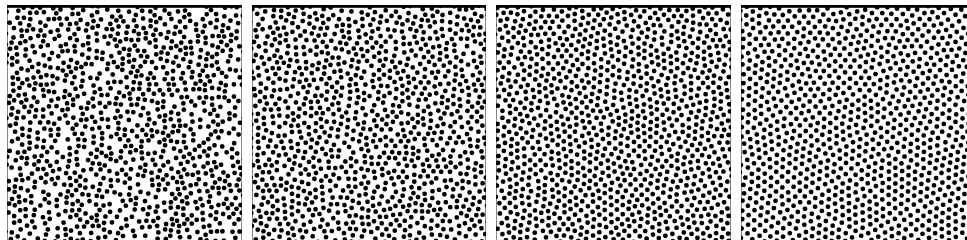
Obr. 6.11: Rozložení elektrického potenciálu v objektech jednotlivých struktur získaných „hard-sphere“ modelem, $D_{\text{rel}} = 0, 0,25, 0,50, 1,00$ (zleva doprava). Rovnoměrné rozdělení potenciálu je vyznačeno stupnicí vpravo.



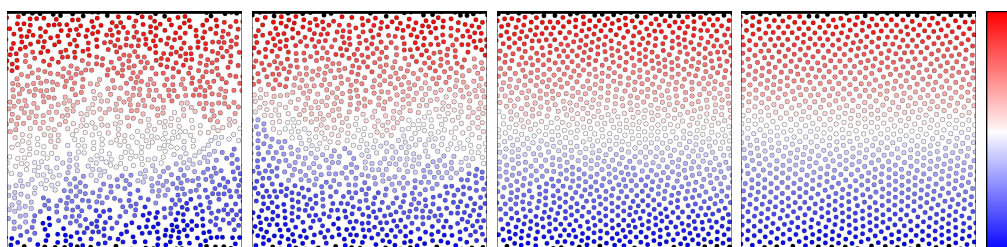
Obr. 6.12: „Fuzzy“ shluky vyznačující perkolační trajektorie tunelového proudu pro jednotlivé dvojměrné analogie kompozitních struktur získaných „hard-sphere“ modelem, $D_{\text{rel}} = 0, 0,25, 0,50, 1,00$ (zleva doprava). Velikost proudu je vyznačena ve stupních šedi. 100 % odpovídá maximální hodnotě proudu ve struktuře.



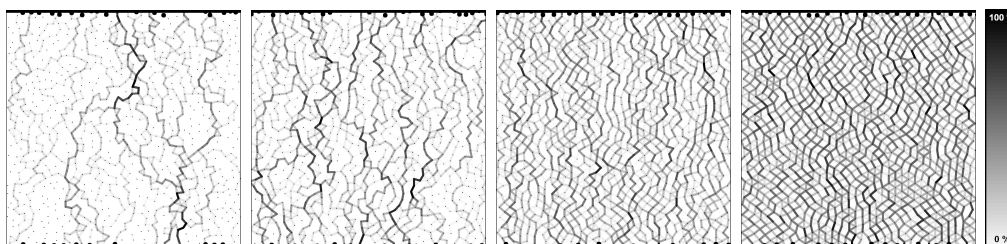
Obr. 6.13: Histogramy četností velikostí elektrických proudů tekoucích mezi jednotlivými objekty ve strukturách s různým stupněm uspořádání – „hard-sphere“ model.



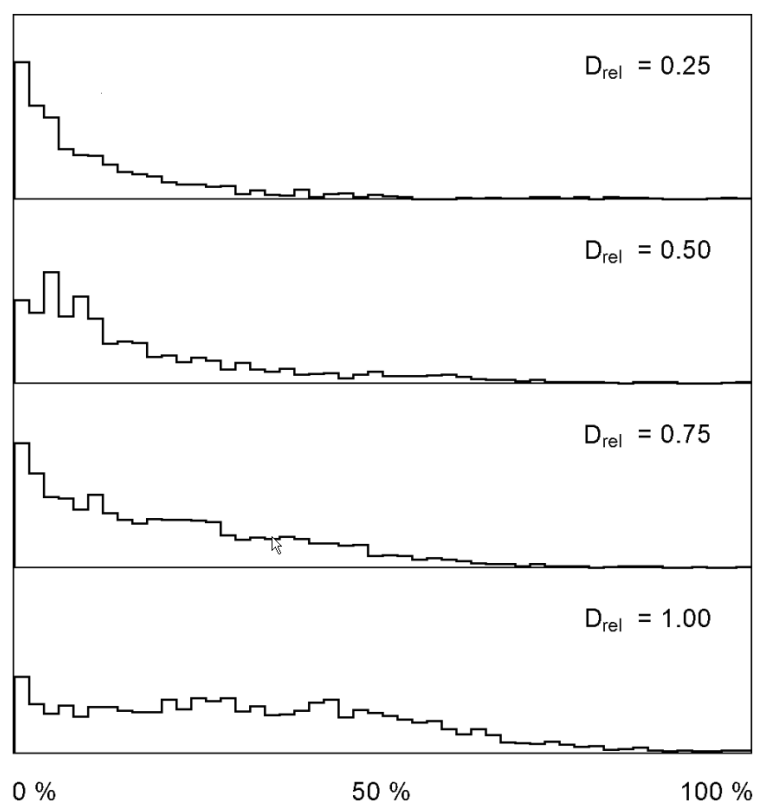
Obr. 6.14: Dvojměrné analógie kompozitních struktur získaných růstovým modelem, $D_{\text{rel}} = 0, 0,25, 0,50, 1,00$ (zleva doprava). Stupeň pokrytí struktur je 0,33.



