

На правах рукописи



Замотин Кирилл Юрьевич

**Математическое моделирование процессов получения  
кластерных наноструктур**

05.13.18 - математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург — 2015

**Работа выполнена** в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», ИПММ, кафедра «Прикладная математика»

Научный руководитель: **Болдырев Юрий Яковлевич**  
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Колгатин Сергей Николаевич**  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физики, декан факультета фундаментальной подготовки Санкт-Петербургского государственного университета телекоммуникаций им. проф. М.А.Бонч-Бруевича», г. Санкт-Петербург

**Немнюгин Сергей Андреевич**  
кандидат физико-математических наук, доцент кафедры вычислительной физики Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», г. Москва


Защита состоится «20» мая 2015 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.13 в ФГАОУ ВО «СПбПУ», расположенном по адресу: 195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, 1 корпус, аудитория 41.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» и на сайте [www.spbstu.ru](http://www.spbstu.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.229.13,  
доктор технических наук, профессор

 Григорьев Борис Семенович

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы исследования.

Научно-технический прогресс в большинстве отраслей промышленности определяется, в значительной степени, новыми подходами к созданию и применению передовых типов материалов, таких как: нанопленки, нанопорошки и др. В настоящий момент в экономически развитых странах доля таких материалов в общей структуре изделий составляет порядка 25% и постоянно увеличивается.

Нанопленки и нанопорошки различных материалов находят все более широкое применение в различных областях техники для получения современных композиционных материалов, покрытий, керамики, катализаторов и т.д. Для синтеза нанопорошков чистых металлов, нитридов и оксидов широко используются плазмохимические технологии. Эти технологии, преимущественно, основаны на использовании низкотемпературной плазмы, создаваемой при пониженном давлении. Процессы, происходящие при атмосферном давлении, сравнительно мало изучены, и в тоже время представляют особый интерес для получения наноматериалов в результате протекания реакций в плазме атмосферного давления. Для таких процессов характерны приблизительно на три порядка более высокие парциальные давления реагентов по сравнению с процессами, осуществляемыми при пониженных давлениях, что позволяет ожидать более высоких скоростей протекания химических реакций и, соответственно, более быстрое формирование покрытия из осаждаемого материала.

Для успешного моделирования таких процессов необходимы строгие представления о схемах, используемых на практике установок, технологических параметрах протекающих процессов и их влиянии на условия синтеза; о физико - химии первичных явлений и процессов, сопровождающих синтез, о характере их взаимодействий. Важно иметь экспериментальные данные о происходящих процессах и возможностях управления ими. Тип рассматриваемых процессов и явлений таков, что как правило, совокупность описывающих их моделей, заполняет всю пространственную масштабную шкалу. При этом существуют различные подходы и множество отвечающих им математических моделей процессов, протекающих на микроуровне (атомно-молекулярный уровень), поверхностном уровне (нанокластерные, поверхностные структуры) и макроуровне (реакторы).

В случае, когда требуется исследовать динамику *взаимодействия частиц*, *вычислить траектории* движения атомов, молекул или их цепочек, применяются методы молекулярной динамики (МД). МД методы характеризуются высоким разрешением по времени при исследовании процессов, проходящих в атомно-молекулярных масштабах длительностью порядка наносекунды, что особенно актуально, т.к. связано с трудностью экспериментальной регистрации подобных процессов.

На *поверхностном уровне* могут происходить образования упорядоченных (и неупорядоченных) структур, кристаллизация и фазовые переходы. В этом случае используемые

методы моделирования базируются на МД - подходах, совокупности методов агрегации ограниченной диффузией (ДОО, в англоязычных источниках - Diffusion Limited Aggregation, DLA), стохастических методах и моделях, методах неравновесной агрегации и фрактальном анализе (понятие фрактала было введено в научный оборот математиком Б. Мандельбротом).

Переход на макроуровень требует рассмотрения элементарных процессов в газовой среде: движение заряженных частиц в потенциальном поле; взаимодействие между частицами; явления тепло - и массопереноса; учета влияния внешних сил, действующих на такие частицы. Учет всей совокупности рассматриваемых явлений, объединяющих множество различных теоретических и прикладных дисциплин, является, по своей сути, междисциплинарной задачей. При этом следует отметить, что при наличии большого количества работ, связанных с образованием крупных (пылевых) частиц в плазме, практически полностью отсутствуют теоретические или экспериментальные работы, отвечающие случаю атмосферного давления в реакторах.

Данная работа посвящена математическому моделированию процессов движения, агломерации и сборки объектов из наночастиц, синтезируемых в высокочастотном емкостном разряде атмосферного давления, при установившемся распределении электрического потенциала в области дрейфа, разработке численных методов решения поставленных задач, включая использование программных комплексов.

**Целью данной работы** является разработка *математических моделей* структур осаждаемого материала на основе выявления физических закономерностей их формирования, а также *вычислительных методов* и *программного обеспечения* для получения количественных соотношений рассматриваемых явлений и процессов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать математические модели для определения качественных и количественных закономерностей образования цепочек нановещества, сферических крупных частиц и разветвленных поверхностных объектов.
2. Разработать вычислительные методы и программное обеспечение для получения количественных соотношений рассматриваемых явлений и процессов.
3. Провести исследование параметров и характеристик получаемого тонкого слоя материала в зависимости от изменяющихся технологических условий реактора.
4. Провести сравнение результатов моделирования с данными имеющихся физических экспериментов, и определить границы применимости численного эксперимента.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Математическая модель роста поверхностных цепочек наночастиц, базирующаяся на подходах молекулярной динамики.

2. Математическая модель поведения совокупности пылевых плазменных частиц, основанная на решении уравнений движения частиц со столкновениями, обладающими зарядом в неоднородном электрическом поле.
3. Математическая модель формирования поверхностных разветвленных структур, в основу которой положена гипотеза о возникновении пробойных явлений в диэлектрике.
4. Численные методы и алгоритмы решения задачи определения структуры покрытия на основе предложенных моделей цепочек нановещества, сферических крупных частиц и разветвленных поверхностных объектов.
5. Впервые полученные реализации многопроцессорного программного обеспечения для решения задачи определения структуры осаждаемых материалов, учитывающие особенности разработанных моделей и численных методов.
6. Результаты моделирования каждого вида агломерирования продуктов синтеза, осаждаемых на поверхности подложки.
7. Установленные в результате моделирования закономерности свойств агломератов в зависимости от параметров работы реактора.

