

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

На правах рукописи

Волков Александр Евгеньевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ,
ИНИЦИИРОВАННЫХ РЕЛАКСАЦИЕЙ ЭКСТРЕМАЛЬНОГО
ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ ДИЭЛЕКТРИКОВ В
ТРЕКАХ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ**

Специальность: 1.3.3. - «Теоретическая физика»

Диссертация
на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

Москва – 2024

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Модели образования треков быстрых тяжёлых ионов	26
1.1. Параметры облучения быстрыми тяжёлыми ионами	26
1.2. Прикладное и фундаментальное значение эффектов облучения БТИ	27
1.3. Существующие модели формирования треков	28
1.4. Двухтемпературная модель термической вспышки и проблема скорости передачи энергии в атомную решётку в треке БТИ	31
1.5. Мультимасштабный характер кинетики формирования трека БТИ	38
1.6. Заключение по Главе 1	42
Глава 2. Монте-Карло модель TREKIS возбуждения электронной и ионной подсистем в треке БТИ	44
2.1. Общая структура TREKIS	44
2.2. Процессы, описываемые Монте-Карло кодом TREKIS-3	45
2.3. Описание рассеяния заряженных частиц в МК TREKIS	47
2.4. Релятивистская функция потерь	69
2.5. Кинетика электронной подсистемы	79
2.6. Кинетика дырочного ансамбля	86
2.6.1. Дырки на глубоких оболочках	86
2.6.2. Валентные дырки	89
2.7. Фотоны	91
2.8. Образование и распад плазмонов	94
2.9. Пространственное распространение электронного возбуждения	94
2.9.1. Эволюция пространственного распределения возбуждённых электронов в треке БТИ	96
2.9.2. Эволюция пространственного распределения валентных дырок	101
2.10. Потенциальная энергия валентных дырок	107
2.11. Иные эффекты	107
2.12. Заключение по Главе 2	108
Глава 3. Возбуждение атомной подсистемы в треке БТИ	110
3.1. Рассеяние электронов и дырок на атомах - неадиабатический обмен энергией между подсистемами	111
3.1.1. Скорость электрон-решёточного обмена энергией	111
3.1.2. Сечение рассеяния	112
3.1.3. Энергия, переданная в решётку в результате рассеяния электронов и дырок	114
3.2. Нетермический адиабатический механизм передачи энергии в решётку	118

3.3. Заключение по Главе 3.....	129
Глава 4. Механизмы релаксации возбуждённой атомной подсистемы и их влияние на формирование структурно изменённых треков БТИ в диэлектриках.....	131
4.1. Использование молекулярной динамики для описания реакции атомной подсистемы на вносимое возбуждение.....	131
4.2. Начальное повреждение атомной структуры около траектории БТИ.....	134
4.3. Релаксация горячего структурно изменённого ядра трека и формирование финальной дефектной структуры при различных режимах облучения быстрыми тяжёлыми ионами.....	138
4.3.1. Эксперимент.....	139
4.3.2. Моделирование релаксации начальной структуры трека.....	139
4.3.3. Релаксация первично повреждённой области.....	144
4.3.4. Анализ механизмов и параметров, управляющих релаксацией первично повреждённой области.....	148
4.3.5. Финальная структура изолированного трека в оксиде алюминия.....	153
4.4. Зависимость структурных изменений от энергии налетающих частиц.....	157
4.4.1. Повреждения вдоль траектории иона. Пороговые значения электронных потерь формирования треков.....	157
4.4.2. Структура повреждений вдоль траектории БТИ.....	161
4.4.3. Влияние скорости иона на параметры структурных повреждений в треках.....	168
4.5. Высокие дозы – перекрытие треков.....	175
4.5.1. Низкие плотности потоков ионов. Последовательное перекрытие треков.....	177
4.5.2. Характер повреждений окиси алюминия в зависимости от флюенса БТИ.....	179
4.6. Заключение по Главе 4.....	185
Глава 5. Применение полученных результатов к задачам, связанным с экстремальным возбуждением электронной подсистемы диэлектриков.....	189
5.1. Моделирование жидкостного травления треков БТИ.....	189
5.1.1. Модель жидкостного травления, учитывающая режимы, управляемые реакцией и диффузией.....	192
5.1.2. Моделирование ЖХТ треков БТИ в оливине. Сравнение с экспериментом.....	202
5.2. Нетермические эффекты, инициированные экстремальным электронным возбуждением.....	204
5.3. Заключение по Главе 5.....	213
Общее заключение по результатам диссертационной работы.....	215
Список сокращений.....	222
Список цитированной литературы.....	224

Введение

Актуальность темы исследования. Быстрые тяжёлые ионы (БТИ, масса $M > 20m_p$, где m_p масса протона, энергия $1 < E < 10$ МэВ/нукл) теряют энергию в конденсированной среде возбуждая электронную подсистему мишени [1]. Максимум электронных потерь энергии (Бреговский пик) достигается при скорости иона, примерно равной скорости атомных электронов. Для наиболее тяжелых ионов (Au, Bi, U) эти потери достигают значений 40-50 кэВ на нанометр траектории.

Радиационные повреждения являются одной из основных проблем, связанных с БТИ [2,3]. Длительное воздействие этими ионами может привести к макроскопическим повреждениям, что необходимо учитывать при применении ядерных материалов и обращении с ядерными отходами [4]. Облучение этими ионами может вызывать повреждение ДНК вплоть до летальной дозы [5,6]. Космические лучи представляют опасность для космических полетов [7,8]. Облучение БТИ приводит к программным сбоям и повреждению элементов вычислительной техники [9].

С другой стороны, контролируемое использование БТИ открыло возможности модификации материалов с наноразмерной точностью. Химическое травление треков БТИ в полимерах применяется при производстве фильтрующих мембран, а также шаблонов для изготовления нанопроволок и нанотрубок [10,11]. Облучение БТИ позволяет создавать наноразмерные области с измененными электронными свойствами при конструировании ансамблей квантовых точек в нанoeлектронике [12,13]. Пучки БТИ могут контролировано повреждать неоперабельные раковые опухоли, например, внутри мозга пациента [14,15].

Все эти задачи обеспечивают, начиная с 50-х годов прошлого века, неуклонный рост интереса к проблемам облучения различных материалов быстрыми тяжелыми ионами [2,3]. Экспериментальная и теоретическая активность по этой тематике резко возросла в 1990-х годах, когда развитие экспериментальных методик дало толчок к развитию нанотехнологий на основе облучения БТИ [2,3].

Представленная работа направлена на решение актуальной проблемы, связанной с недостатком фундаментального знания о воздействии БТИ на конденсированные среды [2]. Неполнота этого знания тормозит построение физической основы технологических

процессов контролируемого объёмного наноструктурирования мишеней пучками БТИ, разработку материалов, радиационно-стойких к этому виду облучения, разработку методик модификации генетического материала.

В связи с очень высокой стоимостью экспериментального оборудования и острым дефицитом пучкового времени на небольшом количестве подходящих ускорителей, для получения значимых результатов требуется максимально подробная проработка идеи эксперимента, экспериментальной стратегии и методики задолго до начала сеансов облучения. Это трудно сделать без использования имеющей предсказательную силу и пригодной для большинства исследуемых материалов модели, в едином подходе описывающей взаимосвязанные процессы, реализуемые в треке БТИ [16].

Экстремальность начального возбуждения и невозможность использования привычных макроскопических моделей на ультракоротких временных (до 1пс) и малых пространственных (~10нм) размерах трека БТИ, желание изучить пределы применимости этих моделей и построить адекватный явлению аппарат, **формирует фундаментальную актуальность представленной работы.**

Цели и задачи работы Основными целями работы являлись (а) построение и тестирование фундаментально обоснованной мультимасштабной микроскопической модели, в едином подходе количественно описывающей, как кинетику возбуждения электронной и атомной подсистем в треке БТИ, так и вызываемую релаксацией этого возбуждения кинетику структурно-фазовых изменений в нанометрической окрестности траекторий этих ионов в диэлектриках. (б) выделение на основании применения модели механизмов и процессов, управляющих кинетикой формирования структурно-изменённых треков БТИ в диэлектриках.

Для достижения этих целей решались следующие задачи:

1. Построение Монте—Карло (МК) модели, описывающей возбуждение электронной и ионной подсистем материалов налетающим БТИ и генерируемыми вблизи траектории иона быстрыми электронами. Определение сечений взаимодействия возбуждённых электронов и валентных дырок с электронной и атомной подсистемами мишени, учитывающих коллективную реакцию этих подсистем на вносимое возбуждение.

2. Выделение и описание механизмов, определяющих передачу энергии от возбуждённой электронной в атомную подсистему материала на фемтосекундных

временах существования возбуждённого состояния электронной подсистемы в треке БТИ.

3. Определение пространственно-временных распределений переданных атомной решётке энергии и импульса, формирующих начальные условия для молекулярно-динамического (МД) моделирования реакции атомного ансамбля мишени на вносимое возбуждение.

4. МД моделирование реакции атомной подсистемы на вносимое возбуждение в наноразмерной окрестности траектории (треке) БТИ.

5. Практическое применение построенной мультимасштабной модели к описанию формирования структурно-изменённых треков БТИ в материалах, представляющих экспериментальный интерес (Al_2O_3 , MgO , LiF , CaF_2 , Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), SiO_2 , оливин ($(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$)) на возбуждение, вносимое налетающим БТИ.

6. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными и выделение механизмов, управляющих кинетикой возбуждения и релаксации трековых областей в этих материалах.

7. Моделирование особенностей структурных повреждений различных диэлектриков при их облучении пучками БТИ с высокими флюенсами.

8. Применение полученного знания для решения фундаментальных и прикладных задач, связанных с ультрабыстрым экстремальным возбуждением электронной подсистемы материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработана мультимасштабная гибридная модель, количественно и без использования подгоночных параметров описывающая (а) возникновение и пространственное распространение электронного возбуждения, сопровождаемого передачей энергии в ионную подсистему диэлектриков (Монте-Карло модель TREKIS-3), и (б) последующую реакцию атомной решётки на вносимое возбуждение (молекулярная динамика) в нанометрической окрестности траекторий БТИ, тормозящихся в режиме электронных потерь энергии.

2. Выделен механизм нетермического ускорения атомов, инициированного резким изменением межатомного потенциала в результате фемтосекундного экстремального возбуждения электронной подсистемы диэлектриков в треке БТИ.

3. Обнаружен нетермический коллапс запрещённой зоны диэлектриков в треках БТИ. Основываясь на этом эффекте, построена модель конвертации неравновесной потенциальной энергии электрон-дырочных пар в кинетическую энергию атомов.

4. Обнаружено нетермическое возникновение суперионного состояния оксида алюминия с проводящими, полупроводниковыми и диэлектрическими электронными свойствами, инициированное экстремальным возбуждением электронной подсистемы материала.

5. Получены пространственно-временные распределения плотности и плотности энергии генерируемых электронов и валентных дырок, дырок на глубоких оболочках, а также плотности энергии, переданной в ионную подсистему диэлектриков (Al_2O_3 , YAG, MgO, оливин) в нанометрической окрестности траекторий БТИ. Проведён анализ механизмов, управляющих формированием этих распределений.

6. Определены характер и пространственные распределения и структурных изменений, возникающих в диэлектриках (Al_2O_3 , YAG, MgO, оливин) в нанометрической окрестности траекторий различных БТИ. Проведён анализ механизмов, управляющих кинетикой возникновения этих повреждений и их последующей эволюцией/релаксацией при остывании изолированных и перекрывающихся треков БТИ.

7. Получен профиль структурных изменений в диэлектрике вдоль всей траектории пролетевшего БТИ (на примере треков ионов Xe и U в оливине). Обнаружены: (а) несовпадение на траектории иона положений берегового пика электронных потерь энергии иона и области максимальных повреждений, (б) различные пороговые значения этих потерь, необходимые для образования наблюдаемых треков ионов, реализующих левое и правое плечо берегового пика.

8. Построено, с использованием модельного вида Ричи-Хауи функции потерь, аналитическое выражение сечения рассеяния релятивистских заряженных частиц, позволяющее значительно сократить время Монте-Карло моделирования эволюции электронного возбуждения и обмена энергией между электронной и ионной подсистемами в треках БТИ.

9. Разработана, модель химической активации и жидкостного травления трековой области в оливине. Произведена верификация и калибровка экспериментальной

методики регистрирования спектра сверхтяжёлых ядер в составе галактических космических лучей, основанной на травлении треков этих ядер в метеоритном оливине.

Научная новизна работы, достоверность и личный вклад автора:

Достоверность разработанной модели и полученных на её основе результатов была многократно подтверждена экспериментальными исследованиями. При этом, результаты моделирования часто формировали цели экспериментов и обосновывали методику их успешного достижения. Требуемая экспериментом предсказательная способность модели, была обеспечена адекватной постановкой задач, построением представленных моделей и анализом полученных результатов на основе наиболее общих фундаментальных принципов. В расчётах использовались хорошо обоснованные и проработанные методы (Монте-Карло, молекулярная динамика, *ab-initio*) и численные алгоритмы. Всё это позволило избежать использование в модели подгоночных параметров и добиться достоверности результатов моделирования.

Новизна и оригинальность постановки задачи и полученных достоверных результатов обеспечили существенное продвижение, как в выявлении, анализе и понимании фундаментальных механизмов, управляющих быстропротекающей неравновесной кинетикой формирования структурно-изменённых треков БТИ в диэлектриках, так и в разработке аппарата, способного количественно описывать эту кинетику. Разработанная модель активно используется при формулировании задач, постановке и анализе экспериментов различных российских и зарубежных групп, исследующих реакцию материалов на фемтосекундное экстремальное возбуждение их электронной подсистемы. Это обеспечивает дальнейшее постоянное и быстрое развитие представленных в диссертации результатов, моделей и идей. Интерес сообщества к представленным исследованием подтверждается и тем, что результаты работы многократно представлялись в приглашённых докладах на профильных международных конференциях и публиковались в ведущих международных журналах высокого рейтинга. Эти статьи активно цитируются.

Представленные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии и руководстве. Деятельность автора включала в себя критический анализ проблем, определение и формулирование целей исследований, постановка и аналитическая проработка всех задач, анализ аналитических, численных и экспериментальных результатов.

Практическая и научная значимость работы. Разработанная модель и получаемые на её основе данные впервые позволяют до проведения эксперимента делать количественные оценки результатов и эффективности предлагаемых путей реализации поставленных в эксперименте целей и задач. В условиях постоянного острого дефицита пучкового времени, это резко сокращает время проведения и повышает научную значимость чрезвычайно дорогих экспериментальных исследований.

Результаты работы могут быть применены при оценке радиационной стойкости существующих и разрабатываемых материалов, используемых в атомной энергетике, в космических и биологических технологиях, а также в технологиях радиационного наноструктурирования объёмных мишеней.

С фундаментальной точки зрения, впервые разработана модель, которая на всей пространственно-временной шкале явления даёт без использования подгоночных процедур микроскопическую количественную информацию о кинетике возбуждения и релаксации трека БТИ, а также структурных изменений в нём.

Наряду с построением оригинальной МК модели возбуждения электронной и ионной подсистемы диэлектриков в треке БТИ, была отлажена методика восстановления функции потерь заряженной частицы из оптических данных. Получено аналитическое выражение для сечений рассеяния релятивистских частиц, что позволило на два порядка сократить время Монте-Карло моделирования возбуждения электронной подсистемы сверхбыстрыми частицами. Обоснован и изучен, связанный с резким изменением межатомного потенциала, инициированный фемтосекундным экстремальным возбуждением электронной подсистемы, нетермический механизм передачи энергии в ионную подсистему, отличный от механизма, основанного на рассеянии электронов и валентных дырок на атомной решётке. Показаны связанные с этим механизмом возможности возникновения суперионного состояния в диэлектриках и изменения их электронной структуры, вплоть до схлопывания запрещённой зоны. Результаты по нетермическому механизму возбуждения атомной подсистемы в треке БТИ были признаны научным советом РАН по радиационной физике твёрдого тела одним из важнейших научных результатов 2022 года. Построена и оттестирована модель жидкостного травления треков БТИ в оливине.

Фундаментальное знание, полученное в результате выполнения диссертации, может быть использовано для решения широкого спектра задач, связанных с

ультрабыстрым экстремальным возбуждением электронной системы конденсированных тел (например, с помощью фемтосекундных рентгеновских лазеров на свободных электронах).