Obr. 6.15: Rozložení elektrického potenciálu v objektech jednotlivých struktur získaných růstovým modelem, $D_{\text{rel}} = 0, 0,25, 0,50, 1,00$ (zleva doprava).



Obr. 6.16: „Fuzzy“ shluky vyznačující perkolační trajektorie tunelového proudu pro jednotlivé dvojměrné analógie kompozitních struktur získaných růstovým modelem, $D_{\text{rel}} = 0, 0,25, 0,50, 1,00$ (zleva doprava). Velikost proudu je vyznačena ve stupních šedi. 100 % odpovídá maximální hodnotě proudu ve struktuře.



Obr. 6.17: Histogramy četností velikostí elektrických proudů tekoucích mezi jednotlivými objekty ve strukturách s různým stupněm uspořádání – růstový model.

Kapitola 7

Závěr

Podle stanovených cílů práce byly vytvořeny modely kompozitních struktur a jejich dvojrozměrné analogie. Navržené modely mohou být využity pro studium vlastností kompozitních materiálů s různými hodnotami faktoru plnění a s různým stupněm uspořádání objektů v matici.

Modelové kompozitní struktury byly studovány z hlediska morfologie a transportních vlastností. V oblasti morfologie byla široce uplatněna metoda Voronoi-ova dláždění, pomocí něhož lze morfologicky studovat kompozitní vrstvy s faktory plnění blízké perkolačnímu prahu. Touto metodou lze nahradit jiné morfologické metody, které v těchto případech selhávají.

V oblasti transportních vlastností byly modely kompozitních struktur rozděleny do dvou skupin podle převažujícího mechanismu přenosu elektrického náboje. Pro studium struktur s perkolačním chováním byla modifikována metoda hoření pro kompozitní vrstvy. Pro struktury pod perkolačním prahem byl vytvořen model transportu elektrického náboje pomocí tunelového jevu. V obou případech byly popsány a studovány trajektorie transportu náboje především v souvislosti s morfologickými vlastnostmi kompozitních struktur. V případě tunelové vodivosti byly modifikovány pojmy klasické teorie perkolace, které zde mění své významy.

Předkládané modely kompozitních struktur mohou být a budou dále rozšiřovány a upravovány pro další účely studia vlastností kompozitních materiálů jako např. optických nebo mechanických. V oblasti elektrického transportu budou použité modely rozšířeny za účelem studia elektrického transportu oběma mechanismy současně v jedné struktuře.

Počítačová fyzika se postupně stává důležitou součástí současného výzkumu nejen na poli fyzikálním. Předkládaná práce a výsledky v ní uvedené a v průběhu doktorského studia publikované se snaží k tomuto přispět.

Literatura

- [1] Pomogailo A.D., Kestelman V.N. *Metallopolymer Nanocomposites*. Springer, Berlin Heidelberg 2005.
- [2] Biederman H., Martinu L. *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*. Academic Press, New York 1990.
- [3] Serra J. *Image Analysis and Mathematical Morphology*, vol 1. Academic Press, London 1982.
- [4] Rapaport D.C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge Univ. Press, Cambridge 1995.
- [5] Stauffer D., Aharony A. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor and Francis, London 2003.
- [6] Stoyan D., Kendall W.S., Mecke J. *Stochastic Geometry and Its Application*. Academic – Verlag, Berlin 1997.
- [7] Russ J.C. *Practical Stereology*. Plenum Publishing Corp., New York 1986.
- [8] Eckertová L. *Physics of Thin Films*. SNTL, Praha 1986.
- [9] Eckertová L. et al. *Fyzikální elektronika pevných látek*. Karolinum, Praha 1992.
- [10] Borzjak P.G., Kuljupin J.A. *Electronic Processes in Island Metal Films* (in Russian). Naukova Dumka, Kiev 1980.
- [11] Nezbeda I., Kolafa J., Kotrla M. *Úvod do počítačových simulací: metody Monte Carlo a molekulární dynamiky*. Karolinum, Praha 1998.
- [12] Landau R.H., Páez M.J. *Computational Physics – problem solving with computers*. Wiley, New York 1997.
- [13] Virius M. *Aplikace matematické statistiky – metoda Monte Carlo*. ČVUT, Praha 1999.