#### **Научная новизна.**

В диссертационном исследовании представлен разработанный комплексный подход к решению задачи получения неоднородных покрытий из наночастиц при использовании низкотемпературного плазмохимического осаждения при атмосферном давлении, базирующийся на технологиях математического моделирования. Разработанные модели позволили подтвердить гипотезу об электрической природе коагуляции частиц диоксида кремния, а также произвести качественное согласование между всеми тремя типами поверхностных структур, наблюдаемых экспериментально.

В ходе работы было рассмотрено решение задачи изменения потенциала в вакууме в области между катодом и анодом при фиксированной плотности тока заряженных ионов, поступающих из плазмы. Аналитическое решение было обобщено для случая газовой среды с атмосферным давлением.

При исследовании поверхностных структур (сложные геометрически разветвленные структуры, обладающие свойствами самоподобия называемые фракталами) на основе подхода Нимейера, Пьетронеро и Висманна был проведен переход к рассмотрению физических мультифракталов (мультифрактал – комплексный объект, состоящий из взаимосвязанных фракталов). Построен мультифрактальный спектр как функция показателя Липшица-Гельдера. Рассмотрена связь мультифрактальной размерности с технологическими параметрами работы реактора.

#### **Автором впервые:**

1. Выполнено оригинальное комплексное исследование совокупности процессов, протекающих при физико-химическом осаждении покрытий из наночастиц.

2. Разработана многомасштабная математическая модель формирования получаемого материала.
3. Разработаны многопоточные программные приложения для систем с общей или распределенной памятью, а также пользовательские библиотеки, интегрированные в стороннее программное обеспечение, предназначенные для исследования характеристик и свойств покрытия.
4. Выполнена визуализация процессов осаждения, протекающих как на микро, так и на макро уровнях.
5. Построены и проанализированы зависимости получаемых неоднородностей покрытия в широком диапазоне изменения режимов работы реактора.

**Практическая значимость** заключается в возможности дальнейшего использования и развития совокупности разработанных моделей, алгоритмов и программных реализаций для определения условий и параметров образования дефектов структуры осаждаемого материала при использовании плазмохимической установки при атмосферном давлении.

Всестороннее исследование протекающих процессов позволит внедрить указанные перспективные технологии получения материалов в машиностроении, приборостроении, авиационной, химической и других отраслях промышленности. Благодаря исключению из процесса получения материала системы вакуумирования, удастся поддерживать в реакторе на три порядка более высокие парциальные давления реагентов по сравнению с процессами, осуществляемыми при пониженных давлениях. Указанное обстоятельство позволяет ожидать более высоких скоростей протекания гомогенных химических реакций, т.е. в конечном итоге, большую чистоту (отсутствие примесных компонентов) и большие скорости осаждения наноматериалов.

**Достоверность** изложенных в работе результатов подтверждается системным подходом к исследуемым явлениям и процессам с позиций современной концепции математического моделирования, интерпретацией полученных результатов моделирования с точки зрения современных теоретических знаний. Обоснованность результатов расчетов контролировалась путем сравнения с данными из различных литературных источников, аналитически или эмпирически полученными соотношениями, а также с накопленной базой экспериментальных данных, полученных на кафедре «Физическая химия, микро - и нанотехнологии» (ФХМиНТ СПбПУ). Особо отметим, что результаты численного эксперимента не только хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), но и дают представление об исследуемых объектах, которые на сегодняшний день не доступны для физического эксперимента.

**Апробация работы.** Работа отмечена грантом правительства Санкт-Петербурга для студентов вузов, аспирантов и молодых ученых в 2011 году, а также дипломом I степени международной научной школы-практикума молодых ученых и специалистов «Технологии

высокопроизводительных вычислений и компьютерного моделирования: в мире BIGDATA» в 2014 году.

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: международная суперкомпьютерная конференция «Научный сервис в сети Интернет: экзафлопсное будущее» (Абрау, 2011), вторая международная конференция «Образование для сферы нанотехнологий: современные подходы и перспективы» (Долгопрудный, 2011), международная научная конференция «Параллельные вычислительные технологии» (Москва, 2011), всероссийская конференция «Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах» (Нижний Новгород, 2012), международная научная конференция «Научный сервис в сети Интернет: поиск новых решений» (Абрау, 2012), международная научно-методическая конференция «Высокие интеллектуальные технологии и инновации в национальных исследовательских университетах» (Санкт-Петербург, 2013), VII сессия международной научной школы-практикума молодых ученых и специалистов «Технологии высокопроизводительных вычислений и компьютерного моделирования: в мире BIGDATA» (Санкт-Петербург, 2014), XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2014).

**Личный вклад.** На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в построении физических гипотез, разработке математических моделей, выборе численных методов и вычислительного инструментария, создании программного обеспечения и библиотек для многопроцессорных вычислительных систем, планировании и проведении вычислительного эксперимента, анализе и интерпретации результатов расчетов, формулировании выводов и основных положений диссертации.

Материалы для публикаций подготавливались совместно с научным руководителем.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 8 печатных изданиях, 3 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 5 в сборниках трудов конференций или тезисах докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Полный объем диссертации 193 страницы, включая 69 рисунков и 6 таблиц. Библиографический список источников содержит 193 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, сформулирована цель и задачи работы, приведены основные полученные результаты, указывается их научная новизна и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, также дается краткое описание структуры разделов диссертации.

