

**ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ П. Н. ЛЕБЕДЕВА РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Воронков Роман Анатольевич

**Моделирование эффектов, связанных с изменением межатомного
потенциала, вызванного экстремальным возбуждением электронной
подсистемы диэлектриков, облучаемых быстрыми тяжелыми ионами и
фемтосекундными лазерными импульсами**

Специальность: 01.04.02

«Теоретическая физика»

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Волков А.Е.

Москва – 2020

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Эффект изменения межатомного потенциала под действием экстремальных электронных возбуждений.....	11
1.1. Взаимодействие быстрых тяжелых ионов с веществом.....	11
1.2. Взаимодействие фемтосекундных лазеров на свободных электронах с конденсированным веществом.....	13
1.3. Современное состояние теоретических моделей описания треков БТИ и пятен фемтосекундных ЛСЭ.....	15
1.4. Эффект изменения межатомного потенциала под действием электронных возбуждений.....	17
Заключение по Главе 1.....	19
Выводы из Главы 1.....	19
Глава 2. Моделирование электронных возбуждений в треках БТИ.....	21
2.1. Формализм комплексной диэлектрической функции.....	21
2.2. Монте-Карло модель эволюции электронного газа в треке БТИ.....	28
2.3. Моделирование электронных возбуждений в ZnO и MgO.....	30
Заключение по Главе 2.....	36
Выводы из Главы 2.....	36
Глава 3. Моделирование атермических превращений.....	37
3.1. Переход от многочастичного уравнения Шредингера к одночастичному.....	37
3.2. Краткий обзор <i>ab-initio</i> моделей для расчета электронной структуры вещества.....	42
3.3. Теория функционала плотности.....	51
Заключение по Главе 3.....	59
Выводы из Главы 3.....	59
Глава 4. Атермические эффекты в различных веществах.....	61
4.1. Параметры моделирования и модельные предположения.....	61
4.2. Проверка модели на примере алмаза.....	62
4.3. Оксид алюминия: возникновение суперионного состояния.....	72

4.4. Оксид титана: переход между различными твердотельными фазами.....	82
4.5. Оксид иттрия и хлорид натрия: зависимость стабильности ширины запрещенной зоны от степени ионности материала.....	86
4.6 Атермические эффекты в треках быстрые тяжелых ионов.....	92
Заключение по Главе 4.....	93
Выводы из Главы 4.....	94
Заключение.....	95
Благодарности.....	97
Обозначения.....	98
Список использованной литературы.....	99

Введение

Актуальность темы исследования

Быстрые тяжелые ионы (БТИ [1]) с массой более 10 масс протона и энергией более 1 МэВ на нуклон, а также высокоинтенсивные лазерные импульсы (например, фемтосекундные импульсы рентгеновских лазеров на свободных электронах (ЛСЭ [2])) при взаимодействии с конденсированным веществом тратят большую часть своей энергии на возбуждение электронной подсистемы материала [3]. Релаксация этой избыточной энергии может приводить к заметным нано-микроразмерным структурным изменениям мишени [4,5].

Подобная модификация материалов представляет значительный интерес для различных приложений. В частности, и БТИ и ЛСЭ используются для изменения объемной и поверхностной структуры материалов [6,7]. БТИ также применяются в ионно-лучевой терапии [8] и для исследования способов эффективной защиты материалов и живых организмов от тяжелых осколков деления [9,10]. ЛСЭ широко применяются для получения и исследования разогретого плотного вещества (warm dense matter) – промежуточного состояния между конденсированной материей и горячей плазмой, которое может быть обнаружено в ядрах некоторых звезд и планет [11].

Постоянно расширяющаяся область применения пучков БТИ и ЛСЭ формирует интерес к созданию теоретических моделей, направленных на формулирование программ экспериментов и интерпретацию экспериментальных данных.

С фундаментальной точки зрения, взаимодействие ЛСЭ и БТИ с веществом интересно из-за экстремально малых пространственно-временных масштабов и высоких плотностей выделяемой энергии, что создает значительные трудности для применения устоявшихся макроскопических моделей [12,13].

Развитие вычислительной техники позволило создать модели, свободные от макроскопических предположений [14]. Для исчерпывающего описания кинетики возбужденного вещества эти модели предполагают учет многочисленных эффектов, часто требующих ресурсоемких квантовомеханических расчетов. Например,

рассматриваемое в данной работе изменение межатомного потенциала под действием сильного электронного возбуждения может приводить к атермическому плавлению – деструктуризации решетки облученной мишени за субпикосекундные времена без ее существенного нагрева [15].

Эффекты проявления подобного сильного возбуждения электронной подсистемы на сегодняшний день изучены недостаточно. Учитывая, что они могут сильно изменять значения начальных параметров, управляющих кинетикой последующих стадий возбуждения и релаксации материалов, можно говорить об острой востребованности моделей и исследований, проясняющих роль атермических эффектов в треках БТИ и лазерных пятнах.

Цели и задачи работы

1. Оценка необходимости учета эффектов, связанных с изменением межатомного потенциала диэлектриков под воздействием экстремального электронного возбуждения в треках БТИ.

2. Исследование нестабильности атомной и электронной структур в материалах с различной степенью ионности связей под действием высоких электронных температур.

3. Установление общих закономерностей, связанных с атермическим изменением межатомного потенциала в диэлектриках на примере Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , NaCl .

Результаты работы, выносимые на защиту

1. Оценка пороговых электронных температур, стимулирующих атермические превращения в Al_2O_3 , Y_2O_3 , NaCl и TiO_2 . Описание кинетики этих превращений.

2. Демонстрация возможности существования ранее не наблюдавшихся фаз в диэлектриках, облучаемых фемтосекундными лазерами. В частности, для Al_2O_3 показана возможность возникновения суперионного состояния, при котором подрешетка алюминия остается стабильной, а подрешетка кислорода атермически пла-

вится за ~ 300 фс. В оксиде титана описана кинетика появления новой метастабильной фазы, остающейся устойчивой даже после релаксации электронного возбуждения.

3. Предсказаны пороговые электронные температуры, вызывающие коллапс запрещенной зоны в различных диэлектриках (Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3) в течение – характерного времени электронных возбуждений в пятнах лазеров на свободных электронах (~ 500 фс). Показана зависимость стабильности ширины запрещенной зоны от степени ионности связей облучаемого материала. Продемонстрировано, что за характерное время и при характерных интенсивностях электронных возбуждений в треках БТИ (~ 50 фс) запрещенные зоны ковалентных и слабо-ионных соединений существенно уменьшаются. Это влияет на дальнейшую кинетику облученного материала, в частности на скорость обмена энергией между электронами и решеткой.

Научная новизна работы

В ходе выполнения диссертационной работы были впервые рассмотрены и решены следующие задачи:

1. Исследованы эффекты, связанные с изменением межатомного потенциала в диэлектриках с различной степенью ионности связей. Эти явления ранее изучались только в металлах и простых веществах с ковалентной связью.

2. Предсказано возникновение ранее не описанных новых фаз в оксиде алюминия и оксиде титана, возникающих в результате атермического фазового перехода.

3. Оценена значимость изменения межатомного потенциала в результате сильного электронного возбуждения для кинетики формирования треков быстрых тяжелых ионов.

4. Показана зависимость стабильности ширины запрещенной зоны от степени ионности связей при атермических превращениях.

Достоверность

1. Используемая в работе модель была протестирована на примере алмаза – результаты моделирования оказались в хорошем соответствии с результатами экспериментов.

2. Результаты работы были опубликованы в международных рецензируемых журналах с высоким рейтингом. Достоверность сделанных выводов не вызвала сомнений у рецензентов.

3. Представленные в работе результаты получены с помощью теории функционала плотности – одним из наиболее точных и успешных подходов, описывающих электронную структуру вещества.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные результаты расширяют понимание явлений, связанных с воздействием экстремального электронного возбуждения, возникающего в материалах, облучаемых БТИ и фемтосекундными лазерными импульсами.

Проведенный анализ значимости кратковременного изменения электронной структуры и межатомных потенциалов материалов в треках БТИ указывает направления необходимой модификации используемых моделей трекообразования.

Предсказанное существование новых фаз в оксидах алюминия и титана стимулирует формулирование программ экспериментов по получению и изучению новых материалов, обладающих уникальными свойствами.

Методология и методы исследования

В работе использовались современные аналитические и численные методы статистической и квантовой механики, теории конденсированного состояния, физической кинетики, компьютерное моделирование.

Расчеты проводились на современных высокопроизводительных вычислительных компьютерных системах (кластерах) НИЦ Курчатовский институт и Центра по изучению тяжелых ионов имени Гельмгольца (GSI, Дармштадт, Германия).

Для описания кинетики и определения параметров возбужденной электронной подсистемы в треке БТИ применялась ранее разработанная в группе Монте-Карло модель TREKIS [10]. Моделирование вызываемого этим возбуждением изменения межатомного потенциала выполнялось методами *ab-initio* молекулярной динамики на основе теории функционала плотности. Для этого моделирования использовался свободный программный пакет Quantum Espresso [16].

Апробация работы

Материалы, представленные в диссертации, были доложены на следующих международных конференциях и семинарах:

- 9-я Международная Конференция по Физике быстрых тяжёлых ионов в материалах (SHIM-2015) (18 – 21 мая 2015 г., г. Дармштадт, Германия);
- 19-я Международная Конференция по радиационным эффектам в диэлектриках (REI-19) (2 – 7 июля 2017 г., г. Версаль, Франция);
- Международный семинар «Неделя материаловедения» (MAT Science Week 2018), (24 – 27 апреля 2018 г., г. Дармштадт, Германия);
- 10-я Международная Конференция по Физике быстрых тяжёлых ионов в материалах и 28-я Международная Конференция по атомным столкновениям в твердых телах (SHIM-ICACS 2018), (1 – 6 июля 2018 г., г. Кан, Франция);
- 7-я Международная Конференция «Общество инженеров фотооптического приборостроения: оптика+оптоэлектроника» (SPIE: Optics+optoelectronics 2019) (1 – 4 апреля 2019 г., г. Прага, Чехия);
- 20-я Международная Конференция по радиационным эффектам в диэлектриках (REI-20) (19 – 23 августа 2019 г., г. Нур-Султан, Казахстан);

Личный вклад автора

1. Определен уровень электронного возбуждения в MgO и ZnO в нанометрической окрестности траекторий быстрых тяжелых ионов, что позволило оценить

значимость эффектов, вызванных изменением межатомного потенциала для кинетики формирования треков БТИ.

2. При помощи программного пакета Quantum Espresso на основе теории функционала плотности предсказаны пороговые уровни электронного возбуждения, приводящие к атермическим фазовым переходам в Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , NaCl . Исследована кинетика этих переходов.

3. Показана возможность существования суперионного состояния Al_2O_3 – состояния одновременно проявляющего свойства твердого тела и жидкости в одном материале.

4. Показана зависимость стабильности запрещенной зоны от степени ионности межатомных связей в диэлектриках и уровня возбуждения электронной подсистемы материала.

Публикации автора

По материалам диссертации опубликовано 3 печатные работы автора, относящихся к категории статей в научных журналах и докладов в сборниках материалов конференций, которые внесены в список рецензируемых журналов, индексируемых в системах Web of Science и SCOPUS, и рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

1. Voronkov R.A., Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Monte-Carlo modeling of excitation of the electron subsystem of ZnO and MgO in tracks of swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2015. № 365. С. 468.

2. Voronkov R.A., Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Ab-initio modeling of Al_2O_3 lattice instability under extreme excitation of the electronic system // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2018. № 435. С. 87.

3. Voronkov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Superionic state in alumina produced by nonthermal melting // *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*. 2020. № 14. С. 1900641.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа содержит 108 страниц, включает 38 рисунков и 2 таблицы. Список цитированной литературы содержит 113 наименований.

В первой главе дается общий обзор физики и моделей взаимодействия быстрых тяжелых ионов и фемто-секундных лазеров с веществом. Проанализированы приближения, лежащие в основе этих моделей.

Во второй главе использование Монте-Карло (МК) программы TREKIS позволило получить характерные параметры электронного возбуждения в треках БТИ в MgO и ZnO.

В третьей главе рассматривается методология моделирования эффекта изменения межатомного потенциала. Обосновывается необходимость использования *ab-initio* моделей, дается их краткий обзор и обосновывается выбор одной из них.

В четвертой главе проводится тестирование выбранного метода на примере алмаза и представляются результаты моделирования атермических превращений в различных диэлектриках и полупроводниках при условиях, типичных для электронного возбуждения в треках БТИ и пятнах ЛСЭ.

Глава 1. Эффект изменения межатомного потенциала под действием экстремальных электронных возбуждений

1.1 Взаимодействие быстрых тяжелых ионов с веществом

Быстрые тяжелые ионы (БТИ, масса более 10 масс протона, энергия более 1 МэВ на нуклон) при столкновении с конденсированным веществом теряют большую часть своей энергии на возбуждение электронной подсистемы мишени [17,18].

Максимум электронных потерь приходится на т.н. Брэгговский пик [19] (Рисунок 1.1), который реализуется для ионов с энергиями 0.5-20 МэВ/нуклон. Линейные потери энергии для таких ионов достигают нескольких десятков кэВ/нм, что кратковременно создает в мишени область с экстремальным количеством избыточной энергии в электронной подсистеме. Последующая релаксация этой избыточной энергии может приводить к существенным структурным изменениям мишени в нанометрической окрестности траектории иона [20].

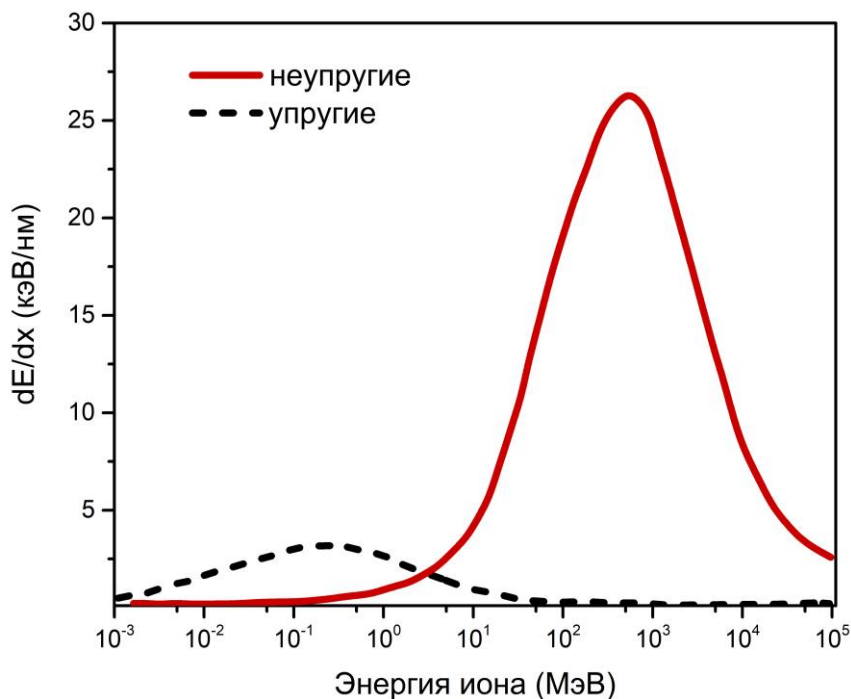


Рисунок 1.1. Зависимость энергетических потерь иона Au в SiO₂ от энергии налетающего иона [21].

В результате образуется трек иона: поврежденная область цилиндрической формы длиной порядка микрона и радиусом порядка 10 нанометров. На облученной поверхности также возможно образование наноразмерных бугорков или их цепочек в случае облучения под малыми углами к поверхности [22,23].

Подобные изменения представляют значительный интерес для различных областей прикладной науки. В частности, БТИ используются для наноразмерной структурной модификации материалов. В сочетании с химическим травлением образцов, облучение БТИ дает возможность получения различных мембран и наноструктур как цилиндрической, так и конической, и даже шарообразной формы (квантовые точки) [6,24].

Облучение ионами углерода используется при терапии раковых опухолей. Характеристики пучка подбираются так, чтобы максимум электронных потерь (Брэгговский пик) приходился на область с раковыми клетками. Релаксация избыточной энергии приводит к разрушению злокачественных образований [8,25].

Также, облучение тяжелыми ионами используется для исследования способов эффективной защиты электроники и живых организмов от тяжелых осколков деления в условиях космоса и радиационного воздействия [10,26].

С фундаментальной точки зрения треки БТИ интересны из-за уникальных экстремально малых пространственно-временных масштабов и высоких плотностей выделяемой энергии.

Кинетику возбуждения и релаксации материала при облучении БТИ можно условно разбить на несколько этапов, каждый из которых имеет свои характерные временные масштабы [27]:

- 1) Возбуждение электронной подсистемы мишени налетающим ионом происходит за времена меньшие 10^{-17} с.

- 2) В течение ~ 10 фс после пролета БТИ происходит быстрое распространение генерируемых электронов, возникают электронные каскады и происходят Оже-распады ионизованных глубоких оболочек.

- 3) Затем, возбужденные электроны в центральной области трека (~ 10 нм) термализуются за времена порядка 50-100 фс после пролета БТИ.

4) Примерно в это же время (100 фс после пролета БТИ) становится заметной передача энергии от электронов решетке.

5) Релаксация возбужденной ионной подсистемы происходит за наносекундные времена (10^{-9} с) и может приводить к наблюдаемым структурным изменениям.

Столь малые временные масштабы и значительная степень неравновесности процессов ставят под вопрос применимость многих устоявшихся теоретических моделей, основанных на локальном равновесии. Это стимулирует построение моделей взаимодействия БТИ с различными классами материалов [12,13,28].

1.2. Взаимодействие фемтосекундных лазеров на свободных электронах с конденсированным веществом

В лазерах на свободных электронах (ЛСЭ) когерентное излучение является результатом прохождения пучка электронов через ондулятор: периодическую систему электромагнитных полей, отклоняющих пучок [29].

Энергия излучаемых фотонов при этом зависит от начальной энергии пучка и параметров ондулятора. В связи с этим, в отличие от лазеров других типов, ЛСЭ может создавать излучение в очень широком диапазоне энергий: от инфракрасного излучения, до жесткого рентгена. Длительность пучка может быть порядка десятка фемтосекунд [30].

Интенсивности таких лазеров достаточно, чтобы вызывать серьезные структурно-фазовые изменения в облучаемом материале всего одним импульсом. Однако, в отличие от БТИ, размер поврежденной области имеет микронные размеры [3].

Так же, как и БТИ, ЛСЭ широко используются для структурирования материалов. Причем, помимо модификации формы мишени, возможны также превращения между различными полиморфами одного и того же вещества [31].

Кроме того, исследуются фазовые переходы из твердого тела в жидкое и газообразное состояние за субпикосекундные времена [32], проводятся исследования по получению высокотемпературной плазмы и исследования разогретого плотного

вещества (WDM – warm dense matter) [33]. На эксперименте подобные WDM-состояния возникают как переходная фаза, при облучении конденсированного вещества высокоинтенсивными лазерными импульсами.

Механизм формирования поврежденной области в лазерном пятне во многом схож со случаем треков БТИ, с той разницей, что начальное электронное возбуждение формируется не налетающим тяжелым ионом, а пучком высокоэнергетических фотонов.

Однако, в отличие от треков БТИ, временные масштабы характерных процессов значительно отличаются. Так, начальное возбуждение электронной подсистемы в лазерном пятне может длиться до 100 фс, в силу конечной длительности импульса и того, что для фотопоглощения необходимо наличие соответствующего разрешенного энергетического перехода, которого может временно не быть из-за ранее возбужденных электронов, в то время как энергия, передаваемая налетающим БТИ может принимать широкий спектр значений.

Из размеров лазерного пятна следует, что возбужденная электронная подсистема в лазерном пятне будет остывать значительно медленнее, чем в треке. Кроме этого, электроны в пятне изначально обладают примерно одинаковой высокой энергией и им требуется большее время на каскадную термализацию.

В процессе остывания примерно через 10-100 фс после облучения (в зависимости от энергии фотонов) электронная подсистема в пятне разделяется на две фракции: большая, низкоэнергетическая часть – термализована, меньшая, высокоэнергетическая – неравновесна и постоянно подогревает термализованную часть остывшими электронами из высокоэнергетической фракции [3].

В результате электронная температура в лазерном пятне может оставаться примерно постоянной в течение ~500 фс. Причем, в зависимости от энергии фотонов и плотности их потока, электронная температура может принимать очень широкий спектр значений, как сравнимых с уровнем возбуждений в треках БТИ, так и существенно более высоких, быстро приводящих к образованию плазмы.

Хотя первый лазер на свободных электронах появился еще в 70-х годах, лазеры с вышеописанными характеристиками появились относительно недавно, в связи с чем взаимодействие таких лазеров с веществом достаточно плохо изучено.

1.3. Современное состояние теоретических моделей описания треков БТИ и пятен фемтосекундных ЛСЭ

С середины прошлого века, когда интерес к взаимодействию БТИ с веществом стимулировал рост количества исследований, появилось значительное число теоретических моделей описывающих формирование треков. Однако большая их часть показала свою несостоятельность и на текущий момент активно используются только две модели: модель термической вспышки (ТВ) и ее вариации, а также модели, основанные на микроскопическом Монте-Карло (МК) моделировании кинетики электронной подсистемы [21].

Модель термической вспышки основана на системе из двух термодиффузионных уравнений, описывающих эволюцию температуры электронной и ионной подсистем мишени [34]. При этом обмен энергией между электронами и атомами описывается в рамках электрон-фононного взаимодействия. Постоянные этого взаимодействия, могут вычисляться либо из первых принципов, либо подбираться таким образом, чтобы соответствовать экспериментальным данным. При этом, в простейшей версии модели ТВ формирование треков являлось результатом простого плавления и последующего мгновенного остывания расплавленной области с образованием поврежденной структуры вещества [35].

Такой подход довольно удобен и прост в обращении, и даже может воспроизводить некоторые экспериментальные результаты, однако существенным недостатком этой модели является необходимость знания радиуса трековой области, являющегося входным параметром. Этот радиус вводится в модель в результате процедуры подгонки под экспериментальные данные. Этот факт существенно снижает предсказательную силу данной модели.

Кроме того, в работах [12,36] было показано, что не вся трековая область нагревается выше температуры плавления. Это было экспериментально показано

на примере кристаллов LiF и NaCl, в которых после облучения БТИ образовывались центры окраски, которые должны отжигаться при температурах существенно ниже температуры плавления.

Сомнительными являются также фундаментальные основы модели, такие как использование температуры для описания возбуждения решетки, поскольку время этого возбуждения в треке БТИ меньше или сравнимо с временем ее термализации [37], а также использование электрон-фононного механизма обмена энергией на временах меньших характерной обратной частоты атомных осцилляций.

В работах [38] проводились попытки дополнить и улучшить модель, объединив ее с молекулярной динамикой. Тем не менее и в таком подходе остаются проблемы, например, использование параболического уравнения термодиффузии для электронной подсистемы, которое не может учесть конечной скорости распространения возбуждения [37].

Таким образом, можно сделать вывод (который также подтверждается работами [13,39]), что модель термической вспышки может использоваться лишь для весьма грубых оценок.

В отличие от модели термической вспышки, построенной на макроскопических предположениях, Монте-Карло моделирование электронных каскадов является микроскопической моделью, которая отслеживает каждый возбужденный электрон используя модельные сечения рассеяния, которые могут учитывать структуру электронных уровней мишени и пространственно-динамические корреляции в системе рассеивателей (электроны и атомы мишени).

Ключевой особенностью такого подхода является отсутствие подгоночных параметров, что позволяет предсказывать результаты облучения и формировать программу экспериментов.

Однако, хотя Монте-Карло модель и позволяет получить реалистичные распределения плотности электронов и их энергии, она описывает лишь начальные стадии кинетики электронной подсистемы. Поэтому, МК модель может использоваться только как источник начальных условий для дальнейшего моделирования,

которое должно описывать дальнейшую кинетику трека, рекомбинацию электрон-дырочных пар и передачу энергии в решетку мишени.

На текущий момент, однако, используется более простой подход, когда избыточную энергию, содержащуюся в дырках, мгновенно высаживают в ионную подсистему в соответствии с полученными в результате МК моделирования распределениями и описывают дальнейшую эволюцию атомов с помощью классической молекулярной динамики [14]. Многочисленные работы совместно с экспериментальными группами подтвердили надежность такой модели и ее предсказательную силу [4,23].

Однако, такой подход воспроизводит не все наблюдаемые эффекты. Например, эффект изменения межатомного потенциала под действием электронных возбуждений, который будет описан в следующем параграфе. Для построения наиболее оптимальной теоретической модели образования трека, требуется установить необходимость учета этого эффекта при описании треков БТИ.

В области взаимодействия ЛСЭ с веществом ситуация с теоретическими моделями в целом схожая. В силу больших пространственно-временных масштабов модель ТВ хоть и имеет меньше ограничений, но все еще плохо описывает начальное возбуждение электронной подсистемы и не описывает уже упомянутый эффект изменения межатомного потенциала [40].

1.4. Эффект изменения межатомного потенциала под действием электронных возбуждений

Эффект изменения межатомного потенциала под действием экстремальных возбуждений электронной подсистемы материала – это одно из явлений, возникающих в мишени после облучения ЛСЭ или БТИ.

Как было описано в предыдущих параграфах, при облучении материала БТИ или ЛСЭ начальная избыточная энергия аккумулируется в электронной подсистеме вещества. В результате релаксации, часть этой энергии передается в решётку, а релаксация этой избыточной энергии решётки может приводить к структурным изменениям в материале мишени.

Однако, структурные изменения в решётке могут произойти еще на ранних стадиях релаксации электронной подсистемы. Как известно, силы, действующие на ядра атомов в твердом теле, формируются из двух слагаемых: кулоновского отталкивания самих ядер и кулоновского взаимодействия ядер с окружающим их электронным газом. Последнее слагаемое зависит от распределения (плотности) электронов в пространстве.

В общем случае, плотность электронов задается интегралом от квадрата многочастичной волновой функции по всем переменным кроме одной. В треках БТИ и пятнах ЛСЭ, на начальных стадиях кинетики электронной подсистемы, возбуждение приводит к изменению многочастичной волновой функции и, как следствие, перераспределению электронной плотности, что, в свою очередь, может кратковременно изменить межатомный потенциал. При достаточном уровне возбуждения и времени его воздействия, измененный потенциал может стимулировать структурно-фазовые изменения в веществе, вплоть до полной деструктуризации его решетки - атермического плавления: плавления вещества без существенного повышения температуры ионной подсистемы [41].

Атермические превращения происходят (при достаточном возбуждении) за субпикосекундные времена – существенно быстрее обычных температурных превращений. Это связано с тем, что при обычном плавлении, необходимо затратить некоторое время на передачу энергии решетке, необходимой для преодоления потенциального барьера. В случае же атермического движения, электронные возбуждения (возникающие на фемтосекундных масштабах) приводят к тому, что минимум потенциальной ямы на месте изначальных равновесных позиций исчезает и атомы сразу начинают поступательное движение в поиске новой точки равновесия.

Реализация эффекта изменения межатомного потенциала зависит от конкретного материала. Так, в диэлектриках и полупроводниках могут наблюдаться как атермическое плавление, так и переходы между различными структурно-фазовыми, в том числе неравновесными при обычных условиях аллотропными состояниями вещества. В металлах же, наоборот, наблюдается упрочнение решетки [42].