Методология и методы исследования. В работе использовались современные аналитические и численные методы теории конденсированного состояния, статистической и квантовой механики, физической кинетики. Теория активированного комплекса и методы химической кинетики применялись для описания химической активации материала.

Моделирование возбуждения электронной и ионной подсистемы диэлектриков проводилось с использованием методов Монте-Карло (код TREKIS-3). Для моделирования реакции атомной подсистемы на внесённое возбуждение использовались методы и аппарат молекулярной динамики (код LAMMPS). Эффекты, связанные с изменением атомной потенциальной поверхности в результате сильного электронного возбуждения, исследовались объединением молекулярной динамики с *ab-initio* методами теории функционала плотности (код Quantum Espresso), а также с методом сильной связи (код XTANT-3). Расчёты проводились на компьютерных кластерах НИЦ Курчатовский Институт (Москва), GSI (Дармштадт, Германия) и ОИЯИ (Дубна).

Апробация работы. Начиная с середины 90-х годов результаты работ докладывались на всех профильных международных конференциях: Swift Heavy Ions in Matter (SHIM 1995 Caen, 1998 Berlin, 2002 Taormina, 2005 Aschaffenburg, 2008 Lion, SHIM-ICACS, 2012 Kyoto, 2015 Versailles, , 2018 Caen, SHIM-ICACS 2022 Helsinki), Radiation Effects in Insulators (REI 2007 Caen, 2009 Padova, 2011 Beijing, 2013 Helsinki, 2017 Versailles, 2019 Astana, 2023 Fukuoka), International Conference Atomic Collisions in Solids (ICACS 2001 Paris, 2006 Berlin, 2010 Krakow, 2013 Lanzhou, 2014 Debrecen), Highly Charged Ions (HCI 2002 Caen, 2012 Heidelberg, 2014 San Carlos,), International Conference of Fusion Reactor Materials (ISFRM 2001 Baden-Baden), Nanostructures for Electronic and Optics (NEOP 2002 Rossendorf), International Conference on Computer Simulations of Radiation Defects in Solids (COSIRES 2016 Loughborough, 2018 Shanghai), International Workshop on Ion Track Technology (EuNITT 2004 Uppsala), конференции European Materials Research Society (E-MRS 2004 Darmstadt, 2006 Nice), Ion Beams in Materials Engineering and Characterizations (IBMEC 2022 New-Delhi), International Conference Ion-

Surface Interactions (ICI 2021, ICI 2023 Ярославль), 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2022 Томск) и др.

Результаты обсуждались на научных семинарах в НИЦ Курчатовский Институт, Физическом Институте РАН, Объединённом Институте Ядерных Исследований, Институте Теоретической и Экспериментальной Физики, Объединённом Институте Высоких Температур РАН, Московском Инженерно-физическом Институте, Московском Государственном Университете, Московском Физико-Техническом Институте, Московском Институте Стали и Сплавов, и др.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 255 страницах и содержит 11 таблиц. Список цитированной литературы включает 400 наименований. Полученные результаты иллюстрируются 100 рисунками. На использование всех графических материалов, отображающих результаты совместных исследований получено разрешение соавторов.

В первой главе приведён обзор и анализ аналитических и численных моделей, предложенных ранее и используемых в настоящее время для изучения воздействия на материалы быстрых тяжёлых ионов, тормозящихся в режиме электронных потерь энергии.

Делается вывод о том, что существующие модели возбуждения трековой области и структурных изменений в ней основаны в основном на макроскопических подходах и не учитывают физические процессы, являющиеся критическими для экстремального возбуждения и ультракоротких пространственно-временных масштабов, характерных для кинетики трека. Все эти модели построены на априорном выделении одной группы процессов и, используя подгоночные процедуры, с недостаточной степенью точности описывают лишь отдельные этапы формирования треков.

Приводятся аргументы о необходимости построения микроскопической количественной модели, которая без использования подгоночных параметров могла бы выделять механизмы, управляющие формированием треков БТИ. Подобная модель значительно повышает эффективность и снижает стоимость поисковых экспериментов, а также разработки технологических процессов на основе облучения материалов пучками БТИ.

Построение и тестирование подобной модели формирования структурно-изменённых треков БТИ в диэлектриках, её тестирование и применение к решению экспериментальных и технологических задач декларируется, как основная цель диссертационной работы.

В конце главы обосновывается мотивация выбора методов исследования и формулируются задачи, решаемые в представленной работе.

Во второй главе, принимая во внимание характерные времена вовлечённых процессов, обосновывается возможность построения мультимасштабной гибридной модели формирования треков БТИ.

Основываясь на возможности разделения динамики электронной и атомной подсистем, предлагается структура модели, которая в едином подходе описывает (а) возбуждение электронной системы мишени и (б) диссипацию избыточной электронной энергии из-за пространственного распространения возбуждения; (в) возбуждение ионной подсистемы в результате передачи энергии от релаксирующей электронной подсистемы; (г) пространственное распространение возбуждения в атомной систем и (д) первичные структурные изменения в наноразмерной окрестности траектории иона, вызываемые релаксацией этого возбуждения, (е) возможную релаксацию структурных изменений при остывании ионной подсистемы и/или взаимодействия соседних треков.

В первой части главы представляется разработанная Монте-Карло (МК) модель (TREKIS-3) возбуждения электронной подсистемы материала, распространения этого возбуждения и передачи части избыточной электронной энергии в атомную подсистему. Модель описывает эти процессы как эффекты распространения и рассеяния ансамбля вовлечённых быстрых заряженных частиц: БТИ, генерируемых в результате ионизации электронов и дырок. При моделировании используется МК метод асимптотических траекторий и метод парных соударений.

Особенностью модели является основанное на формализме динамического структурного фактора (ДСФ) построение сечений рассеяния заряженных частиц, учитывающее коллективную реакцию электронной и ионной подсистем на вносимое возбуждение: сечения зависят от функции потерь материала - мнимой части обратной комплексной диэлектрической функции. Демонстрируется, основанная на алгоритме Ричи-Хауи, методика восстановления функции потерь из экспериментальных оптических данных. Описывается разработанная модель построения аналитического вида сечений

рассеяния релятивистских частиц в твёрдом теле, значительно сокращающая время МК расчётов для быстрых частиц.

Демонстрируются роли и значения различных процессов в кинетике возбуждённого электронного ансамбля в треке БТИ: ионизационных и Оже процессов, образования и релаксации дырок, рассеяния на атомной подсистеме, распространении и поглощении образующихся фотонов, образование и распад плазмонов.

Показывается, что разработанная модель описывает потери энергии ионов и длины их пробега, угловое распределение первичных электронов адекватно эксперименту (база данных NIST) и «стандартным» расчётам с использованием кодов SRIM и CasR.

Затем представляются результаты моделирования с помощью кода TREKIS-3 кинетики возбуждения электронной подсистемы различных диэлектриков до момента остывания электронного ансамбля (~100 фс после пролёта иона).

Представляются рассчитанные параметры пространственно-временных распределений плотности и плотности энергии образующихся ансамблей горячих электронов и дырок. Описывается формирование нескольких фронтов распространения электронного возбуждения: баллистические электроны, плазмонный и фотонный фронты. Демонстрируется формирование, в конечном итоге, бимодального распределения электронов с термализованными электронами «низких» энергий и небольшой фракцией быстрых баллистических электронов.

Показано, что в результате быстрой пространственной диссипации электронная подсистема в окрестности траектории иона остывает за время ~50-100 фс после пролёта иона, которое ограничивает время нагрева атомной подсистемы в треке.

Указывается, что к моменту остывания электронов около 50-70% выделенной в результате пролёта иона энергии содержится в валентных дырках, образовавшихся в результате ионизации мишени и релаксации дырок на глубоких атомных оболочках.

В третьей главе диссертации рассматривается кинетика возбуждения ионной подсистем материала.

Представлены результаты моделирования с помощью кода TREKIS нагрева ионной подсистемы, связанного с рассеянием горячих электронов и дырок на атомной подсистеме материала. На основании полученных пространственно-временных распределений плотности избыточной энергии решётки в нанометрической окрестности траекторий различных БТИ показывается, что этот механизм не может обеспечить

уровень возбуждения атомной системы, обеспечивающий формирование наблюдаемых в экспериментах структурных повреждений в диэлектриках. Это подтверждается проведённым сравнением полученных в лазерных экспериментах и рассчитанных с помощью других моделей скоростей «электрон-фононного» обмена энергией со значениями этой величины, подогнанными по результатам применения к экспериментам модели термической вспышки. Демонстрируется различие в полтора порядка между этими величинами.

Делается вывод о том, что рассеяние электронов и дырок является не единственным механизмом возбуждения атомной подсистемы в треке БТИ.

Обосновывается и выделяется нетермический механизм передачи энергии от возбуждённой электронной к атомной подсистеме мишени, инициированный резким изменением межатомного потенциала в результате внезапного экстремального электронного возбуждения, и связанного с этим изменением ускорением атомов. Механизм обеспечивает конвертацию неравновесной потенциальной энергии мишени в кинетическую энергию атомов. Принимая во внимание эффект схлопывания запрещённой зоны диэлектриков в результате малого смещения атомов из-за нетермического ускорения, предложена простая модель учёта нетермического механизма трансформации энергии, основанная на передаче в атомную подсистему потенциальной энергии генерируемых валентных дырок (электрон-дырочных пар) на временах остывания электронной подсистемы (~ 100 фс).

Демонстрируется ключевая роль в нагреве атомной подсистемы в треках БТИ в различных материалах синергии нетермического механизма с механизмом рассеяния электронов и валентных дырок.

В четвёртой главе представлены результаты по моделированию кинетики структурных изменений в треках БТИ в различных материалах и сравнение этих результатов с экспериментальными данными. Продемонстрированы примеры морфологии изолированных треков в различных диэлектриках.

Представлены расчёты пороговых значений электронных потерь энергии ионов, необходимые для формирования треков в различных материалах. Полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Иллюстрируется принципиальное значение эффекта обратной релаксации (рекристаллизации) первично повреждённой структуры в течение остывания горячего

трека (~20-100пс) на формирование структурно-изменённых треков БТИ в различных материалах. Делается вывод о том, что из-за возможной рекристаллизации наблюдаемые в экспериментах структурные изменения могут не соответствовать начальному повреждению материала в треке.

На примере оливина в главе проиллюстрирована возможность разработанной модели описывать структурные изменения вдоль всей траектории налетающего иона (10-100 мкм в зависимости от массы и энергии иона). Показано, что положение области максимальных повреждений на траектории иона не совпадает с положением Брегговского пика электронных потерь энергии, что является обобщением известного «эффекта скорости» налетающего иона в формировании наблюдаемых повреждений. Показано, что эффект скорости приводит к возникновению двух порогов образования структурно-изменённых треков, различающихся для ионов, имеющих энергию выше и ниже энергии, реализующей брегговский пик.

Исследованы механизмы рекомбинации накапливаемых повреждений в аморфизируемых (Y_2O_3) и неаморфизируемых (Al_2O_3) диэлектриках при высоких флюенсах, приводящих к возникновению близкорасположенных и перекрывающихся треков. Продемонстрировано различие в финальных дефектных структурах, возникающих в результате совместной релаксации повреждений в близко расположенных треках в зависимости от расстояния между траекториями ионов. Этот эффект наиболее ярко проявляется в неаморфизируемых диэлектриках. На примере Al_2O_3 определена критическая избыточная энергия решётки, обеспечивающая релаксацию перекрывающихся треков (~0,4 эВ/ат), проиллюстрирован отжиг существовавших ранее повреждений при малом расстоянии между траекториями ионов, линейный рост суммарного объёма повреждённых областей при малых флюенсах, переходный режим, характеризующихся частичным отжигом и формированием объединённых дефектных структур в результате взаимодействия повреждённых областей соседних треков, и режим насыщения повреждений при больших флюенсах. Проведена верификация результатов моделирования с использованием экспериментальных данных.

В пятой главе представлены примеры расширения тематики исследований в результате применения разработанных моделей и методов для решения фундаментальных задач, связанных с экстремальным возбуждением электронной подсистемы конденсированных тел.

Представлена и оттестирована в эксперименте модель жидкостного травления структурно изменённого и химически активированного трека БТИ в диэлектрике (на примере оливина). С использованием результатов исследования была произведена калибровка методики определения спектра тяжёлых ядер в составе космических (галактических) лучей по параметрам растравленных треков в метеоритном оливине.

В главе представлены результаты исследований нетермического механизма структурных изменений в диэлектриках из-за резкого изменения межатомного потенциала в результате фемтосекундного экстремального возбуждения электронной подсистемы материала. С помощью *ab-initio* молекулярной динамики, показана не только возможность нетермического плавления окиси алюминия, но и обнаружено возникновение суперионного состояния в этом материале, характеризуемого плавлением (жидкостным поведением) только подрешётки кислорода. Показано, что охлаждение суперионного состояния, производимое при высоких давлениях, больших 400 ГПа, стабилизирует структурные изменения: подрешётка кислорода остаётся в аморфном состоянии, тогда, как подрешётка алюминия сохраняет кристаллическую структуру. Отмечено, что время возникновения суперионного состояния превышает время остывания электронной подсистемы в треках БТИ, т.е. не реализуется в них. Однако, это время меньше, чем время остывания пятна фемтосекундного рентгеновского лазера на свободных электронах. Кроме того, показано, что при электронных температурах больших 3,25 эВ (доза 2.3 эВ/атом, 6.8% электронов в зоне проводимости) даже небольшое нетермическое смещение атомов приводит к быстрому сужению и коллапсу запрещённой зоны оксида алюминия в течение ~ 20 -30 фс, т.е. на временах меньших времени остывания электронной подсистемы в треке БТИ. Это приводит к возникновению канала быстрого нагрева ионной подсистемы материала в результате выделения энергии, аккумулируемой в генерируемых валентных дырках. Показано, что, поскольку характерные электронные температуры, стимулирующие резкое уменьшение запрещённой зоны, выше чем температуры возникновения суперионного состояния в Al_2O_3 , могут появляться суперионные состояния с разными типами электронной проводимости: диэлектрической, полупроводниковой, металлической.

