

ГОРБУНОВ Сергей Александрович

**МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕКОВ БЫСТРЫХ ТЯЖЁЛЫХ
ИОНОВ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ**

(01.04.02 – Теоретическая физика)

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П. Н. Лебедева Российской академии наук

Научный руководитель: **Волков** Александр Евгеньевич, кандидат физико-математических наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Стегайлов** Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент. ОИВТ РАН НИЦ-1 Теплофизики экстремальных состояний, заведующий отделом компьютерной теплофизики.

Калашников Николай Павлович, доктор физико-математических наук, профессор. Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», заведующий кафедрой общей физики.

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Защита диссертации состоится «__» _____ 2016 г. в __ ч. __ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.023.02 при Физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН и на сайте www.lebedev.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Истомин Я. Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа посвящена исследованию экстремальной кинетики возбуждения и релаксации материалов, структурных и химических превращений в них, вызываемых прохождением быстрых тяжёлых ионов, тормозящихся в режиме электронных потерь энергии.

Актуальность темы исследования

При торможении в твёрдых телах быстрые тяжелые ионы (БТИ, $E > 1$ МэВ/нуклон, $M > 20$ а.е.м., а.е.м. – атомная единица массы) теряют бó льшую часть своей энергии ($> 95\%$, $5 - 40$ КэВ/нм) на возбуждение электронной подсистемы материала [1]. Релаксация этого возбуждения может приводить к необычным структурным, фазовым и химическим превращениям облучаемого вещества в наноразмерной окрестности траектории иона (треке БТИ).

Эти превращения представляют значительный интерес для разрабатываемых технологий контролируемой наноразмерной модификации материалов [2]. Оценки радиационной стойкости различных материалов к облучению осколками деления, тормозящимися в режиме электронных потерь энергии, важны для технологий ядерной энергетики [3]. Понимание эффектов воздействия тяжёлой компоненты космических лучей является принципиальным для разработки устойчивых космических материалов. Методы послерадиационного химического травления треков БТИ широко и эффективно применяются в технологиях получения трековых мембран, микродиафрагм, проводящих каналов, полимерных фильтров, наноструктур и нанопроволок различного назначения.

Принципиальной проблемой исследований воздействий БТИ на материалы является создание универсальной, основывающейся на наиболее общих принципах модели, адекватно описывающей кинетику возбуждения, релаксации и структурно-фазовых изменений в наноразмерных треках БТИ.

Фундаментальный интерес к решению этой проблемы представляют процессы возбуждения и релаксации электронной подсистемы ($\sim 0.1-1000$ фс), и возбуждения и релаксации ($\sim 0.1-1000$ пс) решётки материала в нанометрической (~ 10 нм) окрестности БТИ: кинетика этих процессов в силу малости характерных масштабов не может быть описана привычными макроскопическими моделями.

Цели и задачи работы

1. Построение количественной модели передачи части избыточной энергии возбуждённой электронной подсистемы в решётку в треках БТИ, учитывающей реализацию различных предельных случаев динамической реакции ансамбля рассеивающих атомов в зависимости от энергии налетающих электронов.
2. Исследование влияния подсистемы валентных дырок на кинетику возбуждения решётки материала в треке БТИ.
3. Оценка степени химической активации материала (оливина) в окрестности траектории БТИ.

Результаты работы, выносимые на защиту

1. Определены пределы применимости электрон-фононного механизма передачи энергии от электронов в решётку в релаксирующем треке БТИ.
2. Получена оценка нагрева решёток диэлектриков (LiF , Al_2O_3 , Mg_2SiO_4) в треках различных БТИ генерируемыми в результате ионизационных процессов электронами.
3. Показана определяющая роль избыточной энергии ансамбля валентных дырок в процессах возбуждения решётки в треке БТИ. Результаты прошли экспериментальную проверку на системах LiF , Al_2O_3 , Mg_2SiO_4 .
4. Построена модель химической активации материала (оливин, $(\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2\text{SiO}_4$) в треке БТИ, которая не использует подгоночных под калибровочные эксперименты параметров.

Научная новизна работы состоит в:

- разработке оригинальной модели передачи энергии от возбуждённой подсистемы электронов в решётку, автоматически учитывающей в сечениях электрон-решёточного взаимодействия реализацию различных предельных случаев коллективной динамической реакции атомов.
- демонстрации влияния энергии, сосредоточенной в ансамбле валентных дырок, на структурные изменения в треках БТИ. На основании разработанной модели без использования подгоночных под калибровочные эксперименты параметров было оценено возбуждение решётки в треках БТИ в LiF , Al_2O_3 , Mg_2SiO_4 . Продемонстрировано, что энергии, передаваемой в решётку только от генерируемых в треке делокализованных электронов недостаточно для формирования наблюдаемых структурных изменений.

- количественной оценке степени химической активации материала в треках БТИ без использования данных калибровочных облучений. Известные к настоящему моменту модели травления треков БТИ используют в качестве подгонных полученные при калибровочных облучениях параметры, что связано дополнительными предположениями и методологическими неточностями. Представленная в работе модель свободна от подгонной процедуры. Это, в частности, позволяет оценить эффективность различных предполагаемых механизмов активации материала в зависимости от расстояния от оси трека.

Достоверность

Применимость разработанной модели для описания кинетики формирования треков БТИ обосновывается тем, что:

1. Модель базируется на общих фундаментальных принципах и использует минимальное количество упрощающих приближений.

2. В расчетах применяются молекулярно-динамические (МД) алгоритмы и потенциалы, которые широко используются сообществом.

3. Зависимость скорости передачи энергии в решетку от величины электронной температуры (на примере модельной системы - алюминия) в доступной для экспериментальной проверки области температур электронов согласуется с расчетами других авторов [4-6] и экспериментальными результатами [7-9].

4. Диаметр области структурных изменений, получаемых в МД моделировании релаксации решётки в треках БТИ в LiF, Al₂O₃, Mg₂SiO₄ согласуется с экспериментальными данными.

5. Оценка радиуса химически активированной области в оливине ((Mg_{0.88}Fe_{0.12})₂SiO₄) после пролёта БТИ основывается на фундаментальной химической теории активированного комплекса и в области брегговского пика электронных потерь энергии БТИ совпадает с экспериментально наблюдаемой величиной.

Теоретическая и практическая значимость работы

- Построена количественная модель, позволяющая описывать экстремальную кинетику возбуждения и релаксации электронной и ионной подсистем материалов в наноразмерных треках быстрых тяжёлых ионов, тормозящихся в режиме электронных потерь энергии. Модель учитывает различные предельные случаи динамической реакции рассеивающих атомов на вносимое возбуждение.

- Представляемая модель и результаты имеют фундаментальное значение для адекватного описания кинетики электрон-ионной релаксации в условиях экстремального возбуждения электронной подсистемы в различных материалах.

- Без использования подгоночных под калибровочные эксперименты параметров определено изменение константы скорости реакции материала с травителем в окрестности траектории иона. Эти результаты могут быть применены для прогнозирования и принципиального улучшения экспериментов по химическому травлению треков тяжёлых ионов земного и космического происхождения.

Методология и методы исследования

В работе использовались аналитические и численные методы исследований, компьютерное моделирование. Для описания кинетики и определения параметров возбужденной электронной подсистемы в треке БТИ применялась ранее разработанная Монте-Карло модель TREKIS [10]. Для расчета ДСФ и исследования релаксации возбужденной атомной подсистемы материалов применялся метод молекулярной динамики. Для оценки химической активации материала в треке БТИ использовалась химическая теория активированного комплекса.