В первой главе диссертации дано описание существующих методов получения наноматериалов. Особое внимание уделено методикам плазмохимического осаждения с точки зрения физических процессов и явлений, присущих данным способам формирования покрытия. Приводится обзор теоретических исследований в области технологий получения наноматериалов как междисциплинарной области фундаментальной и прикладной наук, говорится о роли и месте в них подходов математического моделирования. Значительный по объему параграф (№ 3) данной главы посвящен вопросам применимости различных математических моделей с целью предсказания результатов и закономерностей протекания физических, химических и технологических процессов при некоторых заданных условиях в подобных установках. Приводится классификация моделей по характеру решаемых задач, описывающих технологические параметры и их влияние на условия синтеза, химию и физику элементарных явлений, сопровождающих синтез, и характер их взаимодействий классифицируется по пространственной масштабной шкале. Приведены соответствующие подходы и математические модели описывающие процессы, протекающие на микро, мезо и макро уровнях.

Во второй главе на основании многочисленных экспериментальных данных различных авторов проанализированы закономерности образования упорядоченных структур из продуктов синтеза. Вводится понятие типа агломерата, при этом определяются три типа агломерата. Первый тип представляет собой цепочки, состоящие из отдельных наночастиц (Рис. 1 а), заполняющих произвольный объем выпадающего осадка [Данилин, 1989; Григорьев, 2006; Александров, 2009]. Второй тип проявлялся в формировании двумерных структур случайной конфигурации [Александров, 2008,2011; Мишин, 2013], имеющих характерные размеры в микрометровом диапазоне (Рис. 1 б). Третий тип представляет собой шары [Михайлов и Власенко, 1995; Мишин, 2013] практически идеальной формы диаметром 1-3 мкм, образованные деформированными наночастицами (Рис. 2 с).

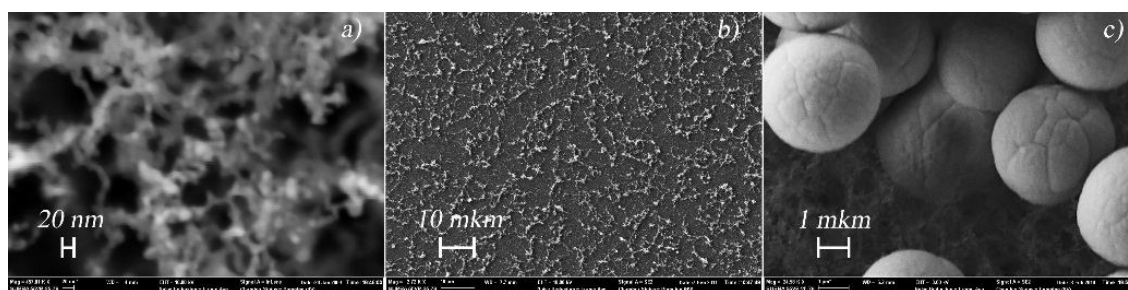


Рисунок 1 Иллюстрация вариантов агломерации: а) цепочки из наночастиц, заполняющие любой объем формируемого покрытия, б) поверхностные двумерные структуры, в) шарообразные агломераты



Построена математическая модель формирования осадка (агломерата первого типа), основанная на решении уравнения движения заряженных и нейтральных наночастиц в области дрейфа в окрестности подложки, на которую происходит осаждение. Движение заряженных частиц в потенциальном поле моделировалось методом Монте-Карло, используя эмпирические потенциалы взаимодействия Леннарда-Джонса [Lennard-Jones,1937](1), Кулона (2) и Штокмайера (3) [Stockmayer, 1941], выражаемые, соответственно, формулами

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

$$U_K(r) = k \frac{q}{r}, \quad (2)$$

$$U_{Sh}(r, \theta_a, \theta_b, \phi) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\bar{p}^2 g(\theta_a, \theta_b, \phi)}{r^3}, \quad (3)$$

где  $r$  – расстояние между взаимодействующими частицами,  $\varepsilon$  – энергия связи (глубина потенциальной ямы),  $\sigma$  – характерная длина, при которой достигается равновесное состояние,  $k$  – коэффициент пропорциональности,  $q$  – заряд,  $\bar{p}$  – дипольный момент,  $\theta$  – полярные углы частицы,  $\phi = \phi_a - \phi_b$  – разность азимутальных углов,  $g$  – функция, описывающая зависимость энергии взаимодействия двух диполей от взаимной ориентации молекул.

Взаимодействие наночастиц на малых расстояниях имеет Ван-дер-Ваальсовскую природу, что обуславливает «слипание» частиц, т.е. формирование цепочек. Дальнедействующее взаимодействие определяет характер движения заряженных наночастиц во всем пространстве дрейфа. Была решена система уравнений движения для каждой частицы как множества материальных точек с конечной массой в потенциальном электрическом поле:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{j=1}^N \vec{F}_{ij} - \alpha_i m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (4)$$

где  $\vec{r}_i$  – положение  $i$ -ой частицы,  $m_i$  – её масса,  $\alpha_i$  – коэффициент, определяющий силу вязкого трения в среде [Шешин, 2009],  $\sum_{j=1}^{N_k} F_{ij}$  – суперпозиция сил, действующая на некоторую частицу  $i$  со стороны остальных  $j$ .

Было учтено, что диполи ориентируются стараясь занять энергетически более выгодные положения, что дополняет систему (4) задачей поиска минимума потенциальной энергии взаимодействия диполей на каждом временном шаге.

$$\min_{\vec{p}_i} \sum_{j \neq i} W_{i,j}, \quad W_{i,j} = \vec{p}_i \vec{p}_j - 3 \left( \vec{p}_i \frac{\vec{r}_{i,j}}{|\vec{r}_{i,j}|} \right) \left( \vec{p}_j \frac{\vec{r}_{i,j}}{|\vec{r}_{i,j}|} \right) / (4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_{i,j}|^3), \quad (5)$$

где  $W_{i,j}$  – потенциальная энергия дипольного взаимодействия,  $\vec{r}_{i,j}$  – положение  $i$ -ой частицы относительно  $j$ -ой,  $\vec{p}_i$  – дипольный момент  $i$  частицы; суммирование осуществляется по всем частицам.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка (4) [Фейнман, 2013] решалась с постоянным шагом по времени с использованием алгоритма Верле (6) в скоростной форме, который имеет третий порядок точности и не требует значительных объемов компьютерной памяти для хранения массивов ускорений на временных шагах:

$$\begin{aligned}\vec{v}_i^{n+1/2} &= \vec{v}_i^n + \vec{a}_i^n \frac{\Delta t}{2}, \\ \vec{r}_i^{n+1} &= \vec{r}_i^n + \vec{v}_i^{n+1/2} \Delta t, \\ \vec{v}_i^{n+1} &= \vec{v}_i^{n+1/2} + \vec{a}_i^{n+1} \frac{\Delta t}{2},\end{aligned}\tag{6}$$

Здесь индекс нижний  $i$  указывает на номер частицы, верхний индекс  $n$  — номер итерации с временным шагом  $\Delta t$ ,  $r$  — положение частицы,  $v$  – её скорость,  $a$  – ускорение, определяемое отношением суммы действующих на частицу сил к её массе.