В заключении приведены основные результаты и выводы диссертационной работы

Публикации автора Диссертация аккумулирует работы, выполненные в период с 1995 по 2023 гг. в ФИАН им. П.Н.Лебедева, НИЦ Курчатовский Институт и ОИЯИ. В работу вошли материалы 83 статей, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых в системе Web of Science, и рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

Основные публикации автора по тематике диссертации

1. Ryazanov A.I., Volkov A.E., Klaumünzer S. Model of track formation // Physical Review B. 1995. v. 51. n. 18. P. 12507
2. Volkov A.E., Borodin V.A. The rate of the electron-ion heat transfer in swift heavy particle track in metals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1996. v. 107. n. 1-4. P.172
3. Volkov A.E., Borodin V.A. Heating of metals in swift heavy ion tracks by electron-ion energy exchange // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1998. v. 146. n. 1-4. P.137
4. Ryazanov A.I., Trinakus H., Volkov A.E. Incubation dose for ion beam induced anisotropic growth of amorphous alloys: Insight into amorphous state modification // Physical Review Letters. 2000, v.84. n. 5. P. 919
5. Voskoboinikov R.E., Volkov A.E., Borodin V.A. Application of nanosize precipitates for estimation of temperature increase in thermal spikes // Radiation Effects and Defects in Solids. 2000. v. 152. n. 3. P. 181
6. Volkov A.E. Nucleation of nanoclusters in thermal spikes in solids irradiated with swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2002. v. 193. n. 1-4. P. 376
7. Volkov A.E., Borodin V.A. Effects of relaxation of electronic excitations from swift heavy ions in amorphous targets // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2002. v. 193. n. 1-4. P. 381
8. Sorokin M.V., Volkov A.E. Model of nanoisland nucleation in surface thermal spikes caused by energetic electronic excitations // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2003. v. 205. P. 746
9. Volkov A.E., Korolev D.N. Nanoprecipitate nucleation caused by swift heavy ions in supersaturated solid solutions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2003. v. 209. P. 98

10. Borodin V.A., Volkov A.E., Korolev D.N. Viscous flow of amorphous metals in swift heavy ion tracks // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2003. v. 209. P. 122
11. Volkov A.E., Sorokin V.A. Nucleation of 2D nanoislands in surface thermal spikes from swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2003. v. 209. P. 184
12. Королев Д.Н., Волков А.Е. Образование нановыделений при распаде пересыщенных твёрдых растворов в треках быстрых тяжёлых ионов // Журнал Технической Физики. 2004. т.74. № 10. С. 64
13. Сорокин М.В., Волков А.Е. Условия образования nanoостровков в поверхностных термических вспышках при облучении материалов быстрыми тяжёлыми ионами // Журнал Технической Физики. 2004. т.74. № 10. С. 117
14. Baranov I., Kirillov S., Novikov A., Obnorskii V., Toulemonde M., Wienc K., Yarmiychuk S., Borodin V.A., Volkov A.E. Desorption of gold nanoclusters (2-150 nm) by 1 GeV Pb ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2005. v. 230. P. 495
15. Schwartz K., Volkov A.E., Voss K.-O., Sorokin M.V., Trautmann C., Neumann R. Thermal spike effect on defect evolution in NaCl irradiated with light and heavy ions at 8 and 300 K // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2006. v. 245. P. 204
16. Schwartz K., Lang M., Neumann R., Sorokin M.V., Trautmann C., Volkov A.E., Voss K.-O. Damage creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions at 8 and 300 K // Physica status solidi (c). 2007. V. 4, n. 3 P.1105
17. Rzakiewicz J., Rosmej O., Blazevic A., Efremov V.P., Gójska A., Hoffmann D.H.H., Korostiy S., Polasik M., Słabkowska K., Volkov A.E. Studies of the $K\alpha$ X-ray spectra of low-density SiO₂ aerogel induced by Ca projectiles for different penetration depths // High Energy Density Physics. 2007. V. 3. n.1-2. P.233
18. Lushchik A., Lushchik Ch., Schwartz K., Vasil'chenko E., Papaleo R., Sorokin M., Volkov A. E., Neumann R., Trautmann C. Creation of nanosize defects in LiF crystals under 5- and 10- MeV Au ion irradiation at room temperature // Physical Review B. 2007. V. 76. P. 054114
19. Комаров Ф.Ф., Власукова Л.А., Ювченко В.Н., Волков А.Е., Бородин В.А. Образование треков в аморфном SiO₂ при облучении ионами высоких энергий: расчёт

на базе модели термического пика // Доклады национальной академии наук Беларуси. 2007. т.51. № 7. С. 65

20. Schwartz K., Sorokin M.V., Lushchik A., Lushchik Ch., Vasil'chenko E., Papaleo R.M., de Souza D., Volkov A.E., Voss K.-O., Neumann R., Trautmann C. Color center creation in LiF crystals irradiated with 5-and 10-MeV Au ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2008. v. 266. P. 2736

21. Medvedev N.A., Volkov A.E. Monte-Carlo Simulations of Electronic Excitations in Swift Heavy Ion // AIP Conference Proceedings Electron Microscopy And Multiscale Modeling. 2008. V.999., P. 238

22. Schwartz K., Volkov A.E., Sorokin M.V., Trautmann C., Voss K.-O., Neumann R., Lang M. Effect of electronic energy loss and irradiation temperature on color-center creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions // Physical Review B. 2008. V. 78. P. 024120

23. Medvedev N.A., Volkov A.E., Rethfeld B., Shcheblanov N.S. Effect of inter-atomic Auger processes on relaxation of electronic vacancies at deep levels of highly ionized atoms in swift heavy ion tracks // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2010. v. 268. n. 19. P. 2870

24. Medvedev N.A., Volkov A.E., Shcheblanov N.S., Rethfeld B. Early stage of the electron kinetics in swift heavy ion tracks in dielectrics // Physical Review B. 2010. V. 82. P. 125425

25. Schwartz K., Volkov A.E., Sorokin M.V., Neumann R., Trautmann C. Effect of irradiation parameters on defect aggregation during thermal annealing of LiF irradiated with swift ions and electrons // Physical Review B. 2010. V. 82. P. 144116

26. Lipp V.P., Volkov A.E., Sorokin M.V., Rethfeld B. Kinetics of propagation of the lattice excitation in a swift heavy ion track // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2011. v. 269. n. 9. P. 865

27. Baranov A.A., Medvedev N.A., Volkov A.E., Shcheblanov N.S. Effect of interaction of atomic electrons on ionization of an insulator in swift heavy ion tracks // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2012. v. 286. n. 9. P. 51

28. Sorokin M.V., Schwartz K., Voss K.-O., Rosmej O., Volkov A.E., Neumann R. Color centers beyond the swift ion ranges in LiF crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2012. v. 285. P. 24

29. Medvedev N.A., Volkov A.E., Schwartz K., Trautmann C. Effect of spatial redistribution of valence holes on the formation of a defect halo of swift heavy-ion tracks in LiF // *Physical Review B*. 2013. V. 87. P. 104103
30. Rymzhanov R.A., O'Connell J., Skuratov V.A., Sohatsky A.S., Neethling J.H., Volkov A. E., Havancsak K. Effect of swift heavy ion irradiation on transformations of oxide nanoclusters in ODS alloys // *Phys. Status Solidi C*. 2013. v.10. n.4. P.681
31. Gorbunov S.A., Medvedev N.A., Terekhin P.N., Volkov A.E. The microscopic model of material excitation in swift heavy ion tracks // *Phys. Status Solidi C*. 2013. v.10. n.4. P.697
32. Medvedev N.A., Schwartz K., Trautmann C., Volkov A.E. Formation of the defect halo of swift heavy ion tracks in LiF due to spatial redistribution of valence holes // *Phys. Status Solidi B*. 2013. v.250. n.4. P.850
33. Gorbunov S.A., Terekhin P.N., Medvedev N.A., Volkov A.E. Combined model of the material excitation and relaxation in swift heavy ion tracks // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2013. v. 315. P. 173
34. 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 Y_2O_3 // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2013. v. 315. P. 85
35. Gorbunov S.A., Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Terekhin P.N., Volkov A.E. Excitation and relaxation of olivine after swift heavy ion impact // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2014. v. 326. P. 163
36. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Monte-Carlo modeling of excitation of the electron subsystem of Al_2O_3 and polyethylene after swift heavy ion impact // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2014. v. 326. P. 238
37. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Electron emission from silicon and germanium after swift heavy ion impact // // *Phys. Status Solidi B*. 2011. v.252. n.1. P.159
38. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Effect of atomic structure on excitation of the electronic subsystem of a solid by a swift heavy ion // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2015. v. 354. P. 292
39. Gorbunov S.A., Terekhin P.N., Medvedev N.A., Volkov A.E. Electron-lattice coupling after high-energy deposition in aluminum // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2015. v. 354. P. 220

40. Terekhin P.N., Rymzhanov R.A., Gorbunov S.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Effect of valence holes on swift heavy ion track formation in Al_2O_3 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2015. v. 354. P. 200
41. Багуля А.В., Владимиров М.С., Волков А.Е., Гончарова Л.А., Горбунов С.А., Калинина Г.В., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Павлова Т.А., Полухина Н.Г., Старков Н.И., Тан Найнг Со, Чернявский М.М., Щедрина Т.В. Зарядовый спектр сверхтяжёлых ядер галактических космических лучей по данным эксперимента Олимпия // Краткие сообщения по физике Физического Института им. П.Н.Лебедева Российской Академии Наук. 2015. т.42. вып. 5. С. 49
42. Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. Time-resolved electron kinetics in swift heavy ion irradiated solids // Journal of Physic D: Applied Physics. 2015 v.48. 355303
43. 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 B. 2015. v. 365. P. 468
44. Medvedev N.A., Volkov A.E., Ziaja B. Electronic and atomic kinetics in solids irradiated with free-electron lasers or swift-heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2015. v. 365. P. 437
45. Gorbunov S.A., Rymzhanov R.A., Starkov N.I., Volkov A.E., Malakhov A.I. A model of chemical etching of olivine in the vicinity of the trajectory of a swift heavy ion // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2015. v. 365. P. 656
46. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Effect of valence holes kinetics on material excitation in tracks of swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2015. v. 365. P. 462
47. O'Connell J.H., Rymzhanov R.A., Skuratov V.A., Volkov A.E., Kirilkin N.S. Latent tracks and associated strain in Al_2O_3 irradiated with swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2016. v. 374. P. 97
48. Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. Corrigendum: Time-resolved electron kinetics in swift heavy ion irradiated solids (2015 J. Phys. D: Appl. Phys. 48 355303) // Journal of Physic D: Applied Physics. 2016 v.49. 369501
49. Alexeev V., Bagulya A., Chernyavsky M., Gippius A., Goncharova L., Gorbunov S., Gorshenkov M., Kalinina G., Konovalova N., Liu J., Zhai P., Okatyeva N., Pavlova T., Polukhina N., Starkov N., Naing Soe T., Trautmann C., Savchenko E., Shchedrina T., Vasiliev

A., Volkov A. Charge spectrum of heavy and superheavy components of galactic cosmic rays: results of the OLIMPIYA experiment // *The Astrophysical Journal*. 2016. 829:120

50. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Effects of model approximations for electron, hole, and photon transport in swift heavy ion tracks // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2016. v. 388. P. 41

51. Volkov A.E., Schwartz K., Medvedev N.A., C. Trautmann Effect of ion velocity on creation of point defects halos of latent tracks in LiF // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2017. v. 407. P. 80

52. Gorbunov S.A., Malakhov A.I., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. Model of wet chemical etching of swift heavy ions tracks // *Journal of Physic D: Applied Physics*. 2017 v.50. 395306

53. Medvedev N., Volkov A.E. Femto-clock for the electron kinetics in swift heavy ion tracks // *Journal of Physic D: Applied Physics*. 2017 v.50. 4445302

54. Rymzhanov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Damage threshold and structure of swift heavy ion tracks in Al₂O₃ // *Journal of Physic D: Applied Physics*. 2017 v.50. 475301

55. Алексеев В.А., Багуля А.В., Волков А.Е., Гиппиус А.А., Гончарова Л.А., Горбунов С.А., Калинина Г.В., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Павлова Т.А., Полухина Н.Г., Старков Н.И., Тан Найг Сое, Чернявский М.В., Щедрина Т.В. Поиск острова стабильности «свертяжёлых ядер» с помощью природных трековых детекторов // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2017. №11. С. 41

56. Alekseev V.A., Alexandrov A.B., Bagulya A.V., , Chernyavskiy M.M., Goncharova L.A., Gorbunov S.A., Kalinina G.V., Konovalova N.S., Okatyeva N.M., Pavlova T.A., Polukhina N.G., Shchedrina T.V., Starkov N.I., Tioukov V.E., Vladymirov S., Volkov A.E. Current status and prospects of nuclear physics research based on tracking techniques // *Journal of Physics Conference Series*. 2017. V.798. UNSP 012207

57. Rymzhanov R.A., Medvedev N., Volkov A.E., O'Connell J.H., Skuratov V.A. Overlap of swift heavy ion tracks in Al₂O₃ // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2018. v. 435. P. 121

58. Gorbunov S.A., Medvedev N., Rymzhanov R.A., Volkov A.E., Dependence of the kinetics of Al₂O₃ excitation in tracks of swift heavy ions on lattice temperature // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2018. v. 435. P. 83

59. Voronkov R.A., Medvedev N., Rymzhanov R.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 B. 2018. v. 435. P. 87
60. Dauletbekova A., Skuratov V., Kirilkin N., Manika I., Maniks J., Zabels R., Akilbekov A., Volkov A., Baizhumanov M., Zdorovets M., Seitbayev A. Depth profiles of aggregate centers and nanodefects in LiF crystals irradiated with 34 MeV ^{84}Kr , 56 MeV ^{40}Ar and 12 MeV ^{12}C ions // Surface & Coating Technology. 2018. V.365. C. 16
61. Rymzhanov R.A., Gorbunov S.A., Medvedev N., Volkov A.E. Damage along swift heavy ion trajectory // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2019. v. 440. P. 25
62. Khmel'nitski R.A., Kononenko V.V., O'Connell J.H., Skuratov V.A., Syrykh G.F., Gippius A.A., Gorbunov S.A., Volkov A.E., Effect of the electronic kinetics on graphitization of diamond irradiated with swift heavy ions and fs-laser pulses // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2019. v. 460. P. 47
63. Rymzhanov R.A., Medvedev N., O'Connell J.H., Janse van Vuuren A., Skuratov V.A., Volkov A.E. Recrystallization as the governing mechanism of ion track formation // Scientific Reports. 2019. V.9. P.3837
64. Karganov M.Yu., Alchinova I.B., Polyakova M.V., Feldman V.I., Gorbunov S.A., Ivanov O.M., Rymzhanov R.A., Skuratov V.A., Volkov A.E. Stability of dry phage lambda DNA irradiated with swift heavy ions // Radiation Physics and Chemistry. 2019. V.162. P.194
65. Алексеев В.А., Багуля А.В., Волков А.Е., Гиппиус А.А., Гончарова Л.А., Горбунов С.А., Калинина Г.В., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Павлова Т.А., Полухина Н.Г., Старков Н.И., Тан Найг Сое, Чернявский М.В., Щедрина Т.В. Изучение радиационной истории палласитов методом трекового анализа // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2019. №8. С. 15
66. Gorbunov S.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. Dependence of track etching kinetics on chemical reactivity around the ion path // Scientific Reports. 2019. V. 9 P. 15325
67. Алексеев В.А., Багуля А.В., Волков А.Е., Гиппиус А.А., Гончарова Л.А., Горбунов С.А., Калинина Г.В., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Павлова Т.А., Полухина Н.Г., Старков Н.И., Тан Найг Сое, Чернявский М.В., Щедрина Т.В. Определение зарядов сверхтяжёлых ядер при поиске их в природе // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2019. №12. С. 23

68. Rymzhanov R.A., O'Connell J.H., Janse van Vuuren A., Skuratov V.A., Medvedev N., Volkov A.E. Insight into picosecond kinetics of insulator surface under ionizing radiation // *Journal of Applied Physics*. 2020. V.127. P. 015901
69. Voronkov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Superionic state in alumina produced by nonthermal melting // *physica status solidi - Rapid Research Letters*. 2020. P.1900641
70. Janse van Vuuren A., Ibrayeva A., Rymzhanov R.A., Zhalmagambetova A., O'Connell J.H., Skuratov V.A., Uglov V.V., Zlotski S.V., Volkov A.E., Zdorovets M. Latent tracks of swift Bi ions in Si_3N_4 // *Materials Research Express*. 2020. V. 7. n. 2. P. 025512
71. Medvedev N., Volkov A.E. Analytically solvable model of scattering of relativistic charged particles in solids // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2020. V. 53. P. 235302
72. Medvedev N., Volkov A.E. Corrigendum: Analytically solvable model of scattering of relativistic charged particles in solids (2020 J. Phys. D: Appl. Phys. 53 235302) // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2022. V. 55. P. 015302
73. Rymzhanov R.A., Medvedev N., O'Connell J.H., Skuratov V.A., Janse van Vuuren A., Gorbunov S.A., Volkov A.E. Insights into different stages of formation of swift heavy ion tracks // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2020. v. 473. P. 27
74. Gorbunov S.A., Ivliev S.V., Volkov A.E. Dependence of electron-lattice scattering cross sections on crystallographic orientations in Al_2O_3 and Mg_2SiO_4 // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2020. v. 474. P. 41
75. Voronkov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Dependence of nonthermal metallization kinetics on bond ionicity of compounds // *Scientific Reports*. 2020. V. 10 P. 1307
76. Александров А.Б., Алексеев В.А., Багуля А.В., Волков А.Е., Гиппиус А.А., Гончарова Л.А., Горбунов С.А., Грачёв В.М., Дашкина А.Б., Калинина Г.В., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Павлова Т.А, Полухина Н.Г., Старков Н.И., Тан Найнг Со, Чернавский М.М., Щедрина Т.В. Аномалия зарядового спектра ядер галактических космических лучей в оливинах как свидетельство радиационной истории метеоритов // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2020. №47. С. 27
77. Rymzhanov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Damage kinetics induced by swift heavy ion impacts onto films of different thicknesses // *Applied Surface Science*. 2021. V. 566. P. 150640

78. Medvedev N., Babaev P., Chalupskyr J., Juha L., Volkov A.E. An interplay of various damage channels in polyethylene exposed to ultra-short XUV/X-ray pulses // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. V. 23. n.30. P. 16193
79. Karlušić M., Rymzhanov R.A., O'Connell J.H., Bröckers L., Tomić Luketić K., Siketić Z., Fazinić S., Dubček P., Jakšić M., Provatas G., Medvedev N., Volkov A.E., Schleberger M. Mechanisms of surface nanostructuring of Al₂O₃ and MgO by grazing incidence irradiation with swift heavy ions // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 27. P. 101508
80. Voronkov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Superionic states formation in group III oxides irradiated with ultrafast lasers // *Scientific Reports*. 2022. V. 12 P. 5659
81. Medvedev N., Akhmetov F., Rymzhanov R.A., Voronkov R., Volkov A.E. Modeling Time-Resolved Kinetics in Solids Induced by Extreme Electronic Excitation // *Advanced Theory and Simulations*. 2022. P.2200091
82. Medvedev N., Volkov A.E. Nonthermal acceleration of atoms as a mechanism of fast lattice heating in ion tracks // *Journal of Applied Physics*. 2022. V.131. P. 225903
83. Medvedev N., Volkov A.E., Rymzhanov R., Akhmetov F., Gorbunov S., Voronkov R., Babaev P. Frontiers, challenges, and solutions in modeling of swift heavy ion effects in materials // *Journal of Applied Physics*. 2023. V.133. P. 100701

Глава 1. Модели образования треков быстрых тяжёлых ионов

1.1. Параметры облучения быстрыми тяжёлыми ионами

При типичных энергиях осколков деления в образовании повреждений доминируют упругие потери энергии [17]. Реализуя этот механизм, ион выбивает атом мишени из его равновесного положения в решётке, сообщая атому достаточную кинетическую энергию [18,19]. Образовавшиеся ускоренные ионы, в свою очередь, могут выбивать вторичные ионы и так далее, образуя каскады атомных столкновений.