Хотя эффект атермического плавления известен в сообществе, занимающимся взаимодействием фемтосекундных лазеров с веществом, он остается довольно плохо изученным в силу высоких требований к экспериментальному оборудованию и вычислительным ресурсам. В связи с этим, на сегодняшний день изучено лишь несколько материалов, а общие закономерности, связанные с эффектом до сих пор не установлены.

В данной диссертации представлено исследование эффекта изменения межатомного потенциала в материалах, которые представляют значительный интерес для приложений, а также представляют собой ранее почти не исследовавшийся класс веществ с разной степенью ионности связей.

Заключение по Главе 1

В главе 1 дан краткий обзор по взаимодействию быстрых тяжелых ионов и импульсов фемтосекундного лазера на свободных электронах с конденсированным веществом. Рассмотрены физические процессы, приводящие к формированию структурных изменений после облучения мишени, и основные описывающие их теоретические модели.

Показана необходимость более подробного изучения эффекта изменения межатомного потенциала под действием электронных возбуждений.

Выводы из Главы 1

Современные модели формирования треков быстрых тяжелых ионов не учитывают ряд эффектов, которые могут влиять на кинетику электронов и ионов в облученной мишени. Один из таких эффектов – эффект изменения межатомного потенциала под действием электронных возбуждений. Требуется определить важность этого эффекта при формировании треков БТИ, что необходимо для построения наиболее оптимальных теоретических моделей кинетики этих треков.

В пятнах лазеров на свободных электронах этот эффект является одним из ключевых, однако на текущий момент он достаточно плохо изучен. Это приводит к необходимости провести исследования большего количества материалов для

установления закономерностей и выявления новых необычных проявлений этого механизма структурной неустойчивости.

Глава 2. Моделирование электронных возбуждений в треках БТИ

2.1. Формализм комплексной диэлектрической функции

Для выяснения важности эффекта изменения межатомного потенциала для формирования треков БТИ, в первую очередь необходимо выяснить, какие уровни электронных возбуждений характерны для треков и в течение какого времени эти возбуждения существуют.

В качестве модельных систем были выбраны оксиды цинка и магния. Выбор материалов связан с тем, что ZnO и MgO устойчивы к облучению осколками деления ядер и быстрыми тяжелыми ионами, замедляющимися в режиме электронных потерь энергии, что делает эти материалы перспективными для применения в ядерных и космических технологиях. Например, MgO является кандидатом для использования в качестве инертной матрицы композитного ядерного топлива [43].

Для описания возбуждения электронной подсистемы MgO и ZnO, облученных ионами висмута (700 МэВ), использовалась разработанная в группе программа TREKIS [21], в которой Монте-Карло модель учитывает ионизацию мишени налетающим ионом и генерируемыми в треке в результате ионизации быстрыми электронами. Учитываются и атомные и межатомные Оже-распады дырок глубоких оболочек, поглощение фотонов, а также взаимодействие с ионной подсистемой.

Особенностью применяемой МК TREKIS является учет коллективной реакции электронной и ионной подсистем мишени на вносимое возбуждение. Сечения взаимодействия налетающей частицы (электрона, валентной дырки, генерирующего каскад электронов иона) с электронной и ионной подсистемами материала, определяют вероятности рассеяния на атомах и электронных оболочках, а также переданную при рассеянии энергию. Эти сечения строятся в рамках формализма динамического структурного фактора (ДСФ) – комплексной диэлектрической функции (КДФ) материала.

В первом борновском приближении, сечение рассеяния частицы на системе взаимодействующих рассеивателей факторизуется на два множителя [44]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = A \cdot S(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.1)$$

Здесь, A – множитель, отвечающий рассеянию на изолированной частице, пропорциональный фурье образу рассеивающего потенциала, а $S(\mathbf{q}, \omega)$ – динамический структурный фактор системы. Будучи Фурье-образом парной пространственно-временной корреляционной функции, ДСФ учитывает коллективные эффекты в системе рассеивателей.

$$A = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^5} \frac{k}{k_0} W(q), \quad (2.2)$$

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_n \left[\sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) \right]_{n_0}^n \cdot \delta \left\{ \omega + \frac{E_{n_0} - E_n}{\hbar} \right\}. \quad (2.3)$$

Здесь m , k_0 и $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}$ – это масса, начальный и конечный волновые векторы рассеиваемой частицы соответственно. Функция $W(q)$ представляет собой Фурье-образ потенциала взаимодействия налетающей частицы с одиночным рассеивателем. Операторы \mathbf{r}_j отвечают радиус-векторам частиц системы рассеивателей, чьи начальное и конечное состояние обозначены буквами n_0 и n и имеют энергии E_{n_0} и E_n соответственно. Квадратными скобками обозначен матричный элемент перехода из начального состояния в конечное, а p_{n_0} – это статистический вес начального состояния системы.

В случае налетающей заряженной частицы, ДСФ мишени связан с ее комплексной диэлектрической функцией $\varepsilon(\omega, \mathbf{q})$ (КДФ) флуктуационно-диссипационной теоремой [45].

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{q^2}{4\pi^2 n} \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right] \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right). \quad (2.4)$$

В этом случае, сечение приобретает следующий вид:

$$\frac{d^2 \sigma}{d\omega dq} = \frac{2(Z_e e)^2}{\pi \hbar^2 v^2} \frac{1}{q} \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right] \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega, \mathbf{q})} \right). \quad (2.5)$$

Здесь, σ – это сечение рассеяния (дважды дифференцированное по переданной энергии $\hbar\omega$ и импульсу $\hbar\mathbf{q}$); Z_e – это равновесный заряд частицы, проходящей

через материал, как функция скорости этой частицы (для электрона $Z_e = 1$, для БТИ зависимость Z_e от скорости иона вычисляется по формуле Баркаса [46,47]); e – элементарный заряд; v – скорость налетающей частицы, k_B – постоянная Больцмана, T – температура ансамбля рассеивателей.

Реализуемые на данный момент построения аналитической КДФ либо слишком сложны, либо не дают достаточной точности при вычислениях. Но существует способ построения мнимой части обратной КДФ (также называемая функцией потерь) из данных оптических экспериментов (алгоритм Ричи) [48]. Способ основан на представлении функции потерь в виде суммы осцилляторных слагаемых, соответствующих пикам в ее экспериментально наблюдаемой энергетической зависимости.

Экспериментальная функция потерь для небольших энергий (до 40 эВ) может быть построена используя данные по измерению показателей отражения $n(\omega)$ и поглощения $k(\omega)$ света:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q=0)} \right] = \frac{2nk}{(n^2 - k^2)^2 + (2nk)^2}. \quad (2.6)$$

Здесь, $q=0$ соответствует случаю нулевой передачи импульса, т.е. безмассовым налетающим частицам (фотонам). Для более высоких энергий, экспериментальные данные обычно представлены в терминах коэффициентов ослабления. В этом случае функция потерь может быть представлена в следующем виде [49]:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q=0)} \right] = \frac{c\lambda_a(\omega)}{\omega}, \quad (2.7)$$

где c – скорость света в вакууме, $\lambda_a(\omega)$ – длина затухания.

Построенная на основании этих экспериментальных данных зависимость КДФ от энергии представляет собой набор пиков, соответствующих рассеянию фотона на атомных электронных оболочках элементов материала и коллективных колебаниях в электронной и ионной подсистемах. Переход же во все пространство

переданных импульсов q производится с помощью дисперсионного закона идеального газа. Эту зависимость можно аппроксимировать суммой осцилляторных функций (осцилляторы Друде [47,48]):

$$\operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q)}\right] = \sum_i \frac{A_i \gamma_i \hbar \omega}{\left[\hbar^2 \omega^2 - (E_{0i} + \hbar^2 q^2 / (2m))^2\right]^2 + (\gamma_i \hbar \omega)^2} . \quad (2.8)$$

Здесь, E_{0i} - энергия осциллятора, A_i - доля электронов, имеющих энергию E_{0i} , γ_i - коэффициент затухания, m - масса рассеивающей частицы.

Варьирование количества осцилляторных функций и параметров E_{0i} , A_i и γ_i позволяет точно подогнать выражение (2.8) под экспериментальную функцию. Точность подгонки проверяется с помощью правил сумм [43,48]. Согласно kk -правилу сумм (предельный случай соотношения Краммерса-Кронига),

$$P_{eff} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_{max}} \operatorname{Im}[\varepsilon(\omega, q=0)^{-1}] d\omega / \omega \xrightarrow{\omega_{max} \rightarrow \infty} 1, \quad (2.9)$$

а f -правило сумм, сила осциллятора, описывающая полное число электронов на молекулу, гласит, что

$$Z_{eff} = \frac{2}{\pi \Omega_p^2} \int_0^{\omega_{max}} \operatorname{Im}[\varepsilon(\omega, q=0)^{-1}] \omega d\omega \xrightarrow{\omega_{max} \rightarrow \infty} N_e . \quad (2.10)$$

Здесь, $\Omega_p^2 = (4\pi n_m e^2 / m_e)^{1/2}$ - плазменная частота, ω_{max} - верхний предел интегрирования по частоте, n_m - концентрация ионов или молекул исследуемого твердого тела, m_e - масса свободного электрона, а N_e - число электронов в одной молекуле мишени. Отметим, что при интегрировании (2.10) не учитывается часть функции потерь, соответствующая фононам.

Полученные коэффициенты для MgO и ZnO для рассеяния на оптических фононах, валентной зоне и глубоких оболочках, а также степени соответствия правилам сумм представлены в таблицах 1 и 2.

	E_{0i}	A_i	γ_i	kk -сумма	f -сумма (Количество электронов)
Фононный пик	0.09	0.0029	0.0035	0.3582	
Валентная зона	40	370	60	0.6051	8.0528(8)
	5	-0.7	3		
	23.5	5	1		
	11.7	0.8	0.5		
	6.9	-0.5	1		
	15	13	3		
	20.3	17	2		
	22.2	64	2		
	25	60	3		
	30	65	15		
L-оболочка Mg	89	510	145	0.0425	8.0613 (8)
	72	35	12		
	94	80	40		
К-оболочка O	538	212	400	2.05e-4	2.0103(2)
К-оболочка Mg	1300	205	1100	3.35e-5	2.0135(2)
Всего:				1.006	20.14 (20)

Таблица 2.1. Коэффициенты функции потерь в форме Ричи (2.7) для MgO, которые хорошо описывают экспериментальные данные [49,50]: f -сумма равна 20.14 (0.7% отклонение от числа электронов на молекулу $Z_{eff} = 20$).

	E_{0i}	A_i	γ_i	kk -сумма	f -сумма (Количество электронов)
Фононный пик	0.073	0.0007	0.003	0.1308	
Валентная зона и часть М-оболочки	9	1.5	2	0.729	23.955 (24)
	20	75	4		
	23	46	4		
	26	30	4		
	32	70	12		
	42	64	15		
60	1100	112			
М1-оболочка Zn	185	137	150	0.001898	2.066 (2)
К-оболочка O	400	260	300	1.6e-4	2.056 (2)
Л-оболочка Zn	1000	655	815	1.7e-4	7.968(8)
К-оболочка Zn	8000	200	7400	4.8e-7	2.065(2)
Всего:				0.86251	38.11 (38)

Таблица 2.2. Коэффициенты функции потерь в форме Ричи (2.7) для ZnO, которые хорошо описывают с экспериментальные данные [49,51,52]: f -сумма равна 38.11 (0.29% отклонение от числа электронов на молекулу $Z_{eff} = 38$).

Экспериментальные и подогнанные функции потерь для ZnO и MgO представлены на рис. 2.1 и 2.2.

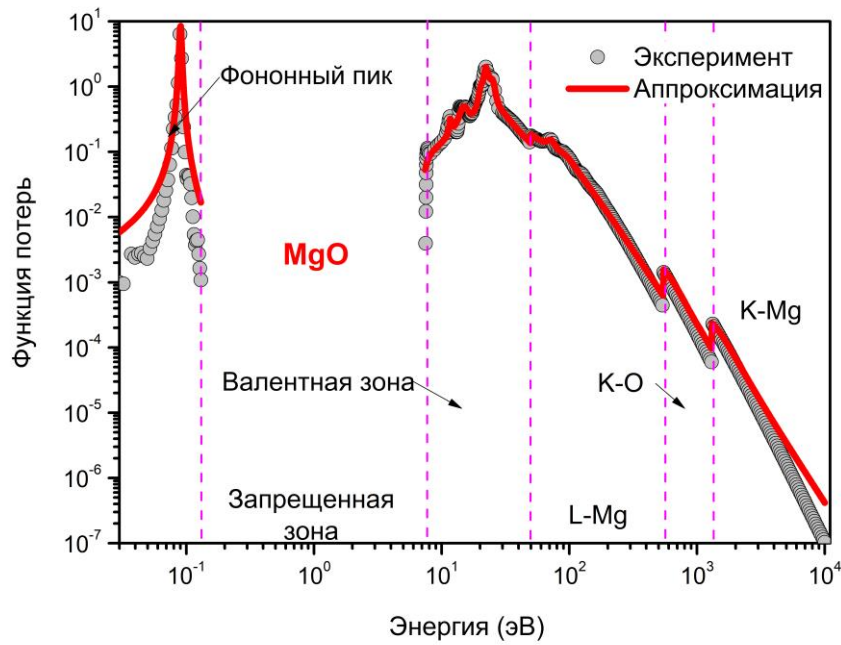


Рисунок 2.1. Экспериментальная и аппроксимированная с коэффициентами из табл. 1 функция потерь MgO.

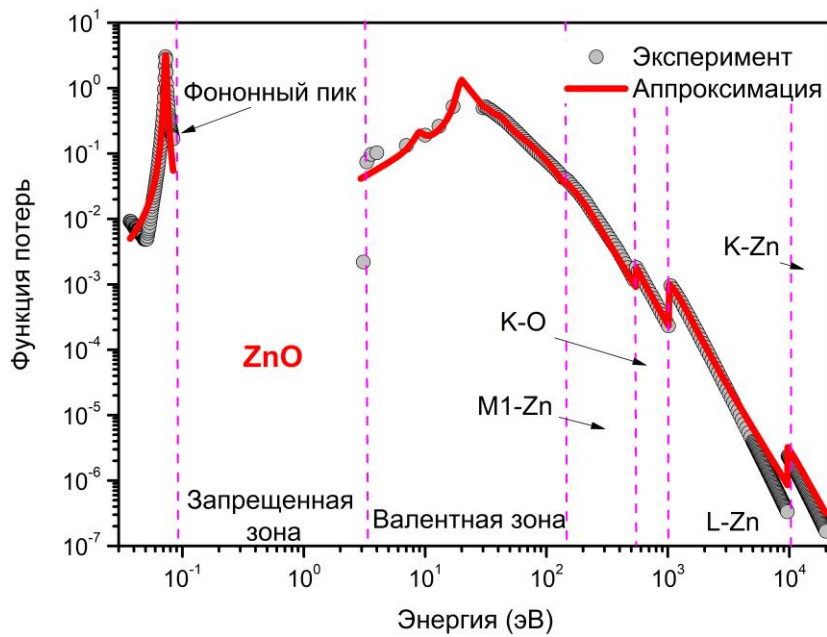


Рисунок 2.2. Экспериментальная и аппроксимированная с коэффициентами из табл. 2 функция потерь ZnO

КДФ формализм автоматически учитывает коллективную реакцию мишени, например, плазмоны [53,54], и позволяет вычислять парциальные сечения рассеяния и длины пробегов (2.11) заряженных частиц на валентной зоне и глубоких оболочках (неупругие процессы), а также на оптических фононах твердого тела (упругие процессы).

$$\frac{d\lambda^{-1}}{d(\hbar\omega)} = \frac{2Z^2 e^2}{\pi \hbar^2 v^2} \int_{q_-}^{q_+} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q)} \right] \frac{dq}{q}, \quad (2.11)$$

где, для электронов $q_{\pm} = \sqrt{2m_e/\hbar^2} \left(\sqrt{E_{in}} \pm \sqrt{E_{in} - \hbar\omega} \right)$, E_{in} и M_{in} – энергия и масса налетающей частицы; для ионов $q_- = \omega/v$, $q_+ = \sqrt{2m_e E_{max}}/\hbar$, $E_{max} = 4E_{in} m_e M_{in} / (M_{in} + m_e)^2$.

Линейные потери энергии рассеиваемой частицы рассчитываются по формуле (2.12):

$$-\frac{dE}{dx} = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \frac{d\lambda^{-1}}{d(\hbar\omega)} \hbar\omega d(\hbar\omega), \quad (2.12)$$

где, E_{min} соответствует ширине запрещенной зоны в случае диэлектриков и полупроводников.

2.2 Монте-Карло модель эволюции электронного газа в треке БТИ

Полученные на основании КДФ-формализма выражения для дифференциальных сечений рассеяния (2.5), длины свободного пробега (2.11) и линейных потерь энергии (2.12) составляют основу для построения Монте-Карло алгоритма программы TREKIS [21], успешно применявшейся для описания кинетики электронов в треках БТИ в различных веществах [47,55,56].

TREKIS моделирует пролет БТИ, налетающего перпендикулярно поверхности материала. Толщина анализируемого слоя обычно составляет 10-100 нм. Используются периодические граничные условия вдоль траектории иона (цилиндрическая геометрия). Траектория БТИ предполагается прямолинейной, так как масса

налетающего иона много больше массы электрона ($M_{ion} \gg m_e$), а вероятность его рассеяния на атомах мишени пренебрежимо мала для рассматриваемых энергий.

Для моделирования распространения заряженных частиц (БТИ и электронов), а также их взаимодействия с электронной подсистемой, применяется метод Монте-Карло, использующий распределения Пуассона для длин свободного пробега и зависящую от полного сечения среднюю длину пробега [57,58].

При взаимодействии БТИ или электрона с твердым телом, предполагается что электронная подсистема мишени представляет собой однородное распределение рассеивателей (электронов), занимающих атомные уровни энергии [59] или состояния валентной зоны согласно плотности состояний (DOS) для данного вещества [60]. В рамках модели, предполагается, что при столкновении, возбуждение одного электрона не влияет на другие. Принимая во внимание высокие скорости налетающих частиц (БТИ и возбужденных электронов), электроны предполагаются точечными частицами на фиксированных позициях в процессе обмена энергией и импульсом. Передаваемая электронам энергия ΔE_e вычисляется с помощью сечений (2.9).

Каждому каналу рассеяния (валентная зона, атомные оболочки или рассеяние на коллективных колебаниях ионной подсистемы) соответствуют определенные пики КДФ (Рис. 2.1, 2.2). Канал рассеяния выбирается с помощью разыгранной случайной длины пробега налетающей частицы с учетом парциальных сечений взаимодействия с электронами. Затем рассчитываются соответствующие дифференциальные сечения рассеяния частицы по переданной энергии.

Если величина переданной энергии превышает потенциал ионизации валентной зоны или глубоких оболочек, то электрон в дальнейшем считается свободным, и энергия его определяется, как разность переданной ионом энергии и потенциала ионизации соответствующей оболочки.

Начальный импульс делокализованного электрона определялся из значения переданной энергии с учетом полярного угла рассеяния θ , задаваемого законом сохранения энергии-импульса, и азимутального угла ϕ , выбираемого случайным образом в интервале $(0, 2\pi]$.

В данной работе не рассматривалось движение дырок, образующихся в треке иона. Релаксация дырочной подсистемы учитывалась в рамках кинетики Оже-процессов. Характерные времена релаксации были взяты из статьи [61]. Использовалось распределение Пуассона для времени распада на каждой оболочке. Верхние оболочки, участвующие в Оже-распадах, выбирались случайно.

Так как Монте-Карло метод основан на большом числе реализаций случайного процесса, то для получения статистически достоверного результата проводилось большое число итераций (~1000) программы. Одна итерация моделирует однократный пролет иона по невозмущенному материалу с последующей кинетикой возбуждения электронной подсистемы. Затем полученные данные усреднялись по всем итерациям. Каждый расчет проводился вплоть до 100 фс после пролета иона.

Выходными данными программы являются радиальные распределения электронов и дырок, а также плотности их энергии в нанометрической окрестности траекторий иона. Эти распределения могут быть использованы как начальные параметры для дальнейшего моделирования нагрева решетки, модификаций материала и структурно-фазовых превращений, вызванных пролетом БТИ [62–65].

2.3. Моделирование электронных возбуждений в ZnO и MgO

На рис.3 представлены полученные с помощью МК программы TREKIS длины свободного пробега электронов в сравнении с базой данных Национального института стандартов и технологий (NIST) [66,67]. Видно хорошее совпадение полученных данных с NIST (Рис.2.3а) и данными других авторов (Рис.2.3b) для энергий электронов больших 100 эВ, что подтверждает применимость полученных сечений неупругого рассеяния электронов в твердых телах. Расхождение для более низких энергий вызвано прежде всего использованием первого борновского приближения в формализме КДФ.

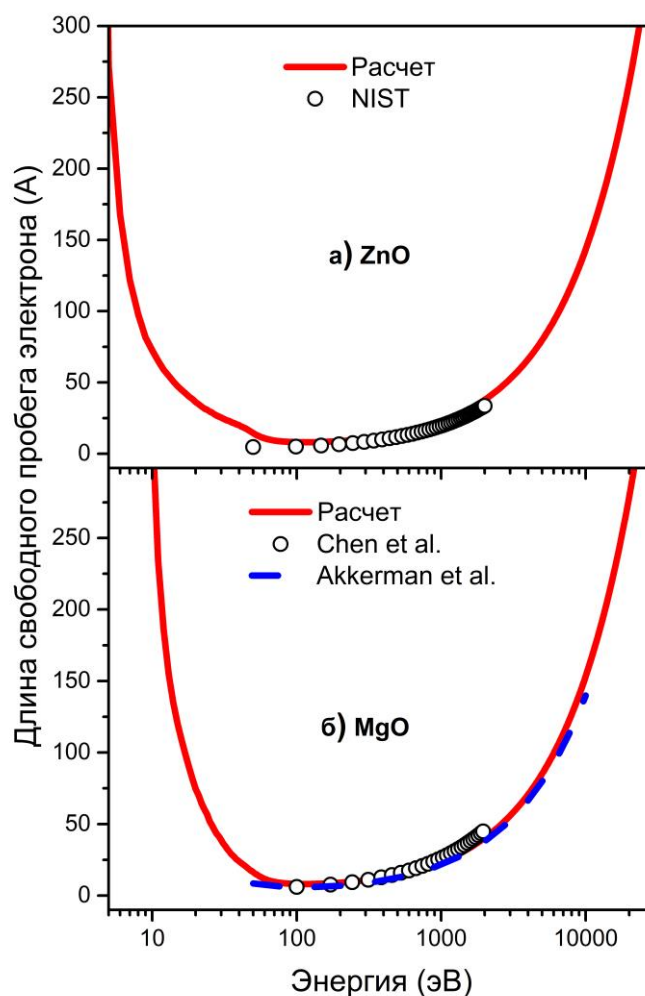


Рисунок 2.3. Рассчитанные длины свободного пробега электронов в ZnO (а) и MgO (б) в сравнении с базой данных NIST [67] и данными других авторов, доступными в этой базе.

Рассчитанные потери энергии иона Вi в MgO и ZnO в сравнении с результатами применения кода SRIM [68] представлены на Рис.2.4. SRIM использует Монте-Карло моделирование в приближении парных столкновений со случайно выбираемым прицельным параметром. Как правило результаты SRIM хорошо соотносятся с экспериментом, поэтому хорошее согласие между результатами TREKIS и SRIM подтверждает применимость полученных подгоночных коэффициентов функции (таблицы 2.1 и 2.2) потерь для моделирования пролета БТИ. Небольшое расхождение при малых энергиях иона появляется в силу пределов применимости используемых в моделях приближений.

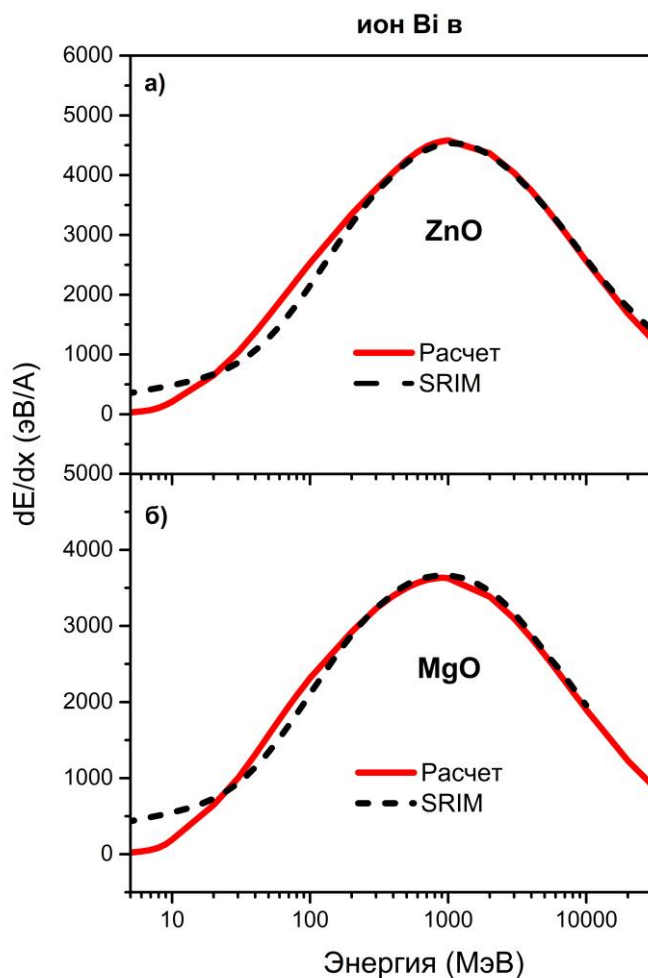


Рисунок 2.4. Рассчитанные потери энергии иона Вi в ZnO (а) и MgO (б) в зависимости от энергии налетающего иона, в сравнении с данными кодов SRIM [68].

На рис. 2.5 и 2.6 представлены радиальное распределение плотности электронов и распределение электронов по энергиям в разные моменты времени после пролета 700 МэВ иона висмута в MgO и ZnO соответственно.