Задача минимизации энергии ориентационного взаимодействия решалась методом перебора из дискретного набора значений полярных углов – направлений векторов дипольного момента. Визуализация результатов моделирования процесса формирования осадка из наночастиц представлена на рисунке 2. На изображениях приведены мгновенные поперечные срезы процесса формирования слоя осаждаемого материала для двух значений времени, показывающие динамику роста покрытия. Качественно картина процесса осаждения совпадает с экспериментальными данными (рисунок 3)

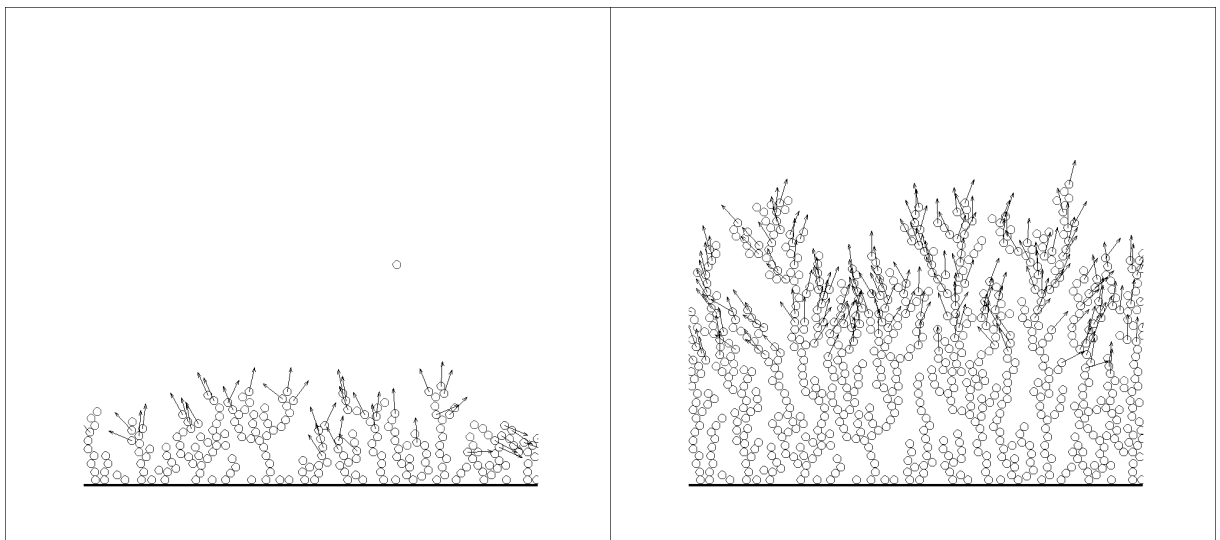


Рисунок 2. Результаты моделирования процесса формирования наночастицами осадка на поверхности проводящей подложки, для различных моментов времени.

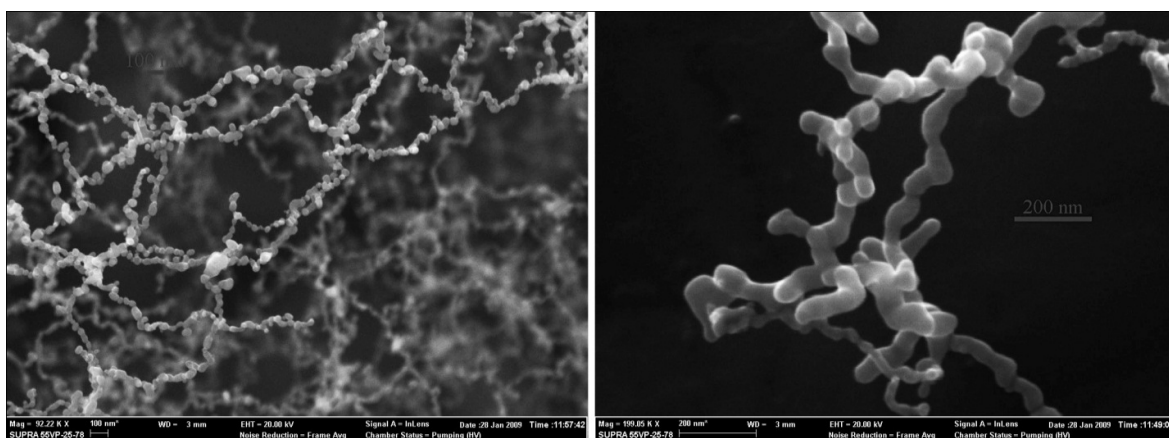


Рисунок 3. Формирование цепочек. Микросъемка.

Для количественного сравнительного анализа полученных результатов, был введен безразмерный параметр  $S$  – плотность заполнения, где  $S$  определялось как отношение объема, занимаемого частицами, формирующими агломерат, к общему объему получаемого покрытия.