Апробация работы

Материалы, представленные в диссертации, были доложены на следующих конференциях:

- 16-я Международная Конференция по Физике высоко заряженных ионов (НСИ-2012) (2 – 7 сентября 2012 г., г. Гейдельберг, Германия);
- Конференция Европейского Общества по Исследованию Материалов (E-MRS 2012) (17 – 21 сентября 2012 г., г. Варшава, Польша);
- 25-я Международная Конференция по атомным столкновениям в твердых телах (ICACS-25), (21 – 25 октября 2012 г., г. Киото, Япония);
- 17-я Международная Конференция по радиационным эффектам в диэлектриках (REI-2013) (30 июня – 5 июля 2013 г., г. Хельсинки, Финляндия);
- 28-я Международная Конференция по физике фотонных, электронных и атомных столкновений (ICPEAC-28) (24 – 30 июля 2013 г., г. Ланчжоу, Китай);
- 26-я Международная Конференция по атомным столкновениям в твердых телах (ICACS-26), (2014 г., г. Дебрецен, Венгрия);
- 17-я Международная Конференция по Физике высоко заряженных ионов (НСИ-2014) (30 августа – 5 сентября 2014 г., г. Барилока, Аргентина);

- 9-я Международная Конференция по Физике быстрых тяжёлых ионов в материалах (SHIM-2014) (18 – 21 мая 2015 г., г. Дармштадт, Германия);

Личный вклад автора

- Принимал участие в разработке мультимасштабной количественной модели возбуждения и релаксации различных материалов в треках БТИ. Проведены работы по построению молекулярно-динамической модели, описывающей коллективную реакцию решётки на вносимое электронное возбуждение в рамках формализма динамического структурного фактора.

- Проведена необходимая аналитическая проработка и модификация численного алгоритма, позволяющие определить нагрев решёток диэлектриков (LiF, Al₂O₃, Mg₂SiO₄) электронами, возникающими в треках различных БТИ.

- С использованием данных Монте-Карло моделирования (программа TREKIS) показано определяющее влияние релаксации избыточной энергии валентных дырок на кинетику структурных изменений в треках БТИ в диэлектриках (LiF, Al₂O₃, Mg₂SiO₄).

- Построена модель химической активации железосодержащего оливина ((Mg_{0.88}Fe_{0.12})₂SiO₄), основанная на теории активированного комплекса, и оценён размер области этой активации в треках БТИ, реализующих брегговский пик электронных потерь энергии. Определены основные механизмы этой активации в центральной (<10нм, структурные изменения) и периферийной (~1мкм, восстановление атомов железа генерируемыми электронами) областях трека БТИ в этом материале.

Публикации автора

По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ в рецензируемых журналах, индексируемых в системе Web of Science, и рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ. Список всех публикаций автора приводится в конце автореферата.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа содержит 99 страниц, включает 17 рисунков. Список цитированной литературы содержит 104 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, а также указаны научная новизна, достоверность, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, апробация работы и личный вклад автора.

В **первой главе** дается обзор различных этапов в развитии представлений об образовании треков БТИ, и показано современное состояние исследований по этой тематике, приведены примеры и краткие описания моделей.

Указана принципиальная необходимость построения адекватной количественной модели обмена энергией между возбуждённой электронной подсистемой и решёткой в треке БТИ, без которой невозможно построение реалистичных моделей структурно-фазовых изменений, стимулируемых в материалах облучением БТИ.

Определены ключевые проблемы, требующие решения, и обоснована мотивация выбора целей исследований, представленных в диссертации.

Во **второй главе** описывается применение формализма ДСФ для построения сечений взаимодействия релаксирующей электронной подсистемы с динамически и пространственно коррелированными атомами решетки в треке БТИ. Проводится тестирование расчётов на примере модельной системы (алюминий).

Если рассматривать кинетику электронной подсистемы в одночастичном приближении, а рассеяние одной частицы на решётке в первом борновском приближении, то скорость электрон-решёточного обмена энергией записывается в виде [11]:

$$Q_{e-i} = -\frac{4}{(2\pi)^5 \hbar^2} \int d\mathbf{k}_i d\mathbf{k}_f E_{\mathbf{k}_i} |V(\mathbf{k})|^2 \left[f_{\mathbf{k}_f} (1 - f_{\mathbf{k}_i}) S(-\mathbf{k}, -\omega) - f_{\mathbf{k}_i} (1 - f_{\mathbf{k}_f}) S(\mathbf{k}, \omega) \right], \quad (1)$$

где \hbar - постоянная Планка, $f_{\mathbf{k}}$ - функция распределения электронов, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$, $\hbar\omega = E_{\mathbf{k}_i} - E_{\mathbf{k}_f}$ - изменения волнового вектора и энергии налетающего электрона, $V(\mathbf{k})$ - фурье-образ потенциальной энергии взаимодействия электрона с изолированным атомом решётки, а $S(\mathbf{k}, \omega)$ - динамический структурный фактор рассеивающих атомов, являющийся фурье-образом парной пространственно-временной корреляционной функции ансамбля рассеивателей [12]:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int dt d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

(N – количество рассеивающих атомов), $G(\mathbf{r}, t)$ парная корреляционная функция.

В главе демонстрируется, что при различных энергиях налетающего электрона реализуются различные предельные случаи его взаимодействия с решёткой: (а) мгновенное приближение, которое возникает при временах воздействия много меньших времени атомных осцилляций, когда атомы решётки заморожены в своих текущих положениях и динамически независимы, и (б) гармоническое приближение, соответствующее малым энергиям налетающего электрона.

Парная корреляционная функция $G(\mathbf{r}, t)$ в работе рассчитывалась с использованием траекторий атомов, определяющихся с помощью молекулярно-динамического расчёта. Для тестирования расчёта ДСФ был выбран жидкий алюминий, для которого существует набор экспериментальных данных [13, 14]. Для МД моделирования алюминия использовался многочастичный межатомный потенциал, полученный методом совпадения сил (force-matching method) [15]. При расчёте ДСФ жидкого алюминия моделировалась система, состоящая из 500 атомов в термодинамическом равновесии. Момент равновесия фиксировался по совпадению распределения энергий атомов с максвеловским распределением (~2000 МД шагов) [16].

Рис.1 демонстрирует совпадение рассчитанного геометрического структурного фактора $S(\mathbf{k}) = \int S(\mathbf{k}, \omega) d\omega$ жидкого алюминия с результатами эксперимента [13].

