

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки

ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МЕХАНИКИ
Российской академии наук



125040, Москва, Ленинградский пр-т, д.7, стр.1
тел. (495)946-18-06, 946-18-03; факс: (495)946-18-03
e-mail: iam@iam.ras.ru

УТВЕРЖДАЮ

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института прикладной механики
Российской академии наук,
доктор технических наук, профессор

А. Н. Власов

« 05 » июля 2022 г.

" 05 " июля 2022 г.

Исх. № 11509/ *Б.Н.*

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института прикладной механики Российской академии наук (ИПРИМ РАН)
о диссертационной работе Федотова Алексея Юрьевича
«Многоуровневое математическое моделирование процессов формирования
наноструктур в газовой среде», представленной на соискание учёной степени
доктора технических наук по специальности 1.2.2 – Математическое
моделирование, численные методы и комплексы программ

Диссертационная работа Федотова А.Ю. посвящена решению важной научной проблемы – построению и реализации математической модели, предназначенной для описания процессов конденсации, формирования, роста и внедрения наноструктур в технических системах для повышения качественных и функциональных характеристик наноматериалов.

Актуальность темы исследования. Актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью исследования и проектирования новых перспективных материалов, включающих в себя наноразмерные или наноструктурированные объекты. Конденсационные процессы встроены во многие задачи в области формирования или функционирования наноматериалов. Механизмы взаимодействия, формирования, роста и структурирования наноэлементов могут реализовываться непосредственно в газовых средах, на поверхностях материалов и нанопленках или внутри объема сред. Важность анализа конденсационных процессов связана с их непосредственным влиянием на основополагающие и функциональные свойства проектируемых наноматериалов. Их детальное изучение является

актуальной проблемой, ибо позволяет создавать новые объекты или устройства с перспективными управляемыми характеристиками.

Разработка и создание новых перспективных материалов или конструкций является сложным, трудоемким и дорогостоящим процессом. Важную роль в данном процессе занимает аппарат математического моделирования, который выступает в качестве универсального инструмента для исследования свойств проектируемых образцов, анализа основных физико-химических механизмов. В области нанотехнологий, где прямой экспериментальный мониторинг бывает затруднен или невозможен вследствие малости исследуемых объектов, математическое моделирование имеет несомненные преимущества, которые порой позволяют снизить суммарную стоимость разработки новых наноматериалов благодаря сокращению различного вида издержек и прогностической подготовке изготовления образцов. Корректировка технологических параметров и верификация производственных режимов при помощи математического моделирования являются важными стадиями создания инновационных наноструктурированных композитов и материалов.

Связь работы с планами соответствующих отраслей науки и народного хозяйства. Диссертационная работа относится к п. 2. «Индустрия наносистем» приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в РФ и п. 7. «Компьютерное моделирование наноматериалов, наноустройств и нанотехнологий» из перечня критических технологий Российской Федерации, утвержденных Указом Президента РФ № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и Перечня критических технологий Российской Федерации» от 7 июля 2011 г.

Структура и содержание диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, перечня основных сокращений и обозначений, списка литературы, трех приложений. Объем основного текста составляет 359 страниц, в том числе 210 рисунков и 7 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность исследований по теме диссертации, сформулированы цель работы, предмет, объект и конкретные задачи. Изложены научная новизна, значимость, теоретическая и практическая полезность работы. Рассмотрены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит описание многоуровневой математической модели задачи формирования наноструктур в газовой среде. Модель включает в себя три уровня: уровень квантовой механики, уровень молекулярной динамики и уровень мезодинамики частиц. Делается попытка использовать квантово-механические методы для получения параметров молекулярной динамики. Считается, что переход от молекулярной динамики

к мезодинамике частиц осуществляется при прекращении конденсации свободных атомов и молекул в наночастицы. Приведены различные виды потенциалов взаимодействия, как парные, так и многочастичные. Для корректировки и поддержания требуемых термодинамических условий в работе применялись различные алгоритмы термостатов и баростатов. Применительно к уравнениям молекулярной динамики и мезодинамики частиц адаптированы и апробированы численные методы различного порядка точности.