- [14] Novák S. *Počítačové modelování ve fyzice plazmatu a ve fyzice tenkých vrstev*. Habilitační práce, Ústí nad Labem 2001.
- [15] Škvor J. *Použití teorie perkolace ve fyzice tenkých vrstev*. Diplomová práce, Katedra fyziky, ÚPV UJEP, Ústí nad Labem 2005.
- [16] Šimek J. *Moderní metody zpracování obrazu ve fyzice*. Diplomová práce, Katedra elektroniky a vakuové fyziky, MFF UK. Praha 2002.
- [17] Šimek J. *Rozvoj metod počítačové fyziky pro fyziku plazmatu a fyziku tenkých vrstev*. Dizertační práce, Katedra elektroniky a vakuové fyziky, MFF UK. Praha 2006.
- [18] Naka K., Itoh H., Park S.-Y., Chujo Y. *Polymer Bulletin* **52** (2004) 171.
- [19] Kreibig U., Petrov Y.I., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem.* **95**, (1991) 3898.
- [20] Sergeev G.B., Shabatina I.I. *Surface Science* **500** (2002) 628.
- [21] Sheng P. *Phil. Mag. B* **65** (1992) 357.
- [22] Ichinohe T., Masaki S., Kawasaki K., Morisaki H. *Thin Solid Films* **119** (1999) 343.
- [23] Yang W., Jiang Z.S., Wang W.N., Du Y.W. *Solid State Commun* **104** (1997) 479.
- [24] Faupel J., Fuhse C., Meschede A., Herweg C., Krebs H.U., Vitta S. *Appl. Phys. A* **79** (2004) 1233.
- [25] Oliveira M.M., Zarbin A.J.G. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **128** (2004) 126.
- [26] Izaak T.I., Babkina O.V., Boronin A.I., Drebuschak T.N., Stadnichenko A.I., Mokrousov G.M. *Colloid Journal* **65** (2003) 720.
- [27] Hrach R., Novotný D., Novák S., Pavlík J., Hrachová V. In *Proc. of the 6th Joint EPS-APS International Conference on Physics Computing*. Lugano, August 22–26, 1994, 333.
- [28] Hrach R., Novotný D., Novák S., Pavlík J. *Vacuum* **50** (1998) No 3–4, 289.
- [29] Hrach R., Novotný D., Hrachová V., Pavlík J., Novák S., In *Proc. of the 6th Joint EPS-APS International Conference on Physics Computing*. Lugano, August 22–26, 1994, 551.
- [30] Šimek J., Hrach R. *Thin Solid Films* **466** (2004) 16.

- [31] Hrach R., Šimek J., Kostern M. *Vacuum* **67** (2002) 229.
- [32] Voronoi G. *J. Reine Angew. Math.* **134** (1908) 198.
- [33] Voronoi G. *J. Reine Angew. Math.* **136** (1909) 67.
- [34] Ghosh S., Nowak Z., Lee K. *Composite Science and Technology* **57** (1997) 1187.
- [35] Halls P.J., Bulling M., White P.C.L., Garland L., Harris S. *Computers, Environment and Urban Systems* **25** (2001) 105.
- [36] Seed G.M. *Advances in Engineering Software* **32** (2001) 339.
- [37] Zavattieri P.D., Raghuram P.V., Espinosa H.D. *Journal Mechanics and Physics of Solids* **49** (2001) 27.
- [38] Brostow W. *Phys. Rev. B* **57** (1998) 13448.
- [39] Ebeling H., Wiedenmann G., *Phys. Rev. E* **47** (1993) 704.
- [40] Novák S., Hrach R. In *Proc. 18th International Conference on Surface Modification Technologies*. Dijon, November 15–17, 2004, 391.
- [41] Hrach R., Sobotka M. *Int. J. Electron.* **69** (1990) 55.
- [42] Novák S., Hrach R., Vicher M. *Czech. J. Phys.* **52** (2002) 1329.
- [43] Novák S., Sobotka M., Hrach R. *Thin Solid Films.* **373** (2000) 203.
- [44] Novák S., Hrach R. *Mater Manuf Process* **17** (2002) 97.
- [45] Baker D.R., Gerald P., Sreenivasan S., Stanley H.E. *Phys. Rev. E* **66** (2002) 046136.
- [46] Herrmann H.J., Hong D.C., Stanley H.E. *J. Phys. A: Math. Gen.* **17** (1984) L261.
- [47] Abeles B., Sheng P., Scoutts M.D., Arie Y. *Adv. Phys* **24** (1975) 407.
- [48] Cavicchi R.E., Silsbee R.H. *Phys. Rev. B* **37**(1998) 706.
- [49] Ambrozic M., Daksobler A. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 541.
- [50] Voronkov E.N., Popov A.I., Savinov I.S., Fairushin A.R. *J. Non-Crystall. Solids* **352** (2006) 1578–1581.