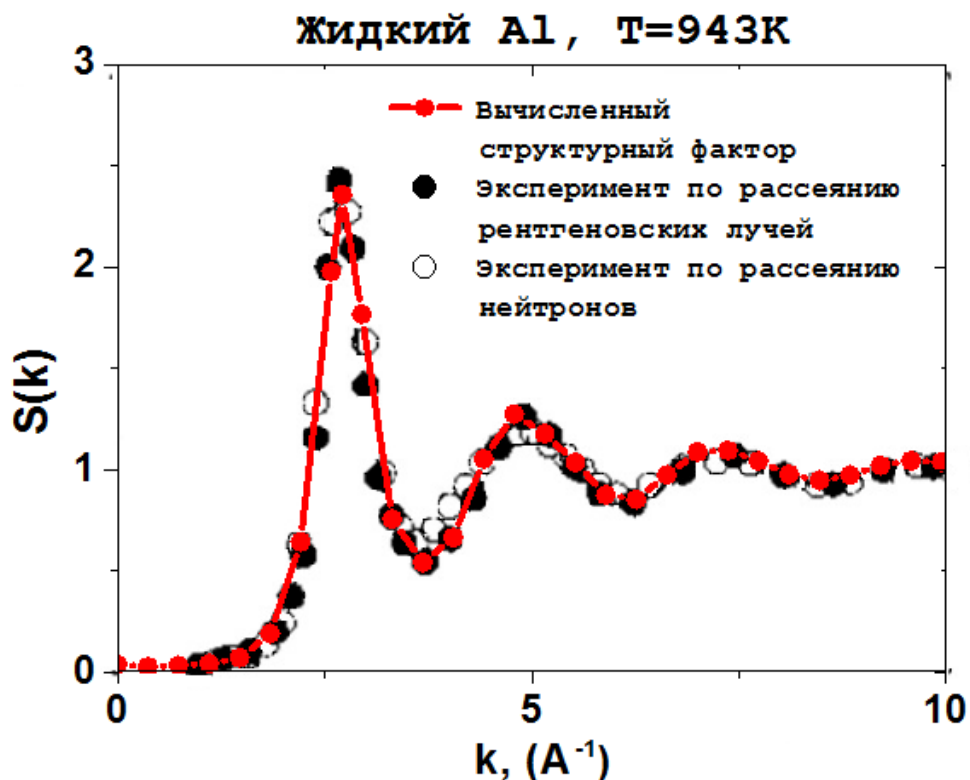


Рисунок 1. Геометрический структурный фактор жидкого алюминия. Сравнение результатов расчёта в представленной работе и результатов эксперимента [13].

Зависимости ДСФ жидкого алюминия от частоты ω при фиксированном значении величины волнового вектора k сравниваются с экспериментом [14] на рис. 2.

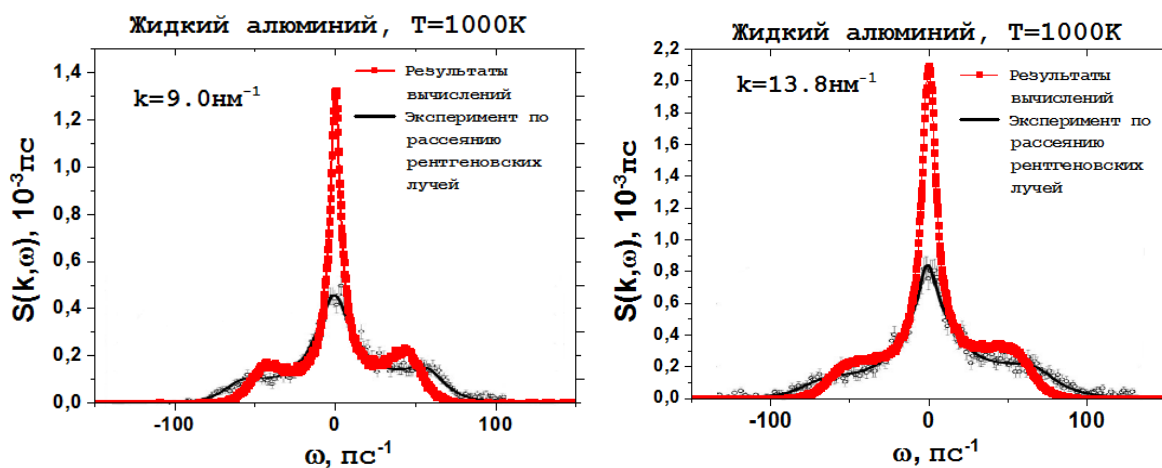


Рисунок 2. Динамический структурный фактор жидкого алюминия. Сравнение результатов расчёта в представленной работе и результатов эксперимента [14].

Анализ рис. 1 и 2 показывает, что численная процедура расчета ДСФ корректна. Небольшие отклонения результатов расчета от эксперимента на рис. 2 связаны с тем, по всей видимости, что использованный МД потенциал не воспроизводит абсолютно точно динамических свойств Al, поскольку разрабатывался, в первую очередь, для моделирования упругих и пространственных свойств решётки и температуры плавления. Подгонка использованного потенциала под фононные спектры и динамические моды жидкого алюминия не проводилась.

Для расчёта ДСФ кристаллического Al моделировался NVE ансамбль (постоянные число частиц, объем и энергия), состоящий из 1372 атомов в термодинамическом равновесии при температуре $T_i=300\text{K}$ ($7 \times 7 \times 7$ элементарных ячеек). Каждая ортогональная ячейка Al содержит 4 атома и в равновесии имеет размер $4,060 \times 4,060 \times 4,060 \text{ \AA}^3$.

С использованием рассчитанного таким образом ДСФ был проведён расчёт скорости электрон-решёточного обмена энергией в кристаллическом алюминии: предполагалось, что валентные электроны алюминия имеют температуру, отличную от температуры решётки и передают энергию в решётку, взаимодействуя с ионными остовами.

На каждый атом алюминия приходится 3 валентных электрона. Соответственно этому, в расчёте была определена концентрация электронов, а заряд ионного остова брался равным +3 элементарных заряда.

Электрон-решёточный фактор скорости передачи энергии определялся по формуле [4]:

$$g_{e-i} = -\frac{\partial E}{\partial t} \cdot \frac{1}{T_e - T_i} \quad (3)$$

На рис. 3 сравниваются факторы g_{e-i} , рассчитанные в рамках представляемой модели, для Al с температурой решётки $T_i=300\text{K}$ с полученными в работах [4-6] и измеренными в экспериментах [7-9].

Экспериментальные данные представлены в области низких температур электронов, и верификация результатов расчётов проводилась именно в этой области.

Разброс экспериментальных величин в [7-9] на рис. 3 связан с различием в технике экспериментов и параметрах используемых лазерных источников.

Важно, что в экспериментах [7-9] для извлечения величины g_{e-i} – фактора использовалась двухтемпературная модель термической вспышки, применение

которой проблематично для описания релаксации электронного возбуждения в подобных системах [17,18].

Стоит отметить, что в работе [4] для реализации совпадения расчётов с экспериментальными данными использовалась подгонка модели под экспериментальный результат [7]. Авторы [6] использовали три подгоночных коэффициента для описания g_{e-i} – фактора.

В представленной работе для исследования влияющих на электрон-решёточный обмен энергией факторов подгонки под экспериментальные значения не проводилось.

В итоге, одним из таких факторов оказался эффект связанных мод (взаимодействие коллективных электронных мод с коллективными атомными модами), который может приводить к дополнительной экранировке индивидуального электрон-атомного взаимодействия [5, 19]. Кривая (2) на рис. 3, учитывающая этот эффект путем удвоения квадрата обратной длины экранировки, указывает на то, что дополнительная экранировка смещает изначальную МД-ДСФ кривую (1) в область экспериментальных точек.