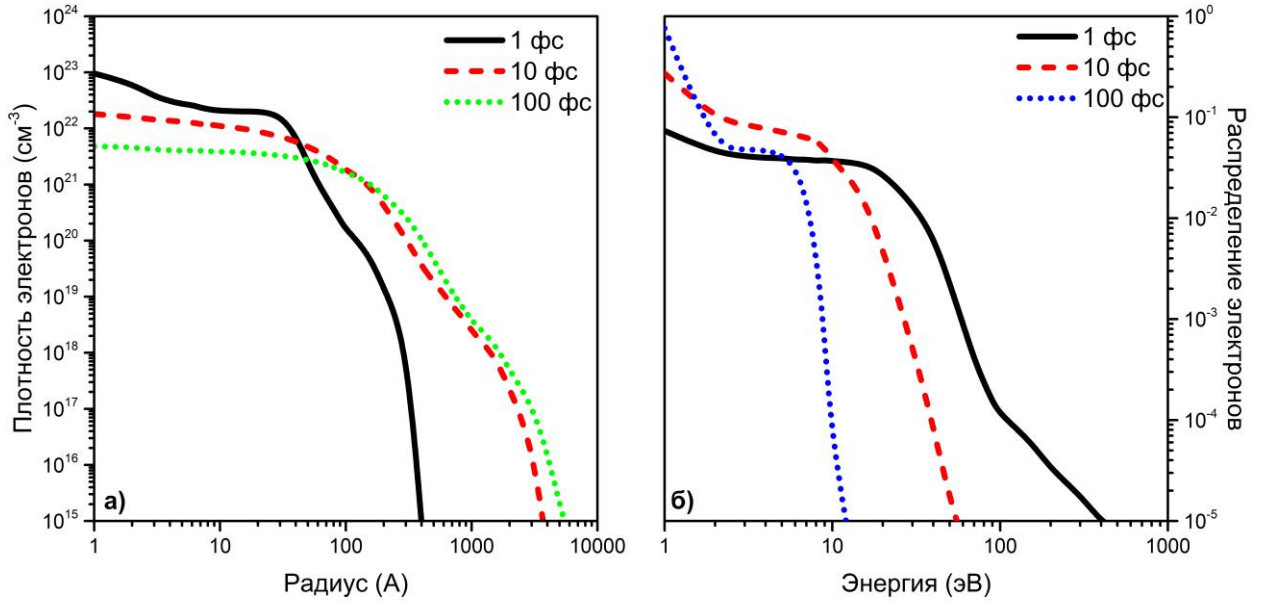


Рисунок. 2.5. (а) Плотность электронов и (б) нормализованное распределение электронов по энергиям в разные моменты времени после пролета иона Bi с энергией 700 МэВ в MgO.

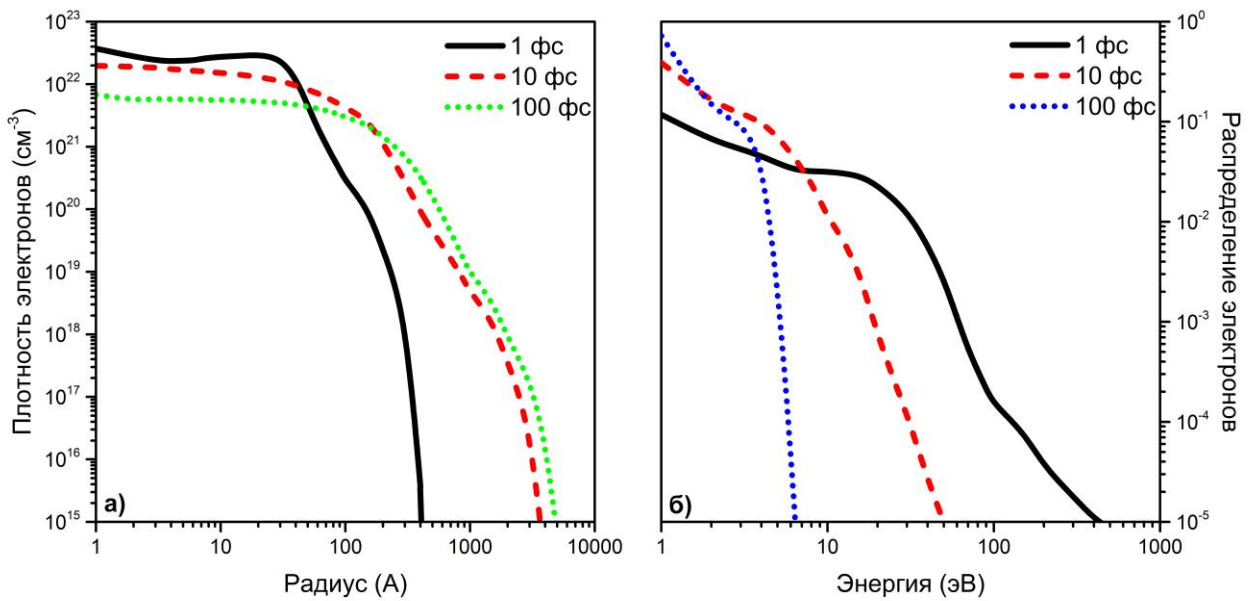


Рисунок. 2.6. (а) Плотность электронов и (б) нормализованное распределение электронов по энергиям в разные моменты времени после пролета иона Bi с энергией 700 МэВ в ZnO.

На рисунках 2.5а и 2.6а через 1 фс после пролета иона можно увидеть фронт, распространяющийся от центра трека баллистическим образом. Этот фронт формируется быстрыми первичными дельта-электронами, образованными в процессе ионизации среды быстрым тяжелым ионом. Пик следующий за фронтом первичных электронов является результатом появления большого количества вторичных электронов с энергией порядка плазмонной частоты ($\sim 15-20$ эВ). Эти электроны образуются в результате распада плазмонов, возникших из-за возбуждения валентной зоны налетающим ионом. Со временем, распространение вторичных электронов приобретает диффузионный характер, о чем говорит размытие пика на временах порядка нескольких десятков фемтосекунд.

На Рис. 2.7а показана временная зависимость полного числа выбитых электронов в треке БТИ в MgO после пролета иона Bi 700 МэВ. Можно заметить, что большая часть образующихся быстрых электронов (около 99%) вокруг трека уже выбиты на временах ~ 50 фс

Из рисунков также можно видеть, что электронные возбуждения в треках быстро затухают за $\sim 50-100$ фс [69]. За это время в центральной области трека концентрация возбужденных электронов уменьшается в два раза: через 50 фс после пролета иона, в 20-нм области вокруг траектории иона возбужденными остаётся примерно 5-6% от количества валентных электронов, в то время как на временах 1-10 фс их было порядка 10%. При этом кинетическая электронная температура падает с ~ 30 эВ на 1 фс до $\sim 2-3$ эВ на 50 фс после пролёта иона.

На Рис. 2.7b изображены временные зависимости доли избыточной энергии, приходящейся на выбитые электроны и атомы мишени. Из рисунка видно, что электрон-решеточное взаимодействие происходит вплоть до ~ 200 фс когда большая часть ($>96\%$) избыточной энергии уже передана от электронов атомам. Принимая во внимание наименьшее характерное время фононных осцилляций (~ 50 фс), можно сделать вывод, что модель электрон-фононного взаимодействия может быть применена только на последних этапах обмена энергией и импульсом между электронами и решеткой в треке БТИ (см. также [13,63,65]).

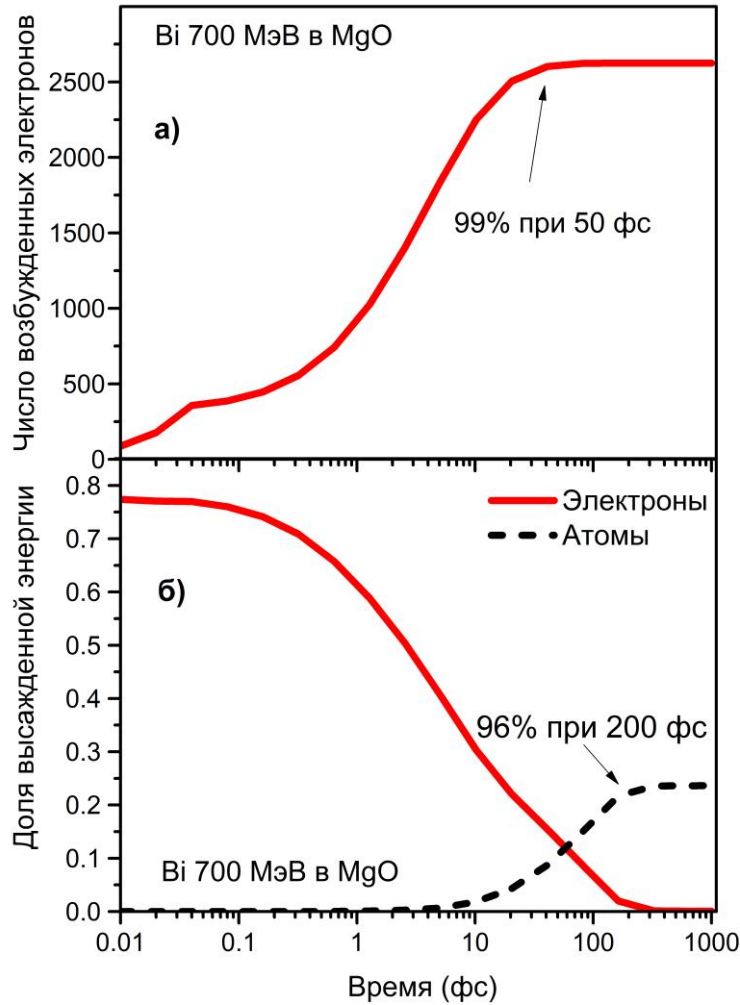


Рисунок. 2.7. Полное число выбитых электронов в треке иона Bi в MgO как функция времени после пролета БТИ (а) и доля избыточной энергии содержащейся в MgO после пролета иона Bi 700 МэВ: в горячих электронах (сплошная линия) и в атомах (пунктирная линия) (б).

Интересно заметить, что доля избыточной энергии накопленная в атомах и электронах MgO примерно одинакова при 50 фс (Рис. 2.7а). Таким образом, к концу ионизационных каскадов, значительная часть энергии, которая может быть передана атомной системе материала, уже передана в эту систему. Эта энергия распределена в области радиусом порядка микрона: большая часть сосредоточена в центральной области радиусом порядка десятков нанометров, однако часть энергии

уносится из центра трековой области наиболее быстрыми электронами на микронные расстояния, где быстро рассеивается и не приводит к структурным изменениям [55,69].

Заключение по Главе 2

В главе 2 рассмотрен формализм построения сечений рассеяния в конденсированном веществе с помощью комплексной диэлектрической функции. Полученные сечения использовались в Монте-Карло программе TREKIS, описывающей начальное возбуждение электронной подсистемы в треках быстрых тяжелых ионов.

На примере MgO и ZnO были получены характерные пространственно-временные и энергетические масштабы возбуждения электронной подсистемы этих материалов после облучения ионом Vi с энергией 700 МэВ, соответствующей Брэгговскому пику для этого иона.

Выводы из Главы 2

Электроны возбуждения в треках БТИ в MgO и ZnO быстро затухают за 50-100 фс. За счет пространственного распространения и передачи энергии в решетку, концентрация свободных горячих электронов в центральной области за это время падает в два-три раза, а кинетическая электронная температура в ~ 10 раз.

Полученные данные формируют начальные условия для оценки значимости эффекта изменения межатомного потенциала под действием электронных возбуждений при формировании треков быстрых тяжелых ионов.

Глава 3. Моделирование атермических превращений

3.1. Переход от многочастичного уравнения Шрёдингера к одночастичному

Основой теории электронной структуры вещества является стационарное уравнение Шрёдингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$ с многочастичным гамильтонианом:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}. \quad (3.1)$$

Первый член отвечает кинетической энергии электронов, второй – кинетической энергии ядер, третий – взаимодействию между электронами и ядрами, четвертый и пятый – электрон-электронному и ион-ионному взаимодействиям, соответственно.

Здесь m – масса электрона, M_α – масса α -го иона, Z_α – заряд α -го иона, \vec{r}_i – координата i -го электрона, \vec{R}_α – координата α -го иона, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, $r_{\alpha i} = |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$, $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$.

Так как массы ядер значительно превышают массу электрона, они значительно медленнее изменяют скорость и свое местоположение, чем электроны. В этом случае можно применить адиабатическое приближение, предполагая, что электроны находятся в электростатическом поле ядер и мгновенно подстраиваются к любым изменениям их координат.

В рамках адиабатического приближения полную волновую функцию системы можно разделить на произведение волновой функции ядер и волновой функции электронов, считая, что положение ядер фиксировано на характерных временах изменений состояния электронной подсистемы. Подставив это произведение в (3.1) и пренебрегая слагаемыми, содержащими производные электронной волновой функции по координатам ядер получим следующую систему уравнений:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}, \quad (3.2)$$

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M} \sum_{\alpha} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} + E_{el} \right) \Psi_{nuc} = E_{nuc} \Psi_{nuc}. \quad (3.3)$$

Ядра можно считать с большой степенью точности классическими объектами и описывать их движение в рамках молекулярной динамики. В таком случае, сила, действующая на атом будет вычисляться с помощью теоремы Геллмана-Фейнмана [70]:

$$\vec{F}_{\alpha} = -\frac{\partial U_{tot}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} = -\frac{\partial U_{II}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} - \frac{\partial E_{el}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} = -\frac{\partial U_{II}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} - \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \langle \Psi_{el} | \hat{H}_{el} | \Psi_{el} \rangle, \quad (3.4)$$

где, $U_{tot} = \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} + E_{el}$ – потенциальная энергия ядер, а $U_{II} = \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}$ – кулоновский потенциал взаимодействия между ядрами.

Распишем последнюю производную в (3.4):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \langle \Psi_{el} | \hat{H}_{el} | \Psi_{el} \rangle &= \left\langle \Psi_{el} \left| \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \hat{H}_{el} \right| \Psi_{el} \right\rangle + \\ &+ E_{el} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \langle \Psi_{el} | \Psi_{el} \rangle = \left\langle \Psi_{el} \left| \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \hat{H}_{el} \right| \Psi_{el} \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Т.к. в гамильтониане \hat{H}_{el} от координат ядер зависит только член $U_{le} = \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}}$, то выражение (3.5) приводится к виду:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_{el} \left| \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \hat{H}_{el} \right| \Psi_{el} \right\rangle &= \int n(\vec{r}) \frac{\partial U_{le}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} d^3 r, \\ n(\vec{r}) &= \int \Psi_{el}^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots) \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots) d^3 r_2 d^3 r_3 \dots \end{aligned} \quad (3.6)$$

Таким образом, решая на каждом шаге молекулярно-динамического моделирования уравнение (3.2) можно получить действующие на ядра силы, которые учитывают текущее состояние электронной подсистемы. Такой подход называют *ab-initio* молекулярной динамикой (*ab-initio* МД).

Однако, уравнение Шрёдингера вида (3.2) невозможно решить даже для небольшого числа электронов (~ 10 частиц). Это можно показать следующими рассуждениями:

Пусть p – число параметров, приходящихся на одну степень свободы и используемых при решении задачи о минимизации функционала энергии. Эти параметры обычно возникают, когда пробная волновая функция берется в виде линейной комбинации некоторых математических функций с некоторыми неизвестными коэффициентами. Обычно для приемлемой точности необходимо не меньше $p = 3$.

Тогда общее полное число параметров задачи:

$$M = p^{3N}, \quad (3.7)$$

где $3N$ – число степеней свободы системы без учета спина и возможного наличия симметрий.

Для решения задачи требуется минимизировать энергию по всем этим параметрам. Как видно из рисунка 3.1, даже при достаточно оптимистичном значении параметра $p = 3$, для моделирования 6 частиц необходимо минимизировать функционал энергии по $M = 10^9$ параметрам. Если же мы захотим промоделировать 100 частиц, то получим необходимость использования $M = 10^{150}$ параметров.

На сегодняшний день представляется маловероятной возможность минимизировать энергию в пространстве даже 10^{10} измерений без дополнительных приближений, не говоря уже о 10^{150} . Наличие таких значительных препятствий, ограничивает возможность вычисления энергии для $N > 10$ частиц.

Другим аргументом в пользу невозможности решить многочастичное уравнение Шрёдингера является так называемая катастрофа Ван Флека.

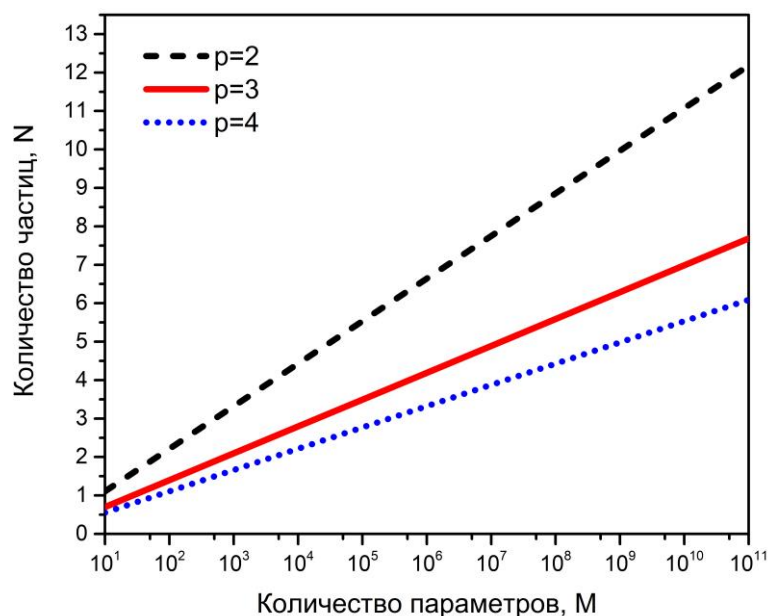


Рисунок 3.1. Зависимость числа моделируемых частиц N от числа используемых параметров M при разном количестве параметров на одну частицу p

Предположим, что удалось вычислить некоторую приближенную волновую функцию $\tilde{\Psi}$ для системы, описываемой точной волновой функцией Ψ . Будем считать, что эта приближенная волновая функция достаточно точна, если

$$\left| \langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle \right| \geq 0.5 . \quad (3.8)$$

Это достаточно слабое условие, но с его помощью можно грубо оценить максимальное число электронов, которые возможно численно промоделировать с заданной точностью.

Рассмотрим систему из N идентичных неперекрывающихся атомов, каждому из которых соответствует точная волновая функция $\Psi_l(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$, где n - число электронов, приходящихся на один атом. Возьмем для простоты $n = 10$ и допустим, что нам удалось вычислить волновую функцию одного атома $\tilde{\Psi}_l$ с такой точностью, что

$$\left| \langle \tilde{\Psi}_i | \Psi_i \rangle \right| = 1 - \delta, \text{ где } \delta = 10^{-2}. \quad (3.9)$$

Тогда точность полной волновой функции всей системы из N атомов будет даваться выражением $\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle = (1 - \delta)^N \approx \exp(-N\delta)$. Даже при весьма посредственной точности (3.9) не удастся построить приемлимую волновую функцию для системы больше 70 атомов (рис. 3.2).

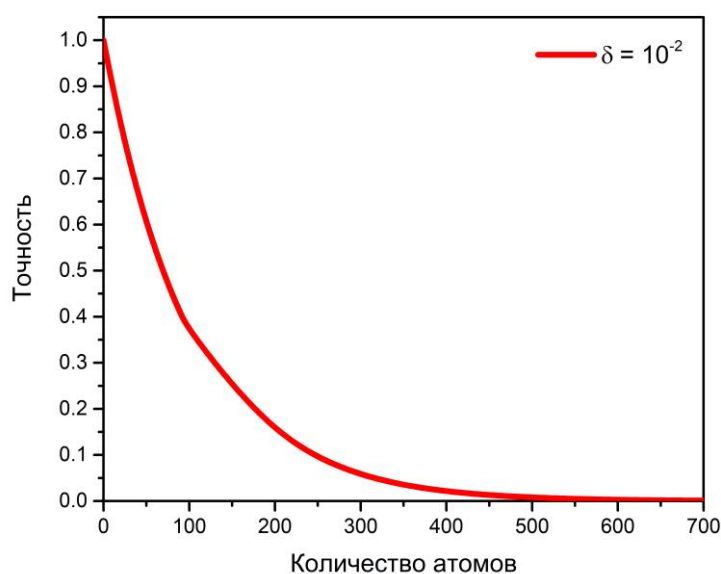


Рисунок 3.2. Зависимость точности вычисления волновой функции от числа атомов в системе

Если же задаться целью получить точность для всей системы хотя бы порядка 10%, то система ограничивается ~ 10 атомами, что соответствует лишь небольшой органической молекуле. Таким образом можно сделать вывод, что использование приближенных многочастичных волновых функций не оправдано уже при $N \sim 100$ электронов.

Основным способом решения выше озвученных проблем является одноэлектронное приближение. В простейшем случае (т.н. приближение Хартри) многочастичная волновая функция представляется в виде произведения одночастичных и уравнение (3.2) сводится к уравнению 3 переменных. При таком представлении волновой функции, теряется значительная часть информации о корреляции частиц,

что приводит к неудовлетворительной точности результатов. Однако, за последние 60 лет было разработано несколько одночастичных моделей, показавших хорошую предсказательную силу и соответствие с экспериментальными данными.

3.2. Краткий обзор *ab-initio* моделей для расчета электронной структуры вещества

Метод Хартри-Фока-Слэтера

Одним из простейших расширений метода Хартри является метод Хартри-Фока-Слэтера [71]. Суть метода заключается в представлении волновой функции фермионов в виде детерминанта, составленного из одночастичных функций $\{\varphi_j(\vec{r}_i)\}$:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\varphi_j(\vec{r}_i)|. \quad (3.10)$$

Такое представление позволяет учесть фундаментальное свойство антисимметричности фермионной волновой функции и, как следствие, учесть обменное взаимодействие. Уравнение (3.2) при этом сводится к виду

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha}} + 2 \sum_j \int \varphi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \int \sum_j \varphi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}') d\vec{r}' = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.11)$$

Полученное уравнение является интегро-дифференциальным, что затрудняет его решение. Кроме того, оно не учитывает пространственные корреляции системы частиц, что накладывает ограничения на системы, для которых данный подход дает приемлемые результаты. Например, в физике твердого тела его использование не так широко распространено, поскольку оно плохо предсказывает ширину запрещенной зоны и зонную структуру в целом: переоценка ширины запрещенной зоны может достигать 100% и более.

Существуют, различные методы и подходы, позволяющие улучшить метод Хартри-Фока и учесть пространственные корреляции, однако проблема этих методов заключается в том, что они увеличивают вычислительную сложность и без того ресурсоемкого метода [72].

В простейшем случае, без использования дополнительных ухищрений вычислительная сложность метода Хартри-Фока масштабируется с числом базисных функций как N^4 , что уже ограничивает возможности метода системой в несколько десятков атомов. Обобщения же метода Хартри-Фока масштабируются уже как N^5 , N^6 и т.д.

Таким образом, метод Хартри-Фока и его обобщения применимы только для небольших систем, размером с небольшую молекулу, поэтому они широко используются в вычислительной химии, но плохо подходят для моделирования атермических фазовых переходов в твердых телах.

Приближение GW

Одним из наиболее точных ab-initio методов на сегодняшний день является т.н. приближение GW. В 1965 году Ларс Хедин вывел самосогласованную систему из 6 уравнений для одночастичной функции Грина, описывающей переход частицы из состояния 1 в состояние 2 с учетом всех возможных способов такого перехода [73]:

$$\begin{aligned}
 G(1, 2) &= G_0(1, 2) + \int d34 G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 2), \\
 \Sigma(1, 2) &= i \int d34 G(1, 3)W(1, 4)\Gamma(4, 2, 3), \\
 \Gamma(1, 2, 3) &= \delta(1, 2)\delta(1, 3) + \int d4567 \frac{\delta\Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} G(4, 6)G(5, 7)\Gamma(6, 7, 3), \\
 W(1, 2) &= \int d3 \varepsilon^{-1}(1, 3)v(3, 2), \\
 \varepsilon(1, 2) &= \delta(1, 2) - \int d3 v(1, 3)\chi_0(3, 2), \\
 \chi_0(1, 2) &= -i \int d34 G(1, 3)G(4, 1)\Gamma(3, 4, 2).
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Здесь, числами обозначены комбинации переменных, описывающих электрон в состоянии 1, 2 и т.д., G – одночастичная функция Грина, Σ – т.н. «собственная энергия», Γ – вершинная функция, W – экранированный кулоновский потенциал взаимодействия электронов, v – кулоновский потенциал взаимодействия электронов, ϵ – комплексная диэлектрическая функция, χ_0 – диэлектрическая восприимчивость.

Зная функцию Грина системы можно вычислять как эволюцию волновых функций в пространстве и во времени, так и энергетические уровни, поскольку в самом общем случае функция Грина представляет собой ядро интегрального уравнения Шредингера. Однако, в своем изначальном виде уравнения (3.13) невозможно решить даже численно, поскольку они неявно содержат в себе бесконечные функциональные ряды (т.н. уравнения типа Дайсона). Поэтому, было предложено пренебречь вторым слагаемым в уравнении на вершинную функцию. В таком случае собственная энергия приобретает вид $\Sigma = iGW$, откуда и пошло название данного метода. Однако даже в таком приближении приближение GW масштабируется с числом частиц в лучшем случае как N^6 , поэтому обычно используется приближение G_0W_0 – подход, когда вычисляется пробная функция Грина с помощью других методов и подставляется в уравнения (3.13), которые решаются один раз (т.е. без итеративной процедуры, обеспечивающей сходимость) – в таком случае метод масштабируется примерно как N^4 .

Несмотря на довольно значительные изменения по сравнению с исходными уравнениями, приближение GW показывает отличные результаты при моделировании конденсированных сред. Например, ширина запрещенной зоны предсказывается с точностью порядка 5-10% для G_0W_0 и ~1% для полноценного GW. Вычислительная сложность данного метода, однако, не позволяет использовать *ab-initio* МД для систем в десятки атомов, из-за чего метод малоприменим для моделирования атермических фазовых переходов и может использоваться лишь в качестве ориентира и проверки других методов.

Еще одним минусом данного подхода является его привязанность к основному состоянию рассматриваемой системы. Хотя свойства функции Грина и позволяют вычислять возбужденные уровни, сам подход не рассчитан на случай температурной или неравновесной заселенности уровней. Обобщить подход Хедина на случай произвольных распределений можно с помощью подхода, разработанного Келдышем [74], однако это обобщение приводит к необходимости вычислять 4 функции Грина вместо одной. Кроме того, если приближение GW довольно распространено в научном сообществе и является частью многих *ab-initio* программных пакетов, то его расширения и обобщения являются штучным продуктом, с закрытым доступом, а написание и тестирование собственного кода может занять несколько лет.

Теория функционала плотности

Теория функционала плотности (ТФП), впервые предложенная Коном и Шэмом в 1965 году [75], в настоящее время является одним из основных инструментов для моделирования многоэлектронных систем. Метод основан на теореме Хоэнберга-Кона, гласящей, что энергия системы частиц есть функционал, зависящий от плотности этих частиц. Этот функционал включает в себя функционалы кинетической, потенциальной и обменно-корреляционной энергии. Таким образом многочастичная задача формально сводится к поиску трехмерной плотности частиц.

Однако, точная форма функционала кинетической энергии, зависящего от плотности, на сегодняшний день неизвестна. Вместо этого, как правило, используется стандартная сумма импульсных операторов по орбиталам, что не позволяет добиться резкого ускорения расчетов по сравнению с другими одночастичными моделями (типичное масштабирование с числом частиц для ТФП соответствует $N^2 \ln N$). Однако, существуют различные приближения, которые могут значительно снизить вычислительные затраты за счет снижения точности расчета (см., например, [76]).

Кроме того, неизвестна форма функционала обменно-корреляционной энергии, который, согласно своей идее должен компенсировать физические эффекты, которые теряются при переходе от многочастичной задачи к одночастичной. Для этого функционала было построено несколько приближений. Наиболее простыми являются приближение локальной плотности (LDA [77]) и его обобщение учитывающее градиентные поправки - обобщенное градиентное приближение (GGA [78]). Эти функционалы обычно воспроизводят свойства материала достаточно хорошо, но, как правило, недооценивают значение ширины запрещенной зоны.