При энергиях тяжёлых ионов выше нескольких МэВ (~ 1 кэВ/нуклон), доминирующим становится канал неупругих потерь энергии - передача энергии налетающей частицы в электронную подсистему мишени [17] (см. рисунок 1.1 [20]).

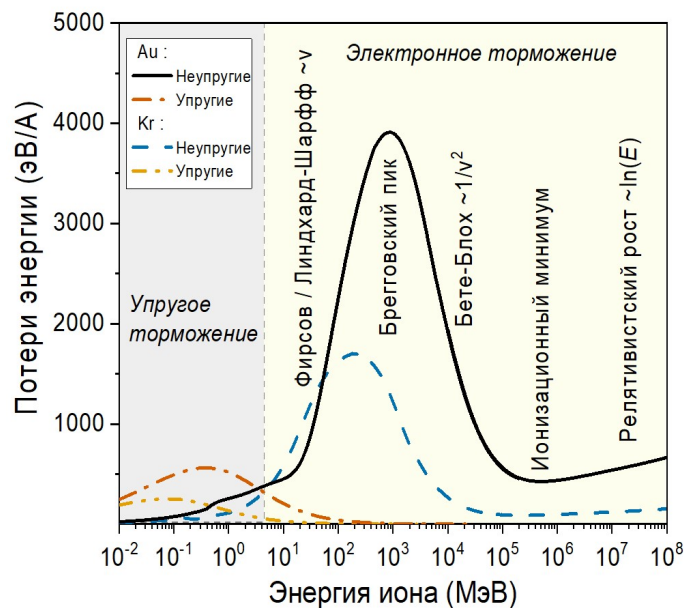


Рисунок 1.1 - Упругие и неупругие потери энергии ионов Au и Kr в Al₂O₃, рассчитанные с помощью кода SRIM [21] для нерелятивистских и кода TREKIS [16,22] для релятивистских энергий, в зависимости от энергии налетающей частицы

При скоростях ионов примерно равных скорости атомных электронов в мишени реализуется Брегговский пик электронных потерь энергии, на котором линейные потери энергии (ЛПЭ) наиболее тяжёлых ионов (например, Au, Bi, U) достигают значений 40—50 кэВ на нанометр траектории (4000—5000 эВ/Å).

1.2. Прикладное и фундаментальное значение эффектов облучения БТИ

Практическое значение эффектов облучения материалов быстрыми тяжёлыми ионами двояко. С одной стороны, радиационная безопасность является одной из основных проблем при любой работе с тяжёлыми ионами. Космические лучи представляют опасность для космических полётов [23,24]. Ионы высоких энергий разрывают связи ДНК [25] и активируют воду, производя химически активные фрагменты и свободные радикалы, которые взаимодействуют с генетическим материалом [26]. Ионное облучение приводит к программным ошибкам и сбоям в работе вычислительной техники [27]. Длительное воздействие БТИ может привести к макроскопическим повреждениям материалов, что необходимо учитывать при использовании ядерных материалов и обращении с ядерными отходами [28].

С другой стороны, контролируемое облучение БТИ даёт возможность наноразмерной модификации материалов с беспрецедентной точностью. Вдоль траектории ионов часто остаётся химически активированный трек нанометрового диаметра. Химическое травление этих треков позволяет, как контролируемо создавать нанопоры и наномембраны [29,30], так и использовать этот эффект в детекторах частиц, основанных на регистрации треков БТИ [31], [32,33]. Наноразмерная модификация материалов даёт возможность создания областей с изменёнными электронными свойствами [34–36]. Протонная и ионная терапии применяются в медицине для лечения онкологических заболеваний [37,38], например, для уничтожения неоперабельных опухолей внутри головного мозга пациента.

Исследование механизмов релаксации сильного электронного возбуждения в твёрдых телах и кинетика структурно-фазовых превращений, вызываемых этой релаксацией, представляет значительный интерес для задачи взаимодействия излучения мощных фемтосекундных лазеров с веществом и планированием экспериментов по созданию экстремально возбуждённого состояния вещества путём комбинирования лазерного и тяжёлоионного облучений (например, установка Phelix GSI, (Дармштадт)).

Облучение БТИ представляет и значительный фундаментальный интерес. Кинетика возбуждения трека БТИ стартует с состояния, в котором электронная подсистема материала в нанометрической окрестности траектории иона достигает экстремальных уровней возбуждения, а атомная подсистема при этом остаётся

невозмущённой. Такое состояние материала существует очень короткое время (~ 10 фс) и не наблюдается при иных способах воздействия. Кинетика возбуждения решётки материала в результате её взаимодействия с релаксирующей электронной подсистемой в треке БТИ характеризуется пространственно-временными масштабами в интервалах ~ 10 нм и 10 фс - 1 пс. Эти масштабы настолько малы, а интенсивность возбуждения настолько велика, что оказывается слабо обоснованным применение для описания этой кинетики моделей, разработанных для макроскопических систем и основанных на предположении локального равновесия.

Всё вышесказанное обеспечивает, начиная с 50-х годов прошлого века, неуклонный рост интереса к проблемам облучения различных материалов быстрыми тяжёлыми ионами [2,3]. Экспериментальная и теоретическая активность по этой тематике резко возросла в 1990-х годах, когда развитие экспериментальных методик дало толчок к развитию нанотехнологий на основе облучения БТИ [2,3].

Точное знание заряда и энергии ионов позволяет охарактеризовать вносимые ионом повреждения и систематизировать эффекты облучения БТИ в различных веществах [39]. Для реализации этой возможности используются ионные ускорители, построенные и обслуживаемые, иногда, силами нескольких стран, например, GSI (Дармштадт), ОИЯИ (Дубна), IMP (Ланчжоу), GANIL (Кан), LHC в ЦЕРНе (Швейцария), RIKEN (Япония). Организационной проблемой исследований на этих ускорителях является дороговизна экспериментов и острый дефицит пучкового времени. Решение этой проблемы требует количественной проработки идей экспериментов и прогнозирования их результатов.

1.3. Существующие модели формирования треков

Интенсивность возбуждения и экстремально малые пространственно-временные масштабы кинетики трека БТИ определяют её резкую зависимость от реализующихся начальных параметров возбуждения. Это может проявляться в неожиданных, но требующих объяснения, зависимостях наблюдаемых структурно-фазовых изменений от условий облучения [17].

Несмотря на долгую историю исследований, до недавнего времени отсутствовало необходимое понимание фундаментальных явлений, управляющих образованием треков

БТИ [17]. Как результат, большинство из предлагавшихся до настоящего время теоретических и расчётных моделей не обладали необходимой предсказательной силой, которая позволяла бы прогнозировать и контролировать реакцию материалов на облучение, эффективно использовать экспериментальное оборудование и разрабатывать экспериментальные методики, адаптируя параметры используемых ионов к практическим потребностям.

Разработка технологий наноразмерной структурно-фазовой модификации материалов пучками БТИ также остро нуждается в модели формирования треков БТИ, основанной на наиболее общих фундаментальных принципах и предоставляющей, без использования подгоночных процедур, количественную информацию о параметрах экстремально возбуждённого материала в треке [1,2]. Т.е. в модели, имеющей предсказательную способность.

К настоящему времени были сформулированы, по крайней мере, четыре класса моделей, использующих полуэмпирические правила выбора параметров БТИ, подходящих для конкретных задач.

Первый класс («кулоновский взрыв») предполагает, что ионизированные атомы в центральной области трека (~ 1 нм от траектории иона) приобретают значительную кинетическую энергию в результате кулоновского расталкивания. Наряду с последующей релаксацией возбуждения, это может приводить к повреждению решётки и возникновению полей напряжений в нанометрической окрестности траектории БТИ. Работы [40–42] продемонстрировали, что «кулоновский взрыв» в металлах не реализуется из-за плазмонной экранировки положительно заряженного ядра трека за времена порядка обратной плазмонной частоты $\sim 10^{-16}$ с. В диэлектриках электроны под действием кулоновского притяжения возвращаются в положительно заряженную область значительно быстрее, чем ионы успеют набрать энергию, необходимую для их разлёта/сильного возбуждения [42]. Кроме этого, из-за быстрого заполнения глубоких дырок, индуцированный в результате актов ионизации положительный заряд не локализуется на атомах, а аккумулируется на подвижных валентных дырках инициируя их совместное с электронами движение (амбиполярная диффузия), что способствует быстрому падению объёмной плотности заряда.

Второй класс составляет экситонная модель структурно-фазовых изменений в треках БТИ, предложенная для материалов с широкой запрещённой зоной [43,44].

Делокализованные электроны и дырки могут образовывать связанные состояния в твёрдых телах - экситоны. Поляризуя среду, эти состояния могут локализоваться, образуя автолокализованные экситоны. В материалах с широкой запрещённой зоной избыточная энергия автолокализованного экситона может превышать энергию образования устойчивой пары Френкеля точечных дефектов. При распаде такого экситона образуется пара стабильных точечных дефектов (вакансия и междоузлие) и часть энергии передаётся в решётку в виде фононов.

Экситонный механизм не применим к большинству неметаллических материалов. Как уже было сказано выше, он возможен только в широкощелевых диэлектриках. Этот эффект был обнаружен экспериментально в щёлочно-галлоидных кристаллах, облучаемых пучками БТИ [45,46]. В работе [45] авторы сделали заключение, что этот эффект может оказывать значительное влияние на величину порога формирования трека в этих материалах. Но даже в широкощелевых диэлектриках, часто наблюдаемая аморфизация ядра трека подавляет/нивелирует эффект образования автолокализованных экситонов, и экситонный механизм проявляется только в создании точечных дефектов на периферии трека (гало трека радиусом более 5-10 нм) [47–49].

Третий класс образуют модели, предполагающие возникновения распространяющейся от траектории БТИ ударной волны [50,51], если резко увеличивающиеся скорости атомов превышают скорость звука в материале [52].

Главный недостаток последних двух моделей проявляется в необходимости использовать «внешние» модели для описания сообщения атомам первичной энергии. Например, используя для этого недостаточно обоснованные модели кулоновского взрыва (см. выше) или модели термической вспышки (см. ниже). В связи с этим модель ударных волн стоит рассматривать не как отдельный подход, а лишь как метод описания одного из возможных механизмов релаксации избыточной кинетической энергии атомов в окрестности траектории БТИ, реализующегося при определённых условиях.

1.4. Двухтемпературная модель термической вспышки и проблема скорости передачи энергии в атомную решётку в треке БТИ

В настоящее время наиболее часто используемой моделью, описывающей передачу энергии атомной системе, перенос возбуждения, и структурные изменения в треках БТИ. является двухтемпературная модель термической вспышки (ТТМ) [53], также называемая моделью неупругой термической вспышки (i-TS) или её расширенные варианты. ТТМ предполагает, что электроны и атомы вокруг траектории иона можно описать, как две связанные системы с разными температурами. При этом, в начальный момент после пролёта иона температура электронного газа значительно превышает температуру атомного ансамбля в окрестности траектории иона. Разница в температурах обеспечивает поток энергии в атомную систему. Считается, что структурные изменения происходят в области, в которой нагрев ионной подсистемы превышает температуру плавления. В подавляющем большинстве реализаций модели предполагается, что радиус расплавленной области совпадает с радиусом наблюдаемых структурных изменений.

ТТМ реализуется в виде двух макроскопических, связанных между собой параболических уравнениях диффузии тепла в электронном и атомном ансамблях. В простейшем случае, *подходящем только для металлов*, эта модель записывается в виде [54–58]:

$$\begin{aligned} c_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \nabla(\kappa_e(T_e, T_a) \nabla T_e) - G(T_e, T_a)(T_e - T_a) + Q_s, \\ c_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial t} &= \nabla(\kappa_a(T_e, T_a) \nabla T_a) + G(T_e, T_a)(T_e - T_a) \end{aligned} \quad (1.1)$$

где $T_{e,a}$ – электронная и атомная температуры, $c_{e,a}(T_{e,a})$ – зависящие от температуры электронная и атомная теплоемкости, $\kappa_{e,a}(T_e, T_a)$ – электронная и атомная теплопроводности, Q_s – источник энергии в электронной системе. Наряду с Q_s , скорость электронно-ионного взаимодействия G определяет поток энергии между электронами и атомами (в расчёте на объем Ω)

$$G(T_e, T_a) = \frac{1}{\Omega(T_e - T_a)} \frac{dE}{dt} \quad (1.2)$$

Предполагается, что перенос избыточной электронной энергии и передачу её части атомам (параметры Q_s и $G(T_e, T_a)$) микроскопически определяется рассеянием электронов на атомах («электрон-фононным взаимодействием»).

К сожалению, эта, формально самосогласованная и простая, классическая модель ТТМ имеет недостатки, делающие сомнительным её применение к трекам БТИ. Во-первых, при применении моделей, основанных на ТТМ, электронная система должна быть разделена на две части. Первая часть – это высокоэнергетические электроны, которые будут формировать источник Q_s энергии, нагревающий низкоэнергетичные электроны [59,60]. Нетермализованные, быстрые электроны не могут быть описаны в рамках температурной концепции. Баллистическое распространение этих электронов не описываются параболическим уравнением термодиффузии. Невозможность самосогласованного определения в рамках ТТМ источника избыточной энергии Q_s вынуждает использовать этот параметр в качестве внешнего подгоночного параметра модели. Реалистичный же источник Q_s должен определяться, например, с помощью отдельного моделирования кинетики электронной системы, отслеживающего быстрые электроны и их взаимодействие с медленными электронами [59,61].

Во-вторых, хотя предполагается, что микроскопически рассеяние электронов на атомах определяет перенос избыточной электронной энергии и передачу её части атомам, микроскопических оценок параметра $G(T_e, T_a)$, как и источника Q_s , не приводится. Просто предполагается, что рассеяние электронов на атомной структуре реализуется в результате электрон-фононного взаимодействия. Однако, характерное время остывания электронной подсистемы в окрестности траектории иона (<100 фс) меньше характерных времён большинства осцилляторных мод атомного ансамбля или, точнее, меньше или сравнимо со временами оптических фононов.

Проблема Q_s и $G(T_e, T_a)$ решается подгоночной процедурой, обеспечивающей совпадение размера предсказанной расплавленной в результате нагрева решётки области материала с размером наблюдаемых в эксперименте структурных изменений. При этом не учитывается возможная релаксация повреждённой структуры (рекристаллизация расплавленной области) на стадии остывания трека.

Другая проблема заключается в том, хотя пространственное распространение возмущения в ансамбле медленных электронов быстро, за времена порядка 1 фс, переходит в диффузионную моду, описываемую уравнением термодиффузии, в атомной

системе движение фронта возбуждения следует учитывать и на пикосекундном масштабе времени. Распространение этого фронта не описывается уравнениями (1.4), которые для моделирования теплового потока используют закон Фурье, предполагающий бесконечную скорость распространения тепла. Чтобы обойти эту проблему, параболические уравнения диффузии тепла можно заменить гиперболическими диссипативными волновыми уравнениями (уравнение Каттенео [62,63]), обеспечивающими конечные скорости переноса тепла на фемтосекундных масштабах времени для электронной системы и пикосекундных для атомной системы.