Вторая глава посвящена структуре, тестированию и особенностям реализации проблемно-ориентированного комплекса для теоретических исследований и моделирования основополагающих механизмов формирования, конденсации, роста и взаимодействия наноструктур в газовой среде. Программный комплекс имеет блочно-модульную структуру, что обеспечивает упрощенное переключение между его составными частями. К основным положениям и алгоритмам, реализованным в программном комплексе, относятся: выявление атомов, сгруппированных в наноструктуры; определение равномерности нанопленок и нанокомпозитов; установление химического состава и пропорций исходных элементов наноструктур; определение доли сконденсированных атомов и молекул; поиск структурных и размерных свойств нанообъектов; выяснение внутренней структуры наночастиц, нанопленок, подложек и анализ типовой наночастицы для данного материала. Программный код написан при помощи высокоуровневых языков программирования, в том числе C++, Fortran, Pascal, TCL. Рассмотрены результаты тестовых расчетов, приведены примеры работы термостатов и баростатов, представлены исследования на сходимость и устойчивость.

В третьей главе приведены результаты исследований процессов образования и конденсации наноструктур, используемых для питания растений из газовой среды. Вычислены равновесные молекулярные конфигурации основных элементов, находящихся в наносистеме после сжигания таблетки с минеральными удобрениями. Получены основные свойства и химический состав исследуемых наночастиц. Проведена проверка равномерности распределения наночастиц и свободных молекул композиционного состава внутри рассматриваемой системы. Рассмотрена возможность управления процессами агломерации и интенсивностью роста наноструктур данного состава при помощи введения в наносистему атомов серебра. Приведены результаты экспериментального исследования и анализа осаждения минеральных наночастиц из газовой среды.

Четвертая глава посвящена результатам моделирования механизмов агломерации и роста металлических наночастиц. Показано, что процесс конденсации металлических нанокластеров разделен на стадию объединения

свободных атомов и стадию укрупнения уже существующих наночастиц. Рассмотрены процессы роста наночастиц для различных составов, в том числе комбинаций разных соотношений серебра, меди, цинка, золота. Построены зависимости свойств наноструктур от пропорции масс исходных элементов. Вычислены основные характеристики образующихся наночастиц: размер, количество, концентрация, состав. Показана возможность создания наночастиц различного строения: нанокластеры серебро-медь имеют смешанную структуру, наноэлементы серебро-цинк обладают оболочечным строением, наночастицы серебро-золото-цинк формируются многослойно. Для проверки статистической гипотезы о принадлежности к определенным законам распределения свойств сформированных наночастиц использован критерий Пирсона, проведено интервальное оценивание параметров наноструктур.

Пятая глава содержит результаты вычислительных экспериментов по формированию наноструктур, которые применяются в наноаэрозольных системах и пожаротушащих газогенераторах. Для основных компонентов состава определены равновесные геометрические конфигурации молекул, проведено исследование механизмов образования и роста нанообъектов, формируемых в аэрозольных средах, вычислены основные размерные, структурные и количественные параметры наноэлементов. В качестве прикладной задачи решаемой путем моделирования подтверждена эффективность работы газогенератора в помещениях с электрооборудованием за счет активной агломерации воды в наноструктуры.

В шестой главе описаны результаты моделирования осаждения нанопленок на сплошные подложки. Приведены некоторые качественные результаты структур, полученные при напылении различных комбинаций химических элементов. Сделана попытка подобрать параметры и режимы технологического процесса молекулярно-лучевой эпитаксии с учетом состава среды, термодинамических условий, внутренней структуры, рельефа поверхности, интенсивности роста и свойств наноэлементов. Следует отметить, что в этой части работы предложен прогноз вида, свойств и структур перспективного наноматериала фотоэлектрического назначения с внедрением квантовых точек на основе галлия и сурьмы в область кремниевой нанопленки.