Также во второй главе приводятся результаты исследования зависимости введенной величины плотности от концентрации частиц, величины и направления газового потока, вклада электростатического взаимодействия. На основании полученных данных сделан вывод, что кинетическая энергия наночастиц является основным фактором, влияющим на степень заполнения осадка пересекающимися цепочками наночастиц. Результаты моделирования свидетельствуют о том, что электрический заряд, приобретаемый наночастицами в процессе их перемещения в области плазмы, не является ответственным за образование структуры, состоящей из пересекающихся цепочек наночастиц. Но при этом, можно утверждать, что для любой произвольно выбранной напряженности  $E$  электрического поля найдется момент времени  $t$  (и номер слоя покрытия), когда градиент потенциала  $U$  по профилю  $R$ , расположенном на высоте  $2,5\sigma$  [Каплан, 1982] над поверхностью осадка превысит это значение:

$$\forall |\vec{E}_{cr}| \quad \exists n(t) : |\vec{E}_n| > |\vec{E}_{cr}|$$

В работе подтверждается, что в некоторый момент времени в рассматриваемой локальной области поверхности напряженность превысит критическое значение (барьер). Данный факт является общепризнанным [Niemeyer et al., 1984; Морозов, 2002; Медведев, 2003; Мандельброт, 2002] критерием возникновения пробоя диэлектрика. Таким образом, установлена обоснованность использования моделей формирования пробойных явлений.

В третьей главе выявляются основные механизмы формирования агломератов третьего вида, то есть частиц диоксида кремния микрометрового диапазона, поступающих в виде осадка на поверхность подложки (рисунок 4), а также приводится физико-математическая модель, описывающая процесс такой агломерации.

При моделировании движения частиц предполагалось, что частицы не влияют на параметры течения в силу их малой концентрации, при этом само течение считалось

ламинарным. Траектория движения выделенной  $i$ -й частицы рассчитывается на основе уравнений движения в координатах Лагранжа:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{u}_i \quad (7)$$

$$\frac{\pi d_i^2}{6} \rho \frac{d\vec{u}_i}{dt} = \sum \vec{F}_i \quad (8)$$

где  $\vec{r}_i$  – радиус-вектор  $i$  частицы,  $\vec{u}_i$  – её скорость,  $d$  – диаметр,  $\rho$  – плотность, а в правой части уравнения (8) находится суперпозиция всех сил, действующих на частицу. Учитываются силы, оказывающие наиболее значимое влияние на движение частиц [Лойцянский, 1973; Сивухин, 2005, Савельев, 1982; Карасев, 2012; Talbot, 1980]: сила сопротивления потоку, гравитационное воздействие, термофоретическая (Термофорез - явление отталкивания частиц со стороны газообразной фазы из области с большей температурой в область с меньшей) сила, сила Кулона и сила, действующая на частицу – диэлектрический шар в неоднородном электрическом поле. Для субмикронных частиц закон Стокса использовался в уточненной форме [Ounis, 1991] с поправкой Коннингхэма.

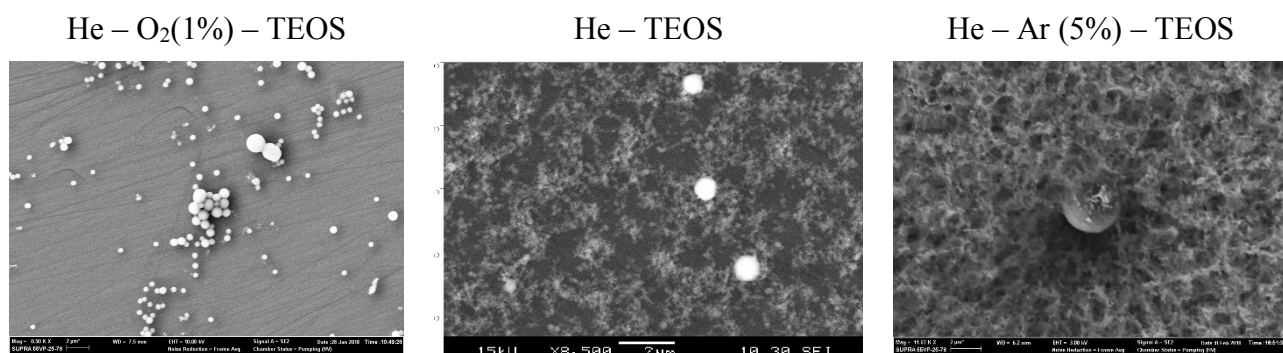


Рисунок 4. СЭМ изображение подложки с частицами микрометрового размера полученные в результате плазмохимического синтеза

В качестве модели агломерации был выбран вероятностный подход О'Рурка [O'Rourke, 1982]. Аппроксимация основывалась на трапециевидной дискретизации, в соответствии с которой скорость на новом шаге выражается по формуле:

$$u_i^{n+1} = \frac{u_i^n \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\tau_p}\right) + \frac{\Delta t}{\tau_p} \left(u^n + \frac{1}{2} \Delta t u_i^n \cdot \nabla u^n\right) + \Delta t a_i^n}{1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\tau_p}} \quad (9)$$

Здесь  $u_i$  – есть скорость частицы,  $u$  – скорость среды, верхний индекс  $n$  указывает на предыдущее местоположение (предыдущий временной шаг),  $\Delta t$  – шаг по времени изменения параметров среды,  $\tau_p$  – коэффициент подобия силы Стокса и скорости частицы, относительно

потока  $\vec{F} = \frac{m_i}{\tau_p}(\vec{u} - \vec{u}_i)$ ,  $a_i$  – ускорение, возникающие из-за действия всех сил, кроме силы сопротивления потоку.

Для корректного учета вклада электростатических сил была рассмотрена задача о распределении поля потенциала вдоль оси реактора [Charman, 1980; Бурсиан, 1924; Мишин, 2013]. В работе приводится обобщенное аналитическое решение, как для случая вакуума, так и впервые полученное для газовой среды при атмосферном давлении (Рисунок 5). Наличие сгруппированного пространственного заряда в области пролета частицы формирует электрические потенциальные ямы (области I и III на рисунке 5), обусловленные положительным пространственным зарядом ионов в пространстве дрейфа, формирование которого приводится по описанному выше закону. В работе показано, что образование крупных частиц (размером много большим 10 нм) возможно только в таких потенциальных ямах.

Рассматривались две модельные задачи. Первая, связана с задачей «предназначенной» для определения статистических свойств агломерации малых частиц (Рисунок 6). В рамках второй задачи моделировались условия формирования крупных частиц (микрометрового диаметра) и исследовалось влияние технологических параметров установки на скорость формирования и размер таких частиц. Было установлено, что критический размер частицы, при котором нарушается баланс сил, и происходит вынос частицы из области потенциальной ямы зависит от многих факторов: величины заряда, глубины потенциальной ямы, расхода реагента или газа-носителя, температуры газа и др. В работе выполнено исследование важнейших их таких зависимостей.