На сегодняшний день ТФП-метод считается наиболее точным, среди методов способных моделировать системы из сотен и тысяч электронов за адекватное расчетное время.

Одним из преимуществ ТФП является то, что этот подход универсален и его параметры практически не зависят от рассматриваемой системы. Выбор обменно-корреляционного функционала зависит от требуемой точности вычисляемых значений, рассматриваемых величин и очень редко от рассматриваемого материала.

Одним из важнейших моментов при моделировании возбужденного материала является требование достаточно хорошо воспроизводить электронную плотность состояний (DOS) вещества, чтобы получать правильные значения сил, действующих на атомы, и пороговые дозы, вызывающие атермические фазовые превращения. Плотность состояний и, в частности, ширина запрещенной зоны материала могут сильно меняться с ростом электронной температуры, поскольку обусловленное температурой перераспределение электронов изменяет потенциал не только для ионов, но и для электронов.

Обменно-корреляционных функционалов, зависящих от электронной температуры, очень мало, и их применимость пока еще сомнительна, в силу отсутствия достаточного количества экспериментальных данных.

Тем не менее, согласно исследованию [79] даже функционалы независимые от электронной температуры показывают хорошие результаты в моделировании

сильно возбужденных систем. В представленной диссертации использовалось упомянутое в предыдущем подразделе обобщение приближения GW на случай конечных температур и сравнивалось с результатами ТФП.

Сравнение показало, что качественно зонные структуры, вычисленные двумя методами, практически совпадают в широком диапазоне исследовавшихся электронных температур. Различия заключаются по большей части в ширине запрещенной зоны и в меньшей степени в «расстоянии» между уровнями энергии. Причем, если при нулевой температуре ТФП, как правило, недооценивает ширину запрещенной зоны, то при повышении электронной температуры ТФП начинает ее переоценивать (если считать, что GW для высоких температур воспроизводит ширину запрещенной зоны так же хорошо, как и для основного состояния, что пока не подтверждено экспериментально).

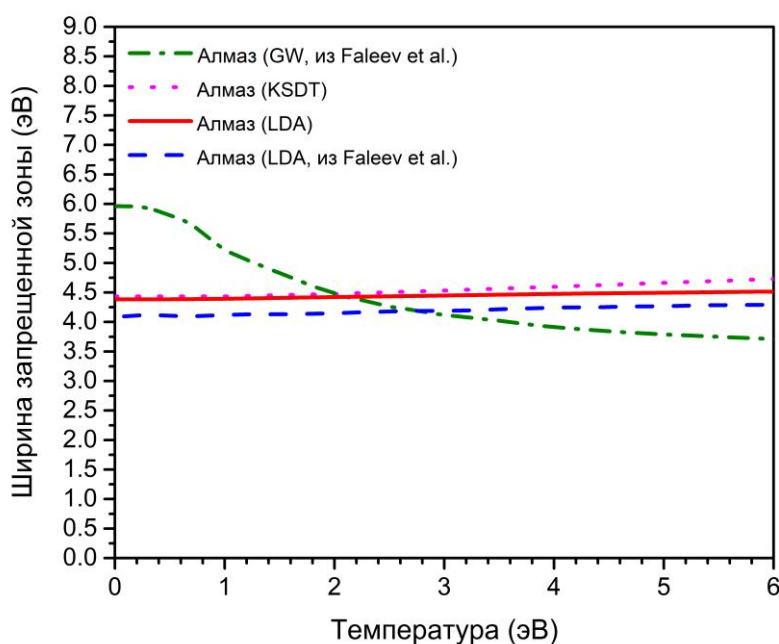


Рисунок 3.3. Зависимость ширины запрещенной зоны алмаза от электронной температуры, вычисленная в этой работе с помощью функционалов LDA и KSDT [80] и зависимости вычисленные с помощью приближения GW и LDA из работы [79].

Как видно из рисунка 3.3, ширина запрещенной зоны, рассчитанная методом GW, уменьшается с увеличением электронной температуры, в то время как ТФП (с функционалом LDA) предсказывает рост ширины. Более того, функционал KSDT [80], являющийся обобщением LDA на случай конечных электронных температур также показывает рост ширины запрещенной зоны.

Стоит отметить, что несмотря на предсказание неточной ширины запрещенной зоны, при повышенных электронных температурах ошибка существенно меньше, чем при нулевой.

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что ТФП должна хорошо воспроизводить качественное поведение волновых функций и, как следствие, сил, действующих на атомы, но может давать неточные пороговые величины, вызывающие атермические фазовые переходы (электронная температура, поглощенная доза, количество электронов в зоне проводимости).

Из серьезных минусов ТФП можно выделить тот факт, что этот подход, в силу заложенных в него идей, не предназначен для работы с неравновесными распределениями по электронным уровням, что несколько ограничивает его применимость к трекам БТИ и пятнам фемтосекундных лазеров, в которых возбужденная электронная подсистема неравновесна на начальных этапах ее кинетики. Однако, в обоих случаях электронный газ становится близок к равновесному за времена порядка 10 фс [3]. Поэтому, в большинстве случаев можно пренебречь короткоживущим неравновесием и использовать ТФП.

Приближение сильной связи

Впервые введенное Костером и Слэтером в 1954 году [81], приближение с сильной связи (ПСС) является одной из наиболее часто используемых моделей в теоретической физике и химии твердого тела. Эта модель основана на методе линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Она следует той же идее, что и теория Хартри-Фока-Слэтера, записывая гамильтониан в матричной форме, элементы которой затем аппроксимируются парными интегралами. В силу симметрии ЛКАО, интегралы разбиваются на угловую и радиальную части [81].

Основное упрощение по сравнению с другими *ab-initio* методами связано с тем, что радиальная часть интегралов не рассчитывается явно, а подгоняется под известные данные, полученные экспериментально или с помощью других *ab-initio* методов. Устраняя необходимость в итеративной процедуре самосогласования, такой подход обеспечивает значительное ускорение вычислений по сравнению с другими *ab-initio* методами, такими как ТФП [82].

Для взаимодействия ПСС с молекулярной динамикой эти подгоняемые интегралы должны иметь радиальную функциональную зависимость, которая обеспечивает справедливость вычислений для любой пространственной комбинации ядер – такой подход обычно называют переносимым приближением сильной связи [83,84]. Существует множество возможных функциональных зависимостей, предложенных в литературе, подходящих для различных элементарных твердых веществ и соединений, см., например, [83–86]. Обычно функциональная зависимость может описывать только один или несколько элементов, за исключением модели “NRL”, которая способна описывать широкий диапазон простых твердых тел и некоторых соединений [84]. Другим успешным подходом к параметризации ПСС является приближение сильной связи на основе теории функционала плотности, которое предполагает сохранение подогнанных радиальных зависимостей в табличной форме вместо подгонки данных к некоторой функции [87]. Это устраняет необходимость в предположении о конкретной форме функции, сохраняя точные расчетные данные, потенциально позволяя повысить точность модели.

Метод ПСС, как правило, менее точен, чем ТФП, однако электронные плотности состояний и другие параметры могут быть воспроизведены очень хорошо, особенно в случае хорошо подогнанных параметров для конкретной задачи. Обычно существует компромисс между точностью и переносимостью параметров ПСС: хорошо подогнанные параметры дают наиболее точные результаты, но могут быть применимы только к конкретной ситуации, под которую они были приспособлены.

Основным недостатком метода ПСС применительно к высоковозбужденным системам является то, что все известные методы параметризации соответствуют

данным, полученным для основного состояния, и не учитывают зависимость от электронной температуры. Однако, формальных ограничений для заселенности уровней электронных состояний нет, что позволяет менять распределение электронов и тем самым моделировать атермические эффекты [5].

Однако, точность воспроизводимости зонной структуры вещества методом сильной связи оставляет желать лучшего. На рисунке 3.4 изображены электронные плотности состояний алмаза, рассчитанные с помощью ПСС (код XTANT [88]) и ТФП (код Quantum espresso [16]). Из рисунка видно, что несмотря на то, что ПСС довольно точно воспроизводит ширину запрещенной зоны при нулевой температуре, качественное поведение значительно отличается от ТФП (результаты которого совпадают с GW и обычно считаются более правильными). Кроме того, как мы выяснили выше, согласно GW расчетам, при повышенных электронных температурах ширина запрещенной зоны значительно меньше, чем в основном состоянии, в то время как в случае ПСС ширина фиксирована.

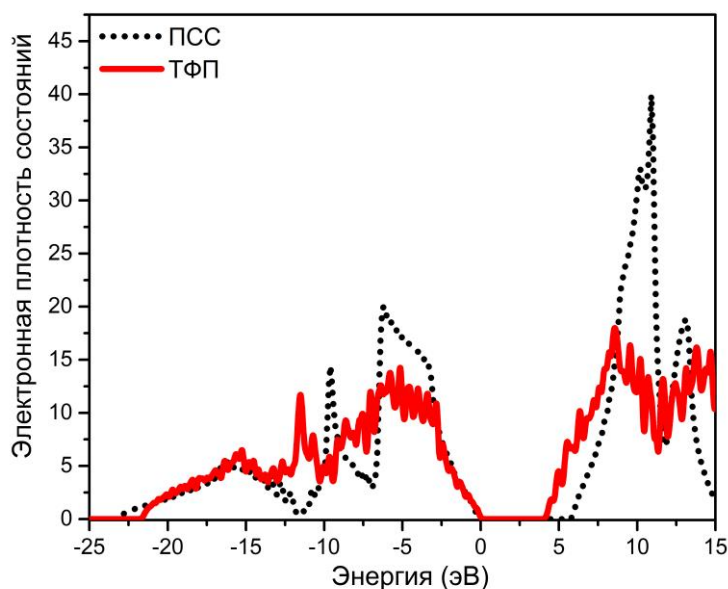


Рисунок 3.4. Сравнение плотностей электронных состояний алмаза, вычисленных с помощью ТФП и ПСС [83].

Подобные ошибки в зонной структуре могут приводить как к неправильной оценке пороговых уровней возбуждения, вызывающих атермические изменения в веществе, так и к неправильно атомной динамике в целом.

Таким образом, исходя из достоинств и недостатков перечисленных моделей, наиболее подходящим инструментом для выяснения общих закономерностей эффектов, связанных с изменением межатомного потенциала, является теория функционала плотности: метод достаточно точен и не слишком ресурсоемок. Однако, в случае, когда требуется полномасштабное *ab-initio* моделирование, например, трековой области, содержащей тысячи атомов, вероятно, следует отдать предпочтение менее ресурсоемким моделям.

В следующем параграфе дается более подробное рассмотрение ТФП.

3.3. Теория функционала плотности

При разработке теории функционала плотности В. Кон и его соавторы ставили себе задачу: создать модель, описывающую многочастичные системы и учитывающую корреляции частиц. При этом модель должна быть достаточно простой в плане вычислений и, в идеале, оперировать только плотностью частиц, подобно теории Томаса-Ферми. В этом случае удалось бы свести нерешаемую многочастичную задачу к поиску трехмерной плотности.

ТФП базируется на двух теоремах Хоэнберга-Кона.

Рассмотрим систему взаимодействующих электронов, функционал энергии которой имеет вид:

$$E = T + V_{ext} + U = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | v_{ext} | \Psi \rangle, \quad (3.13)$$

где, T и \hat{T} – функционал и оператор кинетической энергии соответственно, U и \hat{U} – функционал и соответствующий оператор кулоновского взаимодействия между электронами, V_{ext} и v_{ext} – функционал и соответствующий одночастичный (по координатам электронов) потенциал отвечающий внешнему воздействию на систему,

которое в случае конденсированного вещества обычно представляет собой кулоновское взаимодействие между электронами и ядрами, а Ψ – произвольная многочастичная волновая функция системы.

Теорема 1. Плотность основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале однозначно определяет этот потенциал.

Приведем доказательство от противного.

Пусть $n_0(\vec{r})$ – плотность, отвечающая основному многоэлектронному состоянию $\Psi_0^{(1)}$, которому соответствует энергия $E_0^{(1)}$, а $v_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ – внешний потенциал. Тогда

$$E_0^{(1)} = \int v_{ext}^{(1)}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0^{(1)} \rangle. \quad (3.14)$$

Предположим, что существует потенциал $v_0^{(2)}(\vec{r}) \neq v_0^{(1)}(\vec{r}) + const$, которому соответствует основное состояние $\Psi_0^{(2)} \neq e^{i\theta} \Psi_0^{(1)}$, воспроизводящее ту же плотность $n_0(\vec{r})$. Тогда

$$E_0^{(2)} = \int v_{ext}^{(2)}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0^{(2)} \rangle. \quad (3.15)$$

Воспользуемся вариационным принципом:

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &< \int v_{ext}^{(1)}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0^{(2)} \rangle = \\ &= E_0^{(2)} + \int [v_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - v_{ext}^{(2)}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Аналогично

$$E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + \int [v_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - v_{ext}^{(1)}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.17)$$

Из сложения (3.17) и (3.18) получаем противоречие

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + E_0^{(2)}. \quad (3.18)$$

Таким образом, теорема доказана.

Стоит отметить, что аналитический вид последнего слагаемого в (3.15) универсален для любой системы электронов, т.к. вид операторов кинетической энергии и кулоновского взаимодействия всегда одинаков. Вид же слагаемого, содержащего внешний потенциал, зависит от вида внешнего воздействия. Таким образом можно сделать вывод, что внешний потенциал определяет гамильтониан конкретной системы, следовательно, энергия основного состояния, как и внешний потенциал, также есть функционал электронной плотности, а значит и многочастичная волновая функция неявно зависит от электронной плотности. Тогда функционал энергии представим в виде:

$$\begin{aligned} E[n(\vec{r})] &= \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_{n(\vec{r})} | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_{n(\vec{r})} \rangle = \\ &= \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})]. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Теорема 2. Минимум функционала $E = E[n(\vec{r})]$ реализуется тогда и только тогда, когда $n(\vec{r})$ - плотность основного состояния.

Поскольку многочастичная волновая функция является функционалом электронной плотности, можно использовать вариационный принцип Рэлея-Ритца, перейдя от минимизации по волновым функциям к минимизации по электронной плотности. Сначала производится варьирование по пробным волновым функциям при фиксированной пробной плотности:

$$E[\tilde{n}(\vec{r})] = \min_{\alpha} \langle \tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha} | \hat{H} | \tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha} \rangle = \int v_{ext}(\vec{r}) \tilde{n}(\vec{r}) d\vec{r} + \min_{\alpha} \langle \tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha} | \hat{T} + \hat{U} | \tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha} \rangle. \quad (3.20)$$

После чего производится минимизация по пробной плотности:

$$E = \min_{\tilde{n}(\vec{r})} E[\tilde{n}(\vec{r})] = \min_{\tilde{n}(\vec{r})} \left[\int v_{ext}(\vec{r}) \tilde{n}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\tilde{n}(\vec{r})] \right]. \quad (3.21)$$

Здесь, $\{\tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha}\}$ - класс пробных ортогональных многоэлектронных волновых функций, являющихся решением многоэлектронного уравнения Шрёдингера с данным гамильтонианом, $\tilde{n}(\vec{r})$ - пробная объёмная плотность.

Таким образом, в силу теоремы (1), минимум энергии достигается при плотности, соответствующей основному состоянию.

Эти две теоремы формально позволяют полностью перевести задачу о нахождении энергии основного состояния системы электронов на язык плотности частиц.

Далее на основе этих теорем излагается вывод уравнения Кона-Шэма, являющегося основой теории функционала плотности.

Уравнение Кона-Шэма

Основная идея Кона и Шэма при выводе уравнений заключается в использовании вспомогательной системы невзаимодействующих в смысле волновой функции квазичастиц (т.е. частиц, многочастичную волновую функцию которых можно представить в виде суммы одночастичных: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i)$), которые, однако, воспроизводят истинную плотность системы электронов:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i|^2, \quad (3.22)$$

где, ψ_i - волновая функция невзаимодействующей частицы.

Перепишем функционал энергии в виде, более удобном для работы с невзаимодействующими частицами:

$$E = T + V_{ext} + U = T_s + V_H + V_{ext} + (T - T_s - V_H + U). \quad (3.23)$$

Здесь, T_s - функционал кинетической энергии квазичастиц, $V_H = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$ - потенциал (функционал) Хартри, описывающий кулоновское взаимодействие квазичастиц.

Выражение в скобках назовем обменно-корреляционным функционалом (ОК функционал), т.к. этот член содержит разницу между квазичастицами и истинными электронами:

$$V_{xc} = T - T_s + U - V_H. \quad (3.24)$$

Варьируя функционал (3.24) по волновым функциям квазичастиц, получаем уравнение Кона-Шэма:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS} - \varepsilon_i\right)\psi_i = 0, \quad (3.25)$$

где,

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (3.26)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \left. \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} V_{xc}[n(\vec{r})] \right|_{n(\vec{r})=n_0(\vec{r})}. \quad (3.27)$$

При этом, полная энергия основного состояния ансамбля реальных электронов определяется как

$$E = \sum_i \varepsilon_i + V_{xc}[n(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r})n(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (3.28)$$

Как видно из (3.25) полученное уравнение не является уравнением на электронную плотность, а оперирует волновыми функциями. Это связано с тем, что неизвестен вид зависимости функционала кинетической энергии от плотности, но существуют различные приближения, которые можно использовать при необходимости моделирования большого числа атомов (>1000).

Также неизвестен вид обменно-корреляционного функционала. Причем, если функционал кинетической энергии известен хотя бы в каком-то виде, без явной зависимости от плотности, то для обменно-корреляционного функционала возможны лишь приближения различной степени точности.

Модели обменно-корреляционных членов

Простейшей моделью обменно-корреляционного функционала является т.н. приближение локальной плотности (LDA – local density approximation). В рамках этой модели функционал представляется в виде:

$$V_{xc}[n(\vec{r})] = \int v_{xc}[n(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.29)$$

где $v_{xc} [n(\vec{r})]$ – обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на одну частицу однородного газа.

Точная обменно-корреляционная энергия не локальна, поскольку зависит от состояния всех частиц. Однако в LDA делается допущение, что ОК функционал может быть с хорошей точностью описан только плотностью в данной точке пространства. Причем такой функционал должен быть точным для однородного электронного газа, в связи с чем было предложено вычислить точную ОК-энергию однородного газа и использовать ее в качестве приближения для реальных систем.

ОК энергию однородного электронного газа можно вычислить аналитически [89]:

$$v_{xc} = -\frac{0.458}{r_s} - \frac{0.44}{r_s + 7.8}. \quad (3.30)$$

Здесь, r_s - радиус сферы, приходящейся на один электрон, который определяется как

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = n^{-1}. \quad (3.31)$$

Выражение (3.31) позднее было улучшено с помощью квантового Монте-Карло моделирования [90]:

$$v_{xc} = -\frac{1.222}{r_s} - 0.066 \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s} \right). \quad (3.32)$$

Изначально ожидалось, что LDA функционал будет применим в основном для плотностей, медленно меняющихся на масштабах порядка фермиевской длины волны λ_F (в реальных веществах это условие часто очень сильно нарушается). Однако оказалось, что LDA дает хорошие качественные результаты для большинства приложений, хотя и существенно недооценивает ширину запрещенной зоны и длину связей.

Также на текущий момент существуют различные обобщения и расширения LDA:

- 1) Обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) – учитывает градиентные поправки к LDA.
- 2) Мета-GGA – учитывают производные плотности второго порядка.
- 3) Гибридные функционалы – сочетают в себе приближенные LDA/GGA функционалы и точное выражение для обменной энергии Хартри-Фока

В каждом из пунктов – десятки, если не сотни функционалов, отличающиеся параметризацией и зачастую представляющие собой линейные комбинации известных величин и функционалов. Выбор конкретного функционала зависит от поставленной задачи, наличия вычислительных ресурсов и требуемой точности вычислений. Например, для моделирования атермических фазовых превращений плохо подходят мета-GGA и гибридные функционалы, поскольку в условиях *ab-initio* МД они требуют слишком много процессор-часов, в связи с чем один расчет может длиться несколько месяцев.

Случай конечных температур

Изложенная выше теория функционала плотности справедлива для основного состояния, однако для моделирования атермических превращений необходимо описывать систему электронов при конечных температурах.

Можно показать [91], что большой канонический потенциал также представим в виде функционала плотности:

$$\Omega = \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})], \quad (3.33)$$

где

$$F[n(\vec{r})] = Tr \rho_0 \left(T + U + \frac{1}{kT} \ln \rho_0 \right), \quad (3.34)$$

а ρ_0 – матрица плотности равновесного электронного газа. В таком виде большой канонический потенциал также удовлетворяет теоремам Хоэнберга-Кона, которые доказываются аналогичным образом.

На практике, однако, встает вопрос о построении обменно-корреляционного функционала, явно зависящего от электронной температуры. Такие функционалы существуют, однако они малораспространены и остро нуждаются в экспериментальной проверке. Например, как было показано в п.3.2 такие функционалы могут слабо отличаться от безтемпературных и не давать очевидных улучшений.

Таким образом, на сегодняшний день, обычно используется «усеченный» метод ТФП для конечных температур. В нем минимизируется свободная энергия системы, однако в самих уравнениях Кона-Шэма наличие температуры проявляется только в числах заполнения электронных уровней, используемых при вычислении плотности, а ОК функционал, как правило, явно не зависит от температуры.

Псевдопотенциалы

Еще одним важным для практической реализации ТФП приближением являются псевдопотенциалы – фиктивные потенциалы, использующиеся вместо кулоновских потенциалов ядер.

Идея введения таких псевдопотенциалов состоит в том, чтобы, с одной стороны убрать из расчета все электроны кроме валентных (т.к. электроны на глубоких оболочках почти не играют роли в образовании химических связей), уменьшив тем самым время расчета, с другой – убрать сильные осцилляции волновых функций валентных электронов вблизи ядра, создающие затруднения для численных реализаций ТФП.

Процедуру создания псевдопотенциала можно грубо обозначить как некоторое «усреднение» воздействия на валентные электроны со стороны ядра и глубоких электронов. При этом выбирается радиус отсечения (cutoff radius) – расстояние от центра атома за пределами которого истинные и псевдоволновые функции совпадают. Большой радиус дает более быструю сходимость и более быстрые вычисле-

ния (такие псевдопотенциалы называют более мягкими), однако при этом такие потенциалы хуже воспроизводят одни и те же величины в разных условиях. На основе этого, глобально псевдопотенциалы делят на два типа: сохраняющие норму (norm-conserving) и ультрамягкие (ultrasoft).

Поскольку моделирование атермических превращений предполагает фазовые переходы в нестандартных условиях (высокая электронная температура), с редкой возможностью экспериментальной проверки, более надежным является использование жестких, сохраняющих норму псевдопотенциалов.

Заключение по Главе 3

В главе 3 рассмотрена методология моделирования эффекта изменения межатомного потенциала под действием электронных возбуждений (атермических эффектов).

Показан общий формализм построения межатомного потенциала с помощью многочастичного уравнения Шредингера в рамках адиабатического приближения. Рассмотрены причины невозможности использования такого формализма для моделирования реальных веществ без дополнительных приближений.

Дан краткий обзор моделей, использующих одночастичное приближение: метод Хартри-Фока-Слэтера, приближение GW, теория функционала плотности, приближение сильной связи. Более подробно разобрана теория функционала плотности.

Выводы из Главы 3

Для эффективного и результативного моделирования атермических превращений, стимулированных сильным электронным возбуждением, необходимо использование одночастичных моделей. На основании анализа основных подобных моделей сделан вывод, что наиболее подходящим является формализм теории функционала плотности. ТФП обладает большей точностью, чем метод Хартри-

Фока-Слэтера и приближение сильной связи, и требует меньше вычислительных ресурсов, чем более точное приближение GW.

Глава 4. Атермические эффекты в различных веществах

4.1. Параметры моделирования и модельные предположения

При моделировании атермических превращений материалов, рассмотренных в данной работе, использовался программный пакет Quantum Espresso, реализующий метод ТФП и связывающий его с молекулярно-динамическими (МД) инструментами [16].

Начальная температура решетки была установлена равной комнатной ($T_i = 300$ К) путем уравнивания кинетической и конфигурационной температур с помощью МД моделирования в течение 500 фс при нулевой электронной температуре. После чего температура электронов повышалась до нескольких эВ.

Для определения порогов фазовых переходов на кластерах НИЦ «Курчатовский Институт» и GSI (Дармштадт, Германия) была проведена серия ТФП-МД расчетов, моделирующих кинетику атермических превращений в течение 500 фс (характерный масштаб электронных возбуждений в пятнах фемтосекундного лазера) при различных электронных температурах в диапазоне от 1 эВ до 10 эВ.

В случае лазерных пятен передача значительного количества энергии от возбужденных электронов в решетку обычно занимает несколько пикосекунд [92], поэтому она не принималась во внимание в течение короткого времени моделирования, что обычно предполагается при моделировании атермического плавления в облученных лазером твердых телах [93].

В случае треков БТИ, как показано в предыдущей главе, нас интересуют времена до 100 фс. На таком временном масштабе, атомы в треке еще не успевают набрать существенную скорость, хотя атомная система уже и содержит избыточную энергию.

При моделировании использовались сохраняющие норму псевдопотенциалы (norm-conserving pseudopotentials) из библиотеки Quantum Espresso и обменно-корреляционный функционал Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [78].

Моделируемая ячейка во всех случаях представляла собой конфигурацию из $2 \times 2 \times 2$ кристаллографических примитивных ячеек (всего от 64 до 96 атомов в

зависимости от конкретного вещества), геометрия которых была предварительно оптимизирована с целью соответствия минимуму свободной энергии.

Параметр энергии обрезания, управляющий размером базиса плоских волн, используемого в расчетах ТФП, был выставлен на $E_{cut} \approx 816$ эВ (60 Ry). Для всех МД расчетов использовалась одна гамма-точка для интегрирования по обратному пространству, что обычно достаточно для ячеек с числом атомов выше ~ 60 [94].

После облучения ионами или лазером объем мишени заметно увеличивается только на временах, значительно превышающих представленных в этой диссертации [95]. Поэтому, для электронной подсистемы, как правило, использовался ансамбль с постоянным числом частиц, и постоянными объемом и температурой (NVT), а для атомной подсистемы ансамбль с постоянным числом частиц, постоянными объемом и энергией (NVE). В отдельных случаях производились расчеты с аналогичными ансамблями, но с постоянным давлением вместо объёма (NPT и NPH). Результаты этих расчетов могут быть использованы для оценки кинетики облученной поверхности и приповерхностного слоя мишени.

4.2. Проверка применимости моделей ТФП на примере алмаза

Для того, чтобы проверить, воспроизводит ли ТФП-МД экспериментальные результаты по атермическим превращениям был выбран алмаз, для которого проводилось несколько экспериментов по облучению фемтосекундным импульсом ЛСЭ, а также проводилось ПСС моделирование.

Так в работе [96] было показано, что алмаз графитизируется после облучения лазером при поглощенных дозах ~ 0.7 эВ/атом. Позже, с помощью pump-probe эксперимента было установлено, что графитизация наступает за 150-200 фс – т.е. носит атермический характер [5].

Моделирование с помощью ПСС также показало графитизацию за 150-200 фс при поглощенной дозе в 0.7 эВ/атом [97]. Причем при моделировании графитизация происходила при постоянном объеме, т.е. получался графит алмазной плотности. К сожалению, экспериментальной информации о временной эволюции плотности облучаемого образца не приводилось.