Седьмая глава посвящена результатам численных расчетов осаждения нанопленок на пористые подложки оксида алюминия. Показаны разные варианты эпитаксиального роста наноструктурированных покрытий, образованных атомами золота, серебра, титана, железа, галлия, меди, германия, палладия, платины. Установлено, что для различных элементарных типов осаждаемых атомов реализуются различные процессы взаимодействия нанообъектов и механизмы зарастивания пор и подложек. Вычислены

параметры и построены графические зависимости, описывающие степень и характер заполнения пор. Проанализирована атомарная структура (кристаллическая или аморфная) осаждаемых нанопленок и нанокластеров внутри поры.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. В работе описана многоуровневая математическая модель, включающая в себя впервые предложенный метод мезодинамики частиц, описывающий процессы конденсации и агломерации наноструктур с учетом их вращательного движения. Уровень мезодинамики частиц описывается соотношениями, моделирующими воздействия потенциальных полей, внешней среды в виде стохастической сбалансированной составляющей и силы трения для корректировки термодинамических параметров. Методы квантовой механики служат для вычисления параметров силового взаимодействия уровней молекулярной динамики.

Прикладная значимость и новизна связана с тем, что предложенная математическая модель позволяет на разных масштабных уровнях описывать механизмы формирования, роста, взаимодействия наноструктур и их внедрения в подложки. Методами моделирования для технологии термического синтеза показана возможность создания нанокластеров разной структуры и разделения процесса конденсации на две стадии: объединение свободных атомов и рост наночастиц. Подтверждено поглощение молекул воды наночастицами, формируемыми в пожаротушащем аэрозоле, что позволило оценить эффективность подобных технических систем, а также установлен основной механизм огнеподавления, который обеспечивают такие газогенераторы. Средствами моделирования найдены диапазоны параметров, определены режимы технологического процесса молекулярно-лучевой эпитаксии и спрогнозированы новые перспективные нанопленки, содержащие внедренные квантовые точки. Выявлены различные варианты формирования структур на пористых подложках, позволяющие прогнозировать и корректировать строение материала на наноуровне, и проанализированы способы управления процессами роста наноструктур.

Значимость для науки и практики результатов, полученных автором диссертации. Представленные в диссертации данные позволяют утверждать, что предложена многоуровневая модель, которая применена при решении пяти актуальных комплексных задач, имеющих важное прикладное значение с использованием соответствующих вычислительных экспериментов. Значимость решенных прикладных задач подтверждается наличием акта внедрения результатов диссертационной работы в производственные процессы ООО «Научно-производственная фирма «НОРД». Практическая значимость работы заключается в создании программно-вычислительного комплекса для

ЭВМ, предназначенного для оптимизации и проектирования новых перспективных наноматериалов с управляемыми механическими, термоэлектрическими, оптическими и фотолюминесцентными свойствами. Разработанный программный комплекс позволяет сократить издержки на проведение экспериментальных исследований, предсказать оптимальные технологические параметры изготовления наноматериалов.

Результаты диссертационной работы в виде математических моделей, численных алгоритмов и прикладных программ расчета процессов конденсации, движения, формирования, взаимодействия наноструктур и внедрения их в поверхностные слои твердых материалов используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова» при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Нанотехнологии и микросистемная техника».

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Предложенная математическая модель может быть использована для описания процессов конденсации, формирования, роста и встраивания наноструктур в системах для повышения качественных и функциональных характеристик наноматериалов. Разработанный программный комплекс может быть рекомендован для внедрения в научно-технических центрах, опытно-конструкторских предприятиях, промышленных лабораториях, научно-исследовательских организациях РАН (Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь; Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур РАН, Санкт-Петербург; Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток; Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН, Новосибирск; Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка; и др.) и высших учебных заведениях (Ижевский государственный технический университет им. М.Т.Калашникова, Ижевск; Орловский государственный университет имени И.С.Тургенева, Орел; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург; и др.) для исследования процессов изготовления и функционирования наноструктурированных материалов, связанных с газообразными средами.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов. Сформулированные в диссертационной работе научные заключения и выводы обоснованы. Они базируются на фундаментальных положениях квантовой механики, молекулярной динамики и физической механики. В диссертации представлен комплекс тестовых расчетов для проверки адекватности модели и достоверности работы программного комплекса. Проведены исследования на сходимость и устойчивость. Достоверность