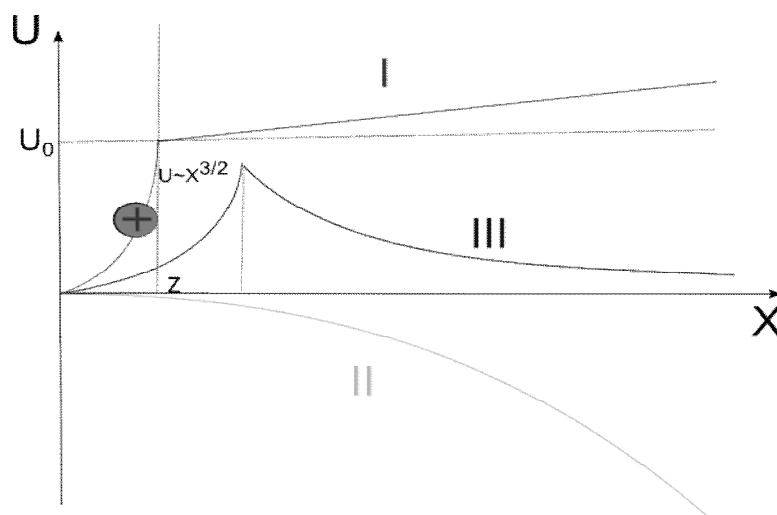


Рисунок 5 Распределение потенциала в области пролетного промежутка при атмосферном давлении.

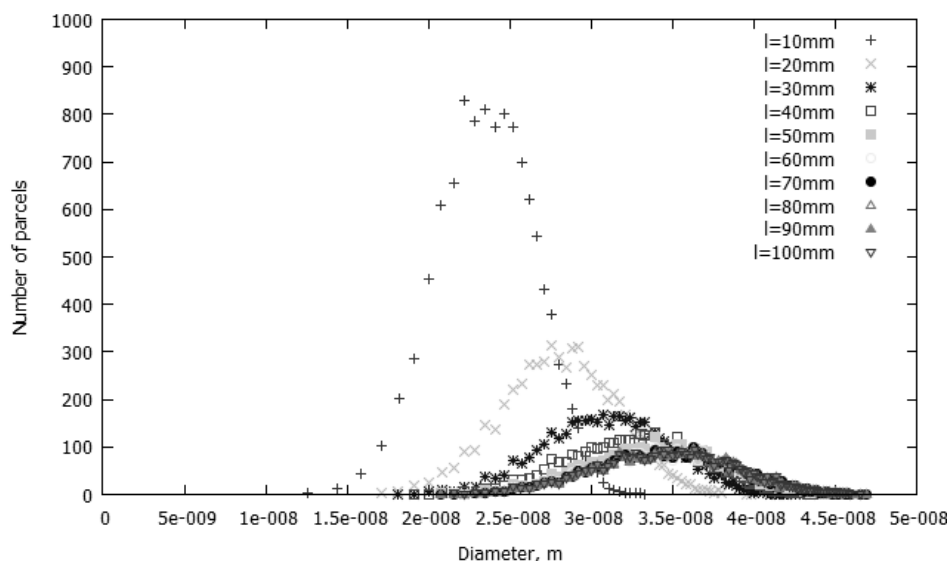


Рисунок 6. Распределение по размерам количества частиц, проходящих за 8 секунд через сечения, расположенные через каждые 10 мм от заземленного электрода и перпендикулярные направлению газового потока.

В главе три также показано, что крупные сферические объекты не могут формироваться из нейтрально заряженных частиц. Причиной возникновения агломератов микронного размера является приобретение исходно нейтральной частицей электрического заряда в области максимума пространственного потенциала, где наблюдается повышенная концентрация положительных ионов, инжектированных из разрядного промежутка. Баланс сил, из-за которого частица левитирует в области потенциальной ямы имеет место благодаря электростатическому взаимодействию.

Агломерациям второго уровня, которой посвящена **четвертая глава**, реализуется при формировании двумерных структур случайной конфигурации с характерными размерами в микрометровом диапазоне. В качестве ключевой гипотезы предполагалось, что формируемые структуры будут проявлять свойства аффинного самоподобия. Таким образом, становится возможным рассчитывать дробную метрическую размерность Хаусдорфа-Безинковича [Falconer, 1986] (величина  $D$  в пространстве с топологической размерностью  $d$ ):

$$M_d = \gamma(d)N(l)l^d \xrightarrow{l \rightarrow 0} \begin{cases} 0, & d > D \\ \infty & d < D, \end{cases} \quad (10)$$

где  $M_d$  — мера объекта в  $d$  – мерном пространстве,  $N(l)$  — количество шаров с радиусом  $l$ , покрывающих объект,  $\gamma(d)$  — параметр формы шара в  $d$  – мерном пространстве ( $\gamma(1) = 1$ ,  $\gamma(2) = \pi/2$ ,  $\gamma(3) = \pi/6$ ).

Использование дробной размерности позволяет проводить количественные оценки сложности образующихся в результате агломерации второго уровня поверхностных структур. При проведении таких оценок, первоначально рассматривалась диффузионная природа агломератов и использовалась, соответственно, модель диффузионно-ограниченной агрегации, предложенная Виттенем и Сандером [Witten и Sander, 1983]. Затем, базируясь на выводах первой главы, был сделан переход к рассмотрению диэлектрического пробоя. В соответствии с моделью Нимейера, Пьетронеро и Висманна [Niemeyer et al., 1984] был выбран степенной критерий роста проводящих каналов, то есть вероятность возникновения пробоя  $p(E) \sim E^\eta$ , где  $\eta$  – показатель (параметр) роста. При этом решалась задача определения потенциала электростатического поля для заданного распределения электрических зарядов на каждом шаге формирования канала как решение уравнения Пуассона [Смирнов, 1991; Морозов, 2002; Кухта, 1995; Божокин и Паршин, 2001; Мандельброт, 2002]:

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (11)$$

где  $\varphi$  – потенциал,  $\rho$  – объемная плотность зарядов. Образующиеся в результате диэлектрического пробоя структуры являются так называемыми физическими фракталами с размерностью 1.7 (Рисунок 7). Поскольку процесс формирования фракталов стохастический, анализ данных проводился только после статистического усреднения по набору независимых реализаций объекта. Найдены зависимости величины фрактальной размерности от среднего диаметра  $\bar{D}$  и среднеквадратичного отклонения  $\sigma$  диаметров частиц, формирующих данный фрактал. Учет свойств кристаллической подложки был выполнен путем использования «безрешеточного» алгоритма поведения частиц вблизи кластера [Смирнов, 1991].