Кроме этого, распространение резкого фронта возмущения атомного ансамбля в нанометрической окрестности траектории БТИ и субпикосекундное время остывания электронной подсистемы, т.е. время жизни источника возмущения, вносит проблемы с использованием концепции локального равновесия - введением температурных полей, характеризующих состояния электронного и атомного ансамблей [64].

Последние две проблемы были проиллюстрированы в работе автора на примере молекулярно-динамического моделирования реакции атомной системы кристалла твёрдого аргона, инициированной начальным возбуждением цилиндрической области, имитирующей ядро трека БТИ [65]. Показано, что функция распределения атомов может отклоняться от равновесной максвелловской, формируя состояния, в которых невозможно ввести температуру решётки. В рамках МД моделирования можно определить кинетическую (T_{kin} , средняя кинетическая энергия) и конфигурационную (T_{conf} связана со средней потенциальной энергией) температуры атомного ансамбля [65,66].

$$T_{kin} = \frac{1}{k_B N_{at}} \sum_{i=1}^{N_{at}} \frac{M_i v_i^2}{2}, \quad T_{conf} = \frac{1}{k_B N_{at}} \sum_{i=1}^{N_{at}} \frac{|\nabla_i V|^2}{\nabla_i^2 V} \quad (1.3)$$

Где V – атомный потенциал, градиент которого по координатам i -го атома формирует силу, действующую на этот атом.

В случае равновесия гармонического ансамбля, согласно теореме равномерного распределения, средние по времени T_{kin} и T_{conf} совпадают и равны термодинамической температуре [67]. В отсутствие равновесия эти температуры различаются. Это свойство может служить критерием для определения возникновения состояния локального равновесия при моделировании атомного ансамбля [68,69].

Рисунок 1.2 иллюстрирует, что неравновесное состояние решётки в треках БТИ существует на временах порядка нескольких пикосекунд с момента пролёта иона, много больших времени остывания электронной подсистемы.

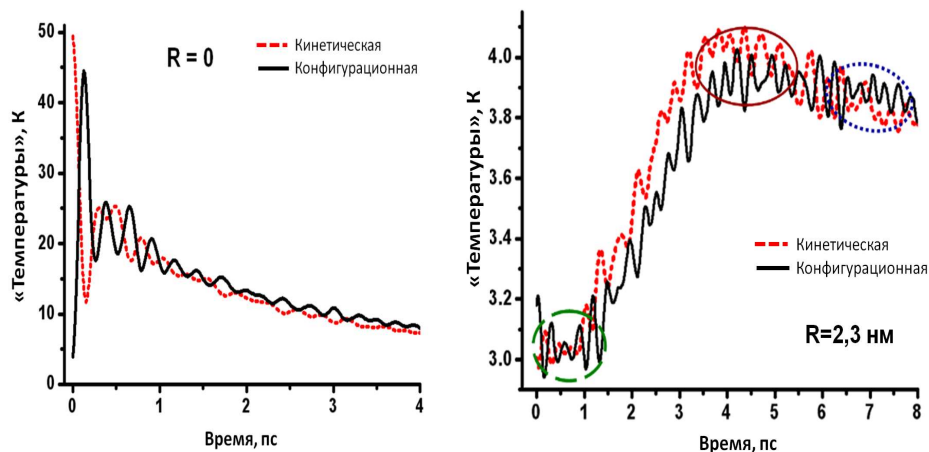


Рисунок 1.2 - Изменение кинетической (красные точки) и конфигурационной (чёрная кривая) температур в возбуждённом кристалле аргона [65] в центральной части ($r < 1,1$ нм) и цилиндрическом слое, находящимся на расстоянии $2,3 < r < 3,4$ нм от оси кристалла. Возбуждение моделировалось мгновенным увеличением кинетической энергии атомов центральной части

Причём, из-за движущегося фронта возникновение и особенности этого состояния зависят от расстояния до оси трека (см. рисунок 1.3).

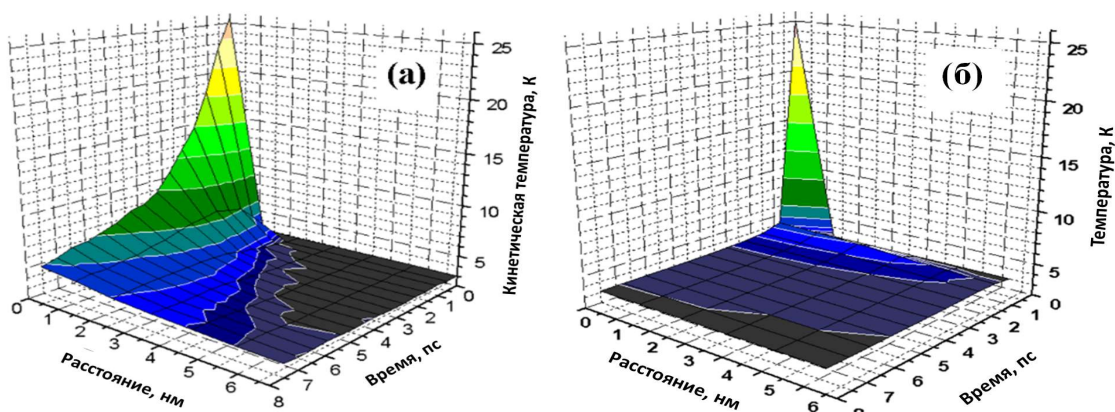


Рисунок 1.3 - Пространственно-временные зависимости распределения в кристалле аргона [65] (а) кинетической температуры атомного ансамбля, полученного в результате МД моделирования (б) температуры атомов, полученной в результате решения параболического уравнения теплопроводности

Кроме этого, в материалах с запрещённой зоной (полупроводники и изоляторы) простые уравнения (1.1) не могут описать электронную систему, поскольку плотность

электронов в зоне проводимости сильно неоднородна и определяется уровнем возбуждения. В треках БТИ в этих материалах валентные дырки аккумулируют не менее половины вложенной энергии электронного ансамбля уже через 10 фс после пролёта иона. В таком случае уравнения (1.1) необходимо дополнить уравнениями, отслеживающими эволюцию электронно-дырочной плотности (эта модификация модели иногда называется nТТМ [70,71]).

Применение макроскопических коэффициентов теплоёмкостей, теплопроводностей и пороговых параметров фазовых переходов, например, температуры плавления, к высоковозбужденным состояниям вещества на нанометрическом пространственном и пикосекундном временном масштабах представляется сомнительным.

Кроме этого, как уже говорилось, в модели ТТМ, применяемой к трекам БТИ, часто предполагается, что обнаруженные области повреждённой структуры совпадают с теми, где эти пороги были достигнуты на стадии возбуждения трека. То есть, не предполагается возможная релаксация (рекристаллизация) повреждённой структуры на стадии остывания трека.

Чтобы избежать части вышеуказанных проблем, уравнение термодиффузии в атомной системе может быть заменено молекулярно-динамическим моделированием реакции ионной подсистемы [72,73]. Такие модели известны как связанные ТТМ-МД модели, которые в настоящее время являются стандартным инструментом для моделирования эффектов, связанных со сверхбыстрым выделением энергии в атомную подсистему мишени (либо фемтосекундными лазерами, либо быстрыми ионами) [55,74]. Простейшим способом этой реализации является масштабирование скорости, при котором на каждом временном шаге моделирования МД энергия, получаемая от электронов, распределяется между атомами путём масштабирования их скоростей с помощью коэффициента пропорциональности ξ . По существу предполагается, что электроны образуют силу трения, которая может ускорять или замедлять атомы в зависимости от разницы между электронной и ионной температурами [73]:

$$M_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2} = - \frac{\partial V(\{R_{ij}\})}{\partial \mathbf{R}_i} + \xi M_i \mathbf{v}_i, \quad (1.4)$$

$$\xi = \frac{1}{N_{at}} \frac{(T_e - T_a) G \Omega}{\sum_j M_j v_j^2}$$

где \mathbf{v}_i – скорость i -го атома с массой M_i , Ω – объем ячейки моделирования МД, N_{at} – количество атомов в ячейке моделирования. Это уравнение (1.4) заменяет второе уравнение (2.33), описывающее атомную систему [55,73]. Вместо простого масштабирования скоростей также используются более продвинутые подходы, например, основанные на неоднородном термостате Ланжевена [71].

ТТМ-МД решает проблему ионной температуры и распространения фронта возбуждения в атомной подсистеме, а также могут описывать релаксацию поврежденной структуры при охлаждении трека. Но, снова, в модели нет самосогласованного метода расчёта реалистичных источника избыточной электронной энергии Q_s и параметра скорости «электрон-фононного» взаимодействия G , обеспечивающих быстрый нагрев атомов в течение времени остывания электронной подсистемы (менее 100фс) [75] в треках БТИ и воспроизводящих размеры экспериментально детектируемой повреждённой области. Обе эти зависимости являются «внешними» подгоночными параметрами модели.

Кроме этого, ТТМ-МД остаются проблемы нетермализированных баллистических электронов, валентных дырок и использования термодиффузионного параболического уравнения для электронного ансамбля,

Таким образом, из-за применения подгоночных параметров, модели двухтемпературной тепловой вспышки, как и другим упомянутым выше моделям, принципиально не хватает предсказательной силы.

С другой стороны, пример ТТМ-МД показывает, что сочетание аналитической проработки фундаментальных механизмов и их численного моделирования является наиболее эффективной методикой построения модели формирования треков БТИ.

Кроме этого, применение ТТМ помогает выявить особенности фундаментальных механизмов обмена энергией между электронами и атомами в треках БТИ. Так, скорости передачи энергии от электронной к ионной подсистеме, извлеченные из ТТМ путем подгонки рассчитанных размеров треков БТИ к экспериментально наблюдаемым,

оказываются на один-два порядка большими, чем подобные скорости, измеренные в экспериментах по лазерному облучению диэлектриков, и рассчитанные с помощью различных моделей, см. рисунок 1.4 [76]. Этот результат будет использован в Главе 3. при построении модели обмена энергией между возбуждённой электронной и атомной подсистемами в треке БТИ.

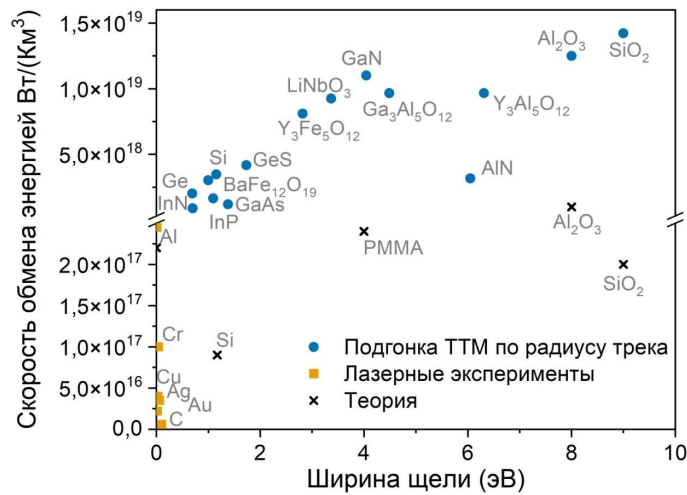


Рисунок 1.4 - Подогнанные по результатам применения модели термической вспышки в треках БТИ параметры электрон-решётчного взаимодействия в различных материалах [75] (кружки). Квадраты — величины, измеренные в лазерных экспериментах (взяты из работы [77] и ссылок в ней). Крестики — рассчитанные значения [77,78]

Проблемы ТТМ и результаты её применения показывают, что достоверная модель формирования трека БТИ должна самосогласованно описывать два канала трансформации избыточной энергии электронной подсистемы и их взаимодействие: (а) перенос энергии в системах электронов, дырок и атомов и (б) перенос энергии от электронной системы к атомам. Особенно важно установить и механизм быстрого нагрева атомов и построить его количественную модель.

Невозможно построить подобную самосогласованную модель формирования трека БТИ, без количественного микроскопического знания об управляющих кинетикой формирования трека механизмах и их взаимосвязи.

Построение подобной универсальной модели, её обоснование, всестороннее тестирование и применение к технологически интересным задачам **формируют основную цель и результаты представленной диссертации.**

1.5. Мультимасштабный характер кинетики формирования трека БТИ

Проблема описания кинетики трека БТИ может быть решена с учетом её мультимасштабной природы, дающей возможность разделить динамику электронной подсистемы и атомного ансамбля.

Воздействие БТИ вызывает последовательность процессов, начиная от выделения энергии в электронную систему и заканчивая окончательным формированием наблюдаемых изменений в материале. Типичная временная шкала реакции материала на пролёт иона охватывает более десяти порядков (рисунок 1.5 [20]). БТИ пролетает межатомное расстояние за аттосекундные времена ($\sim 10^{-18}$ с), возбуждая электроны мишени вдоль своей траектории. На таких временах атомы и электроны мишени практически неподвижны и зафиксированы в пространстве. Электроны, возбуждаемые (ионизированные) БТИ и называемые дельта-электронами, разлетаются в стороны от траектории БТИ, создавая вторичные каскады ионизации и передавая энергию атомной решетке.

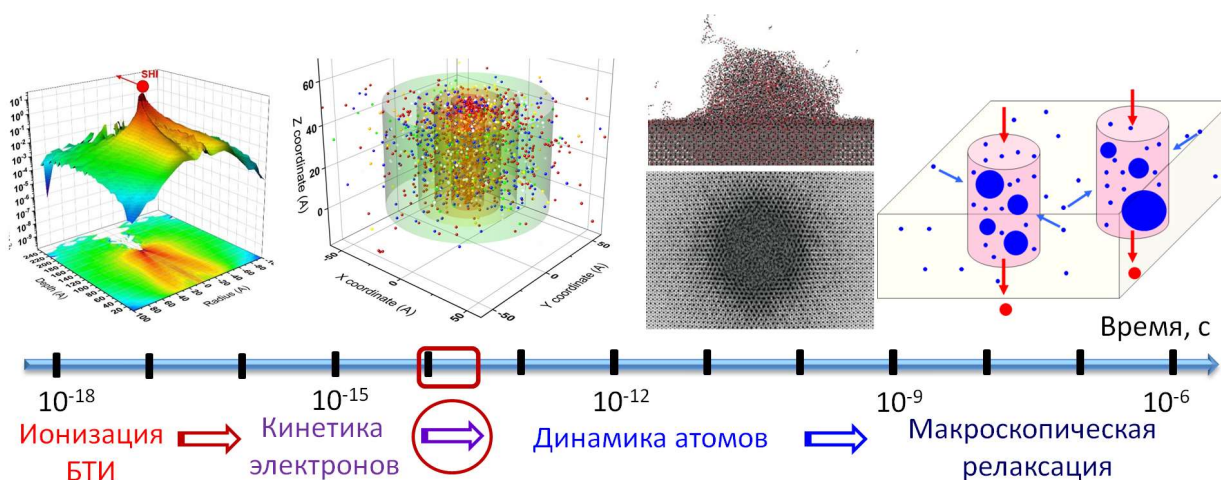


Рисунок 1.5 - Схематическая иллюстрация характерных временных масштабов кинетики возникновения трека БТИ

Возбуждённые электронные состояния в зоне проводимости и валентной зоне обычно возникают и распадаются по нескольким каналам на временных масштабах от фемтосекунд до пикосекунд, от 10^{-15} до 10^{-12} с [16]. Глубокие дырки, образовавшиеся в результате ионизации атомов, распадаются по Оже- или радиационному механизму также в течение фемтосекунд [79].

Резкое изменение потенциальной поверхности атомной подсистемы и рассеяние δ -электронов обеспечивают передачу энергии и импульса атомной решётке в нанометрической окрестности траектории иона уже с момента первичного возбуждения электронной подсистемы.

На временах от 1 до 50-100 фс формируется бимодальное распределение электронов по энергиям (см. Главу 2.) и возникает ансамбль «медленных» электронов, термализованных на температурах много больших атомной (10-100эВ). В результате релаксации этого ансамбля, реализуется основная доля энергии, передаваемой атомам в результате рассеяния электронов и валентных дырок. Ко времени ~ 100 фс после пролёта иона, в основном за счёт пространственной диссипации избыточной энергии, электронная система приходит в равновесное состояние, в том числе и с ионной подсистемой.