В рамках представленной работы, проведенное ТФП-МД моделирование с использованием NVT-ансамбля для электронов (постоянное число частиц, объем и температура) и ансамбля NVE для атомов (постоянное число частиц, объем и энергия) предсказывает стабильность структуры алмаза вплоть до электронной температуры в $T_e = 4.625$ эВ (что соответствует поглощенной дозе в 4.65 эВ/атом и 14% валентных электронов в зоне проводимости), при которой алмаз аморфизуется.

На рисунке 4.1 показаны расчетные рентгеновские дифрактограммы моделируемой ячейки алмаза при электронных температурах $T_e = 4.5$ эВ (доза 4.35 эВ/атом, возбуждено 13.4% валентных электронов) и $T_e = 4.625$ эВ в начальный и конечный моменты времени моделирования. Дифрактограммы были построены с использованием программного обеспечения VESTA ($\lambda = 1.5406$ Å) [30]. Возникновение ряда небольших пиков и повышение рассеянного фона на нижней панели (сплошная линия) говорят об атермическом фазовом переходе в неупорядоченную фазу.

Атомные позиции моделируемой ячейки в различные моменты времени для пороговой электронной температуры и соответствующие дифрактограммы показаны на рисунках 4.2 и 4.3. Можно видеть, что атермический переход происходит за ~ 200 -250 фс, что приводит к неупорядоченному состоянию алмаза.

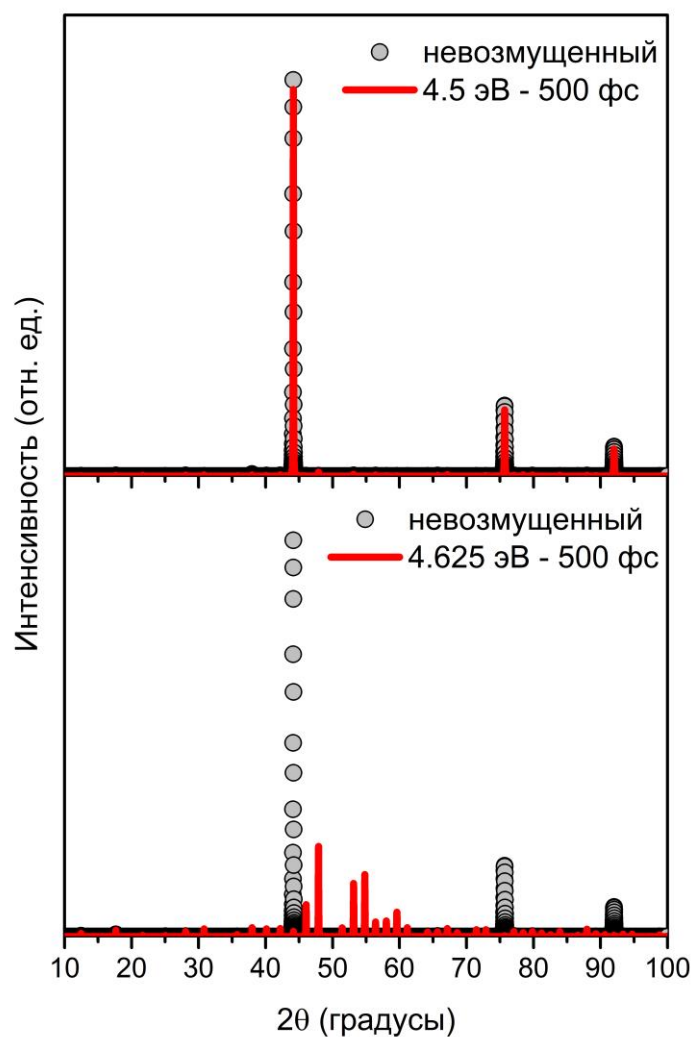


Рисунок 4.1. Рентгеновские дифрактограммы ($\lambda=1.5406$ Å) моделируемой ячейки алмаза (NVE ансамбль) при $T_e = 4.5$ эВ (ниже порога повреждения) и $T_e = 4.625$ эВ (порог повреждения) в начальный и конечный моменты времени моделирования

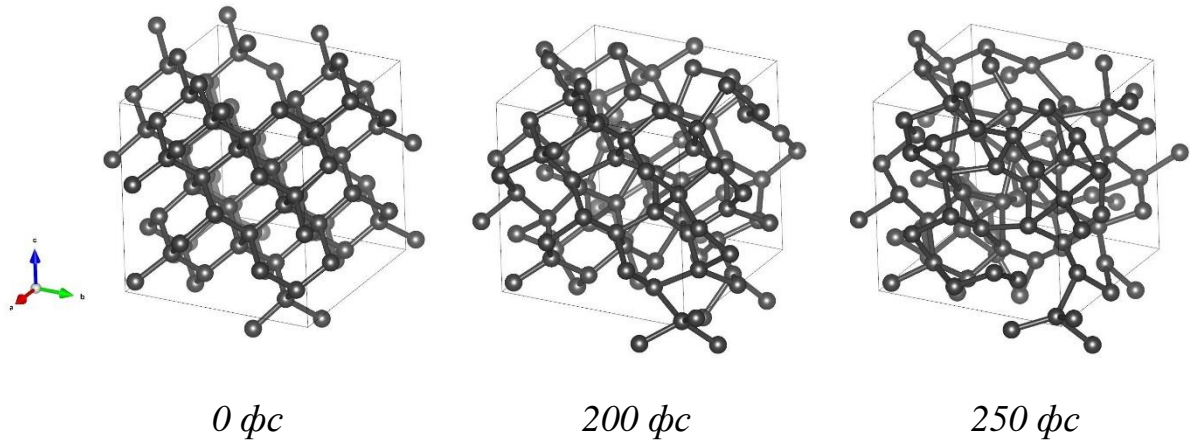


Рисунок 4.2. Атомная структура ячейки алмаза (NVE ансамбль) в разные моменты времени моделирования при электронной температуре $T_e = 4.625 \text{ эВ}$

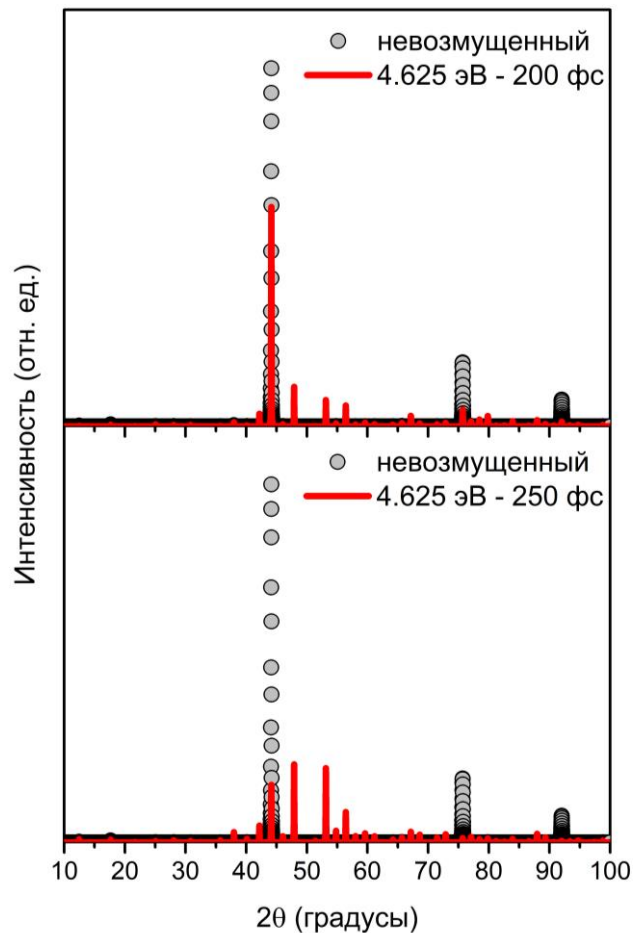


Рисунок 4.3. Рентгеновские дифрактограммы ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) моделируемой ячейки алмаза (NVE ансамбль) при $T_e = 4.625 \text{ эВ}$ в разные моменты времени

Этот результат совершенно не соответствует ни экспериментальным данным ни ПСС моделированию. Однако, в pump-probe эксперименте измерения снимаются как правило с приповерхностного слоя, который может расширяться в процессе атермических превращений. Ниже будет показано, что ТФП предсказывает графитизацию алмаза, только при условии, что моделируемая ячейка может расширяться.

Расчеты с использованием ансамбля NPT для электронов (постоянное число частиц, давление и температура) и ансамбля NPH для атомов (постоянное число частиц, давление и энтальпия) с ячейкой, которой разрешено свободно изменять свой объем и форму, показали, что пороговая температура атермической графитизации алмаза на характерных временных масштабах лазерного пятна (~ 500 фс), предсказываемая с помощью моделирования ТФП-МД с ОК функционалом типа LDA, равна $T_e = 2.375$ эВ, что эквивалентно поглощенной дозе 0.9 эВ/атом или 4.6% электронам, возбужденным в зону проводимости. Графитизация происходит за 150-200 фс (рис. 4.4).

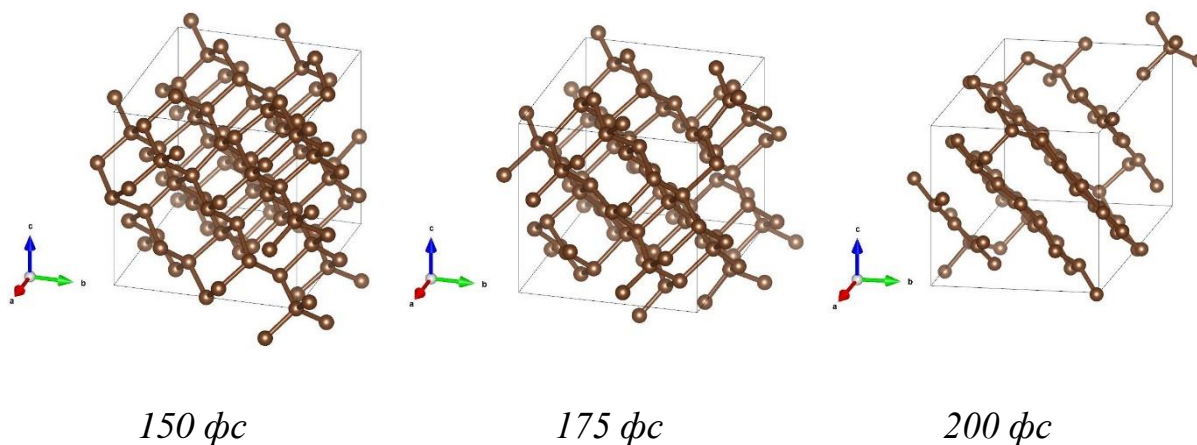


Рисунок 4.4. Графитизация алмаза (NPH ансамбль) при поглощенной дозе в 0.9 эВ/атом.

Этот результат гораздо ближе к экспериментальному порогу, чем расчеты при постоянном объеме. Он указывает на то, что расширение материала является необходимым условием для повреждения алмаза при низких поглощенных дозах,

что планируется проверить в будущих экспериментах, например, с алмазом, у которого объем зафиксирован с помощью внешнего давления.

Небольшая переоценка пороговой дозы, вероятно, связана с тем, что при соответствующей электронной температуре, ТФП немного переоценивает ширину запрещенной зоны по сравнению с приближением GW (см. рис. 3.3).

Пороговое число возбужденных электронов тоже несколько выше, чем такое в ПСС моделировании в работе [97]. С одной стороны, это связано с тем, что ПСС воспроизводит и использует ширину запрещенной зоны подобную этой величине в невозбужденном материале, которая существенно больше ширины предсказываемой ТФП или GW. Поэтому при фиксированной поглощенной дозе при использовании ПСС модели меньше электронов будет переведено в зону проводимости, чем при использовании ТФП. С другой стороны – разница в качественном поведении электронной плотности состояний тоже может играть в этом существенную роль, а также являться причиной, из-за которой пороговая доза при ПСС моделировании не оказалась переоцененной, несмотря на существенную переоценку ширины запрещенной зоны.

В процессе графитизации ячейка алмаза в основном вытягивается вдоль диагонали куба, то есть в одном направлении, что должно быть возможно только вблизи облучаемой поверхности. Такое же поведение ячейки наблюдалось при моделировании при постоянном давлении в работе [97]. Кроме того, дополнительные расчеты в рамках ТФП-МД показали, что графитизация не происходит, если ячейке разрешено расширяться только вдоль одного из ребер ячейки.

Увеличение поглощенной дозы до 1.2 эВ/атом ($T_e = 2.625$ эВ, 5.5% электронов в зоне проводимости) и выше приводит к потере атомного порядка во время атермического перехода. Подобное разупорядочение наблюдалось в работе [98] экспериментально в алмазе при облучении ЛСЭ на аналогичных временных масштабах, но при поглощенных дозах существенно выше рассматриваемых в представленной диссертации. Промежуточные дозы в экспериментах не исследовались.

На рисунке 4.5 представлены атомные структуры моделируемой ячейки алмаза в конечных состояниях (500 фс после повышения температуры) при различных электронных температурах. Рисунок 4.6 представляет изменение плотности вещества во время фазовых переходов.

Видно, что конечные состояния моделируемой ячейки при $T_e = 2.375$ эВ и $T_e = 2.5$ эВ имеют слоистую структуру графита со слегка повышенной плотностью, тогда как при $T_e = 2.625$ эВ структура более разупорядочена.

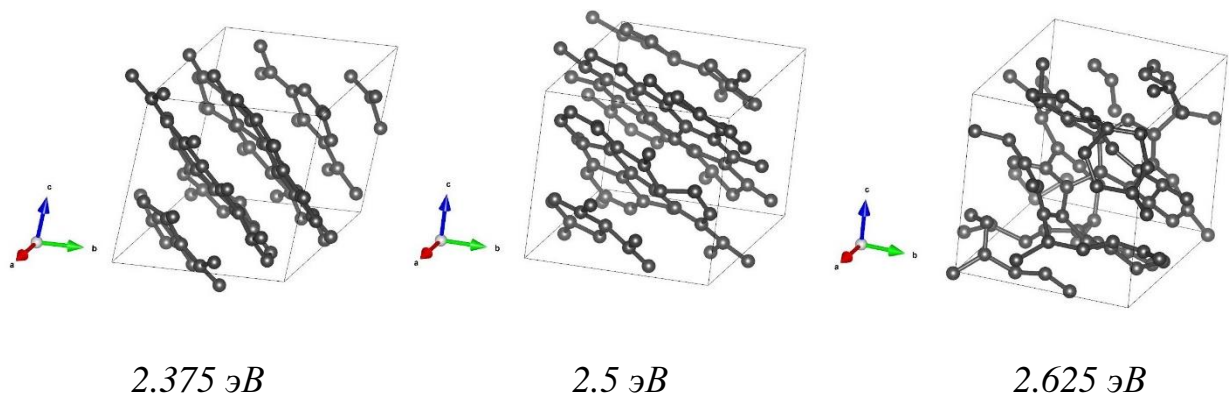


Рисунок 4.5. Атомная структура моделируемой ячейки алмаза (NPH ансамбль) в момент времени 500 фс при различных электронных температурах.

На рисунке 4.7 показаны дифрактограммы моделируемой ячейки алмаза при электронных температурах $T_e = 2.25 \div 2.625$ эВ (доза $0.8 \div 1.2$ эВ/атом, $4.1 \div 5.5\%$ электронов в зоне проводимости) в начальный и конечный (500 фс) моменты времени моделирования. Эти рисунки также подтверждают, что при $T_e = 2.375$ эВ и $T_e = 2.5$ эВ происходят атермические переходы между упорядоченными фазами, тогда как при $T_e = 2.625$ эВ конечное состояние ближе к неупорядоченному.

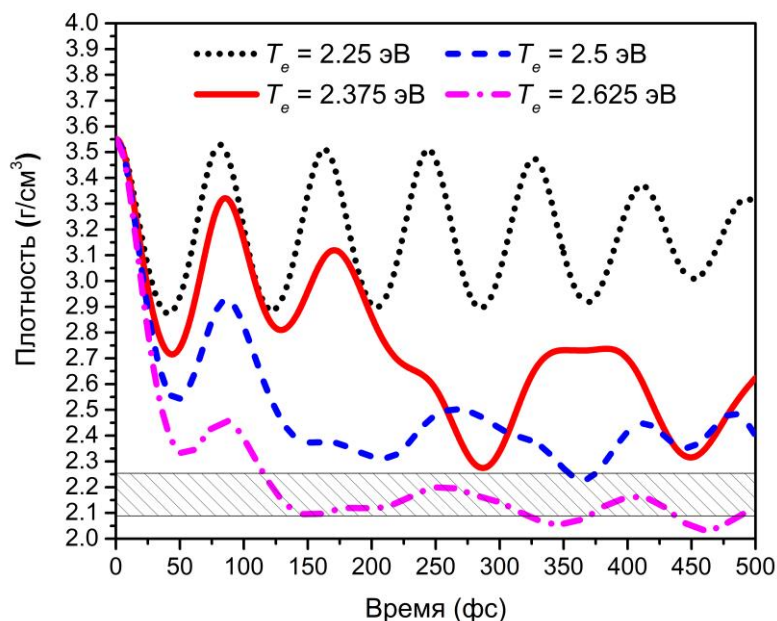


Рисунок 4.6. Изменение плотности вещества в моделируемой ячейке алмаза (NPH ансамбль) в течение атермических превращений при различных электронных температурах. Заштрихованная область указывает на диапазон табличных величин плотности графита.

Рисунки 4.5, 4.6 и 4.7 позволяют сделать вывод о том, что полученный переход между твердотельными фазами представляет собой графитизацию. Однако, дифрактограммы конечного состояния, помимо основного, содержат ряд небольших пиков, указывающих на дефектность полученного графитового состояния. Отметим также сдвиг главного пика конечного состояния по сравнению с графитом в обычных условиях, что может происходить из-за разницы в их плотности.

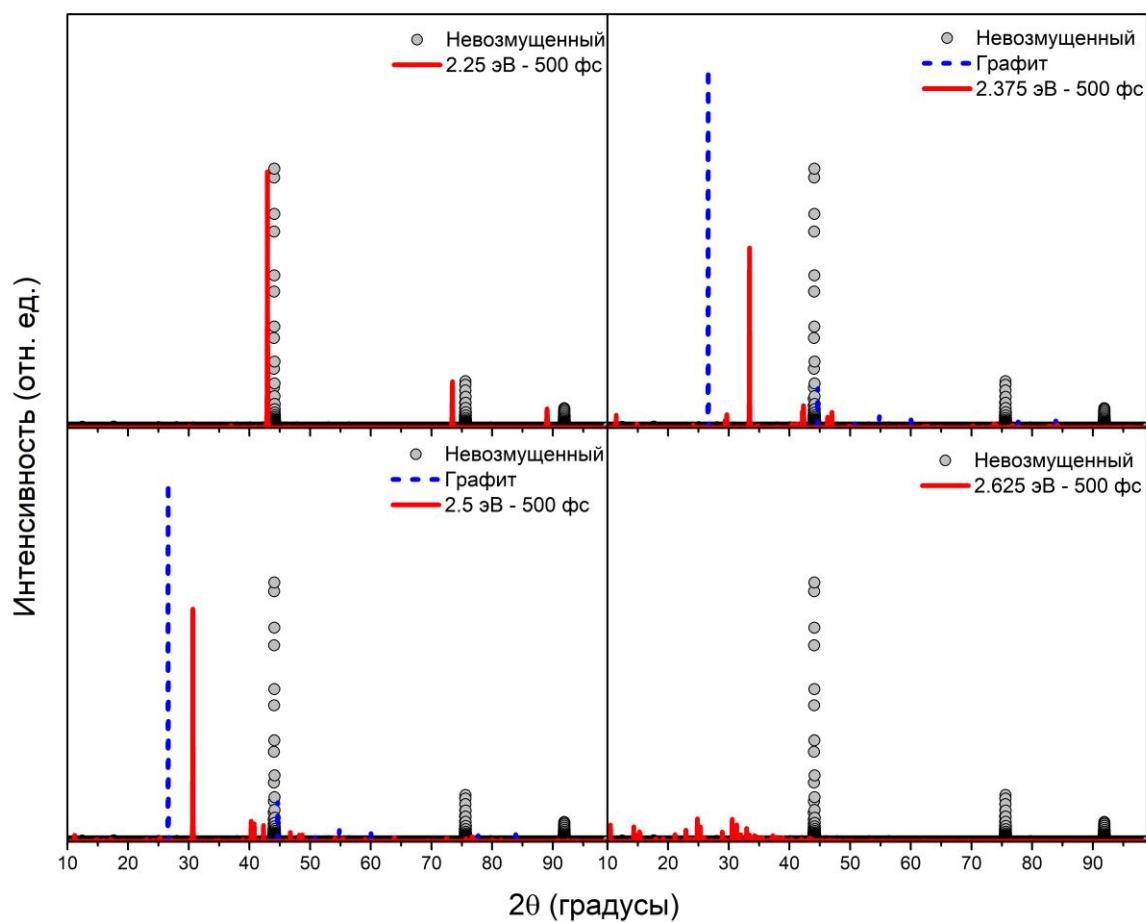


Рисунок 4.7. Рентгеновские дифрактограммы ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) моделируемой ячейки алмаза (NPH ансамбль) при $T_e = 2.25 \div 2.625 \text{ eV}$ в начальный и конечный момент времени моделирования (500 фс). На верхней правой и нижней левой панели также приводится сравнение с графитом при обычных условиях.

Коллапс запрещенной зоны

Рисунки 4.8 и 4.9 демонстрируют эволюцию запрещенной зоны в алмазе во время атермической трансформации решетки при различных электронных температурах. Расчеты проводились как при постоянном давлении, так и при постоянном объеме. Видно, что атермические превращения сопровождаются коллапсом запрещенной зоны, указывающим на переход в металлическую фазу. Для электронных температур выше пороговых значений вызывающих атермические изменения

структуры, ширина запрещенной зоны существенно сужается в течение ~ 50 фс (характерное время электронных возбуждений в треках БТИ). На таких временах структура решетки все еще сильно упорядочена даже при $T_e = 6$ эВ, в то время как при пороговых дозах, вызывающих атермические изменения структуры момент схлопывания запрещенной зоны примерно совпадает с завершением графитизации или аморфизации структуры. Отсюда можно сделать вывод, что изменения в электронной подсистеме (зонной структуре) могут происходить намного быстрее, чем заметные изменения в атомной подсистеме, аналогично результатам, приведенным в [5]. Подтверждение результата работы [102] говорит о необходимости детального исследования этого эффекта, что, однако, выходит за рамки представленной диссертации, в которой алмаз рассматривается как тестовая система.

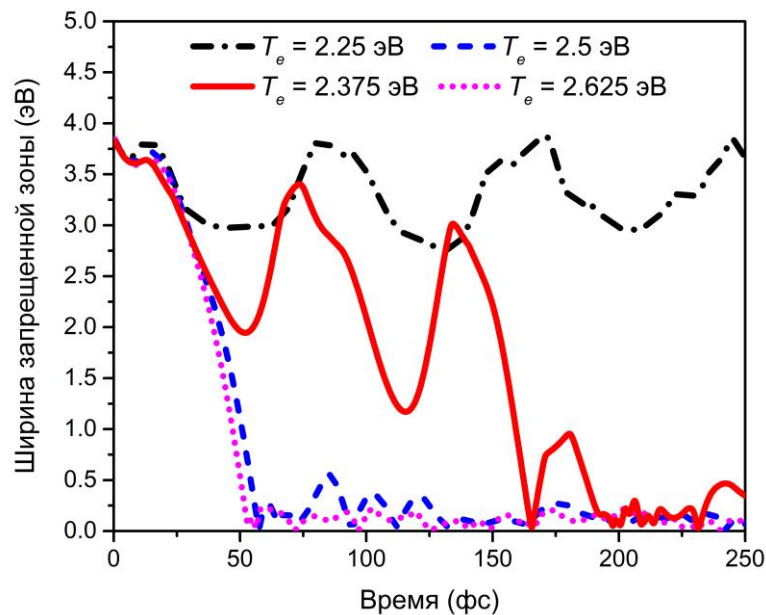


Рисунок 4.8. Расчитанная при постоянном давлении ($P=const$) эволюция ширины запрещенной зоны алмаза во время атермических превращений при различных электронных температурах.

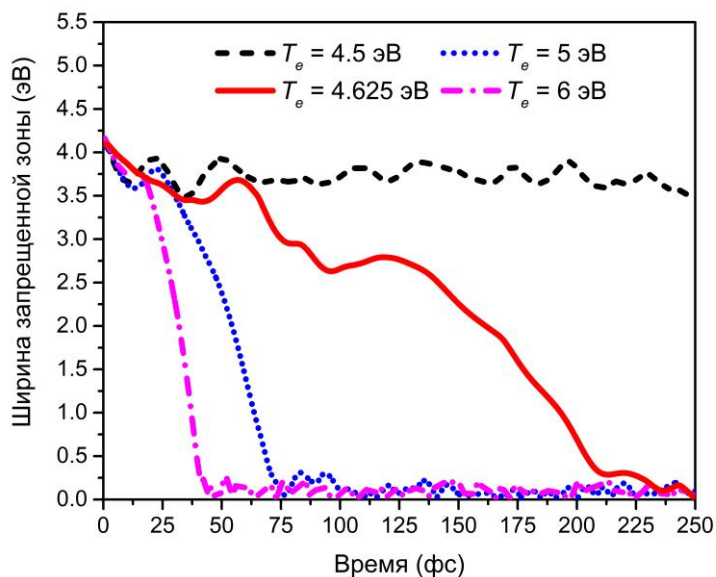


Рисунок 4.9. Расчитанная при постоянном объеме ($V=const$) эволюция ширины запрещенной зоны алмаза во время атермических превращений при различных электронных температурах.

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что ТФП-МД хорошо описывает качественное поведение материалов при атермических превращениях и может предсказывать эффекты, которые не возникают в более простых моделях, но может несколько переоценивать пороговую температуру или поглощенную дозу вызывающую атермические переходы.

4.3 Оксид алюминия: возникновение суперионного состояния

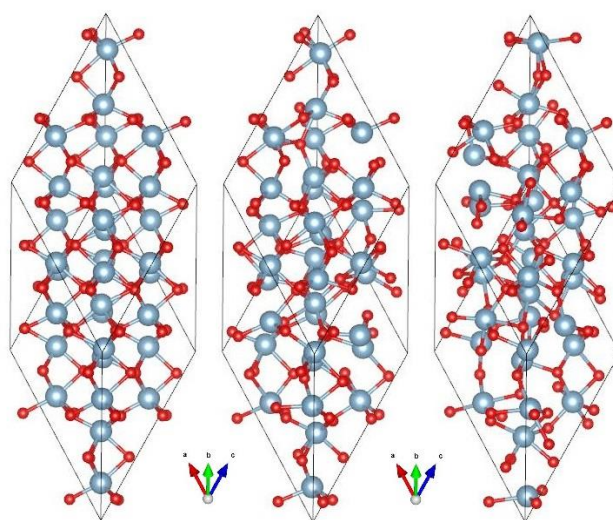
Суперионное состояние – это состояние конденсированного вещества, при котором возникает высокая степень ионной проводимости.