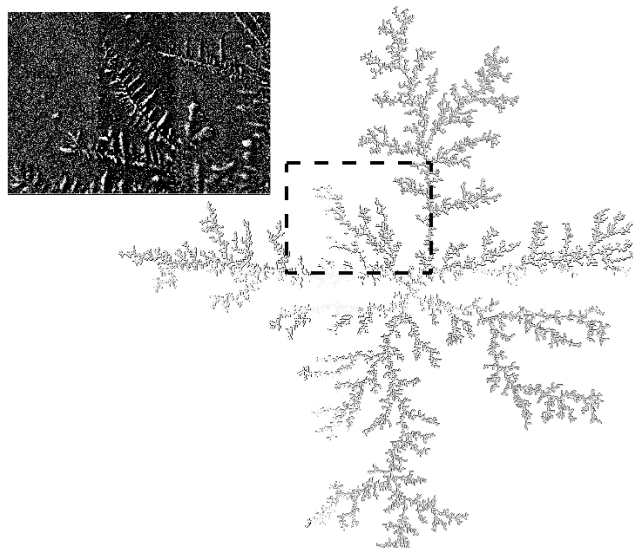


Рисунок 7. Соответствие фрактальных структур, получаемых экспериментально (черный фон) и получаемых в рамках модели НПВ. Пунктиром выделена область качественного соответствия.

В работе сделан переход к рассмотрению мультифракталов как математическому абстрактному понятию. Спектр обобщенных фрактальных размерностей  $D_q$ , характеризующий некоторое распределение точек в пространстве определяется через функцию показателей ( $q$ ) массы  $\tau$  объекта:

$$D_q = \frac{\tau(q)}{q-1} \quad (12)$$

Показано, что получаемые в результате моделирования агломерации фракталы являются неоднородными и представляет из себя мультифракталы. Для их характеристики необходим целый спектр обобщенных фрактальных размерностей  $D_q$  для бесконечного набора значений  $q$ . Данная размерность построена численно (Рисунок 8) для однозвенного метода Нимейера, Пьетронеро и Висманна.

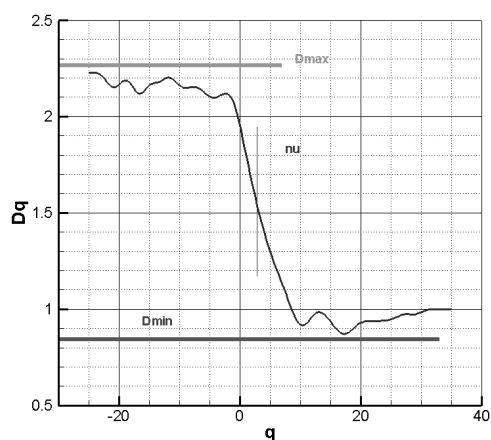


Рисунок 8. Обобщенная фрактальная размерность

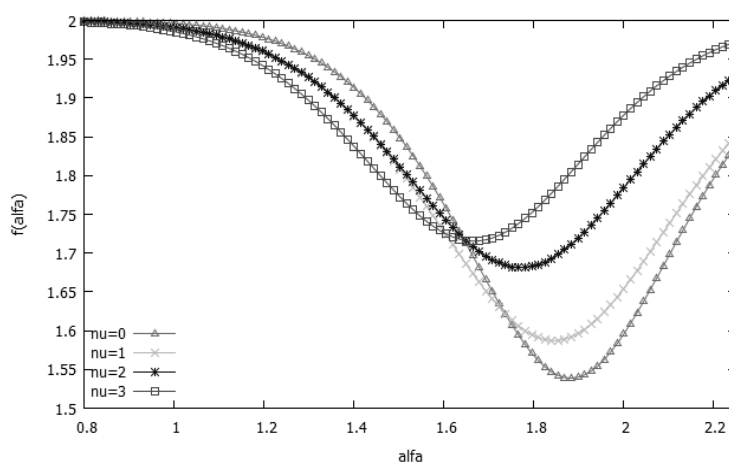


Рисунок 9. Зависимость Хаусдорфа – Безинковича от показателя Липшица – Гельдера для различных критериев роста проводящих каналов при пробое

Построен спектр сингулярностей мультифрактала [Божокин и Паршин, 2001]– величина  $f(\alpha)$  равна хаусдорфовой размерности некоторого однородного фрактального подмножества из исходного множества, которое дает доминирующий вклад в статистическую сумму при заданной величине  $q$ . Показатель Липшица-Гельдера и мультифрактальный спектр  $\{\alpha, f(\alpha)\}$  связаны с обобщенной массой через преобразование Лежандра:

$$\alpha = \frac{d\tau}{dq} \quad (13)$$

$$f(\alpha) = q \frac{d\tau}{dq} - \tau$$

С учетом особенностей СЭМ изображений, характеризуемых минимальным регистрируемым объектом (разрешающая способность) и размером регистрируемой области получена зависимость Хаусдорфа-Безинковича для различных критериев роста проводящих



каналов при пробе (Рисунок 9). Проведены аналогии между экспериментально полученной зависимостью (Рисунок 10) дробной метрической размерности Хаусдорфа-Безинковича от технологических параметров эксперимента и показателя Липшица-Гельдера.