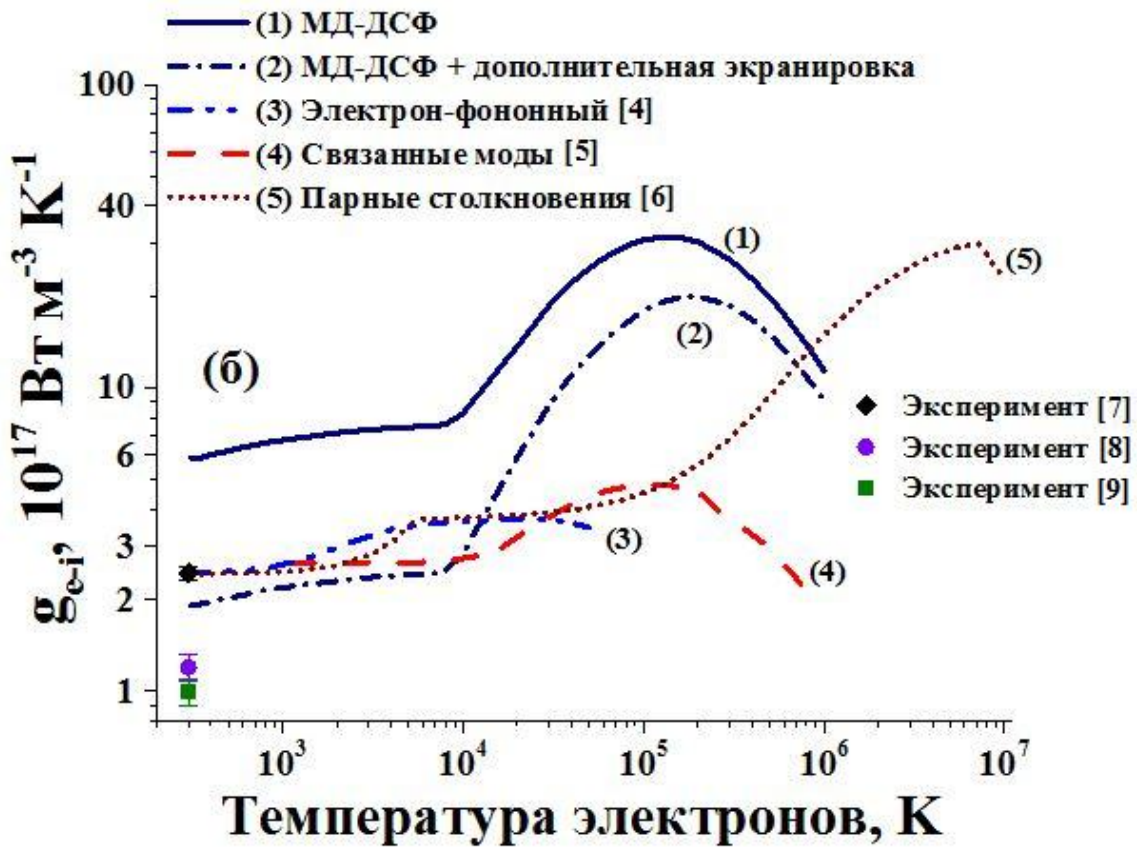


Рисунок 3. Рассчитанный электрон-решёточный фактор скорости передачи энергии от электронной в атомную подсистему Al и его сравнение с данными других групп.

Следует отметить, что в данном расчёте предполагалась постоянная концентрация электронов в алюминии. При температурах электронного ансамбля бóльших 60-70 эВ ($\approx 10^6$ К) начинается активная ионизация L -оболочки атома Al. Это увеличивает концентрацию делокализованных электронов в материале, поэтому, в практических приложениях модели возможные изменения концентрации электронов при больших температурах электронного ансамбля ($T_e > 10^6$ К) должны быть учтены.

Третья глава посвящена описанию построенной микроскопической количественной модели электрон-решёточного обмена энергией и возбуждения решётки в треках БТИ.

Резкое различие характерных времён кинетики электронной и ионной подсистем в треках БТИ позволяет разделить модель на блоки.

На начальной стадии (до 10 фс после пролёта иона) использовалась ранее разработанная Монте-Карло (МК) программа TREKIS [10], моделирующая кинетику возбуждения электронной подсистемы в треке БТИ. В этой модели учитываются: (а) пролёт быстрого тяжёлого иона, приводящий к появлению дырок и дельта-электронов, (б) рождение вторичных электронов и сопутствующих валентных дырок (электронные каскады), (в) внутри- и межатомные оже процессы на глубоких оболочках, также сопровождающиеся ионизацией. Сечения рассеяния распространяющихся электронов на электронной подсистеме и оптических фонах рассчитываются в рамках формализма комплексной диэлектрической функции, учитывающей коллективную реакцию на вносимое возбуждение.

Для того, чтобы сравнить результаты представленной модели электрон-решётчного обмена энергией в треке БТИ с результатами, получаемыми в модели термической вспышки [1,20], и оценить роль валентных дырок в возбуждении решётки, на этом этапе моделировалась передача энергии в решётку только от делокализованных электронов.

Полученные в результате МК расчёта пространственные распределения плотности делокализованных электронов и плотности их энергии ко времени остановки ионизационных каскадов (~10 фс после пролёта иона) использовались как начальные условия для последующего моделирования распространения электронов и их взаимодействия с решёткой.

После 10 фс производился переход к молекулярно-кинетическому методу моделирования электронной кинетики. Область трека разделялась на цилиндрические слои толщиной большей длины пробега электронов, в которых предполагалось термализованное состояние электронного ансамбля. Распределение электронов по скоростям в каждом слое задавалось равновесной функцией распределения Ферми, определяемой текущей плотностью энергии и концентрацией электронов в каждом слое.

При последующем моделировании учитывались изменения концентрации и плотности энергии электронов в каждом слое в результате обмена частицами и энергией между слоями, а также передачи части избыточной энергии в решётку, рассчитываемой по формуле (1).

Характерное время остывания электронной подсистемы в треке БТИ составляет ~100 фс, что существенно меньше времени установления теплового равновесия в ионной системе (~200 фс - 1 пс [18]). Поэтому для описания возбуждения решётки была выбрана характеризующая неравновесную систему кинетическая температура [16,18], соответствующая средней кинетической энергии

атомов решётки. В равновесии она совпадает с термодинамической температурой.

На масштабе ~ 100 фс характер корреляций в динамике атомов решётки существенным образом не меняется. Поэтому на каждом шаге моделирования на этих временах в уравнении (1) использовался один и тот же заранее МД-рассчитанный ДСФ, соответствующий начальному состоянию решётки.

Таким образом, по сравнению с расчётом скорости электрон-решёточного обмена, описанным в предыдущей главе (для алюминия), где рассматривалась передача энергии от самих валентных электронов в решётку при взаимодействии с ионными остовами, здесь основным процессом является распространение электронов из центра трека и передача части избыточной энергии в невозбуждённую решётку материала. Энергии генерируемых в треке электронов варьируются, достигая 20кэВ, и рассматривать их в составе валентной зоны материала при достаточно высоких энергиях уже некорректно. Поэтому, в представленном расчёте предполагалось, что распространяющиеся из центральной области трека электроны можно рассматривать как внешние по отношению к решётке, а потенциал взаимодействия электрона с отдельным атомом решётки определять равновесным модельным зарядом атома. Заряды атомов разных типов в решётках материалов брались равными зарядам, используемым в молекулярно-динамических расчётах (приведены ниже).

При взаимодействии с многокомпонентной системой рассеивающих атомов электрон-решёточный обмен энергией по-прежнему может быть описан выражениями (1) и (2) с той лишь разницей, что парная корреляционная функция теперь будет складываться из парциальных коррелиционных функций между атомами разных сортов:

$$G(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^Z \sum_{\beta=1}^Z q_{\alpha} q_{\beta} G_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}, t), \quad (4)$$

где Z – число типов атомов в исследуемой системе q_{α} и q_{β} – модельные заряды ионов решётки.