Устойчивая реакция (изменения) атомной структуры на вносимые импульс и энергию проявляется на временах от 10^{-13} до 10^{-12} с [80], что может приводить к фазовым переходам и повреждению облучаемого материала [81] вокруг траектории иона. Возможное частичное или полное восстановление временно возникшей повреждённой области материала вокруг траектории БТИ обычно занимает ~ 100 пс (10^{-10} с) в течение остывания атомной решётки [81]. На наносекундных временных масштабах (10^{-9} с) происходит макроскопическая релаксация с участием кинетики оставшихся дефектов и деформаций, происходящая обычно на временах до микросекунд (10^{-6} с) или даже на более долгих макроскопические времена [82]. В биологических образцах процессы, вызванные облучением БТИ могут продолжаться в течение нескольких дней или даже лет: например, гибель клеток или мутации [83].

Каждый рассмотренный выше этап формирует начальные условия для последующего. Потому, построение модели формирования трека БТИ требует понимания не только процессов, вовлечённых на каждой стадии кинетики трека процессов, но и их взаимного влияния.

Существуют аналитические и численные методы описания каждой из вышеперечисленных стадий в отдельности [56]. Например, к условиям, созданным БТИ, применимы методы *ab-initio* такие, как зависящая от времени теория функционала плотности (TD-DFT) [84,85]. Они позволяют рассматривать проникновение ионов в мишень и образование первично возбуждённых электронов. Однако, следует сразу

отметить, что современные компьютерные мощности ограничивают подобное описание системами, состоящими только из нескольких десятков (сотни) атомов.

Фемтосекундную кинетику электронного ансамбля можно проследить с помощью методов *ab-initio*, таких как неравновесные функции Грина [86,87]. Можно использовать упрощённые подходы: кинетическое уравнение Больцмана [88], уравнение Фоккера-Планка [89] или метод Монте-Карло [90,91].

Обмен энергией между электронной и атомной системами можно моделировать методами, как учитывающими квантовомеханические эффекты (при молекулярно-динамическом моделировании метод «прыжков между энергетическими поверхностями» [92,93], так и родственные подходы в сочетании с интегралами столкновений Больцмана [77]. Может использоваться связанная электронно-ионная динамика [94]. Для описания этого обмена часто используются и упрощённые термодинамические методы, такие, как упомянутая выше ТТМ.

Атомная динамика обычно моделируется с помощью классической молекулярной динамики [95] или её комбинация с ТТМ [61]. Для отслеживания кинетики дефектов в настоящее время используются численные методы, такие, например, как кинетическое Монте-Карло (КМК) [82,96].

При высоких потоках энергии и выделении энергии, приводящих к макроскопическим повреждениям, таким как абляция материала и образование плазмы, используются гидродинамические подходы и аналогичные инструменты, например, коды частиц в ячейках (PIC, Particle-In-Cell codes) [97].

Т.е. для каждой временной шкалы различных процессов, участвующих в создании трека, доступно несколько методов их моделирования, которые могут подходить для отдельного количественного описания каждой стадии формирования трека с требуемой точностью. Однако, до настоящего времени не существовало самосогласованной модели, способной, реализуя на каждом временном интервале наиболее подходящий подход и обеспечивая последовательную связь этих подходов, с хорошей точностью рассматривать весь временной интервал кинетики трека.

С другой стороны разделение кинетики трека на хорошо выделенные стадии даёт возможность построения так называемой гибридной модели [98–100]. Гибридная модель опирается на методологию определения параметров, относительно которых можно делать необходимые аппроксимации. Это формирует основную идею создания гибридной

модели: найти параметр, позволяющий разделить всю систему на подсистемы, которые можно эффективно описать с помощью собственных хорошо проработанных моделей, и свести задачу к определению взаимосвязей между используемыми моделями и описанию обмена информацией между ними [56].

Как показано выше, время является очень удобным параметром, по которому можно разделить моделирование кинетики трека БТИ. Модели, разделённые во времени или пространстве, обычно называют мультимасштабными моделями. Это подкласс гибридных подходов, которые, как правило, могут использовать другие параметры, чтобы разделить проблему на легко управляемые части, например, энергию или импульс, массу частицы, вырождение, силу связи и т. д., см., для примера главу 15 в работе [56]. Обеспечение надлежащего перекрытия и обмена информацией между ними [56] позволяет охватить многие порядки по времени, сохраняя требуемый уровень точности на протяжении всего моделирования.

На сегодняшний день было опробовано несколько вариантов гибридных моделей описания возникновения треков в твёрдых телах, таких, как комбинации МК с МД или ТТМ-МД в ранних работах [61,100], МК с PIC моделированием [101]. МК и уравнения скоростей реакций в коде TRAX-CHEM [102] или МД и МК/КМК в коде MBN-Explorer [103] для описания повреждений биологических мишеней.

Главным результатом представленной диссертационной работы является построение и тестирование оригинальной гибридной мультимасштабной модели МК TREKIS+МД [104]. Модель основывается на разделении на временной шкале электронной и ионной кинетики. Это возможно, поскольку время остывания электронной подсистемы (50-100 фс после пролёта иона) и наименьшие динамические времена атомной системы (те же 50-100 фс) практически совпадают.

Подобное разделение позволяет применять для описания кинетики электронной и ионной подсистем подходы, оптимизированные на особенностях этих систем. Метод Монте-Карло, подходит для исследования электронной кинетики: описание взаимодействия налетающего БТИ с мишенью, генерации и пространственного распространения (рассеяния) электронов и дырок, процессов ионизации и рекомбинации, обмена энергией между подсистемами.

Атомная кинетика хорошо описывается методами классической молекулярной динамики. Поэтому, за МК моделированием, на временах больших 100фс следует молекулярно-динамическое моделирование отклика атомной подсистемы на вносимое возбуждение и формирования наблюдаемых структурно-изменённых треков БТИ (до временных масштабов ~ 100 пс). Связь этих двух подходов обеспечивается начальным условием для молекулярной динамики - энергией и импульсом, передаваемым в ионную систему от электронной системы к моменту её остывания, рассчитанные МК TREKIS.

Результаты применения модели показали, что она может без использования подгоночных параметров предсказывать параметры повреждённых треков различных ионов, что является принципиальным достижением в задаче описания эффектов облучения материалов пучками БТИ. В диссертации представлены значимые результаты, которые невозможно было бы получить без применения разработанного мультимасштабного подхода.

1.6. Заключение по Главе 1.

В Главе 1. обоснована технологическая и фундаментальная актуальность исследований механизмов, управляющих кинетикой структурно-фазовых превращений в нанометрической окрестности траекторий быстрых тяжёлых ионов, тормозящихся в конденсированных средах в режиме электронных потерь энергии.

Приведён обзор моделей, использующихся в настоящее время для изучения воздействия тяжёлых заряженных частиц высокой энергии на свойства материалов. Проведён анализ применимости приближений, используемых в описанных подходах. Указаны принципиальные недостатки этих моделей, лишаящие их предсказательной способности и вынуждающие применять процедуры подгонки для трактовки результатов экспериментов.

Указана острая необходимость построения самосогласованной микроскопической количественной модели в едином подходе описывающей кинетику возбуждения и структурных изменений в материалах, облучаемых пучками БТИ.

На основании ясного разделения кинетики формирования трека БТИ на хорошо очерченные временные стадии показана возможность построения гибридной мультимасштабной модели этой кинетики. Представлена идеология и структура

разработанной модели MC TREKIS+МД, способной без использования подгоночных процедур описать полную кинетику формирования треков БТИ в различных диэлектриках.

Глава 2. Монте-Карло модель TREKIS возбуждения электронной и ионной подсистем в треке БТИ

В этой главе представлены физическое обоснование, методология и приближения, лежащие в основе разработанной Монте-Карло модели TREKIS (Time-Resolved Kinetics in Irradiated Solids) [20,105,106]. МК моделирование начинается с момента пролёта иона и завершается моментом выравнивания температур электронной и ионной подсистем мишени (~100 фс). Выходными данными применения TREKIS являются пространственно-временные распределения (а) плотности делокализованных электронов и дырок, а также плотности их энергии, (б) энергии переданной в атомную систему материала *в результате рассеяния* электронов и валентных дырок.

В главе представлены примеры описания возбуждения и последующей эволюции электронного ансамбля различных диэлектриков в наноразмерной окрестности траекторий различных БТИ. Детальному описанию в рамках этой модели механизмов передачи энергии в ионную подсистему материала в нанометрической окрестности траектории БТИ будет посвящена следующая глава.

2.1. Общая структура TREKIS

В МК-моделировании часто используется метод моделирования сжатой истории (или сгущённых столкновений) [107,108]. В этом подходе детально моделируются только близкие столкновения с передачей энергии выше определённого порога. Дальние столкновения с передачей малой энергии усредняются вдоль траектории БТИ и трактуются, как торможение с тормозной способностью, зависящей от интегрального сечения рассеяния. Такой метод значительно ускоряет расчёт, позволяя очень эффективно моделировать пролёт и энергетические потери БТИ. Но потеря информации о возбуждаемых электронах не позволяет моделировать отклик мишени на вносимое возбуждение.

В подходе, реализованном в Монте-Карло коде TREKIS, используется метод асимптотических траекторий. Применяется событийное (или аналоговое) МК-моделирование. Взаимодействие БТИ и быстрых электронов с мишенью рассматривается в рамках модели независимых столкновений и подробно описывается каждое событие

рассеяния. Это позволяет получить информацию о всех параметрах возникающего возбуждения электронной подсистемы и детально отследить реакцию материала на вносимое возмущение [104].

Монте-Карло моделирование в TREKIS основано на марковском приближении [56]. Предполагается, что каждое событие рассеяния происходит мгновенно и не зависит от других событий рассеяния. Это справедливо в приближении классических асимптотических траекторий для описания распространения изолированных частиц [56], когда продолжительность отдельного события (столкновения) много меньше времени свободного пролёта вызывающей это событие частицы. Строго говоря, это приближение хорошо выполняется для близких столкновений электронов с энергиями выше ~ 20 эВ.

В дальних столкновениях, особенно медленных электронов, происходит обмен небольшим количеством энергии, что, согласно квантовой предельной теореме скорости изменения состояния, требует достаточно больших времён [109]. Например, для испускания фонона требуется время, пропорциональное обратной частоте фонона. До сих пор остаётся открытым вопрос, можно ли и каким образом включить конечную длительность рассеяния и обмена энергией в МК и другие марковские методы для подобных столкновений [110]).

С другой стороны, опыт применения TREKIS-3 и сравнение результатов моделирования с экспериментом говорит о том, что марковское приближение можно применять в задаче о треках БТИ и для описания кинетики относительно медленных электронов.

В любом случае проблема медленных электронов требует дополнительного исследования, которое выходит за рамки представленной диссертации.

2.2. Процессы, описываемые Монте-Карло кодом TREKIS-3

Существует множество эффектов, вызванных столкновением БТИ с твердыми мишенями. TREKIS учитывает именно те, которые принципиально важны для реализации кинетики наблюдаемых структурных изменений вдоль траектории БТИ, что подтверждается сравнением с экспериментом. Имеется возможность описания и вторичных процессов, которые могут проявляться при определённых условиях. Модели

этих процессов могут быть при необходимости заведены в виде отдельных модулей в новые версии кода [111].

МК TREKIS-3 учитывает следующие базовые процессы:

(1) Движение налетающего БТИ и ионизацию им материала мишени. Предполагается, что энергия налетающего иона теряется только на возбуждение электронной подсистемы материала (ионизацию в диэлектриках) [112]. Упругие потери БТИ в результате столкновений с атомами мишени считаются пренебрежимо малыми: $S_n < 0,01S_e$, где S_e – электронные потери энергии, а S_n – упругие потери [16]. Поскольку масса ионов много больше массы электронов, пренебрегается поперечным изменением импульса БТИ в актах ионизации и траектория налетающего иона считается прямолинейной на всём размере ячейки моделирования размером ~ 10 нм.

(2) Разлёт первичных электронов, их упругое (с атомной системой) и неупругое (с электронной системой) взаимодействие со средой.

(3) Релаксацию созданных ионизацией дырок на глубоких атомных оболочках в результате Оже-процессов (включая межатомные) и радиационных распадов;

(4) Пространственный перенос всех вторичных электронов, валентных дырок и эмитированных фотонов и их упругое и неупругое взаимодействие со средой. Считается, что разлетающиеся электроны и валентные дырки не взаимодействуют между собой. В представленной версии TREKIS-3 предполагается, что взаимодействие этих возникающих при пролёте иона и в электронных каскадах частиц происходит только с неповреждённым материалом мишени. Это предположение основывается на малой, по сравнению с твердотельной, объёмной плотностью генерируемых быстрых частиц.

(5) Пространственное распространение образующихся фотонов и вызываемые ими акты фотоионизации с образованием новых электронов и дырок.

(6) Образование плазмонов при взаимодействии налетающей заряженной частицы с валентной зоной мишени. Предполагается мгновенный распад образующихся плазмонов на электронно-дырочную пару. Пространственное распространение плазмонов не учитывается.

Черенковское и тормозное излучения вовлечённых частиц не принимались во внимание в представляемой версии TREKIS-3 [113].

2.3. Описание рассеяния заряженных частиц в МК TREKIS

Выбор реализуемого канала рассеяния налетающего БТИ и генерируемых электронов и валентных дырок, его параметров (валентная зона, атомные оболочки или рассеяние электронов на оптических фонах) производится с учётом расчётов полных парциальных сечений рассеяния вовлечённых частиц для каждого канала. Реализуемый канал рассеяния выбирается с помощью разыгранной с учётом этих парциальных сечений случайной длины пробега частицы.

Пространственное распределение электронов глубоких оболочек и валентной зоны считается однородным.

Электронная плотность состояний используется для учёта энергетического распределения электронов в валентной зоне (плотность электронных состояний, ПЭС, DOS) [114]. Энергетическое распределение электронов на глубоких оболочках предполагается дельта-функционным. Считается, что все электроны выделенной оболочки имеют одинаковую энергию связи равную потенциалу ионизации оболочки. Тонкая структура оболочек не учитывается.

Электрон после столкновения считается свободным, если величина переданной энергии превышает потенциал ионизации оболочки или валентной зоны. Энергия этого свободного электрона определяется, как разность переданной энергии и потенциала ионизации соответствующей оболочки. Начальный импульс свободного электрона определяется из значения переданной энергии с учётом угла рассеяния θ , задаваемого законом сохранения энергии-импульса, и угла φ , выбираемого случайным образом в интервале $(0, 2\pi]$.

Энергия образовавшейся дырки считается равной потенциалу ионизации. При релаксации дырок глубоких оболочек учитываются Оже процессы, включая межатомные и внутриоболочечные, и радиационные распады с испусканием фотона.

2.3.1.1. Длина свободного пробега

Применение Монте-Карло алгоритма основывается на случайной выборке реализующихся длин пробега частиц, и параметров столкновения (переданного импульса и энергии).

Учитывая приближение однородного строения мишени, выборка реализующихся между столкновениями длин пробега частицы λ производится согласно экспоненциальному распределению :

$$\lambda = -\lambda_0 \ln(\xi_1), \quad (2.1)$$

здесь $\xi_1 \in [0,1)$ однородно распределённая случайная величина, а средняя длина пробега λ_0 определяется полным сечением рассеяния частицы [90,115]:

$$\lambda_0^{-1} = \sigma n_{at} = n_{at} \int_{W_-}^{W_+} \int_{Q_-}^{Q_+} \frac{d^2\sigma}{dWdQ} dWdQ, \quad (2.2)$$

где переданная энергия обозначена, как W ($W=\hbar\omega$); n_{at} - плотность атомов мишени; $\frac{d^2\sigma}{dWdQ}$ - двойное дифференциальное сечение рассеяния. W_{\pm} минимальная и максимальная переданная энергия. С учётом возможности релятивистских событий, Q_{\pm} - минимальный и максимальный переданный импульс в энергетических единицах (энергия отдачи), удобных при рассмотрении релятивистских частиц, $Q(1 + Q/2m_t c^2) = \hbar^2 q^2 / (2m_t)$, где [22] q - переданный импульс, m_t - масса рассеивающего центра, \hbar - постоянная Планка и c - скорость света в вакууме. Все массы предполагаются массами покоя частиц. В нерелятивистском пределе $Q = \hbar^2 q^2 / (2m_t)$.