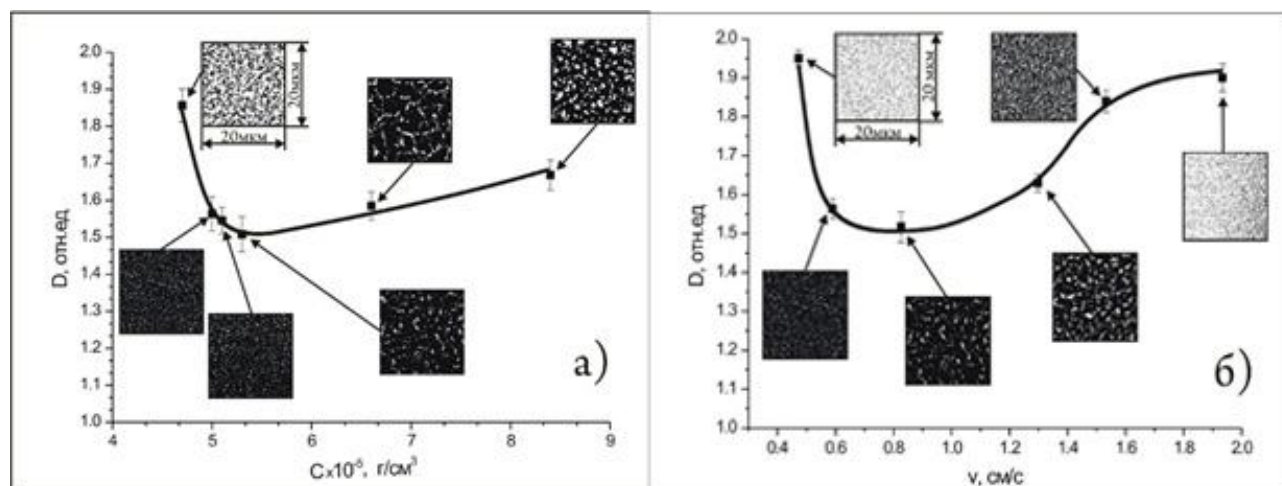


Рисунок 10. Зависимость фрактальной размерности для различных параметров работы реактора:

а) Концентрации реагента б) Скорости газового потока

## Заключение

Несмотря на очень большую разницу в масштабах рассматриваемых объектов (характерные размеры от  $10^{-9}$  до  $10^{-1}$  метра), удалось, базируясь на анализе большого числа экспериментальных данных, выделить типы агломерации, а также применить подходы математического моделирования для всех рассмотренных выше процессов и явлений, характерных для агломерации каждого типа. Разработка каждой последующей модели базировалась на результатах численного эксперимента или аналитическом решении и верифицировалась экспериментом.

В результате выполнения работы

- разработаны математические модели формирования структур I, II и III типа, состоящих из наночастиц;
- построены численные методы и алгоритмы решения для каждой математической модели;
- реализованы многопоточное и многопроцессорное вычислительные приложения для получения количественных соотношений рассматриваемых явлений и процессов;
- проведены серии расчетов, направленные на выявление причин и закономерностей формирования упорядоченных наноструктур;
- проведено согласование разрабатываемых математических моделей на различных пространственных масштабных уровнях и выполнено сравнение с экспериментальными данными - были определены основные физические закономерности, ответственные за формирование осадка;

- определены закономерности образования цепочек нановещества, сферических крупных частиц и разветвленных поверхностных объектов;

- аналитически решена задача распределения потенциала в пролетном промежутке для воздушной среды с атмосферным давлением;

- выполнено изучение и прогнозирование поведения процессов и явлений происходящих на поверхности осаждаемого покрытия и подтверждена гипотеза о возникновении пробойных явлений.

### **Список публикаций автора по теме диссертации**

*В рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК:*

- 1 Болдырев Ю.Я. Моделирование процесса роста нанопленок методом химического осаждения из газовой фазы. / Болдырев Ю.Я., **Замотин К.Ю.**, Петухов Е.П. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия Информатика. Телекоммуникации. 2011. Т. 2, № 6 (138). с. 102-108.
- 2 Болдырев Ю.Я. Моделирование процесса роста нанопленок методом химического осаждения из газовой фазы / Болдырев Ю.Я., **Замотин К.Ю.**, Петухов Е.П. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Вычислительная математика и информатика. 2012. № 46 (305). с. 19-30.
- 3 **Замотин К. Ю.** Моделирование дефектов покрытия тонких слоев наноматериала / Замотин К. Ю., Мишин М. В. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Материаловедение. 2014. №4 (207). с. 166-173.

*В сборниках тезисов и трудов конференций\*:*

- 4 Болдырев Ю.Я., Захаревич Н.В., **Замотин К.Ю.**, Петухов Е.П., Цикин И.А. Удаленный доступ к среде моделирования процессов газофазного синтеза наноразмерных структур и наноматериалов на базе кластерного вычислителя. // Вторая международная конференция «Образование для сферы нанотехнологий: современные подходы и перспективы» Секция: «Дистанционное обучение. Системы коллективного пользования». 2010. Т.2. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, с. 134-139.
- 5 Александров С.Е., Болдырев Ю.Я., **Замотин К. Ю.**, Петухов Е. П., Уваров А.А. Суперкомпьютерные технологии и проблемы газофазного синтеза в нанотехнологиях. // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2011): труды международной научной конференции (МГУ им. М.В.Ломоносова. Москва.) [Электронный ресурс] 2011 г.
- 6 Александров С.Е., Болдырев Ю.Я., Греков Ф.Ф., **Замотин К.Ю.**, Петухов Е.П., Протопопова В.С., Высокопроизводительные вычисления и нанотехнологии на примере задач газофазного синтеза. //Труды Международной научной конференции «Научный сервис в сети Интернет: экзафлопное будущее». М.: Изд-во МГУ, 2011 г. с. 41.
- 7 Болдырев Ю.Я., Петухов Е. П., **Замотин К.Ю.** Высокопроизводительные вычисления в задачах газофазного синтеза получения наноматериалов. // Книга «Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и промышленности» (ред. В.А.Садовничий, Г.И.Савин, В.В.Воеводин). Изд-во МГУ, Москва, 2012 г., с. 69-75.
- 8 **Замотин К.Ю.** Моделирование формирования частиц диоксида кремния микрометрового диапазона // XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 16-19 сентября 2014г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2014, с. 120-122.