полученных результатов исследований подтверждается удовлетворительным соответствием результатов численного моделирования и экспериментальных данных для задач питания растений из газовой среды, исследования работы газогенератора пожаротушающего наноаэрозоля, осаждения нанопленок на пористые подложки оксида алюминия. Реализовано сопоставление результатов моделирования и верификация вычислительных алгоритмов на разных уровнях математической модели.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению.

По содержанию работы можно сделать следующие замечания:

1. Введение и обзор работы в целом отражают современный уровень исследований, связанных с темой диссертации с моделированием масштабных эффектов в физике и механике, и в целом с мезо и наномеханикой. Тем не менее считаем необходимым указать на то что при этом был упущен (скорее всего по недоразумению) анализ известных фундаментальных работ зарубежных ученых, выполненных исследователями научных школ Е. Айфатнтиса, Ф. дель Изоллы, объединяющих ученых Европы и Америки, а также фундаментальных работ российских ученых в области молекулярного и квантового моделирования и в микро- и наномеханике. Например, в диссертации нет упоминания работ школы Г.Нормана в МФТИ (В. Стегайлов, А. Янилкин и др.), а также работ известной среди специалистов по молекулярному и квантовому моделированию школы МГУ (Ковалев В., Ларин А., Брюханов И. и др.). Не упомянуты и не анализируются исследования ученых Ведущей организации в области развития методов микро и нано-механики и их приложений, выполняемых начиная с 2000-х годов и изложенных в многочисленных публикациях в ведущих мировых изданиях.

2. По методу МД автор делает обычные, не ускоренные расчёты. Как правило, для роста плёнок этих времён недостаточно. В литературе есть много статей по методам ускорения МД для нахождения констант реакций и механизмов, которые затем используются в кинетическом методе Монте-Карло. Такая цепочка многомасштабного подхода хорошо известна. Есть работы и методы, позволяющие моделировать процессы роста на больших временах, например, кинетический метод Монте-Карло, в которых надо задавать константы всевозможных термоактивационных процессов (диффузии по поверхности, присоединении к кластеру, отлипанию, и т.д.).

3. Метод мезодинамики частиц используется только в первой главе. В остальных главах авторы решают задачи исключительно обычным методом молекулярной динамики. По-видимому, используют LAMMPS.

4. Квантовая механика, по-видимому, используется только для определения равновесной формы газовых молекул и апробации известных потенциалов. Потенциалов взаимодействия между молекулами газа найти в диссертации не удалось. Можно догадаться, что взаимодействие только электростатическое, ибо иных дальнедействующих потенциалов между атомами не приведено. Не совсем ясно, как рассчитывает автор взаимодействие между большими молекулами в мезодинамике частиц. Не удалось найти в каком месте это изложено в диссертации.

5. Рассматриваются очень маленькие системы с числом атомов в МД около 10 тысяч. Также изучается поведение систем в ограниченном наборе параметров. Можно ли при этом делать какие-нибудь количественные выводы? Рассматривают только быстрое (несколько нс!) охлаждение газов с 600 К до 300 К. Для роста пленок на подложках, по сути, сделаны только качественные выводы о том, что образуются островки.

6. Рассматриваются случаи, когда в расчетах мало времени, мало пространства и мало статистики (до 10 нс, для размеров пленки до 1-10 нанометров), но что будет дальше – ответа нет. Поэтому все результаты сделаны только о начальных стадиях процессов. Остается вопрос о том можно ли при этом определить скорость роста пленки, структуру пленок, структуру кластеров?

7. Автор полагает, что держит температуры подложки в термостате при конденсации. В целом это может нарушать обмен энергиями между падающими молекулами и подложкой, и может влиять на результат.