Для моделирования Al_2O_3 , LiF и Mg_2SiO_4 (семейство оливинов) использовались межатомные потенциалы из [21], [22] и [23], соответственно. Ортогональные ячейки периодичности, используемые в МД для Al_2O_3 , LiF и Mg_2SiO_4 содержат 20, 8 и 28 атомов и в равновесии имеют размеры $4,671 \times 5,133 \times 6,959 \text{ \AA}^3$, $4,072 \times 4,072 \times 4,072 \text{ \AA}^3$ и $4,75 \times 10,19 \times 5,98 \text{ \AA}^3$.

МД модельные заряды атомов в этих решётках для расчёта корреляционных функций (4) брались равными в Al_2O_3 : $q_{\text{Al}}=1,5237$ и $q_{\text{O}}=-1,0158$; в LiF : $q_{\text{Li}}=1$ и $q_{\text{F}}=-1$; в Mg_2SiO_4 : $q_{\text{Mg}}=1,37$, $q_{\text{Si}}=2,74$ и $q_{\text{O}}=-1,37$.

Для расчёта ДСФ моделировался NVE ансамбль, состоящий из 540 атомов Al_2O_3 , 512 атомов LiF и 504 атомов Mg_2SiO_4 и находящийся в термодинамическом равновесии при температуре $T=300\text{K}$ ($3\times 3\times 3$ ортогональные ячейки для Al_2O_3 , $4\times 4\times 4$ ячейки для LiF и $3\times 2\times 3$ для Mg_2SiO_4).

Для исследования нагрева решеток в треке моделировалось $40\times 40\times 6$ ячеек Al_2O_3 , $42\times 42\times 4$ элементарных ячеек для LiF и $40\times 20\times 5$ для Mg_2SiO_4 .

Результаты моделирования представлены на рис. 4.

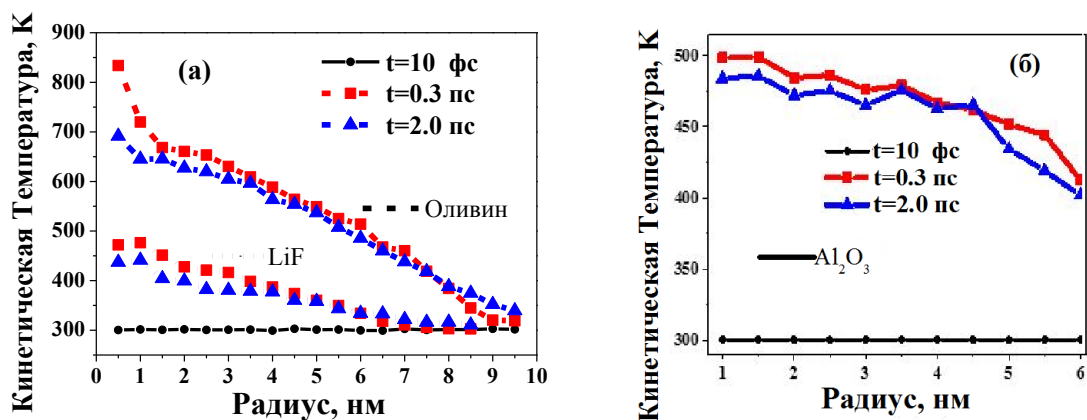


Рисунок 4. (а) радиальное распределение кинетической температуры решётки LiF и Mg_2SiO_4 в треке 2,1 ГэВ Au (б) радиальное распределение кинетической температуры решётки Al_2O_3 в треке 167 МэВ Хе в различные моменты времени после пролета иона.

Выбор моделируемых ионов и их энергий обусловлен тем, что ионы 2,1 ГэВ Au в Mg_2SiO_4 и 167 МэВ Хе в Al_2O_3 допускают экспериментальную проверку по диаметру области структурных изменений [24,25], а ион 2,1 ГэВ Au в LiF проверку по температуре нагрева решётки [26].

Так, небольшое ($\Delta T \sim 100\text{K}$) изменение кинетической температуры решётки LiF в треке БТИ вследствие взаимодействия с релаксирующей электронной подсистемой подтверждается результатами эксперимента [26] и не согласуется с выводами модели термической вспышки [20] о возможном достижении температур плавления-испарения в треках БТИ в LiF .

Во всех трёх случаях энергии, переданной в решётку от возбуждённых делокализованных электронов, оказалось недостаточно для формирования структурных изменений в треках БТИ.

Следует также отметить, что для описанного моделирования нагрева решёток делокализованными электронами в треке, как и для расчётов, описанных в главе 2, использовалась оригинальная МД программа. Разработка собственной программы была связана с тем, что: (1) в своей программе в отличие от стандартных кодов возможно полностью контролировать все условия, в которых находится моделируемая система, (2) возможно легко реализовать описание передачи избыточной энергии от электронов в решётку в различных участках материала в разные промежутки времени (большинство стандартных МД пакетов не позволяют реализовать такую схему), (3) использование только минимального набора необходимых процедур в своей программе позволяет проводить расчёты значительно быстрее (приведённые результаты были получены на обычном персональном компьютере).

В **четвертой** главе описывается моделирование структурных изменений в треках БТИ с учётом влияния избыточной энергии генерируемых в треке валентных дырок при помощи начальных данных из Монте-Карло модели.

МК расчёт показывает, что ~50% всей избыточной энергии материала к 100фс после пролёта иона сосредоточено в валентных дырках [10]. В расчётах, описанных в предыдущей главе, для сравнения с моделью термической вспышки эта энергия не учитывалась. И, как было показано, для стимулирования наблюдаемых структурных изменений, энергии, передаваемой в решётку только от делокализованных электронов, недостаточно.

Для исследования влияния энергии, аккумулируемой в валентных дырках, на структурные изменения в треках БТИ в LiF, Al₂O₃ и оливине моделирование было проведено по следующей схеме.

Избыточная энергия, переданная от электронов в решётку до 100фс, а также остаточная энергия остывшей электронной подсистемы и избыточная энергия дырочной подсистемы ко времени 100фс после пролёта БТИ, мгновенно передавались в моделируемую МД решётку материала.

После этого, моделирование релаксации решётки проводилось с использованием стандартного программного МД пакета LAMMPS. На границах моделируемой ячейки использовался термостат: температура на границах моделируемой ячейки поддерживалась постоянной.

Моделирование показало, что сначала происходит аморфизация достаточно широкой области кристалла, а затем частичная или полная его рекристаллизация (химические связи восстанавливаются). К моменту моделирования 50 пс после пролёта иона рекристаллизация аморфизированной области заканчивается и решётка стабилизируется.

Результаты моделирования представлены на рис. 5.