Для налетающей частицы с кинетической энергией E и массой M , в предположении рассеяния на свободной частице, пределы интегрирования, определяющие максимально и минимально допустимую передачу импульса в релятивистском случае, имеют вид [91]:

$$Q_{\pm} = \sqrt{\left(\sqrt{E(E + 2Mc^2)} \pm \sqrt{(E - W)(E - W + 2Mc^2)}\right)^2 + (m_t c^2)^2 - m_t c^2}, \quad (2.3)$$

здесь M обозначает массу налетающей частицы (которая здесь изображается, как масса БТИ)), m_t - масса частицы мишени, на которой происходит рассеяние.

В нерелятивистском случае $E \ll \min(M, m_t)c^2$ пределы переданного импульса в уравнении (2.3) упрощаются до вида [116]:

$$Q_{\pm} = \frac{M}{m_t} (\sqrt{E} \pm \sqrt{E - W})^2 \quad (2.4)$$

Нижний предел (W_-) и верхний предел (W_+) передаваемой энергии при рассеянии на частице мишени (на атомном электроны в представленной ниже формуле) определяются следующими формулами:

$$\begin{cases} W_- = I_p \\ W_+ = \frac{2m_t c^2 E (E + 2Mc^2)}{2m_t c^2 E + (Mc^2 + m_t c^2)^2} \end{cases} \quad (2.5)$$

где I_p — потенциал ионизации атомной оболочки, из которой ионизируется электрон в случае неупругого рассеяния, m_t — масса частицы мишени, на которой происходит рассеяние, $m_t = m_e$ в случае рассеяния на электроны. Верхний предел написан для свободной частицы. Для рассеяния на связанной частице с заданным потенциалом ионизации выражения становятся более сложными, см. [22], но приближение свободных частиц очень хорошо работает для $W_+ \gg I_p$. В случае ионизации из валентной зоны $I_p = E_{gap}$ [116,117], где E_{gap} — ширина запрещённой зоны материала, равная нулю в случае металлов. В случае рассеяния на электронах зоны проводимости или упругого рассеяния на атомах, $I_p = 0$. В случае рассеяния идентичных частиц, например, электрон-электронного, $W_+ = (E + I_p)/2$ или $(E/2)$ при рассеянии на электронах зоны проводимости [22].

В нерелятивистском пределе верхний предел упрощается до

$$W_+ = E_{max} = \hbar\omega_{max} = \frac{4EMm_t}{(M + m_t)^2} \quad (2.6)$$

2.3.1.2. Энергия, передаваемая в столкновении и средние потери энергии частицы на единицу длины пробега

В реализуемом акте рассеяния передаваемая энергия W определяется (дискретизируется) выборкой, зависящей от дифференциального сечения рассеяния [60]:

$$\xi_2 \sigma = \int_{W_-}^W \int_{Q_-}^{Q_+} \frac{d^2\sigma}{dWdQ} dWdQ \quad (2.7)$$

Здесь $\xi_2 \in [0,1)$ случайное число, равномерно распределённое в интервале $[0,1)$.

Уравнение (21) необходимо решить относительно передаваемой энергии W . В некоторых случаях дифференциальное уравнение допускает аналитическое интегрирование и замкнутое решение для W [22,91]. В общем случае требуется численное решение [16] или следует использовать дополнительные приближения по виду электронного спектра [91].

Затем, до вычитания потенциала ионизации (в случае неупругого рассеяния), из закона сохранения импульса вычисляется угол отклонения налетающей частицы [16].

Средние потери энергии заряженной частицы на единицу длины её пробега рассчитываются с использованием дифференциального сечения рассеяния [22]:

$$-\frac{dE}{dx} = S_e(E) = n_{at} \int_{W_-}^{W_+} \int_{Q_-}^{Q_+} W \frac{d^2\sigma}{dWdQ} dWdQ, \quad (2.8)$$

Разделяя каналы рассеяния эти потери можно записать в виде [118]:

$$-\frac{dE}{dx} = \int_{W_-}^{W_+} \frac{d\lambda_e^{-1}}{d(\hbar\omega)} \hbar\omega \cdot d(\hbar\omega) + \int_0^{E_{max}^{at}} \frac{d\lambda_{at}^{-1}}{d(\hbar\omega)} \hbar\omega \cdot d(\hbar\omega) \quad (2.9)$$

Здесь λ_e в первом члене соответствует пробегу заряженной частицы до неупругого взаимодействия с электронной подсистемой мишени, а λ_{at} – пробегу до упругого рассеяния на её атомах. В TREKIS канал упругого рассеяния на атомной структуре реализуется только для электронов и валентных дырок и не учитывается при взаимодействии БТИ с мишенью.

При рассеянии нерелятивистских частиц:

$$\frac{d\lambda_{\alpha}^{-1}}{d(\hbar\omega)} = \int_{q_-}^{q_+} \frac{d\lambda_e^{-1}}{d(\hbar\omega)dq} dq + \int_{q_-^{at}}^{q_+^{at}} \frac{d\lambda_{at}^{-1}}{d(\hbar\omega)dq} dq \quad (2.10)$$

В зависимости от энергии электронов рассеяние на атомах может реализовываться в предельных случаях, как рассеяние на свободных атомах (высокие энергии электронов) или рассеяние на коллективных динамических модах (фононах). Поэтому, верхний предел интегрирования $W_+ = E_{max}^{at}$ при рассеянии нерелятивистских электронов на атомной подсистеме выбирается, как наибольшее из двух величин: максимальной переданной энергии в парном столкновении $\frac{4Em_eM_{at}}{(M_{at}+m_e)^2}$, где M_{at} – средняя масса атомов

мишени, или максимальной Дебаевской частоты фонона $\hbar\omega_{ph}^{max} = (\hbar/e)V_s\sqrt{6\pi^2n_{at}}$, где V_s – скорость звука в материале и n_{at} концентрация атомов мишени [119]. Учитывая это, пределы интегрирования по импульсу в уравнении (2.10) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} q_{\pm} &= \sqrt{2m_e/\hbar^2} (\sqrt{E} \pm \sqrt{E - \hbar\omega}), \text{ для электронов} \\ q_{-}^{at} &= \omega/v, \quad q_{+}^{at} = \sqrt{2m_e E_{max}^{at}}/\hbar, \text{ для атомов} \end{aligned} \quad (2.11)$$

2.3.1.3. Формализм динамического структурного фактора в сечениях рассеяния, используемых в TREKIS

При расчёте дифференциальных сечений рассеяния в TREKIS используется первый порядок по теории возмущений (первое борновское приближение, теория линейного отклика), включающий только главный член разложения по малому параметру – переданной в столкновении энергии. Также, предполагается описание падающей частицы плоской волной и попарное взаимодействие этой частицы с частицами ансамбля рассеивателей [120].

Применение первого борновского приближения к рассеянию электронов ограничено энергиями электронов выше ~ 10 - 20 эВ. Однако на практике даже электроны более низких энергий могут быть удовлетворительно описаны, если аккуратно интерпретировать результаты, имея в виду, что становится важной квантовая природа электронов как волновых пакетов, а не классических точечных частиц [83].

В этом приближении и общем релятивистском случае двойное дифференциальное сечение выражается через свои продольный и поперечный вклады [121]:

$$\frac{d^2\sigma}{dWdQ} = \left(\frac{d^2\sigma}{dWdQ} \right)_l + \left(\frac{d^2\sigma}{dWdQ} \right)_{tr}. \quad (2.12)$$

Продольный член отвечает за кулоновское взаимодействие при рассеянии, тогда как поперечный является результатом обмена виртуальными фотонами [91,121]. Уравнение (18) может быть выражено в следующих терминах [121] (для случая рассеяния на электронной системе):

$$\frac{d^2\sigma}{dWdQ} = \frac{2\pi Z_{eff}^2(E)e^4}{m_t c^2 \beta^2} \left[\frac{|F_n(q)|^2 + \frac{|\beta_{\perp} G_n(q)|^2}{(Q(1 + Q/(2m_t c^2)) - W^2/(2m_t c^2))^2}}{Q^2(1 + Q/(2m_t c^2))^2} \right] \left(1 + \frac{Q}{m_t c^2}\right), \quad (2.13)$$

здесь $\beta = v/c = \sqrt{1 - (1 + E/Mc^2)^{-2}}$ скорость падающей частицы, нормированная на скорость света в вакууме c , $\vec{\beta}_{\perp} = \vec{\beta} - (\vec{\beta} \cdot \vec{q})\vec{q}/q^2$ - составляющая $\vec{\beta}$ перпендикулярная к переданному импульсу \vec{q} , a_0 - борковский радиус, $Z_{eff}(E)$ - эффективный заряд налетающей частицы, являющийся функцией его энергии (скорости) и, в общем случае, переданного импульса q . Для налетающего электрона или дырки $Z_{eff}=1$, для БТИ Z_{eff} определяется модельными зависимостями (см. ниже).

Продольный вклад содержит $F_n(q)$ неупругий форм-фактор [121] (индекс n обозначает энергетическое состояние, соответствующее переданной энергии $W = \hbar\omega$).

С некоторыми приближениями поперечный вклад $G_n(q)$ также можно выразить через $F_n(q)$ [91]. Поперечную часть сечения дает небольшую поправку к сечению вплоть до ультрарелятивистского режима (максимум около 20% вклада при энергиях $\sim 1-10$ ГэВ для электронов) [91]. $G_n(q)$ обращается в нуль в нерелятивистском пределе. Представляемая версия МК кода (TREKIS-3), не рассматривает ультрарелятивистские частицы [22].

Квадрат модуля неупругого форм-фактор пропорционален динамическому структурному фактору (ДСФ) ансамбля рассеивателей, обычно обозначаемому как $S(\omega, q)$ [120].

$$|F_n(q)|^2 \equiv \frac{S(\omega, q)}{\hbar} \quad (2.14)$$

Т.е. в рамках первого борновского приближения сечение рассеяния частицы на системе связанных частиц факторизуется на произведение сечения рассеяния на свободном рассеивателе и динамического структурного фактора системы [120,122].

Для нерелятивистских налетающих частиц эта зависимость сечения рассеяния от ДСФ ансамбля рассеивателей имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E_{q_f}} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^5} \frac{q_f}{q_i} |U(\mathbf{q})|^2 S(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.15)$$

где Ω – телесный угол, в который рассеялась налетающая частица, $\hbar\omega = E_{q_i} - E_{q_f}$ – изменение энергии налетающей частицы, E_{q_i} и E_{q_f} – начальная и конечная энергии рассеивающейся частицы, $U(\mathbf{q}) = \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ – Фурье-образ потенциала взаимодействия налетающей частицы и отдельного рассеивателя, $\mathbf{q} = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_f$ – изменение волнового вектора налетающей частицы, $q = |\mathbf{q}|$, \mathbf{q}_i и \mathbf{q}_f – начальный и конечный волновые векторы налетающей частицы, m – масса налетающей частицы.

ДСФ выражается через Фурье-образ парной пространственно-временной корреляционной функции ансамбля рассеивателей

$$S(\mathbf{q}, \omega) = N \int e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \frac{dt}{2\pi} \quad (2.16)$$

где $G(\mathbf{r}, t)$ имеет следующий вид:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{k,l=1}^N \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} + \hat{\mathbf{R}}_k(0) - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \hat{\mathbf{R}}_l(t)) \right\rangle \quad (2.17)$$

Треугольные скобки представляют собой квантовомеханическое и статистическое усреднение по ансамблю собственных состояний невозмущённого гамильтониана рассеивающей системы $|\Psi_i\rangle$

$$\langle (\dots) \rangle = \sum_i p_i \langle \Psi_i | \dots | \Psi_i \rangle \quad (2.18)$$

где p_i – статистический вес $|\Psi_i\rangle$ -того состояния. $\hat{\mathbf{R}}_k(t), \hat{\mathbf{R}}_l(t)$ – операторы координат частиц-рассеивателей в Гейзенберговском представлении

Поскольку интересует лишь начальное и конечное состояние рассеивающейся частицы, т.е. переданная энергия и импульс, то при описании не берется во внимание конкретное начальное состояние рассеивающей системы, а рассматривается рассеяние на статистически «усреднённом» состоянии системы рассеивателей.

Поскольку ДСФ является фурье-образом пространственно-временной парной корреляционной функции ансамбля рассеивателей, он автоматически учитывает пространственно-временные корреляции в расположении и динамике частиц этого ансамбля [120].

2.3.1.4. Флуктуационно-диссипативная теорема и функция потерь

ДСФ может быть переформулирован в терминах так называемых обобщенных сил осцилляторов [91] и связан с комплексной диэлектрической функцией (КДФ) $\varepsilon(\omega, \mathbf{q})$ системы связанных заряженных рассеивателей через флуктуационно-диссипационную теорему [120,122–124]:

$$|F_n(\mathbf{q})|^2 \equiv \frac{S(\omega, \mathbf{q})}{\hbar} = \frac{q^2}{n_{sc} 4\pi^2 e^2} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/(k_B T))} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega, \mathbf{q})} \right), \quad (2.19)$$

Представленное выражение справедливо в предположении о локальном тепловом равновесии однородной мишени; T — температура ансамбля рассеивателей, k_B — постоянная Больцмана. КДФ неявно зависит от температуры T мишени. $n_{sc}=n_e$ (плотность электронов) в случае рассеяния на электронах мишени и $n_{sc}=n_{at}$ (плотность атомов) при взаимодействии с атомами среды. Температурный множитель $\frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/(k_B T))}$ учитывает фундаментальную асимметрию ДСФ [125–127]. Функцию $\text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega, \mathbf{q})} \right)$, мнимую часть обратной комплексной диэлектрической функции, называют продольной функцией энергетических потерь частицы (ФЭП, в англоязычной литературе – loss function).

В подавляющем большинстве реализованных задач TREKIS рассматривает твёрдые мишени, как ансамбль равномерно и однородно распределённых атомов. Также, формально считается, что в облучаемых материалах нет примесей и дефектов. Однако, структура мишени фактически учитывается видом используемых ДСФ-КДФ сечений, которые определяются из экспериментальных оптических данных (см. ниже). Дефекты и неоднородности структуры, которые присутствовали в образцах при экспериментальном измерении спектров фотопоглощения, автоматически учитываются в диэлектрической функции, используемой в сечениях.

Окончательно, в приближении линейного отклика сечение рассеяния релятивистской заряженной частицы на термализованной системе рассеивателей приводится к зависимости от продольной ФЭП [22,121]:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dWdQ}\right)_l = \frac{[Z_{eff}(v)Z_t(v)]^2}{n_{sc}\pi a_0 m_e c^2 \beta^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{W}{T}\right)\right]^{-1} \times \frac{2Mc^2}{WQ(Q+2Mc^2)} W \frac{Q+m_t c^2}{m_e c^2} \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(W,Q)}\right) \quad (2.20)$$

Здесь Z_{eff} – налетающей частицы, Z_t – заряд рассеивающего центра (электроны или атомы мишени), функциональный вид зарядов будет обсуждаться ниже, a_0 – радиус Бора; m_e – масса свободного электрона; и T температура мишени в энергетических единицах.

В нерелятивистском приближении аналогичное сечение имеет вид [29]:

$$\frac{d^2\sigma}{d(\hbar\omega)d(\hbar q)} = \frac{2[Z_{eff}(v)Z_t(v)]^2 e^2}{n_{sc}\pi\hbar^2 v^2} \frac{1}{\hbar q} (1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}})^{-1} \text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(q,\omega)}\right] \quad (2.21)$$

2.3.1.5. Восстановление ФЭП из экспериментальных оптических данных

Аналитический вид ФЭП которых в большинстве случаев не известен. $\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega,q)}\right)$ может быть рассчитана с помощью методов *ab-initio*, таких как метод функционала плотности (МФП, DFT в англоязычной литературе), но на практике это занимает слишком много расчётного времени [128].

Существуют несколько моделей построения приближенной ФЭП [128–130]. Для этого в работах [131–133] используют диэлектрическую функцию Линдхарда в приближении случайных фаз. В статье [134] используется модифицированная [135] диэлектрическая функция Мермина. Однако, подобные методы являются слишком затратными для расчётов. Их нелегко применить к системе сильно связанных электронов. В конечном итоге, они не обеспечивают необходимой точности сечений. Подробное описание различных моделей КДФ (комплексная диэлектрическая функция) можно найти в обзоре [83].

Существует несколько эффективных моделей, предлагающих использовать экспериментальные или *ab-initio* рассчитанные оптические коэффициенты преломления и пропускания материала [136,137] для реконструкции $\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega,q=0)}\right)$ и её продолжения на всю плоскость $q > 0$ [123,132,133,138].