Возникновение таких состояний наблюдалось во множестве различных соединений. Как правило суперионность возникает из-за наличия вакансий в атомной структуре материала, что создает повышенную мобильность ионов, приводящую к наличию ионного тока.

Однако недавно было показано, что суперионное состояние может возникнуть по другому механизму. В работе [99] с помощью сверхбыстрого сжатия было

экспериментально получено суперионное состояние воды, в котором ионы кислорода находились в упорядоченном твердотельном состоянии, а ионы водорода (протоны) – в жидком состоянии. В работах [100] были предсказаны суперионные состояния в различных водосодержащих соединениях.

Как будет показано ниже на примере корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), такие состояния возможны и в соединениях, не содержащих воду. Более того, для получения суперионных состояний можно использовать не только давление, но и электронные возбуждения.



невозмущенная структура 2.625 эВ 2.75 эВ

Рисунок 4.10. Визуализация невозмущенной атомной структуры моделируемой ячейки и структуры Al_2O_3 через 500 фс после возникновения электронного возбуждения при $T_e = 2.625$ эВ и $T_e = 2.75$ эВ. Серыми большими и красными маленькими шарами обозначены атомы алюминия и кислорода соответственно.

На рисунке 4.10 показана атомная структура невозмущенной ячейки оксида алюминия, а также структуры при повышенных электронных температурах $T_e = 2.625$ эВ (доза 1.2 эВ/атом или 4.3% валентных электронов, возбужденных в зону

проводимости) и $T_e = 2.75$ эВ (доза 1.4 эВ/атом, 4.8% электронов в зоне проводимости) через 500 фс после возникновения электронного возбуждения. При $T_e = 2.625$ эВ структура все еще упорядочена. При $T_e = 2.75$ эВ образуется суперионная фаза оксида алюминия с кислородной подрешеткой в жидком состоянии и упорядоченной алюминиевой подрешеткой.

Изменения структуры подтверждаются расчетными дифрактограммами (рис. 4.11а и б), демонстрирующими, что при $T_e = 2.625$ эВ конечная структура очень близка к исходной, тогда как при $T_e = 2.75$ эВ наблюдается исчезновение пиков при 26° и 58° градусах, а также возникновение рассеянного фона, что указывает на изменения структуры.

Подтверждение того, что кислородная система ведет себя как жидкость, показано на рисунке 4.12а, на котором отображаются средние атомные отклонения при $T_e = 2.625$ эВ и при $T_e = 2.75$ эВ. На рисунке видно, что среднее смещение атомов алюминия выходит на насыщение через ~ 150 фс, что указывает на их колебания вокруг положений равновесия, а среднее отклонение атомов кислорода при $T_e = 2.75$ эВ непрерывно растет, демонстрируя постоянный поток частиц. Вставка на рис. 3а показывает, что этот поток длится до 1.5 пс. Серая линия на вставке соответствует временной зависимости $\sim t^{1/2}$ и указывает на диффузионное поведение подрешетки кислорода. Таким образом, можно заключить, что $T_e \sim 2.75$ эВ является порогом атермического плавления кислородной подрешетки, приводящего к образованию суперионного состояния оксида алюминия [101]. Ожидается, что это состояние будет длиться не менее нескольких пикосекунд, пока существенный нагрев решетки посредством электрон-фононного взаимодействия не расплавит систему [92,102].

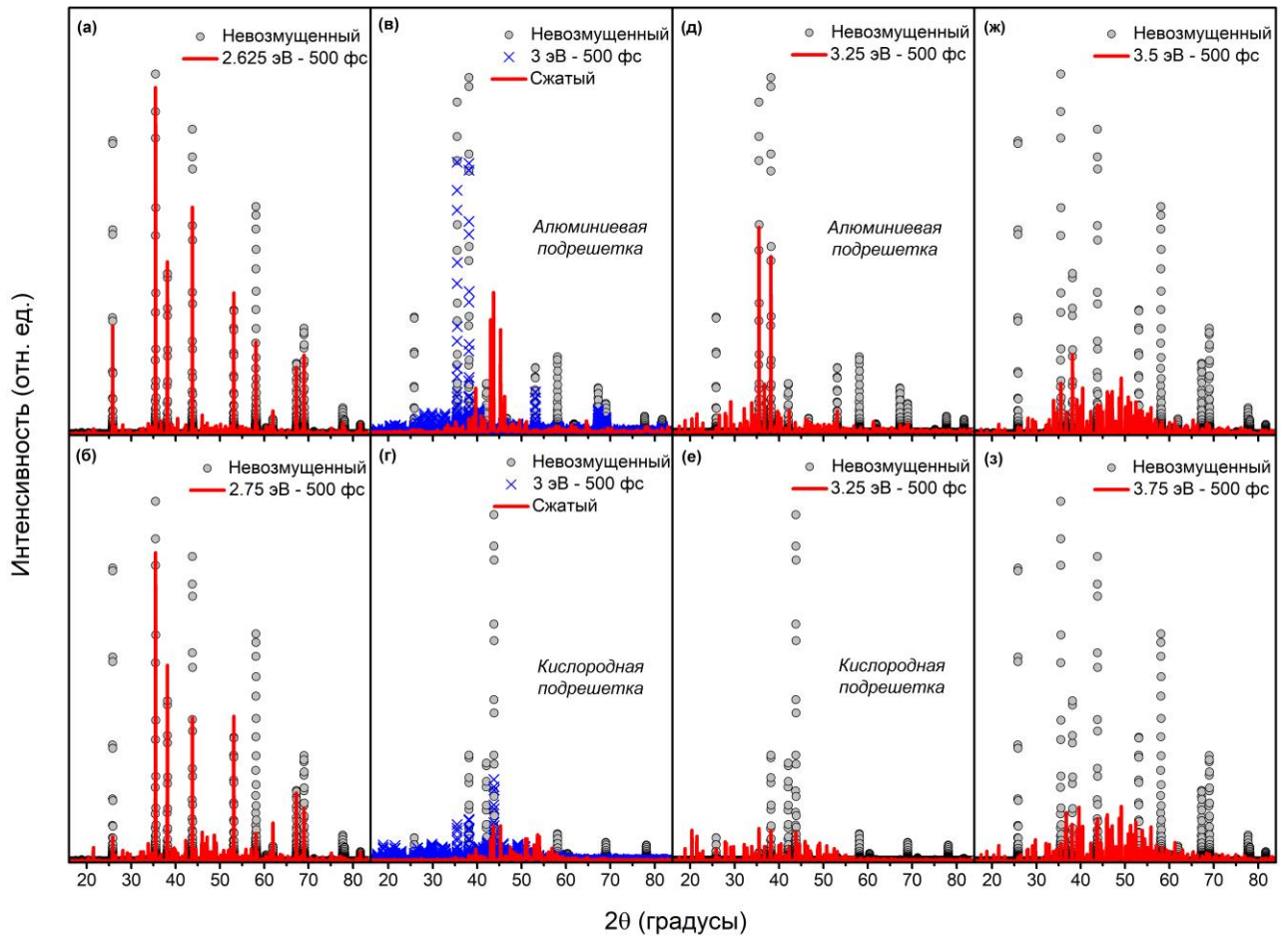


Рисунок 4.11. Рентгеновские дифрактограммы ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) при различных электронных температурах. На панелях (а) $T_e = 2.625 \text{ эВ}$, (б) $T_e = 2.75 \text{ эВ}$, (ж) $T_e = 3.5 \text{ эВ}$, и (з) $T_e = 3.75 \text{ эВ}$, сравниваются дифрактограммы всей моделируемой ячейки оксида алюминия в начальный и конечный моменты времени. На панелях (в) и (г) показаны дифрактограммы подрешеток алюминия и кислорода соответственно в полуупорядоченном состоянии до и после релаксации структуры под давлением в 400 ГПа. Панели (д) и (е) соответствуют дифрактограммам подрешеток алюминия и кислорода при $T_e = 3.25 \text{ эВ}$ в начальный и конечный моменты времени.

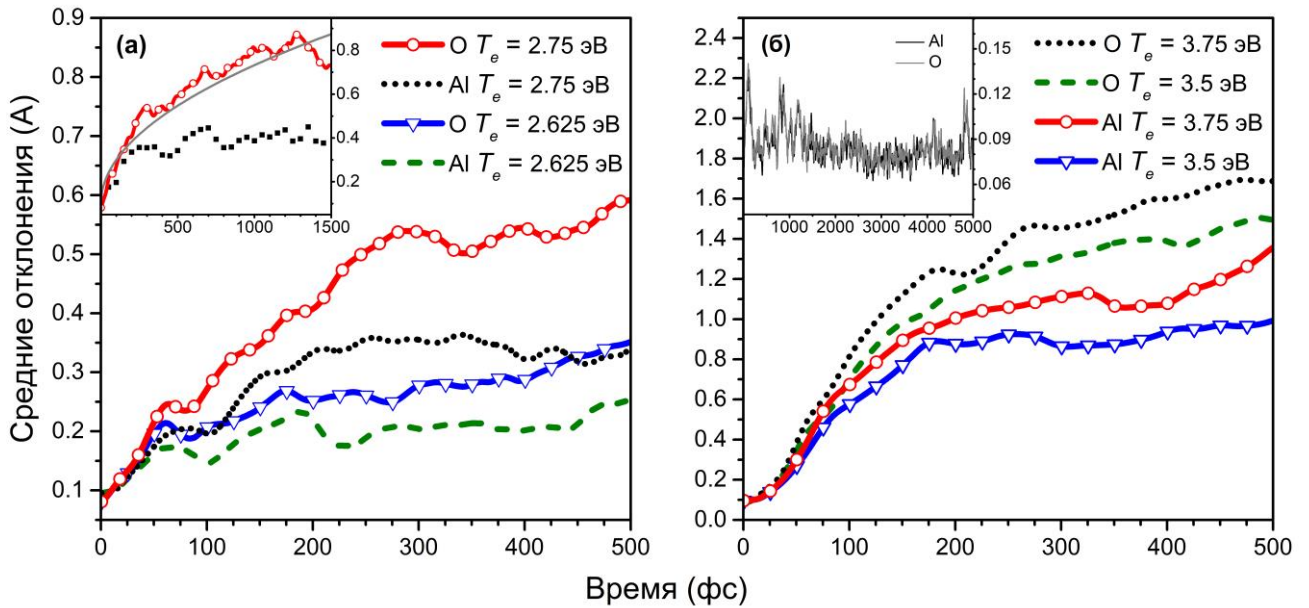


Рисунок 4.12. Средние отклонения атомов оксида алюминия при (а) $T_e = 2.625$ эВ и $T_e = 2.75$ эВ, (б) $T_e = 3.5$ эВ и $T_e = 3.75$ эВ. Вставка на панели (а) показывает отклонения при $T_e = 2.75$ эВ на более длительном временном интервале; серая линия $\sim t^{1/2}$ указывает на диффузионное поведение. Вставка на панели (б) показывает стабильность полуупорядоченной фазы при комнатной температуре и давлении 400 ГПа на пикосекундных масштабах.

Хотя алюминиевая подрешетка остается кристаллической, она не находится в своем первоначальном состоянии. Как видно из рисунка 4.13, до насыщения средних отклонений атомы алюминия движутся в основном вдоль большой диагонали ромбоэдра. Атомы кислорода движутся преимущественно в направлениях x и y , соответствующих направлениям вдоль ребер моделируемой ячейки-ромбоэдра (см. рис. 4.10), и демонстрируют почти плоскостное движение в течение ~ 250 фс и движение без выделенного направления после этого.

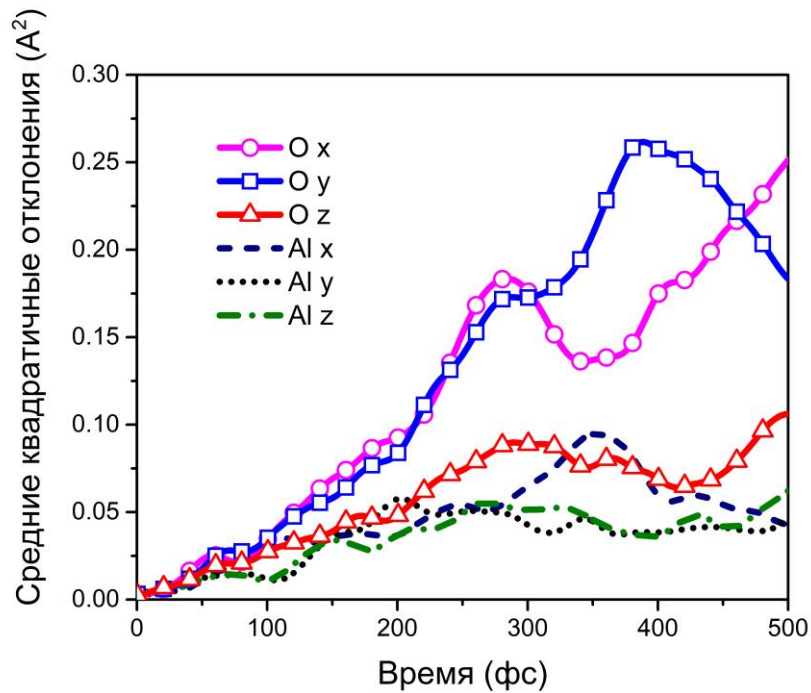


Рисунок 4.13. Средние квадратичные отклонения атомов кислорода и алюминия при $T_e = 2.75$ eV вдоль осей координат x, y и z соответствующих направлениям вдоль ребер моделируемой ячейки-ромбоэдра.

Отметим, что согласно работе [4], при обычном температурном плавлении оксида алюминия кислородная подрешетка также разрушается быстрее, чем алюминиевая, из чего можно предположить, что подобное суперионное состояние также может быть временно получено и при обычном плавлении.

Следуя идее экспериментов с суперионной водой под давлением [99], было исследовано влияние высокого давления на суперионный оксид алюминия. К суперионному состоянию (создаваемому температурой $T_e = 3$ эВ после 500 фс) был применен алгоритм минимизации структуры BFGS (Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno [103–106]) с внешним давлением 300, 400 и 500 ГПа при нулевой электронной температуре, имитирующей охлаждение электронной системы. Такое моделирование соответствует сценарию почти одновременного применения электронного возбуждения и внешнего давления. В этом случае приложенное извне давление устанавливается примерно за время передачи энергии от электронов к решетке, что обычно занимает несколько пикосекунд.

При 300 ГПа структура возвращалась обратно в (сжатую) структуру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При внешнем давлении 400 и 500 ГПа процедура релаксации приводила к сохранению конфигурации полученного полуупорядоченного состояния, которое после охлаждения больше не являлось суперионным. В этом состоянии кислородная подсистема находится в неупорядоченном твердом состоянии, тогда как алюминиевая подсистема упорядочена.

Панели (в) и (г) на рис. 4.11 показывают расчетные дифрактограммы алюминиевой и кислородной подрешеток в полуупорядоченном состоянии до и после релаксации при внешнем давлении 400 ГПа. Несмотря на некоторые искажения в структуре, алюминиевая подрешетка все еще упорядочена и сохраняет основные особенности исходной структуры (смещение пиков на красной сплошной линии происходит из-за сжатия решетки), в то время как кислородная подрешетка остается неупорядоченной. Подобный эффект наблюдается и в случае электронного возбуждения в предварительно сжатом корунде (рис. 4.14).

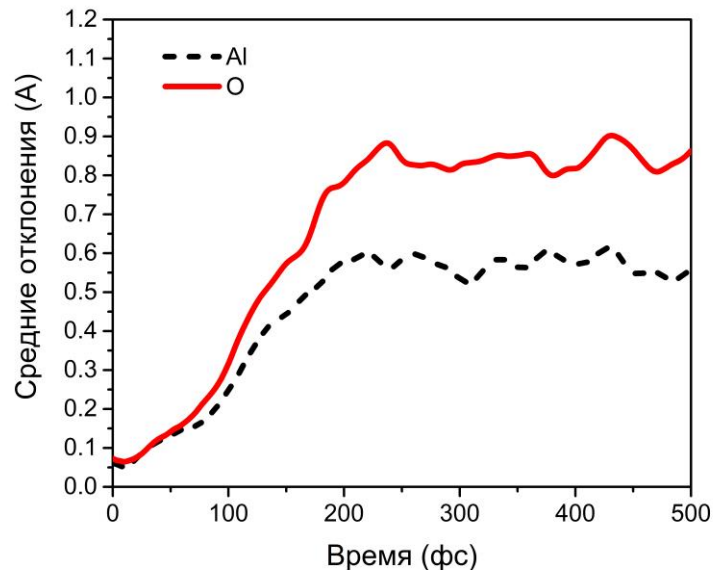


Рисунок 4.14. Средние отклонения атомов в оксиде алюминия предварительно сжатым давлением в 400 ГПа при $T_e = 2.75$ эВ.

В работах [107,108] было теоретически предсказано, что фазы оксида алюминия с наименьшей энергией при высоких давлениях имеют структуру типа CaIrO_3

при 300 ГПа и структуру типа U_2S_3 при 400 и 500 ГПа. Разница в энергии, без учета атомных колебаний, между U_2S_3 -типом и аморфно-кристаллической фазой при 400 ГПа составляет $E \approx -0.43$ эВ/атом. Принимая во внимание, что минимизационный алгоритм BFGS может идентифицировать только локальные минимумы, полупорядоченное состояние, а также сжатый корунд следует рассматривать как метастабильные фазы.

Проведенное МД моделирование показало (см. вставку на рис. 4.12б), что атомные колебания при комнатной температуре не могут перевести полученное смешанное аморфно-кристаллическое состояние в структуру U_2S_3 или любую другую структуру при 400 ГПа, по крайней мере, за времена до 5 пс.

В отличие от недавних исследований [99,109], полученная метастабильная фаза не может быть достигнута только посредством сжатия. Аморфно-кристаллическая фаза может быть создана только путем сочетания электронного возбуждения с высоким давлением.

Условия, необходимые для получения такой фазы Al_2O_3 , могут быть достигнуты в экспериментах с ЛСЭ, которые нагревают электронную систему до требуемых температур в течение нескольких фемтосекунд и создают высокое давление на поверхности мишени. Волна давления, распространяющаяся внутрь мишени, может временно стабилизировать образовавшуюся полукристаллическую фазу [99].

Ранее экспериментально было показано, что комбинация облучения быстрыми тяжелыми ионами, которые генерируют схожий уровень электронных возбуждений, сопровождаемое повышением давления, может также приводить к созданию новых фаз в веществе, что указывает на принципиальную возможность использования такой методики для получения новых необычных фаз [110].

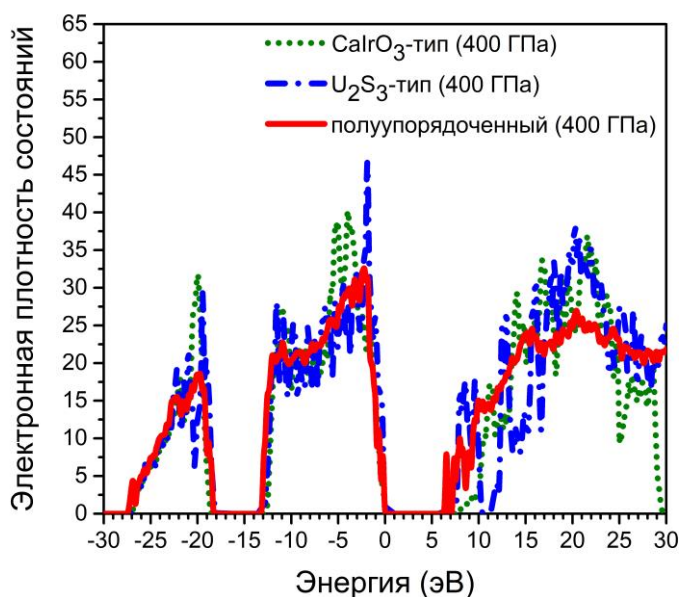


Рисунок 4.15. Электронная плотность состояний оксида алюминия в CaIrO_3 и U_2S_3 модификациях и полупорядоченном состоянии под давлением в 400 ГПа.

На рис. 4.15 показаны электронные плотности состояний полученной стабилизированной полупорядоченной фазы оксида алюминия и фаз типа CaIrO_3 и типа U_2S_3 при 400 ГПа (параметры моделирования для фаз типа CaIrO_3 и типа U_2S_3 взяты из [108]).

Плотности электронных состояний этих фаз схожи в валентной зоне. Заметные же различия появляются только в зоне проводимости. Такое поведение ожидается, поскольку более низкие энергетические уровни обычно более локализованы и по всей видимости формируются ближним порядком (то есть связями Al-O), которые практически одинаковы среди полиморфов Al_2O_3 , тогда как более высокие, менее локализованные уровни задаются дальним порядком и конкретной структурой данной фазы.

Эволюция ширины запрещенной зоны оксида алюминия при различных электронных температурах (при атмосферном давлении) показана на рисунке 4.16. При $T_e \sim 3.25$ эВ (доза 2.3 эВ/атом, 6.8% электронов в зоне проводимости), запрещенная

зона исчезает в течение ~ 100 фс, указывая на переход из переходной полупроводниковой суперионной фазы в металлическое (т.е. электрон-проводящее) суперионное состояние. Разница в ширине запрещенной зоны в начальный момент времени возникает в силу того, что зонная структура зависит от заполнения электронных уровней (что уже отмечалось в предыдущей главе).

Отметим, что запрещенная зона схлопывается из-за смещения атомов, вызванного электронным возбуждением, но не из-за самой электронной температуры, что было проверено расчетами зонной структуры для той же атомной структуры, что и в момент коллапса, но при нулевой электронной температуре: в этом случае запрещенная зона также отсутствует.

В отличие от случая $T_e = 3$ эВ, когда подрешетка кислорода все еще имеет некоторые остаточные пики исходной структуры, при $T_e = 3.25$ эВ кислород находится в полностью неупорядоченном состоянии. Это может быть возможной причиной коллапса запрещенной зоны. В этом металлическом состоянии кислородная подрешетка неупорядочена, но алюминиевая подрешетка все еще упорядочена. Рисунки 4.11 (д) и (е)) показывают, что полная аморфизация еще не произошла.

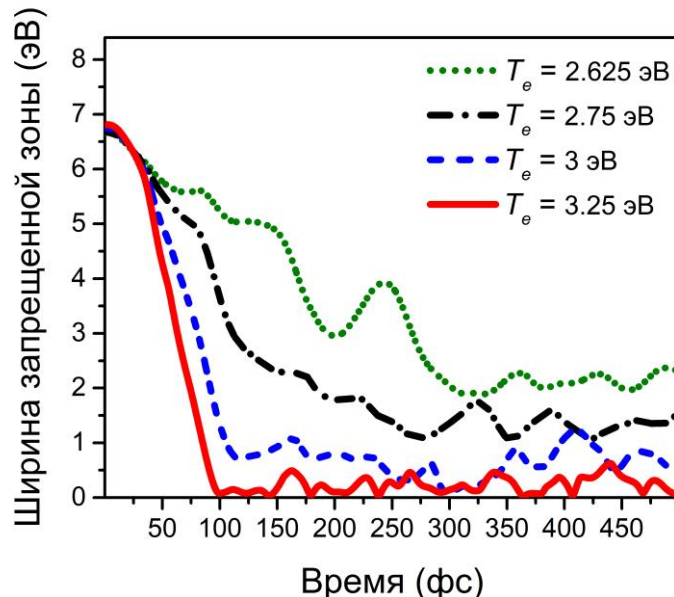


Рисунок 4.16. Эволюция ширины запрещенной зоны оксида алюминия при различных электронных температурах.

Атермическое плавление алюминиевой подрешетки (полная аморфизация оксида алюминия) происходит при $T_e \sim 3.75$ эВ (доза 3.5 эВ/атом, в зоне проводимости 8.8% электронов). Это подтверждается как исчезновением явно выделенных пиков на дифрактограммах (см. пики 35° и 38° на рис. 4.11ж и з), так и постоянным увеличением среднего отклонения атомов алюминия (рис. 4.12б).

Этот результат показывает, что существуют области в величине поглощенной дозы, в пределах которых могут быть получены суперионные состояния (полупроводниковые и металлические) с жидкой кислородной подрешеткой и твердой алюминиевой.

4.4. Оксид титана: переход между различными твердотельными фазами

Небольшие атермические превращения в оксиде титана начинаются с электронной температуры $T_e = 1$ эВ (поглощенная доза 0.32 эВ/атом, 2.6% электронов в зоне проводимости), что подтверждается растущими средними отклонениями атомов на рис. 4.17 и уменьшением пиков дифрактограммы на рис. 4.18.

При температурах выше $T_e = 1.25$ эВ (поглощенная доза 0.63 эВ/атом, 4% электронов в зоне проводимости) оксид титана переходит в новую твердотельную фазу, по всей видимости, ранее не наблюдавшуюся в этом материале (рис. 4.19).

При этом, средние отклонения демонстрируют линейный характер и выходят на насыщение только на временах >500 фс после возникновения электронного возбуждения, что говорит о том, что за характерное время существования электронных возбуждений в лазерном пятне новая фаза не успевает полностью стабилизироваться. Более того, из-за запрета на изменение объема, скорее всего эта фаза является сильно дефектной, что подтверждается большим количеством мелких пиков рассеянного фона. Тем не менее, признаки данной фазы остаются после релаксации структуры при нулевой электронной температуре, что может свидетельствовать о возможности получения подобной структуры оксида титана экспериментально.

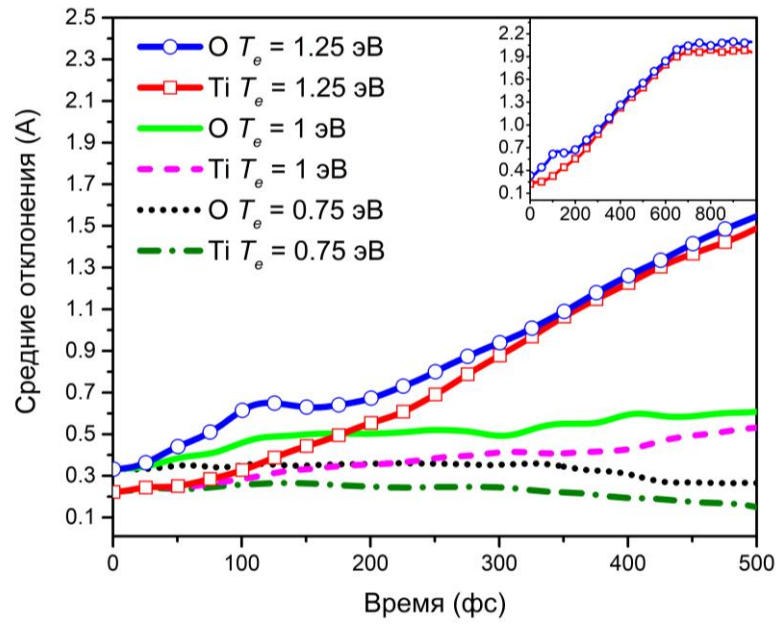


Рисунок 4.17. Средние отклонения атомов в оксиде титана при различных электронных температурах. Вставка показывает отклонения на более длительном временном интервале.