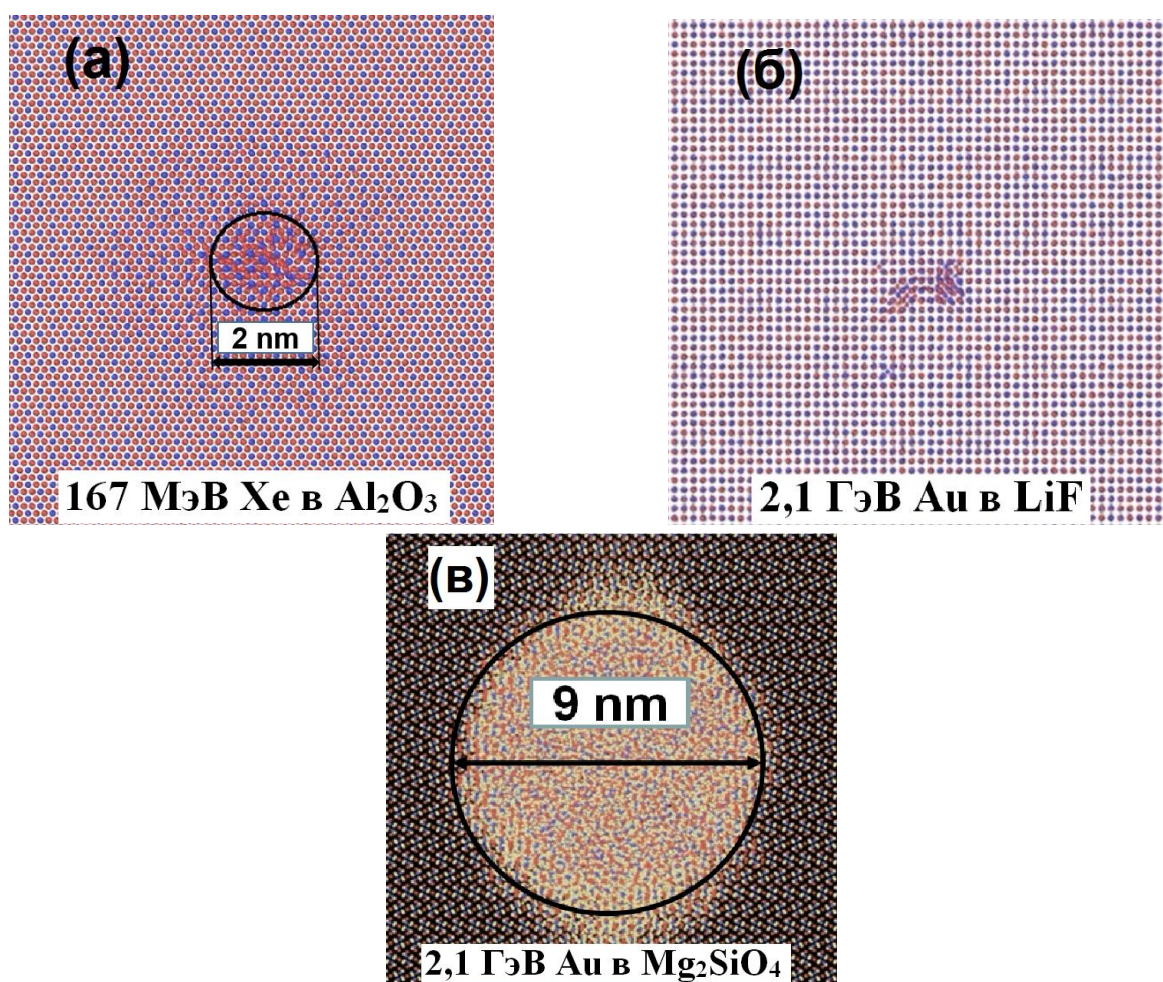


Рисунок 5. Остаточные структурные изменения к моменту 50 пс после пролёта иона (а) решётки Al_2O_3 в треке 167 МэВ Xe , (б) решётки LiF в треке $2,1 \text{ ГэВ Au}$, (в) решётки Mg_2SiO_4 в треке $2,1 \text{ ГэВ Au}$.

Диаметр области структурных изменений в оливине (рис. 5в) согласуется с экспериментальным $9,2 \text{ нм}$ в пределах погрешности [24].

Остаточное изменение решётки LiF (рис. 5б) – дислокация. Это совпадает с тем, что в ионных кристаллах структурные изменения решётки в треках БТИ представляют собой набор дефектов, а не аморфизированную область [27].

Диаметр области структурных изменений после пролёта в треке 167 МэВ Хе в Al_2O_3 составляет ~2нм в результате моделирования и не совпадает с экспериментальной оценкой ~1.3нм [25] в пределах погрешности.

Хорошее совпадение для LiF и оливина, и менее точное для Al_2O_3 может быть связано с двумя приближениями, которые имеют различное значение для различных материалов:

(1) в модели не учитывалось движение валентных дырок. То есть, не была учтена пространственная диссипация их энергии. Таким образом, к моменту времени 100 фс, энергия ансамбля валентных дырок, передаваемая в решётку в нанометрической области, может быть завышена, тем самым, увеличивая диаметр структурных изменений.

(2) в модели не учитывается изменение межатомного потенциала за счёт множественных ионизаций в центральной области трека, что может изменять порог аморфизации материала.

В **пятой главе** представлена модель химической активации материала в треках БТИ.

Количественное знание кинетики возбуждения и релаксации электронной и ионной подсистем материала в треках БТИ даёт шанс оценить степень химической активации и предсказать результаты травления треков (например, геометрию протравленных каналов и скорости травления) без использования калибровочных экспериментов и необходимой экстраполяции параметров.

В качестве модельной системы был выбран оливин, поскольку для него существует большой объём экспериментальных данных по измерению параметров травимых треков [28]. Этот минерал входит в состав метеоритов и используется для исследования зарядового состава тяжёлой компоненты космических лучей и поиска в природе сверхтяжёлых элементов из острова стабильности.

Травимые треки ядер космического излучения в оливине из метеоритов демонстрируют увеличение химической активности не только в нанометрической области сильных структурных изменений, но и в микрометрической окрестности траектории, где структурные изменения не возникают (рис. 6)



Рис. 6. Микрофотографии травимых треков тяжёлых ионов в оливине. Размер одного поля зрения $(60-100) \times 140$ микрон [28].

В качестве объяснения этого эффекта была предложена гипотеза об изменении химической активности оливина в микрометрической окрестности за счёт нейтрализации входящих в состав кристалла, как примесь замещения, поливалентных катионов железа Fe^{2+} разлетающимися на микронные расстояния электронами из центральной области трека.

Для количественной оценки величины химической активации, как в нанометрической области структурных изменений, так и в микрометрической области, была использована кинетическая химическая теория активированного комплекса. В рамках этой теории константа скорости химической реакции определяется через энергию Гиббса промежуточного «активированного комплекса» [29], образующего барьер между начальным и конечным состояниями реагирующих веществ:

$$k(T) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{++}}{RT}\right) \quad (5)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, R – универсальная газовая постоянная, ΔG^{++} энергия Гиббса, необходимая для перевода одного моля реагентов в состояние активированного комплекса:

$$\Delta G^{++} = G^{++} - G_{\text{reactants}}, \quad (6)$$

где G^{++} – энергия Гиббса активированного комплекса, $G_{\text{reactants}} = G_X + G_Y$ – энергия Гиббса реагентов в равновесии.

В нашем случае реагируют жидкий травитель и материал. Пусть G_X – свободная энергия травимого материала, а G_Y – травителя.

Если пролетающий БТИ в окрестности своей траектории стимулирует изменение ΔG_X свободной энергии материала, то на величину ΔG_X изменится и

энергия Гиббса реагентов $G_{\text{reactants}}$ при реакции травления в этой области. Следовательно, изменится барьер ΔG^{++} (6), и, таким образом, скорость реакции (5).

Такое предположение справедливо, если при травлении необлучённого материала и материала в трековой области образуются одинаковые активированные комплексы.

Изменение энергии Гиббса в нанометрической области оливина после пролёта иона Au с энергией 2,1 ГэВ было посчитано при помощи координат атомов, взятых из МД расчёта, с использованием общего выражения:

$$\Delta G_X = E_B + (PV)_B - (TS)_B - E_T - (PV)_T + (TS)_T \quad (7)$$

где индексы B и T соответствуют необлучённому материалу и материалу в трековой области.

В каждом из слагаемых в (7) присутствуют как кинетическая, так и конфигурационная составляющие. Кинетические части этих величин для обеих (трековой и неповреждённой) областей можно считать одинаковыми, поскольку время травления макроскопическое и в процессе травления область структурных изменений находится в тепловом равновесии с окружающей неповреждённой решёткой и раствором.