8. Основная идея предложенного комплекса – это метод мезодинамики. Но насколько он обоснован для задач роста пленки, насколько корректны его алгоритмы присоединения частиц друг к другу не вполне понятно.

9. Используется модель: "В случае приближении наноэлементов на расстояние ближе, чем R_{\min} , происходит их объединение. "Полагаем, что этот критерий требует дополнительного обоснования. Не учитываются кинетические эффекты, когда скорость частицы может быть достаточно большой, чтобы "выскочить" из потенциальной ямы.

Сделанные замечания не отражаются в целом на положительной оценке работы, оценке ее научной и прикладной значимости.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации. Автореферат в должной степени отражает содержание диссертации. Диссертация и автореферат соответствуют специальности 1.2.2 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ, следующим областям исследования, указанным в паспорте специальности:

п. 4 «Реализация эффективных численных методов и алгоритмов в виде комплексов проблемно-ориентированных программ для проведения вычислительного эксперимента»; п. 5 «Комплексные исследования научных и технических проблем с применением современной технологии математического моделирования и вычислительного эксперимента»; п. 8 «Разработка систем компьютерного и имитационного моделирования».

Подтверждение опубликованных основных результатов диссертации в научной печати. Основные результаты научных исследований, приведенные в диссертации, достаточно полно представлены в 94 опубликованных работах. Автором опубликовано 12 статей в журналах из списка ВАК РФ, 26 публикаций, включенных в зарубежные базы цитирования Web of Science, Scopus, Russian Science Citation Index, 6 глав в книгах, 1 монография, 49 статей в сборниках научных трудов и тезисов конференций. Следует также отметить, что автором получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ и 2 патента по тематике диссертации. Результаты исследований докладывались на ряде профильных международных и всероссийских конференциях, в том числе: «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (Россия, Волгоград); «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (Россия, Москва); Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Russia, Vladivostok); International Conference on Nanotechnology (Italy, Rome); «Математическое моделирование в естественных науках» (Россия, Пермь); «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии» (Россия, Ижевск); Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Россия, Санкт-Петербург); International Conference on Advanced Functional Materials and Composites (Spain, Barcelona); «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (Россия, Ижевск); International Conference on Applied Mathematics and Computer Science AMACS (Italy, Venice); «Нанозифика и наноэлектроника» (Россия, Нижний Новгород).

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней. Таким образом, диссертация «Многоуровневое математическое моделирование процессов формирования наноструктур в газовой среде» Федотова А.Ю. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной проблемы, связанной с разработкой и научным обоснованием теоретических положений, физико-математических моделей, алгоритмических, методических и программных средств для исследования закономерностей процессов коагуляции, структурирования и механической интеграции нанокластеров.

Представленная работа по форме и содержанию соответствует критериям, предъявляемым Высшей аттестационной комиссией при Минобрнауки Российской Федерации в отношении докторских диссертаций, которые установлены пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Федотов Алексей Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.2.2 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ.

Отзыв составлен главным научным сотрудником, заведующим лабораторией «Неклассических моделей механики композиционных материалов и конструкций» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт прикладной механики Российской академии наук», доктором технических наук, профессором Лурье Сергеем Альбертовичем.

Отзыв на диссертацию и автореферат рассмотрен, обсужден и одобрен на заседании Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт прикладной механики Российской академии наук», протокол № 06/22-УС от 05.07. 2022 г.

Директор ИПРИМ РАН
д.т.н.


А.Н.Власов

Главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией «Неклассических
моделей механики композиционных
материалов и конструкций»
Института прикладной механики
Российской академии наук,
доктор технических наук, профессор


С.А. Лурье

Подпись руки д.т.н. А.Н.Власова и проф, д.т.н. С.А Лурье заверяю
Ученый секретарь ИПРИМ РАН


Ю.Н.Карнет

«05» июля 2022 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт прикладной механики Российской академии наук (ИПРИМ РАН);
адрес: 125040, г. Москва, Ленинградский проспект, д. 7, стр. 1;
тел.: +7 495 946-18-06;
e-mail: iam@iam.ras.ru