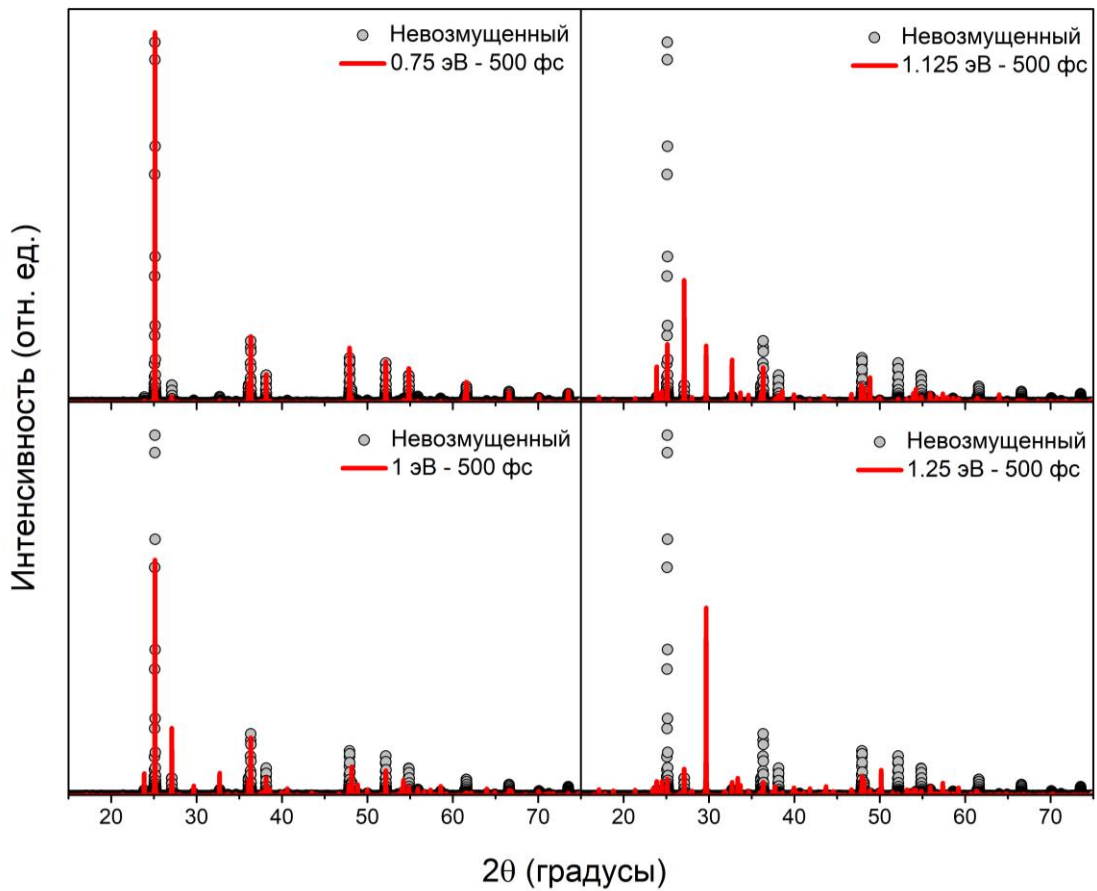
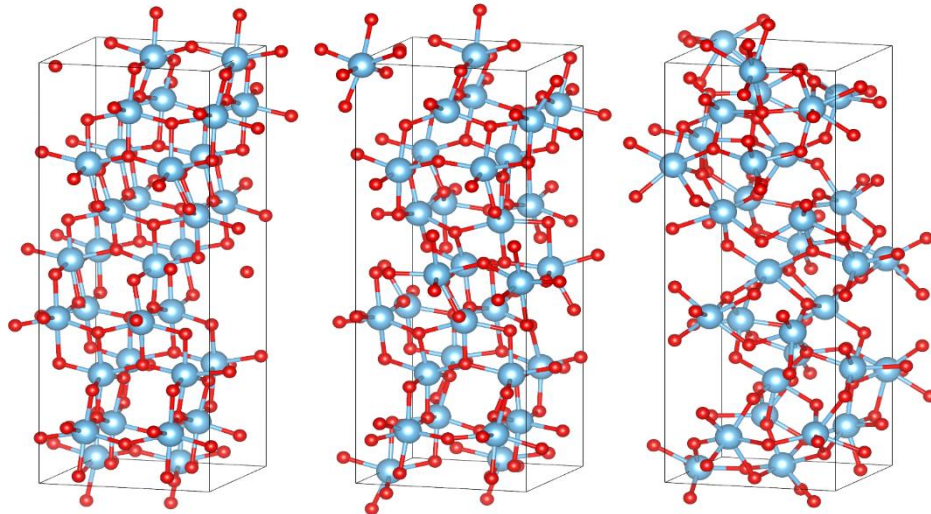


Рисунок 4.18. Рентгеновские диффрактограммы ($\lambda=1.5406$ Å) моделируемой ячейки оксида титана при $T_e = 0.75$ эВ, $T_e = 1$ эВ, $T_e = 1.125$ и $T_e = 1.25$ эВ в начальный и конечный (500 фс) моменты времени



Невозмущенный TiO_2

$T_e = 1.125 \text{ эВ}$

$T_e = 1.25 \text{ эВ}$

Рисунок 4.19. Невозмущенная атомная структура TiO_2 , а также структуры, образующиеся из невозмущенного TiO_2 через 500 фс после возникновения электронного возбуждения при повышенных электронных температурах

Чтобы более точно определить фазу, в которую стремится перейти оксид титана при $T_e = 1.25 \text{ эВ}$, был проведен расчет при постоянном давлении. В результате моделирования TiO_2 трансформируется за $<500 \text{ фс}$ в фазу близкую к структуре Y_2O_3 (пространственная группа Ia-3). На рисунке 4.20 дано сравнение дифрактограмм Y_2O_3 и полученной в моделировании при постоянном давлении Ia-3 фазы оксида титана.

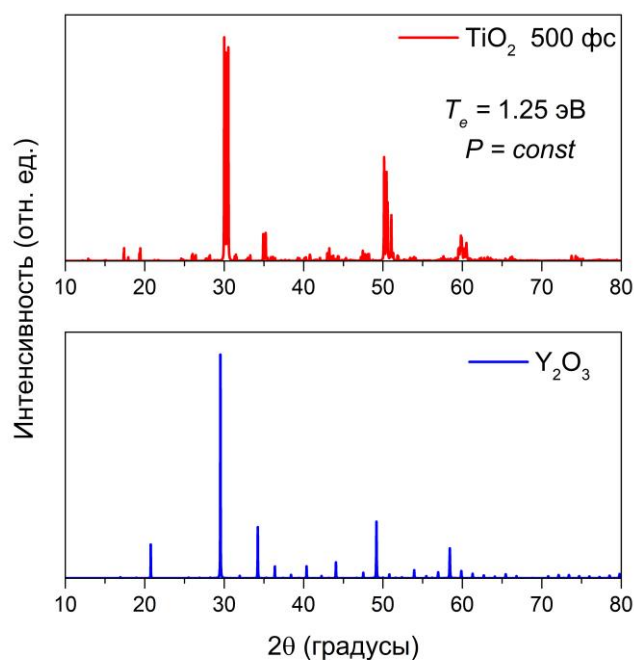


Рисунок 4.20. Сравнение расчетных рентгеновских дифрактограмм оксида иттрия и новой фазы оксида титана, полученной при $P = \text{const}$ и $T_e = 1.25$ эВ.

Коллапс запрещенной зоны, как видно из рисунка 4.21, наступает при электронных температурах выше $T_e = 2$ эВ (поглощенная доза 2.2 эВ/атом, 7.9% электронов в зоне проводимости). Диффракционный же пик на 30° доминирует над фоном рассеяния вплоть до $T_e \sim 3$ эВ. Таким образом, регулируя дозу облучения возможно временное создание фаз с новой структурой и разной степенью проводимости.

Как и в случае оксида алюминия и в отличие от материалов с ковалентной связью, которые были исследованы в работах [88,111], порог коллапса запрещенной зоны не совпадает с порогом атермического фазового перехода.

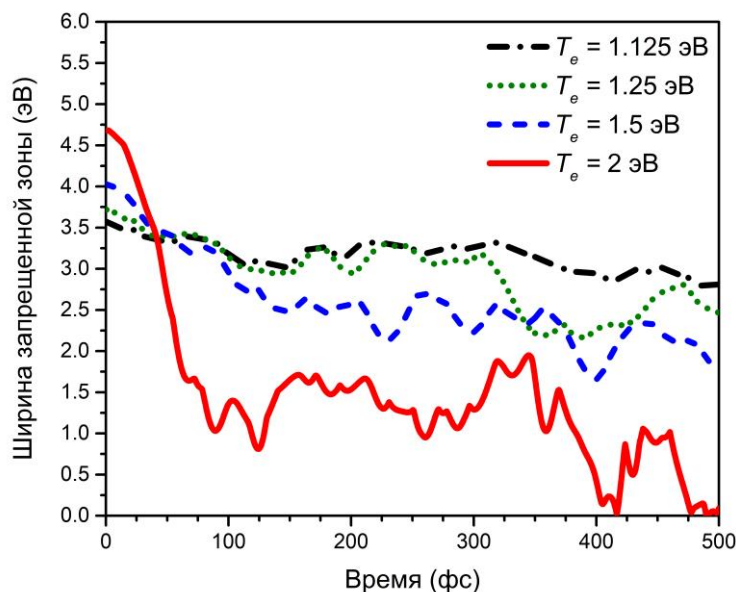


Рисунок 4.21. Эволюция ширины запрещенной зоны TiO_2 во время атермического фазового перехода при повышенных электронных температурах.

4.5. Оксид иттрия и хлорид натрия: зависимость стабильности ширины запрещенной зоны от степени ионности связей материала



На рис. 4.22 приведены дифрактограммы моделируемой ячейки оксида иттрия и соответствующие атомные структуры в начальный и конечный моменты моделирования при электронных температурах $T_e = 1.5 - 1.75$ эВ. При электронной температуре $T_e = 1.5$ эВ (соответствующей дозе 0.6 эВ/атом) атомная система практически не возмущена. Небольшие смещения атомов, вызванные изменением межатомного потенциала в оксиде иттрия, происходят при $T_e = 1.625$ эВ (доза 0.8 эВ/атом, $n_e = 4.7\%$ электронов в зоне проводимости). Значительные изменения в течение 500 фс после возникновения электронного возбуждения появляются только при $T_e = 1.75$ эВ (доза 1.0 эВ/атом, $n_e = 5.4\%$). В этом случае, как видно на рисунке 4.22, заметно уменьшается главный дифракционный пик и исчезают меньшие пики исходной структуры.

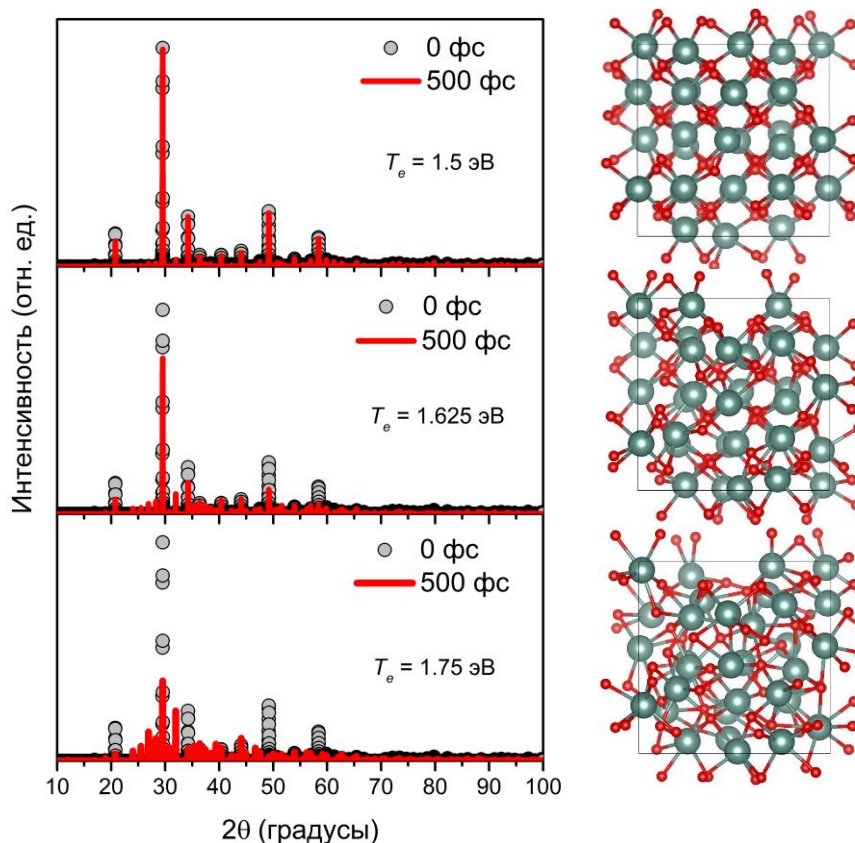


Рисунок 4.22. Рентгеновские дифрактограммы ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) и соответствующие атомные структуры моделируемой ячейки Y_2O_3 при $T_e = 1.5$ эВ, $T_e = 1.625$ эВ и $T_e = 1.75$ эВ в начальный и конечный моменты времени.

Чтобы подтвердить, что изменения структуры Y_2O_3 при $T_e = 1.75$ эВ действительно являются атермическим фазовым переходом, а не просто сильными атомными колебаниями, были также рассчитаны средние атомные отклонения при каждой электронной температуре. На рисунке 4.23а показано, что, действительно, непрерывный рост средних отклонений при $T_e = 1.75$ эВ указывает на разупорядочивание вследствие диффузионного поведения (смещения пропорциональны корню квадратному из времени, см. вставку на рис. 4.23а), тогда как небольшое возмущение структуры при $T_e = 1.625$ эВ соответствует сильным колебаниям атомов.

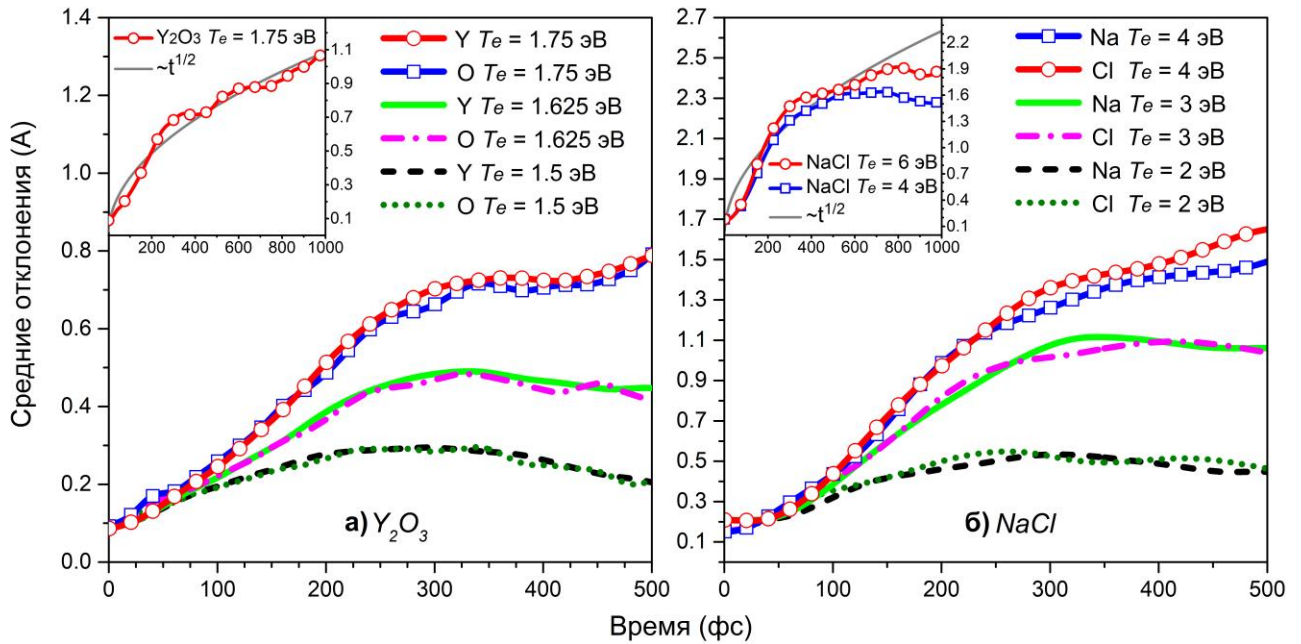


Рисунок 4.23. Средние отклонения атомов в (а) Y_2O_3 и (б) $NaCl$ при различных электронных температурах. Вставки показывают отклонения на более длительном временном интервале.

Аналогично случаям Al_2O_3 и TiO_2 , в отличие от простых ковалентных веществ, таких как алмаз и кремний [88,112], а также полупроводников III-V групп [111], атермический фазовый переход при пороговой температуре в иттрии не сопровождается коллапсом запрещенной зоны. Вместо этого запрещенная зона исчезает при гораздо более высокой электронной температуре $T_e \geq 2.75$ эВ (доза 3.6 эВ/атом, $n_e = 11.3\%$), что показано на рисунке 4.24а.

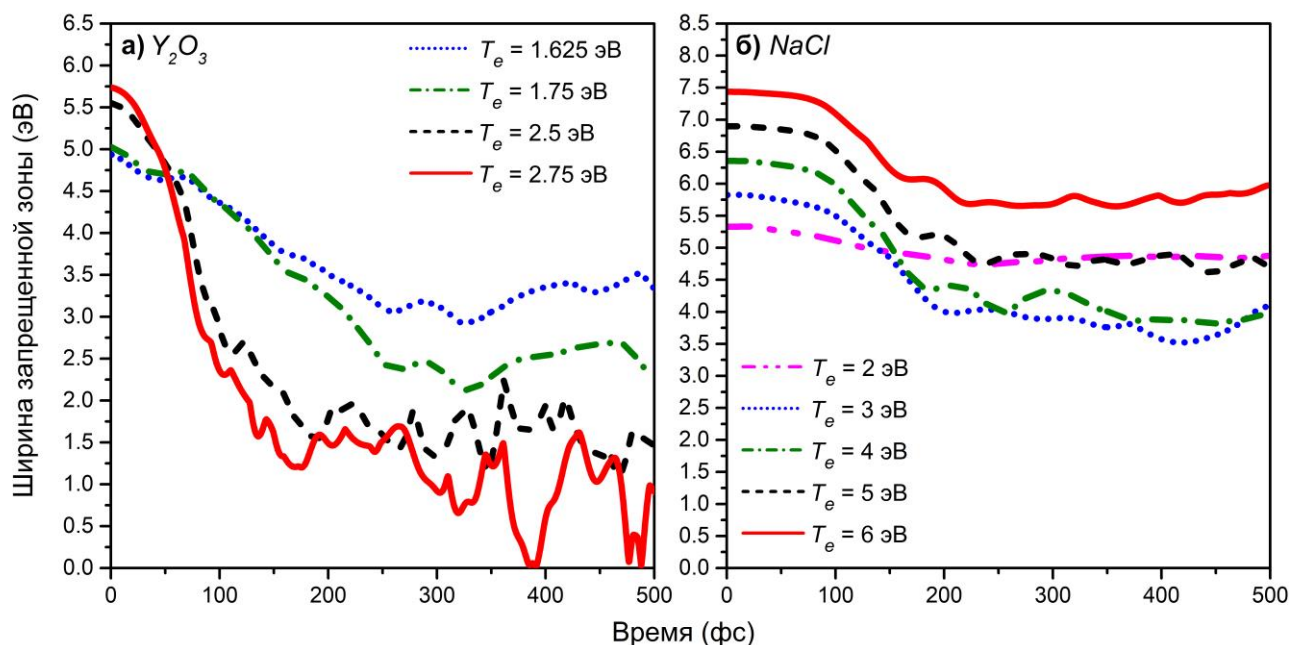


Рисунок 4.24. Эволюция ширины запрещенной зоны в (а) Y_2O_3 и (б) $NaCl$ при различных электронных температурах.

Таким образом, при $T_e = 2.75$ эВ в оксиде иттрия происходит фазовый переход жидкость-жидкость, превращающий его из жидкого диэлектрика в жидкий проводник. Подобные фазовые переходы стимулируемые лазерным излучением в последнее время привлекают внимание исследователей, как перспективный механизм для создания устройств памяти большой емкости [113].

Расчеты при постоянном давлении показывают, что оксид иттрия сохраняет свою первоначальную структуру до $T_e \sim 2.5$ эВ, хотя обычно порог атермических изменений при использовании NPH ансамбля ниже, чем при NVE. Это указывает на то, что при дозах ниже этого порога, по крайней мере, на субпикосекундных временных масштабах после лазерного облучения оксид иттрия может оставаться практически неповрежденным в приповерхностной области, в то время как внутри объема уже будет происходить атермическое плавление.

NaCl

В NaCl небольшие атермические повреждения начинаются с $T_e = 2$ эВ (доза 1.1 эВ/атом, $n_e = 6.3\%$). Согласно дифрактограммам, на рисунке 4.25, при более высоких дозах изменение структуры становится более значительным. Основной пик исходной структуры при 32° становится меньше, чем возникающие пики поврежденной структуры уже при $T_e = 2.5$ эВ (доза 2.1 эВ/атом, $n_e = 9.6\%$) и полностью исчезает при $T_e = 4$ эВ (доза 7.2 эВ/атом, $n_e = 19.5\%$). При $T_e = 6$ эВ (доза 18.2 эВ/атом, $n_e = 30.5\%$), несмотря на то, что пики между 32° и 38° отчетливо доминируют на рассеянном фоне, они образуют один широкий пик, являющийся характерным признаком аморфной структуры.

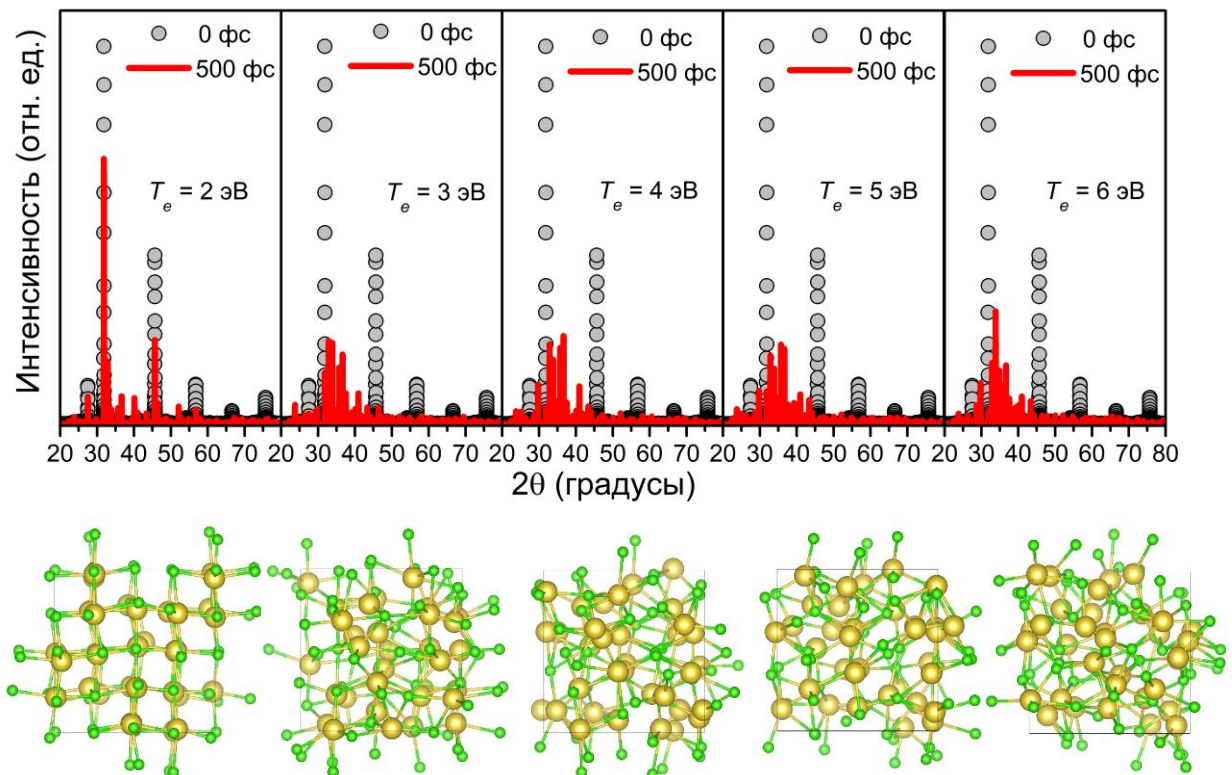


Рисунок 4.25. Рентгеновские дифрактограммы ($\lambda=1.5406$ Å) и соответствующие атомные структуры моделируемой ячейки NaCl при различных электронных температурах в начальный и конечный моменты времени.

Из рисунка 4.23б также хорошо видно, что средние смещения атомов NaCl выходят на насыщение в течение 500 фс даже при $T_e = 6$ эВ. Это означает, что, по крайней мере, вплоть до этой электронной температуры невозможно получить жидкую фазу в NaCl с помощью только атермического плавления. Интересно, что в случае тепловых фазовых переходов NaCl наоборот, легко расплавить, но сложно аморфизировать.

В отличие от Y_2O_3 и других ранее исследованных материалов, ширина запрещенной зоны в NaCl уменьшается, но не исчезает даже при $T_e = 6$ эВ (см. рис. 4.24б). Таким образом, видимо невозможно получить металлическую фазу в NaCl с помощью атермического плавления вплоть до таких высоких электронных температур.

*Влияние степени ионности связей на стабильность запрещенной зоны
при атермических превращениях*

Из имеющихся на текущий момент данных следует, что поведение запрещенной зоны при нетепловых фазовых переходах зависит от типа связи. Действительно, в соединениях кремния, алмаза и полупроводников III-V групп (с ковалентной связью) пороги коллапса запрещенной зоны совпадают с соответствующими порогами атермического повреждения, как сообщалось в [88,111,112]. В кристаллах со смешанной связью TiO_2 , Y_2O_3 и Al_2O_3 запрещенная зона разрушается при дозах, значительно превышающих пороги их повреждения. Наконец, в ионном NaCl ширина запрещенной зоны немного уменьшается, но не исчезает при дозах до 7.2 эВ/атом.

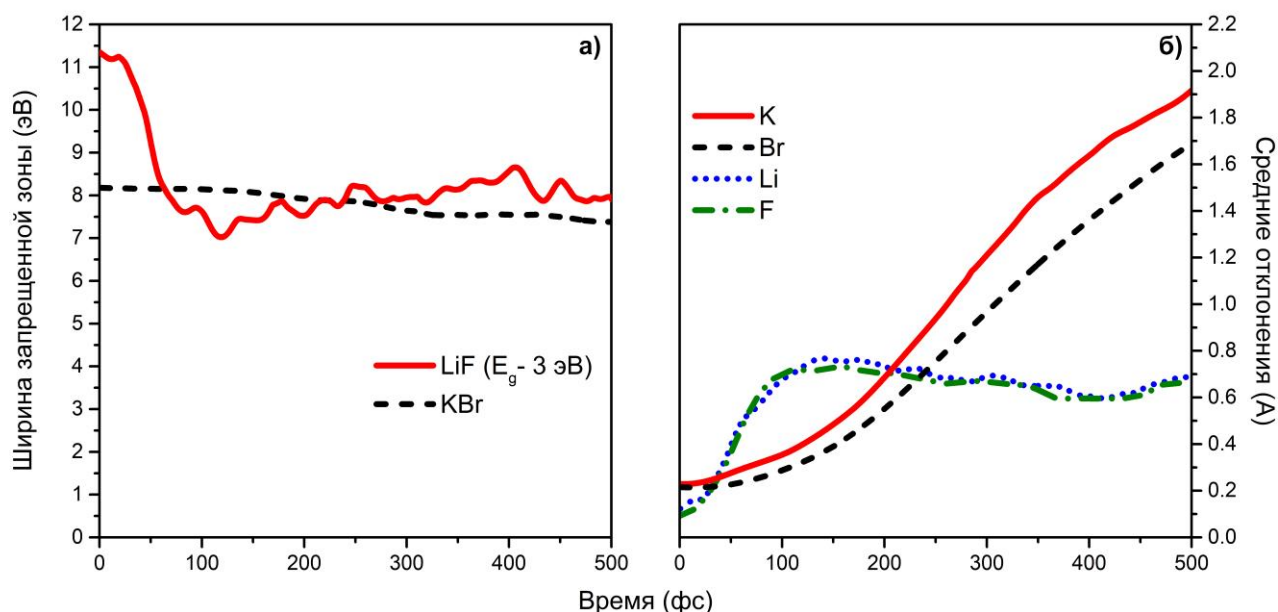


Рисунок 4.26. Эволюция ширины запрещенной зоны (а) и средние отклонения атомов (б) в LiF и KBr при $T_e = 6$ эВ.