Конфигурационные составляющие величин P [30], S [31] и межатомного потенциала [23] могут быть определены с использованием МД координат атомов:

$$(PV)_{\text{conf}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i, \quad (8)$$

$$S_{\text{conf}} = -\frac{1}{2} \rho \int g^{(2)}(\mathbf{r}) \ln(g^{(2)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \rho \int (g^{(2)}(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r} \quad (9)$$

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} + F(B_i + B_j) \exp\left[\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j}\right] - \frac{C_{o-o}}{r_{ij}^6} \quad (10)$$

где \mathbf{r}_i - радиус-вектор i -го атома, \mathbf{f}_i - сила, действующая на него со стороны всех других атомов, ρ - плотность атомов, $g^{(2)}(\mathbf{r})$ - их парная корреляционная функция, U_{ij} - энергия взаимодействия двух атомов, r_{ij} - расстояние между ними, A_i , B_i , C_{o-o} , q_i - параметры МД потенциала [23] взаимодействия между атомами.

В выражении для конфигурационной энтропии трёхчастичным и много-частичными вкладами пренебрегалось.

Изменение энергии Гиббса за счёт предполагаемой нейтрализации поливалентных катионов железа электронами, генерируемыми в треке, было рассчитано с использованием полученных из МК расчёта данных о концентрации делокализованных электронов к моменту времени 100 фс после пролёта иона, и известной величины свободной энергии Гиббса вакансии атома железа в железосодержащем оливине [32].

Результирующее изменение свободной энергии Гиббса оливина после пролёта иона приведено на рис. 7.

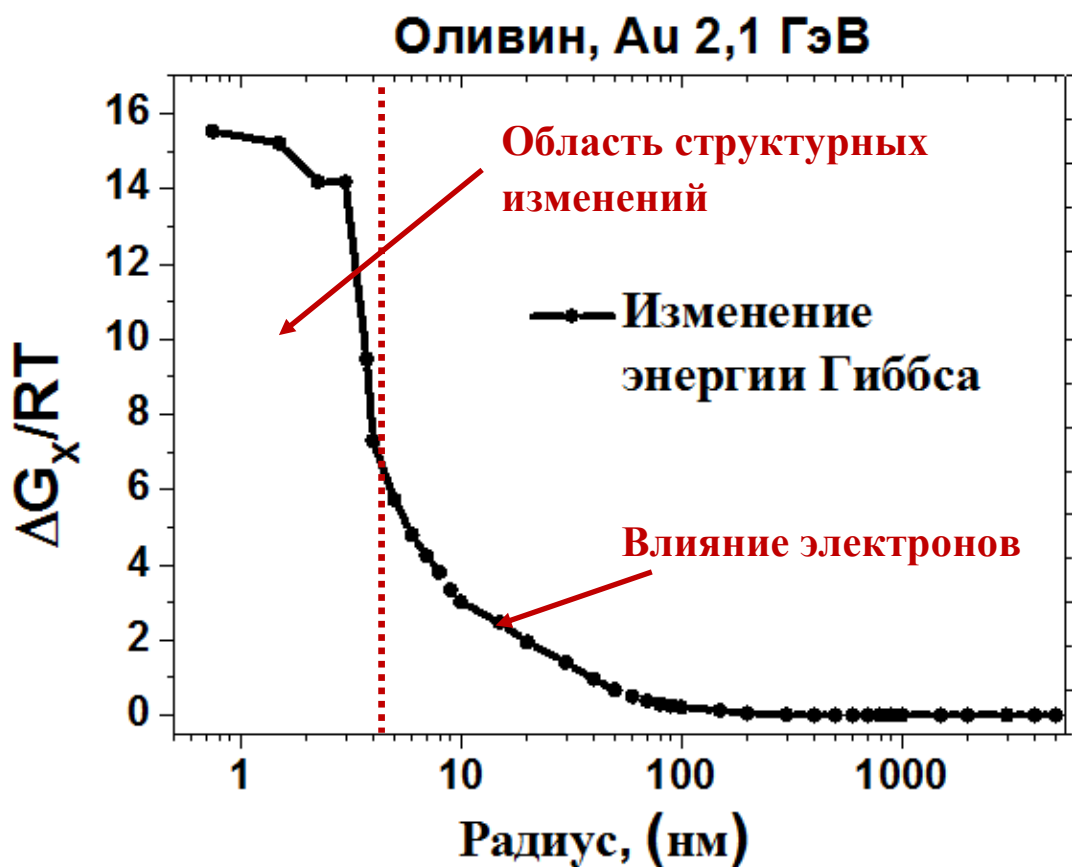


Рис. 7. Изменение свободной энергии Гиббса оливина после пролёта иона золота с энергией 2.1 ГэВ за счёт структурных изменений ($R < 4$ нм) и предполагаемого восстановления катионов железа ($5 \text{ нм} < R < 500 \text{ нм}$).

Как видно из рис. 7 рост энергии Гиббса в области сильных структурных изменений увеличивает скорости реакции на несколько порядков. Такой рост ($\sim 0.5 \text{ эВ/молекулу}$) не является аномальным при переходе в аморфное состояние.

Поэтому, наиболее вероятно, что травление в этой области контролируется уже не скоростью реакции, скоростью диффузии травителя и продуктов реакции.

Травление неповреждённого оливина (за пределами трека) должно контролироваться скоростью реакции - в противном случае треки просто не проявлялись бы.

Результаты моделирования (рис. 7) подтверждают, что химическая активация оливина может происходить на микронных масштабах расстояний от траектории БТИ.

Таким образом, полноценная модель травления оливина на основе полученного результата должна учитывать одновременные процессы диффузии травителя в трековую область и процесс растворения материала. Такие модели называются реакционно-диффузионными, и разработка такой модели в условиях геометрии трека БТИ представляет собой задачу для дальнейшего исследования.

Выводы.

Построена количественная модель взаимодействия делокализованных электронов и решётки в треках быстрых тяжёлых ионов, тормозящихся в режиме электронных потерь энергии.

В рамках представленной модели реализован и оттестирован численный алгоритм расчета динамического структурного фактора решётки материала.

Исследована зависимость скорости электрон-решёточного обмена энергией от температуры электронного ансамбля (на примере Al). Определены предельные случаи динамической реакции атомов в зависимости от энергии рассеивающихся электронов.

Показано, что энергии, передаваемой решётке от генерируемых в треке электронов, не хватает для создания наблюдаемых структурных изменений и необходим учёт энергии ансамбля валентных дырок, образующихся в трековой области.