- [51] Moosavi A., Sarkomaa P. J. Phys. D Appl. Phys. **36** (2003) 1644.
- [52] Rayleigh, L., Phil. Mag. **34** (1892) 481.
- [53] Yu X., Duxbury P.M., Jeffers G., Dubson M.A. Phys. Rev. B **44** (1991) 13163.
- [54] He D., Ekere N.N., Cai L. Phys. Rev. E **60** (1999) 7098.
- [55] Lebovka N.I., Manna S.S., Tarafdar S., Teslenko N. Phys. Rev. E **66** (2002) 066134.
- [56] Akamatsu K., Nakahashi K., Ikeda S., Nawafune H. Eur. Phys. J. D **24** (2003) 377.
- [57] Sundeen J.E., Buchanan R.C. Sensor Actuat A-Phys **36** (1997) 33.

Vlastní publikace

Publikace v časopisech

[Š1] Hrach R., Švec M., Novák S., Sedlák D. Electrical and Morphological Properties of Composite Films near the Percolation Threshold: Models of Composite Structures. *Thin Solid Films* **459** (2004) 174.

[Š2] Hrach R., Novák S., Švec M., Škvor J. Study of Electron Transport in Composite Films Below the Percolation Threshold. *Lect. Notes Comput. Sci.* **3991** (2006) 806.

[Š3] Hrach R., Novák S., Švec M. Correlation between Morphology and Transport Properties of Composite Films: Charge Transport in Composites. *Applied Surf. Sci.* **252** (2006) 5516.

[Š4] Švec M., Novák S., Škvor J., Hrach R. Correlation between Morphology and Transport Properties of Composite Films. *Vacuum* (přijato do tisku).

[Š5] Pavlík J., Novák S., Strýhal Z., Švec M. Studium povrchu plazmaticky oxidovaných tenkých vrstev hliníku pomocí AFM. *Československý časopis pro fyziku* **1** (2001) 59.

[Š6] Amassian A., Švec M., Desjardins P., Martinu L. Dynamics of ion bombardment-induced modifications of Si(001) at the radio-frequency-biased electrode in low-pressure oxygen plasmas: In situ spectroscopic ellipsometry and Monte Carlo study. *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 063526.

[Š7] Amassian A., Švec M., Desjardins P., Martinu L. Interface broadening due to ion mixing during thin film growth at the radio-frequency-biased electrode in a plasma-enhanced chemical vapor deposition environment *J. Vac. Sci. Technol.* **24** (2006) 2061.

[Š8] Macková A., Peřina V., Strýhal Z., Pavlík J., Švec M., Quédé A., Supiot P., Borvon G., Granier A., Raynaud P. The combined study of the organosilicon films by RBS, ERDA and AFM analytical methods obtained from PECVD and PACVD. *Surface Science* **566–568**, Part 2 (2004) 1143.

Prezentace na konferencích, publikace ve sbornících konferencí

[Š9] Švec M., Hrach R. Study of Electrical Properties of Thin Metal Films and Composite Films near the Percolation Threshold I. In *Proceedings of WDS'03 – Part III*. Prague, July 10 – 13, 2003, 635.

[Š10] Švec M., Hrach R., Novák S.: Electrical properties of composite films near the percolation threshold. In *Proc. of European Vacuum Congress (EVC-8)*. Berlin, June 23 – 26, 2003, 196 (abstract).

[Š11] Švec M., Hrach R. Study of Electrical Properties of Thin Metal Films and Composite Films near the Percolation Threshold II. In *Proc. of WDS'06 – Part III*. Prague, July 6 – 9, 2006, 193.

[Š12] Švec M., Hrach R., Novák S., Sedlák D.: Electrical and Morphological Properties of Composite Films near the Percolation Threshold: Search of the Electrical Backbone. In *Proc. 16th Intern. Vacuum Congress IVC-16*, Venice, June 28 – July 2, 2004, Book 2, 401 (abstract).

[Š13] Novák S., Hrach R., Švec M. Morphology of Metal/Dielectric Composite Films near the Percolation Threshold: Thick Sections. In *49th Annual Technical Conf. Proc.*, Washington D.C., April 22 – 27, 2006, 716.

[Š14] Amassian A., Švec M., Desjardins P., Martinu L. Role of Ion-Mixing and Subplantation on Interface Broadening in Plasma-Assisted Deposition Environment, Symposium on Functional Coatings and Surface Engineering, Montreal, Canada, June 5 – 8, 2005.