Чтобы убедиться, что NaCl не является исключением, были также проведены аналогичные расчеты при $T_e = 6$ эВ для LiF и KBr. Как видно на рисунке 4.26, при этой электронной температуре их запрещенные зоны также уменьшаются, но не исчезают. Кроме того, в отличие от NaCl и LiF, средние смещения в KBr демонстрируют диффузионное поведение, что указывает на отсутствие корреляции между стабильностью ширины запрещенной зоны и типом атермического фазового перехода. Таким образом, можно сделать окончательный вывод, что, действительно, характерные особенности изменения ширины запрещенной зоны при атермических переходах зависят от степени ионности связей материала.

4.6. Атермические эффекты в треках быстрых тяжелых ионов

Для существенных нарушений структуры за характерное время существования электронных возбуждений в треках БТИ (~ 50 фс), во всех рассмотренных веществах (Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , NaCl), необходимы электронные температуры $T_e > 6$ эВ ($>20\%$ валентных электронов в зоне проводимости). Такие возбуждения в треке возможны лишь в центральной области на временах < 1 фс, из чего можно сделать

вывод, что атермическое движение атомов не играет существенной роли в образовании треков БТИ в этих материалах.

Тем не менее, даже при небольших дозах небольшие смещения атомов и населённости валентной зоны приводят к значительному сужению запрещенной зоны в исследованных материалах за ~ 50 -100 фс (рис. 4.8, 4.9, 4.16, 4.21, 4.24), что может влиять на дальнейшую кинетику возбуждения решетки материала в треке.

Например, сужение запрещенной зоны должно приводить к большему количеству электронов в зоне проводимости из-за чего может увеличиться скорость передачи энергии в решетку.

Заключение по Главе 4

В четвертой главе с помощью программного пакета Quantum Espresso моделировались атермические превращения под действием высоких электронных температур. Были определены дополнительные модельные предположения и параметры моделирования. Модель была проверена на примере алмаза, для которого проводились эксперименты по облучению фемтосекундными лазерными импульсами.

Моделирование атермических превращений в оксиде алюминия показало возможность возникновения в нем суперионного состояния – состояния, при котором кислородная решетка находится в жидком состоянии, а алюминиевая – в твердом.

В оксиде титана наблюдался атермический переход между разными твердотельными фазами. Полученная новая фаза ранее не наблюдалась в этом веществе и может оставаться стабильно даже после релаксации электронной температуры.

В оксиде иттрия и хлориде натрия наблюдались атермическое плавление и атермическая аморфизация соответственно.

Во всех моделируемых веществах, в процессе атермических превращений также отслеживалась эволюция ширины запрещенной зоны. В алмазе при пороговых электронных температурах вызывающих атермические превращения наблю-

дался коллапс запрещенной зоны одновременно с изменением структуры. В оксидах алюминия, титана и иттрия, коллапс запрещенной зоны происходил при электронных температурах существенно выше тех, что вызывают атермические изменения структуры. В хлориде натрия коллапс запрещенной зоны не наблюдался вплоть до $T_e = 6$ эВ.

Выводы из Главы 4

Атермические эффекты проявляют себя по-разному в зависимости от конкретного вещества и электронной температуры. Возможно как атермическое плавление структуры, так и переходы между твердотельными фазами и даже возникновение экзотических состояний, наподобие суперионного.

Устойчивость запрещенной зоны зависит от степени ионности связей мишени. Чем больше ионность, тем более стабильна запрещенная зона в процессе атермических превращений.

Сравнение данных из этой главы и главы 2 указывает на то, что значительные атермические изменения структуры в треках БТИ маловероятны, однако даже небольшие атомные смещения могут вызвать значительные изменения в ширине запрещенной зоны, что может повлиять на дальнейшую кинетику формирования трека.

Заключение

В представленной работе методами теории функционала плотности исследованы эффекты, связанные с изменением межатомного потенциала под воздействием экстремального электронного возбуждения (т.н. атермические эффекты) в треках быстрых тяжелых ионов и пятнах фемтосекундных лазеров на свободных электронах.

В качестве модельных материалов были использованы ранее не исследовавшиеся диэлектрики (Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , NaCl) с разной степенью ионности связей.

Показано, что для возникновения атермического перехода за 500 фс после возникновения электронных возбуждений (характерный масштаб электронного возбуждения в пятнах лазера) требуется возбудить ~4-5% валентных электронов в зону проводимости. Такой уровень возбуждений легко достижим в лазерах на свободных электронах, поэтому атермические эффекты играют значительную роль при лазерном облучении, однако их реализация зависит от конкретного диэлектрического материала:

А) В оксиде алюминия воздействие высоких электронных температур приводит к атермическому переходу в экзотическое суперионное состояние, в котором подрешетка алюминия остается стабильной, а подрешетка кислорода атермически плавится за ~300 фс. Охлаждение электронной подсистемы с одновременным приложением высокого давления выше 400 ГПа замораживает эту фазу в состоянии смешанного аморфно-кристаллического диэлектрика.

Б) В оксиде титана наблюдается переход в ранее не наблюдавшуюся в этом материале твердотельную фазу.

В) В оксиде иттрия наблюдалась аморфизация материала, а в хлориде натрия – нарушения структуры решётки без полной аморфизации.

Показано, что стабильность запрещенной зоны при атермическом превращении зависит от степени ионности межатомных связей в материале. В соединениях с сильной ионной связью запрещенная зона не исчезает даже при очень больших дозах облучения, в то время как в ковалентных материалах коллапс запрещенной

зоны происходит вместе с атермическим фазовым переходом при достижении пороговой дозы.

Установлено, что на временных масштабах треков БТИ, атермические эффекты не столь значительны при интенсивностях электронных возбуждений характерных для треков. Однако даже небольшое атермическое движение атомов и изменение заселенности валентной зоны приводит к значительному уменьшению запрещенной зоны исследованных материалов за 50 фс после пролёта иона даже при относительно небольших дозах (<10% возбужденных электронов в зоне проводимости). Изменение ширины запрещенной зоны может влиять на скорость передачи энергии от электронов решетке, от которой зависит возможность образования структурно измененного трека БТИ.

Благодарности

Научному руководителю: А.Е. Волкову.

Лаборатории Элементарных частиц ОЯФА ФИАН.

Руководителю лаборатории: Н. Г. Полухиной.

Соавторам: Н. А. Медведеву, Р. А. Рымжанову

Обозначения

БТИ	быстрый тяжелый ион;
ЛСЭ	лазер на свободных электронах;
WDM	warm dense matter – разогретое плотное вещество;
ТВ	термическая вспышка;
МК	Монте-Карло;
ДСФ	динамический структурный фактор;
КДФ	комплексная диэлектрическая функция;
МД	молекулярная динамика;
ТФП	теория функционала плотности;
ПСС	приближение сильной связи;
ОК	обменно-корреляционный;
LDA	local density approximation – приближение локальной плотности;
GGA	generalized gradient approximation – обобщенное градиентное приближение;

Список использованной литературы

1. Komarov F.F. Nano- and microstructuring of solids by swift heavy ions // *Physics-Uspekhi* 2017. №60. С. 435–471.
2. Saldin E.L., Schneidmiller E.A., Yurkov M. V. *The Physics of Free Electron Lasers* // Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000.
3. Medvedev N., Volkov A.E., Ziaja B. Electronic and atomic kinetics in solids irradiated with free-electron lasers or swift-heavy ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2015. №365. С. 437–446.
4. Rymzhanov R.A., Medvedev N., O’Connell J.H., Janse van Vuuren A., Skuratov V.A., et al. Recrystallization as the governing mechanism of ion track formation // *Sci. Rep.* 2019. №9. С. 3837.
5. Tavella F., Höppner H., Tkachenko V., Medvedev N., Capotondi F., et al. Soft x-ray induced femtosecond solid-to-solid phase transition // *High Energy Density Phys.* 2017. №24. С. 22–27.
6. Kamaev G.N., Cherkova S.G., Gismatulin A.A., Volodin V.A., Skuratov V.A. Swift heavy ion stimulated formation of the Si quantum dots in Si/SiO₂ multilayer heterostructures. In: *International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2018* (Editors: Lukichev V. F. and Rudenko K. V). SPIE, 2019, С. 276–281.
7. Gorbunov S.A., Malakhov A.I., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. Model of wet chemical etching of swift heavy ions tracks // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2017. №50. С. 395306.
8. Pompos A., Durante M., Choy H. Heavy Ions in Cancer Therapy // *JAMA Oncol.* 2016. №2. С. 1539–1540.
9. Cucinotta F.A., Durante M. Cancer risk from exposure to galactic cosmic rays: implications for space exploration by human beings // *Lancet. Oncol.* 2006. №7. С. 431.
10. Yasuda K., Etoh M., Sawada K., Yamamoto T., Yasunaga K., et al. Defect formation and accumulation in CeO₂ irradiated with swift heavy ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2013. №314. С. 185–190.

11. Graziani F., Desjarlais M.P., Redmer R., Trickey S.B. *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter* // New York: Springer-Verlag New York Inc, 2014.
12. Schwartz K., Volkov A., Sorokin M., Trautmann C., Voss K.-O., et al. Effect of electronic energy loss and irradiation temperature on color-center creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions // *Phys. Rev. B* 2008. №78. С. 024120.
13. Volkov A.E., Borodin V.A. Heating of metals in swift heavy ion tracks by electron–ion energy exchange // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 1998. №146. С. 137–141.
14. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Effect of valence holes kinetics on material excitation in tracks of swift heavy ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2015. №365. С. 462–467.
15. Stampfli P., Bennemann K. Dynamical theory of the laser-induced lattice instability of silicon // *Phys. Rev. B* 1992. №46. С. 10686–10692.
16. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., et al. QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys. Condens. Matter* 2009. №21. С. 395502.
17. Комаров Ф.Ф. Дефектообразование и трекообразование в твёрдых телах при облучении ионами сверхвысоких энергий // *Успехи Физических Наук* 2003. №173. С. 1287.
18. Митерев А.М. Теоретические представления о формировании и эволюции треков заряженных частиц // *Успехи Физических Наук* 2002. №172. С. 1131.
19. Chadderton L.T. Nuclear tracks in solids: registration physics and the compound spike // *Radiat. Meas.* 2003. №36. С. 13–34.
20. Lang M., Djurabekova F., Medvedev N., Toulemonde M., Trautmann C. Fundamental Phenomena and Applications of Swift Heavy Ion Irradiations. In: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2020.
21. Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. Time-resolved electron kinetics in swift heavy ion irradiated solids // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2015. №48. С. 355303.
22. Ishikawa N., Okubo N., Taguchi T. Experimental evidence of crystalline hillocks

- created by irradiation of CeO_2 with swift heavy ions: TEM study // *Nanotechnology* 2015. №26. C. 355701.
23. Rymzhanov R.A., O'Connell J.H., Janse van Vuuren A., Skuratov V.A., Medvedev N., et al. Insight into picosecond kinetics of insulator surface under ionizing radiation // *J. Appl. Phys.* 2020. №127. C. 015901.
 24. Movsesyan L., Schubert I., Yeranyan L., Trautmann C., Eugenia Toimil-Molares M. Influence of electrodeposition parameters on the structure and morphology of ZnO nanowire arrays and networks synthesized in etched ion-track membranes // *Semicond. Sci. Technol.* 2015. №31. C. 14006.
 25. Solov'yov A.V., Solov'yov A. V. *Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy* // Springer, 2017.
 26. Cucinotta F.A., To K., Cacao E. Predictions of space radiation fatality risk for exploration missions // *Life Sci. Sp. Res.* 2017. №13. C. 1–11.
 27. Baranov I.A., Martynenko Y.V., Tsepelevich S.O., Yavlinskii Y.N. Inelastic sputtering of solids by ions // *Physics-Uspekhi* 1988. №31. C. 1015–1034.
 28. Volkov A.E., Borodin V.A. The rate of the electron-ion heat transfer in swift heavy particle tracks in metals // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 1996. №107. C. 172–174.
 29. Pellegrini C., Marinelli A., Reiche S. The physics of x-ray free-electron lasers // *Rev. Mod. Phys.* 2016. №88. C. 015006.
 30. Emma P., Akre R., Arthur J., Bionta R., Bostedt C., et al. First lasing and operation of an ångstrom-wavelength free-electron laser // *Nat. Photonics* 2010. №4. C. 641–647.
 31. Tkachenko V., Medvedev N., Lipp V., Ziaja B. Picosecond relaxation of X-ray excited GaAs // *High Energy Density Phys.* 2017. №24. C. 15–21.
 32. Medvedev N., Tkachenko V., Lipp V., Li Z., Ziaja B. Various damage mechanisms in carbon and silicon materials under femtosecond X-ray irradiation // *4open* 2018. №1. C. 3.
 33. Nagler B., Zastra U., Fäustlin R.R., Vinko S.M., Whitcher T., et al. Turning solid aluminium transparent by intense soft X-ray photoionization // *Nat. Phys.* 2009.

- №5. C. 693–696.
34. Szenes G. Comparison of two thermal spike models for ion–solid interaction // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 2011. №269. C. 174–179.
 35. Chettah A., Wang Z.G., Kac M., Kucal H., Meftah A., et al. Melting of Au and Al in nanometer Fe/Au and Fe/Al multilayers under swift heavy ions: A thermal spike study // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 2006. №245. C. 150–156.
 36. Schwartz K., Volkov a. E., Voss K.-O., Sorokin M.V., Trautmann C., et al. Thermal spike effect on defect evolution in NaCl irradiated with light and heavy ions at 8 and 300K // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 2006. №245. C. 204–209.
 37. Lipp V.P., Volkov A.E., Sorokin M.V., Rethfeld B. Kinetics of propagation of the lattice excitation in a swift heavy ion track // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 2011. №269. C. 865–868.
 38. Krashennnikov A. V., Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials // J. Appl. Phys. 2010. №107. C. 071301.
 39. Schiwietz G., Xiao G., Grande P.L., Luderer E., Pazirandeh R., et al. Determination of the electron temperature in the thermal spike of amorphous carbon // Europhys. Lett. 1999. №47. C. 384–390.
 40. Hüttner B. Femtosecond Laser Pulse Interactions with Metals. 2017, C. 341–361.
 41. Stampfli P., Bennemann K.H. Theory for the instability of the diamond structure of Si, Ge, and C induced by a dense electron-hole plasma // Phys. Rev. B 1990. №42. C. 7163–7173.
 42. Recoules V., Clérouin J., Zérah G., Anglade P.M., Mazevet S. Effect of Intense Laser Irradiation on the Lattice Stability of Semiconductors and Metals // Phys. Rev. Lett. 2006. №96. C. 055503.
 43. Imaura A., Touran N., Ewing R.C. MgO–pyrochlore composite as an inert matrix fuel: Neutronic and thermal characteristics // J. Nucl. Mater. 2009. №389. C. 341–350.

44. Van Hove L. Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles // *Phys. Rev.* 1954. №95. C. 249–262.
45. Kubo R. The fluctuation-dissipation theorem // *Reports Prog. Phys.* 1966. №29. C. 255–284.
46. Barkas W.H. Nuclear research emulsions. // New York: Academic Press, 1963.
47. Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. Complex dielectric function formalism for description of the electron kinetics in swift heavy ion tracks in LiF and Y2O3 // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2013. №315. C. 85–89.
48. Ritchie R.H., Howie A. Electron excitation and the optical potential in electron microscopy // *Philos. Mag.* 1977. №36. C. 463–481.
49. Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{--}30,000$ eV, $Z = 1\text{--}92$ // *At. Data Nucl. Data Tables* 1993. №54. C. 181–342.
50. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids // San Diego: Academic Press, 1985.
51. Adachi S. The Handbook on Optical Constants of Semiconductors: In Tables and Figures // New Jersey, London, Singapore: World Scientific Publishing Company, 2012.
52. Ooi P., Lee S., Ng S., Hassan Z., Hassan H.A. Far Infrared Optical Properties of Bulk Wurtzite Zinc Oxide Semiconductor // *J. Mater. Sci. Technol.* 2011. №27. C. 465–470.
53. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid States Physics // New York: Rinehart and Winston Holt, 1976.
54. Pines D. Elementary excitations in solids // New-York – Amsterdam: W.A.Benjamin inc., 1963.
55. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Monte-Carlo modeling of excitation of the electron subsystem of Al2O3 and polyethylene after swift heavy ion impact // *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* 2014. №326. C. 238–242.
56. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Electron emission from silicon and

- germanium after swift heavy ion impact // *Phys. status solidi* 2015. №252. C. 159–164.
57. Gervais B., Bouffard S. Simulation of the primary stage of the interaction of swift heavy ions with condensed matter // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 1994. №88. C. 355–364.
58. Akkerman A., Murat M., Barak J. Ion track structure calculations in silicon – Spatial and temporal aspects // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2011. №269. C. 1630–1633.
59. Bearden J.A., Burr A.F. Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels // *Rev. Mod. Phys.* 1967. №39. C. 125–142.
60. Huang M., Ching W. Electron states in a nearly ideal random-network model of amorphous SiO₂ glass. // *Phys. Rev. B. Condens. Matter* 1996. №54. C. 5299–5308.
61. Keski-Rahkonen O., Krause M.O. Total and partial atomic-level widths // *At. Data Nucl. Data Tables* 1974. №14. C. 139–146.
62. Osmani O., Medvedev N., Schleberger M., Rethfeld B. Energy dissipation in dielectrics after swift heavy-ion impact: A hybrid model // *Phys. Rev. B* 2011. №84. C. 214105.
63. Gorbunov S.A., Medvedev N.A., Terekhin P.N., Volkov A.E. Electron–lattice coupling after high-energy deposition in aluminum // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2015. №354. C. 220–225.
64. Ridgway M.C., Bierschenk T., Giulian R., Afra B., Rodriguez M.D., et al. Tracks and Voids in Amorphous Ge Induced by Swift Heavy-Ion Irradiation // *Phys. Rev. Lett.* 2013. №110. C. 245502.
65. Toulemonde M., Dufour C., Paumier E. Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors // *Phys. Rev. B* 1992. №46. C. 14362–14369.
66. Powell C.J., Jablonski A. Evaluation of Calculated and Measured Electron Inelastic Mean Free Paths Near Solid Surfaces // *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1999. №28. C. 19.
67. Powell C.J., Jablonsky A. NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database:

- Version 1.2. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2014, <http://www.nist.gov/srd/nist71.cfm>.
68. Ziegler J.P., Biersack U., Littmark J.F. *The Stopping and Range of Ions in Solids* // New York: Pergamon Press, 1985.
 69. Voronkov R.A., Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Monte-Carlo modeling of excitation of the electron subsystem of ZnO and MgO in tracks of swift heavy ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2015. №365. C. 468–471.
 70. Feynman R.P. *Forces in Molecules* // *Phys. Rev.* 1939. №56. C. 340–343.
 71. Paquet E., Viktor H.L. *Computational Methods for Ab Initio Molecular Dynamics* // *Adv. Chem.* 2018. №2018. C. 9839641.
 72. Magnasco V. *Post-Hartree-Fock Methods*. In: *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, no date, C. 133–139.
 73. Hedin L. *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem* // *Phys. Rev.* 1965. №139. C. 796–823.
 74. Keldysh L.V. *Diagram Technique for Nonequilibrium Processes* // *J. Exp. Theor. Phys.* 1964. №47. C. 1515–1527.
 75. Kohn W., Sham L.J. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* // *Phys. Rev.* 1965. №140. C. A1133–A1138.
 76. White T.G., Richardson S., Crowley B.J.B., Pattison L.K., Harris J.W.O., et al. *Orbital-Free Density-Functional Theory Simulations of the Dynamic Structure Factor of Warm Dense Aluminum* // *Phys. Rev. Lett.* 2013. №111. C. 175002.
 77. Zunger A., Perdew J.P. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems* // *Phys. Rev. B* 1981. №23. C. 5048–5079.
 78. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. №77. C. 3865–3868.
 79. Faleev S. V., van Schilfhaarde M., Kotani T., Léonard F., Desjarlais M.P. *Finite-temperature quasiparticle self-consistent GW approximation* // *Phys. Rev. B* 2006. №74. C. 033101.

80. Karasiev V. V., Sjoström T., Dufty J., Trickey S.B. Accurate homogeneous electron gas exchange-correlation free energy for local spin-density calculations // *Phys. Rev. Lett.* 2014. №112. C. 1–5.
81. Slater J.C., Koster G.F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem // *Phys. Rev.* 1954. №94. C. 1498–1524.
82. Horsfield A.P., Bratkovsky A.M. $O(N)$ tight-binding methods with finite electronic temperature // *Phys. Rev. B* 1996. №53. C. 15381–15384.
83. Xu C.H., Wang C.Z., Chan C.T., Ho K.M. A transferable tight-binding potential for carbon // *J. Phys. Condens. Matter* 1992. №4. C. 6047–6054.
84. Papaconstantopoulos D.A., Mehl M.J. The Slater Koster tight-binding method: a computationally efficient and accurate approach // *J. Phys. Condens. Matter* 2003. №15. C. R413–R440.
85. Molteni C., Colombo L., Miglio L. Structural Properties of Liquid and Amorphous GaAs by Tight-Binding Molecular Dynamics // *Europhys. Lett.* 1993. №24. C. 659–664.
86. Kwon I., Biswas R., Wang C., Ho K., Soukoulis C. Transferable tight-binding models for silicon // *Phys. Rev. B* 1994. №49. C. 7242–7250.
87. Porezag D., Frauenheim T., Köhler T., Seifert G., Kaschner R. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon // *Phys. Rev. B* 1995. №51. C. 12947–12957.
88. Medvedev N., Ziaja B. Multistep transition of diamond to warm dense matter state revealed by femtosecond X-ray diffraction // *Sci. Rep.* 2018. №8. C. 5284.
89. March N.H., Young W.H., Sampanthar S. *The Many-Body Problem in Quantum Mechanics* // Dover Publications, 1995.
90. Jones R.O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects // *Rev. Mod. Phys.* 1989. №61. C. 689–746.
91. Mermin N.D. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1965. №137. C. A1441–A1443.
92. Medvedev N., Li Z., Tkachenko V., Ziaja B. Electron-ion coupling in semiconductors beyond Fermi's golden rule // *Phys. Rev. B* 2017. №95. C. 014309.

93. Zijlstra E., Kalitsov A., Zier T., Garcia M. Squeezed Thermal Phonons Precursor Nonthermal Melting of Silicon as a Function of Fluence // *Phys. Rev. X* 2013. №3. C. 011005.
94. Molteni C., Colombo L., Miglio L. Tight-binding molecular dynamics in liquid III-V compounds. I. Potential generation // *J. Phys. Condens. Matter* 1994. №6. C. 5243–5254.
95. Zastra U., Burian T., Chalupsky J., Döppner T., Dzelzainis T.W.J., et al. XUV spectroscopic characterization of warm dense aluminum plasmas generated by the free-electron-laser FLASH // *Laser Part. Beams* 2012. №30. C. 45–56.
96. Gaudin J., Medvedev N., Chalupský J., Burian T., Dastjani-Farahani S., et al. Photon energy dependence of graphitization threshold for diamond irradiated with an intense XUV FEL pulse // *Phys. Rev. B* 2013. №88. C. 060101(R).
97. Medvedev N., Jeschke H.O., Ziaja B. Nonthermal phase transitions in semiconductors induced by a femtosecond extreme ultraviolet laser pulse // *New J. Phys.* 2013. №15. C. 015016.
98. Inoue I., Inubushi Y., Sato T., Tono K., Katayama T., et al. Observation of femtosecond X-ray interactions with matter using an X-ray-X-ray pump-probe scheme. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2016. №113. C. 1492–7.
99. Millot M., Coppari F., Rygg J.R., Correa Barrios A., Hamel S., et al. Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice // *Nature* 2019. №569. C. 251–255.
100. Liu C., Gao H., Wang Y., Needs R.J., Pickard C.J., et al. Multiple superionic states in helium–water compounds // *Nat. Phys.* 2019. C. 1–6.
101. Voronkov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Superionic State in Alumina Produced by Nonthermal Melting // *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* 2020. №14. C. 1900641.
102. Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Boing M., Cavalleri A., von der Linde D. Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation // *Phys. Rev. B* 1998. №58. C. R11805–R11808.
103. Broyden C.G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization

- Algorithms // J. Inst. Math. Its Appl. 1970. №6. C. 76–90.
104. Fletcher R. A new approach to Variable Metric Algorithms // Comput. J. 1970. №13. C. 317–322.
 105. Goldfarb D. A Family of Variable-Metric Methods Derived by Variational Means // Math. Comput. 1970. №24. C. 23–26.
 106. Shanno D.F. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization // Math. Comput. 1970. №24. C. 647–656.
 107. Oganov A.R., Ono S. The high-pressure phase of alumina and implications for Earth's D'' layer // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2005. №102. C. 10828.
 108. Umemoto K., Wentzcovitch R.M. Prediction of an U2S3-type polymorph of Al2O3 at 3.7 Mbar // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2008. №105. C. 6526.
 109. Briggs R., Coppari F., Gorman M.G., Smith R.F., Tracy S.J., et al. Measurement of Body-Centered Cubic Gold and Melting under Shock Compression // Phys. Rev. Lett. 2019. №123. C. 45701.
 110. Glasmacher U.A., Lang M., Keppler H., Langenhorst F., Neumann R., et al. Phase Transitions in Solids Stimulated by Simultaneous Exposure to High Pressure and Relativistic Heavy Ions // Phys Rev Lett. 2006. №96. C. 195701.
 111. Medvedev N., Fang Z., Xia C., Li Z. Thermal and nonthermal melting of III-V compound semiconductors // Phys. Rev. B 2019. №99. C. 144101.
 112. Medvedev N., Li Z., Ziaja B. Thermal and nonthermal melting of silicon under femtosecond x-ray irradiation // Phys. Rev. B 2015. №91. C. 054113.
 113. Zalden P., Quirin F., Schumacher M., Siegel J., Wei S., et al. Femtosecond x-ray diffraction reveals a liquid – liquid phase transition in phase-change materials // Science (80-.). 2019. №364. C. 1062–1067.