Разработана свободная от калибровочных экспериментов количественная модель расчёта изменения химической активности материала в треке БТИ. Показано, что в нанометрической области сильных структурных изменений механизм травления может контролироваться не скоростью реакции, а скоростью диффузии травителя и продуктов реакции. Получен характерный размер трековой области, согласующийся с экспериментом.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митерев, А.М. Теоретические представления о формировании и эволюции треков заряженных частиц / А.М. Митерев // Успехи Физических Наук. – 2002. – Т. 172. – № 10. – С. 1131.
2. Skupinski, M. Nanopatterning by Swift Heavy Ions / M. Skupinski // Acta Universitatis Upsaliensis Uppsala – 2006; ISBN 91-554-6676-1
3. Chadderton, L. T. Nuclear tracks in solids: registration physics and the compound spike / L. T. Chadderton // Radiation Measurements – 2003. – № 36. – P. 13.
4. Lin, Z. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium / Z. Lin, L.V. Zhigilei, V. Celli // Phys. Rev. B. – 2008. – № 77. – P. 075133.
5. Vorberger, J. Theory of electron-ion energy transfer applied to laser ablation / J. Vorberger, D.O. Gerike // International Symposium on High Power Laser Ablation, American Institute of Physics Conference Proceedings. – 2012. – № 1464. – P. 572.
6. Povarnitsyn, M.E. A wide-range model for simulation of pump-probe experiments with metals / M.E. Povarnitsyn, N.E. Andreev, E.M. Apfelbaum et al. // Applied Surface Science. – 2012. – № 258. – P. 9480.
7. Hostetler, J.L. Measurement of the electron-phonon coupling factor dependence on film thickness and grain size in Au, Cr, and Al / J.L. Hostetler, A.N. Smith, D.M. Czajkowsky et al. // Applied Optics. – 1999. – V. 38. – № 16. – P. 3614.
8. Li-Dan, Z. Study on ultra fast nonequilibrium heat transfers in nano metal films by femtosecond laser pump and probe method / Z. Li-Dan, S. Fang-Yuan, Z. Jie et al. // Acta Physica Sinica. – 2012. – V. 61. – № 13 – P. 134402.
9. Ma, W. Study of the Electron–Phonon Relaxation in Thin Metal Films Using Transient Thermoreflectance Technique / W. Ma, H. Wang, X. Zhang et al. // International Journal of Thermophysics (Special Conference Issue: Selected Papers of the Ninth Asian Thermophysical Properties Conference). – 2013. – V. 34. – I. 12. – P. 2400.
10. Medvedev, N.A. , Time-resolved electron kinetics in swift heavy ion irradiated solids/ N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov // J. Phys. D: Appl. Phys. - (2015) - № 48 – 355303
11. Baym, G, Direct calculation of electronic properties of metals from neutron scattering data, / G. Baym // Phys. Rev. – 1964 - № 135 – A 1691

12. Van Hove, L. Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles / L. Van Hove // *Physical Review*. – 1954. – № 95. – P. 249.
13. González, D.J. Orbital free ab initio molecular dynamics study of liquid Al near melting / D.J. González, L.E. González, J.M. López et al. // *Journal of Chemical Physics*. – 2001. – № 115. – P. 2373.
14. Scopigno, T. Collective dynamics of liquid aluminum probed by inelastic x-ray scattering / T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco et al. // *Phys. Rev. E*. – 2000. – № 63. – P. 011210.
15. Liu, X.Y. Aluminium interatomic potential from density functional theory calculations with improved stacking fault energy / X.Y. Liu, F. Ercolessi, J.B. Adams // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2004. – № 12. – P. 665.
16. Rieth, M. *Nano-Engineering in Science and Technology* / M. Rieth. – USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.
17. Volkov, A.E. Heating of metals in swift heavy ion tracks by electron-ion energy exchange / A.E. Volkov, V.A. Borodin // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. – 1998. – № 146. – P. 137.
18. Lipp, V.P. Kinetics of propagation of the lattice excitation in a swift heavy ion track / V.P. Lipp, A.E. Volkov, M.V. Sorokin et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. – 2011. – № 269. – P. 865.
19. Dharma-Wardana, M.W.C. Energy relaxation and the quasiequation of state of a dense two-temperature nonequilibrium plasma / M.W.C. Dharma-wardana, F. Perrot // *Phys. Rev. E*. – 1998. – Vol. 58. – № 3. – P. 163.
20. Toulemonde, M. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators / M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. – 2000. – № 166-167. – P. 903.
21. P. Vashishta, R.K. Kalia, A. Nakano, J.P. Rino, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083504.
22. Belonoshko, A.B. Molecular dynamics of LiF melting / A.B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson // *Physical Review B*. – 2000. – № 61. – P. 11928.
23. Leinenweber, K. A Transferable Interatomic Potential for Crystalline Phases in the System MgO-SiO₂ / K. Leinenweber, A. Navrotsky // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1988. – № 15. – P. 588.

24. Afra, B. Annealing behaviour of ion tracks in olivine, apatite and britholite / B. Afra, M. Lang, T. Bierschenk et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2014. – № 326. – P. 126.
25. Skuratov, V.A. On the threshold of damage formation in aluminum oxide via electronic excitations / V.A. Skuratov J. O'Connell, N.S. Kirilkin et al. // Nucl. Instr. Meth. B – 2014 - №326 – P. 223.
26. Schwartz, K. Effect of electronic energy loss and irradiation temperature on color-center creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions / K. Schwartz, A.E. Volkov, M.V. Sorokin et al. // Phys. Rev. B. – 2008. – № 78. – P. 024120.
27. Kotomin, E. A. Modeling of primary defect aggregation in tracks of swift heavy ions in LiF / E. A. Kotomin, V. Kashcheyevs, V. N. Kuzovkov et al. // Phys. Rev. B. – 2001. – № 64. – P. 144108.
28. Bagulya, A.V. Search for Superheavy Elements in Galactic Cosmic Rays/ A.V. Bagulya, L.L. Kashkarov, N.S. Konovalova, et al. // JETP Lett. – 2013 - №97 – P. 708.
29. Connors K.A. Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution / K.A. Connors // New York: VCH Publishers - 1990 – P. 208
30. Аксенова Е. В. Вычислительные методы исследования молекулярной динамики / Е. В. Аксенова, М. С. Кшевецкий // Санкт-Петербург: СПбГУ – 2009 – С. 13
31. Baranyai A. Direct entropy calculation from computer simulation of liquids / A. Baranyai, D.J. Evans, Phys. Rev. A – 1990 - №42– P. 849.
32. Hirsch L.M. Quantitative olivine-defect chemical model: insights on electrical conduction, diffusion, and the role of Fe content // L.M. Hirsch, T.J. Shankland, Geophys. J. Int. – 1993 – №114 - P. 21.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА

1. Gorbunov, S.A. The microscopic model of material excitation in swift heavy ion tracks / S.A. Gorbunov, N.A. Medvedev, P.N. Terekhin et al. // *Physica Status Solidi C*. – 2013. – № 10. – P. 697.
2. Gorbunov, S.A. Combined model of the material excitation and relaxation in swift heavy ion tracks / S.A. Gorbunov, P.N. Terekhin, N.A. Medvedev et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2013. – № 315. – P. 173.
3. Gorbunov, S.A. Excitation and relaxation of olivine after swift heavy ion impact / S.A. Gorbunov, N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2014. – № 326. – P. 163.
4. Gorbunov, S.A. Electron-lattice coupling after high-energy deposition in aluminium / S.A. Gorbunov, N.A. Medvedev, P.N. Terekhin et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2015. – № 354. – P. 220.
5. Terekhin, P.N. Effect of valence holes on swift heavy ion track formation in Al_2O_3 / P.N. Terekhin, R.A. Rymzhanov, S.A. Gorbunov et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2015. – № 354. – P. 200.
6. Gorbunov, S.A. A model of chemical etching of olivine in the vicinity of the trajectory of a swift heavy ion / S.A. Gorbunov, R.A. Rymzhanov, N.I. Starkov et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2015. – № 365. – P. 656.
7. Bagulya, A. V. Charge Spectrum of Superheavy Nuclei of Galactic Cosmic Rays Obtained in the OLIMPIA Experiment / A. V. Bagulya, M. S. Vladimirov, A. E. Volkov et al. // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* – 2015. – № 42. – P. 152.