Действительно, для низкоэнергетических фотонов (с энергией до 30-40 эВ) функция потерь имеет вид:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q=0)} \right] = \frac{2nk}{(n^2 + k^2)^2} \quad (2.22)$$

где $n = n(\hbar\omega)$ – коэффициент преломления и $k = k(\hbar\omega)$ – коэффициент поглощения среды, которые зависят от энергии падающих фотонов. Импульс фотона мал, и его можно положить равным нулю

С ростом энергии возрастает проникающая способность фотонов и $k(\omega)$ становится малой величиной уже при энергиях фотонов ~ 100 эВ [139,140]. Для получения КДФ в этой области частот применяют усреднение её элементарных составляющих с учётом стехиометрических коэффициентов. В результате вычисляется длина поглощения $\lambda_l(\omega)$ рентгеновских фотонов [140], где l – индекс внутренней оболочки атома в составной мишени. Функция энергетических потерь для l -ой оболочки рассчитывается с помощью соотношения Фано [141], [141,142]:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q=0)} \right]_{exp,l} = \frac{\hbar c}{\lambda_l(\hbar\omega)} \quad (2.23)$$

где \hbar – постоянная Планка и c – скорость света в вакууме

При построении ФЭП в TREKIS с учётом оптических коэффициентов применяется очень удобный метод, предложенный Ритчи и Хауи в работе [123]. Они использовали оптические коэффициенты для аппроксимации ФЭП с помощью осцилляторов Друде-Лоренца [123]:

$$\text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(W, Q)} \right)_{RH} \approx \sum_{i=1}^{N_{osc}} \frac{A_i \gamma_i W}{\left[W^2 - (E_{0i} + Q) \right]^2 + (\gamma_i W)^2} \quad (2.24)$$

Где N_{osc} – число осцилляторов, E_{0i} определяют позиции осцилляторов, A_i – относительные вклады этих осцилляторов, γ_i – ширина осциллятора.

Отметим сразу, что в случае налетающих протонов осцилляторы Ричи-Хауи не дают достаточно точных потерь энергии [75,78]. Для решения этой проблемы метод был расширен заменой осцилляторов Друде диэлектрической функцией (осцилляторами) Мермина [75,78]. Это обеспечивает лучшее согласование полученных значений длины свободного пробега и тормозной способности (не только протонов) с

экспериментальными данными. КДФ построенная на основе функции Мермина использует те же оптические коэффициенты, но расширение от оптического предела до конечного $Q > 0$ осуществляется через диэлектрическую функцию Мермина.

Дальнейшие возможные усовершенствования подхода могут включать, например, поправки кулоновского поля к первому борновскому приближению, учитывающие потенциальную энергию, полученную падающим электроном в поле атома (или молекулы) [143,144].

Набор параметров $\{\gamma, E_0, A\}_i$ для ансамбля осцилляторов N_{osc} подгоняется под имеющиеся экспериментальные или вычисленные оптические коэффициенты в оптическом пределе ($q=0$) [116,118], поскольку при рассеянии фотона передаваемый им импульс q значительно меньше импульса электрона. Эти параметры для некоторых материалов можно найти в работе [16]. Для фотонов низких энергий можно использовать оптические коэффициенты, приведённые в [136,137] или базах данных [145,146]. Для фотонов высоких энергий можно использовать базу данных [147].

Кроме этого, обычно, для описания высокоэнергетического «хвоста» в ФЭП валентной зоны или зоны проводимости используется дополнительный осциллятор.

Детальное описание процедуры подгонки предоставлено в работе [147].

Энергетическая зависимость восстановленной из оптических данных с помощью осцилляторов Ричи-Хауи ФЭП представляется набором пиков. Эти пики отражают: (а) энергетическое распределение электронных оболочек атомов всех элементов мишени [148] - каждой оболочке соответствует одно или несколько слагаемых, в которых значения E_{0i} выбираются близкими к положению пиков на энергетической оси; (б) зонную структуру мишени и, (в) для энергий меньших 0,1 эВ, оптические фононы.

Качество подгонки определяется выполнением правил сумм, вытекающих из правила сумм Томаса-Райхе-Куна и дисперсионных соотношений Крамерса-Кронига [149,150]:

1) Предел интеграла Крамерса-Кронига:

$$P_{eff} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\hbar\omega_{max}} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q=0)} \right] \frac{d(\hbar\omega)}{\hbar\omega} \quad (2.25)$$

должен стремиться к единице при $\hbar\omega_{max} \rightarrow \infty$.

2) Правило f -сумм:

$$z_{eff} = \frac{2}{\pi\Omega_p^2} \int_0^{\hbar\omega_{max}} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q=0)} \right] \hbar\omega d(\hbar\omega) \quad (2.26)$$

стремится к полному числу электронов в молекуле мишени, которое может быть ионизировано налетающим ионом (например, для оксида иттрия – 102). Здесь $\Omega_p = \sqrt{\left(\frac{4\pi n_m e^2}{m}\right)}$ - плазменная частота, n_m – плотность молекул вещества.

Рисунок 2.1 и Таблица 2.1 [105,151] представляют результаты построения ФЭП оксида иттрия (Y_2O_3) с использованием оптических коэффициентов. Каждой электронной оболочке атомов Y и O соответствует одно или несколько слагаемых выражения (2.24), коэффициенты которых выбирались таким образом, чтобы, во-первых, выполнялись правила сумм и, во-вторых, графики экспериментальной и модельной ФЭП максимально совпадали. Стоит отметить, что для моделирования важно именно выполнение правил сумм, так как они дают относительный вклад каждой оболочки в общую ФЭП. Поэтому, при построении пренебрегалось некоторым расхождением между графиками экспериментальной и восстановленной ФЭП, заметным на рисунке 2.1.

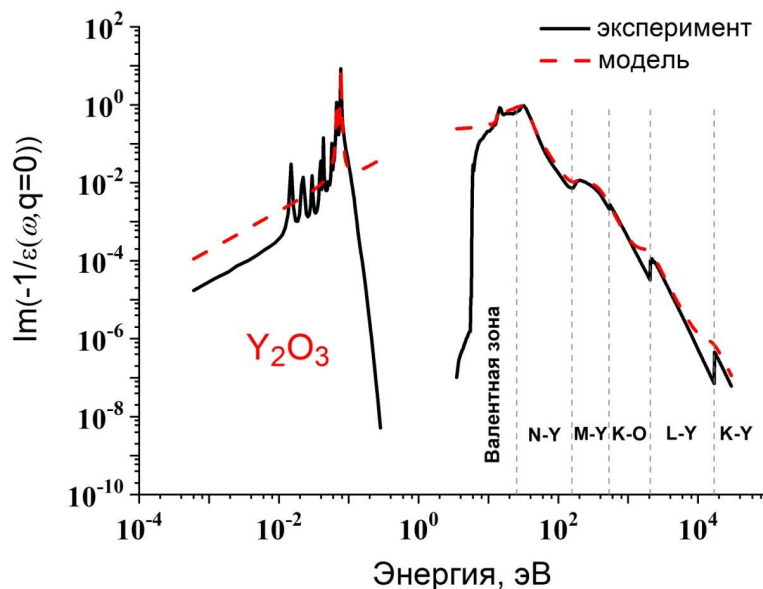


Рисунок 2.1 - Экспериментальная и модельная функция энергетических потерь Y_2O_3 с выделенными оболочками

Таблица 2.1 - Коэффициенты модельных ФЭП-осцилляторов со вкладами в правила сумм

	E_{0i}	A_i	Γ_i	f -сумма	Электроны на оболочке
Фононный пик	0.06700045	0.00012877	0.00170418	-	0
	0.0773967	0.0013025	0.000965		
Валентная зона	25.55	309	21	23.969	24
	14.6	11.3	1.7		
	16	0.71	2.4		
	12.6	-1.25	1		
	22.5	-2	2		
	11.3	-0.85	1		
	19	124	125		
	17.9	1.43	2		
N-оболочка Y	33.5	224	12	15.943	16
	45	94	55		
M-оболочка Y	202	34	50	35.988	36
	350	565	300		
	250	80	100		
K-оболочка O	410	201	394	6.004	6
L-оболочка Y	2000	431	1600	16.0005	16
K-оболочка Y	16000	112	13000	4.001	4

$$P_{eff} = 1,0443, Z_{eff} = 101,9067 \quad (2.27)$$

Итоговые значения для правил сумм демонстрируют хорошее согласие с требуемыми значениями.

При недоступности оптических параметров можно использовать однополюсное приближение. В этом случае уравнение (2.24) аппроксимируется одним осциллятором $N_{osc}=1$ [88] и параметры ФЭП строятся следующим образом. Положение осциллятора может быть выбрано в соответствии с положением коллективной моды колебаний частиц: фононной моды для упругого рассеяния на атомной системе мишени (например, аппроксимируемой частотой колебаний Эйнштейна, ω_{ph}) или плазмонной моды для неупругого рассеяния на электронной системе валентной зоны/зоны проводимости:

$$\begin{cases} E_{0_{sp}} = \hbar\omega_{ph} = \pi\hbar c_s \sqrt[3]{n_{at}}, & \text{упругое} \\ E_{0_{sp}} = \max(\hbar\Omega_p, I_p), & \text{неупругое} \end{cases} \quad (2.28)$$

Здесь c_s – скорость звука в материале, $\Omega_p^2 = 4\pi e^2 n_e / m_e$ – плазмонная частота, n_e плотность электронов в валентной зоне/зоне проводимости. Выбор максимального значения между энергией плазмонов и потенциалом ионизации автоматически определяет тип рассеяния – с образованием плазмона или с ионизацией атомной оболочки.

При использовании однополюсного приближения ширина пика ФЭП обычно аппроксимируется, как $\gamma_{sp} = E_{0_{sp}}/10$ для упругого рассеяния и, как $\gamma_{sp} = E_{0_{sp}}$, для неупругого. Интенсивность осциллятора однозначно определяется правилом k -сумм [152]:

$$A_{sp} = (\hbar\Omega_p)^2 / \int_0^\infty W \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(W, Q=0, A=1)} \right)_D dW \quad (2.29)$$

Это довольно грубое приближение позволяет построить сечения рассеяния и длины свободного пробега заряженных частиц в сложных по составу материалах, для которых неизвестны эмпирические оптические коэффициенты.

Расширение ФЭП в уравнении (2.24) на ненулевой переданный импульс для описания рассеяния частиц с ненулевой массой [116,123,141] может быть произведено введением дисперсионных законов для энергии и коэффициента затухания с помощью замены $E_i \rightarrow E_i(q)$ и $\gamma_i \rightarrow \gamma_i(q)$. Приближение свободных частиц приводит к простейшему дисперсионному закону [123]:

$$\begin{aligned} \gamma_i(q) &= \gamma_i \\ E_{oi}(q) &= E_{oi} + \frac{\hbar^2 q^2}{2M} \end{aligned} \quad (2.30)$$

здесь $M = m_e$ в случае рассеяния на электронной подсистеме, $M = m_{at}$ в случае рассеяния на ионной подсистеме (усредненная масса атомов материала для случая упругого рассеяния). В случае налетающего электрона, в работе [123] отмечается, что данная модель очень хорошо работает при энергиях электронов >100 эВ и в пределе нулевой переданной энергии ($\hbar\omega \rightarrow 0$).

Окончательное выражение для используемой нерелятивистской функции энергетических потерь имеет вид:

$$Im \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q = 0)} \right] = \sum_{i=1}^N \frac{A_i \gamma_i \hbar \omega}{\left(\hbar^2 \omega^2 - \left(E_{oi} + \frac{\hbar^2 q^2}{2M} \right)^2 \right)^2 + (\gamma_i \hbar \omega)^2} \quad (2.31)$$

2.3.1.6. Эффективный заряд налетающего иона

Взаимодействуя со средой, БТИ может захватывать или терять электроны на протяжении всей своей траектории. Этот процесс иллюстрируется простой схемой: электрон налетающего иона, орбитальная скорость которого меньше скорости иона, не поспевает за ним и теряется в среде. Ионы ультрарелятивистских энергий обдираются полностью. В свою очередь, электроны среды притягиваются к проникающему иону и могут присоединяться к нему. Изменяя собственный заряд [153] БТИ также изменяет сечение рассеяния и потери энергии, которые пропорциональны квадрату этого заряда.

Через некоторое пройденное ионом расстояние процессы захвата и потери им электронов выравниваются, достигая стационарного состояния – равновесного заряда БТИ с постоянно возникающими небольшими флуктуациями вокруг его величины [112]. Важно отметить, что значения равновесного заряда зависят в основном от скорости иона, тогда как зависимость от параметров мишени довольно слабая. Равновесный заряд изменяется вдоль траектории иона из-за уменьшения скорости частицы в результате торможения.

Глубина уравнивания заряда иона, начиная с состояния заряда ниже равновесного в твёрдом теле, обычно не превышает нескольких сотен нм [153,154], что намного меньше, чем общая глубина проникновения иона (~ 10 - 100 мкм). Это означает, что на большей части траектории внутри объёма мишени ион имеет равновесный заряд. Для управления энергией БТИ часто используют замедляющие фольги, которые одновременно уравнивают заряд иона ещё до его падения на поверхность мишени.

Было предложено несколько различных методов оценки равновесного заряда иона в среде [155]. Возможно, наиболее точная эмпирическая оценка была предложена в работе [156]. Она была реализована в коде CasP [157] для воспроизведения равновесного состояния заряда в соответствии с экспериментальными значениями в широком диапазоне материалов и скоростей БТИ:

$$\bar{Z} = \frac{Z_{ion}(8.29x + x^4)}{0.06x^{-1} + 4 + 7.4x + x^4}, x = c_1 \left(\frac{\tilde{v}}{1.54c_2} \right)^{1 + \frac{1.83}{Z_{ion}}}$$

$$c_1 = 1 - 0.26 \exp\left(-\frac{Z_t}{11} - \frac{(Z_{ion} - Z_t)^2}{9}\right) \quad (2.32)$$

$$c_2 = 1 + 0.03\tilde{v} \ln(Z_t), \tilde{v} = Z_{ion}^{-0.543} \frac{v_{ion}}{v_B}$$

где Z_{ion} – атомный номер БТИ, Z_t – атомный номер элемента-мишени, v_{ion} – скорость ионов, v_B – скорость Бора. Это выражение позволяет оценить равновесный заряд иона в произвольной мишени. Похожие модели были предложены в работах [158] и [159].

БТИ может ионизировать несколько электронами одного и того же атома мишени. Потенциал ионизации иона больше, чем у нейтрального атома [160]. Он зависит от конкретной конфигурации электронных заселённости всех оболочек иона. Общая тенденция состоит в том, что потенциал ионизации возрастает с увеличением заряда (степени ионизации) иона [161]. Это означает, что для многократно ионизированного иона мишени потенциалы ионизации возрастают, что затрудняет ионизацию каждого последующего электрона [161].

Из-за этой разницы использование в расчёте потенциалов ионизации атомов, приводит к артефакту излишнего количества ионизаций и, следовательно, более высоким потерям энергии, чем при учёте изменения потенциала ионизации. Нелинейный отклик мишени на изменение потенциалов ионизации, является причиной необходимости

корректировки потерь энергии в рамках борновского приближения, что делается ведением эффективного заряда.

Важно помнить о различии между равновесным зарядом и эффективным зарядами иона [112]. Если первый представляет собой реальный заряд иона, который может быть измерен в экспериментах, то второй представляет собой фиктивный заряд, не соответствующий реальному, а служащий другим целям. А именно, эффективный заряд эмпирически корректируется для воспроизведения правильных потерь энергии ионов в рамках выбранной в представляемой работе модели линейного отклика (первый порядок по теории возмущений, первое борновское приближение). В рамках теории линейного отклика равновесный заряд даёт тормозную способность иона, значительно превышающую измеренную в экспериментах. Эффективный заряд используется как параметр, устраняющий эту проблему.

На практике эффективный заряд позволяет легко масштабировать расчёты потерь энергии между различными элементами. Достоверно рассчитанные потери энергии для одного иона с зарядом Z_1 (например, протонов) позволяют оценить торможение другого иона с зарядом Z_2 при их равной скорости v как:

$$S_e(Z_2, v) = S_e(Z_1, v)(Z_2/Z_1)^2 \quad (2.33)$$

Как будет показано ниже, правило масштабирования следует из зависимости потерь энергии от заряда иона,

Одна из наиболее распространённых моделей эффективного заряда была разработана Бором [18] и позже скорректирована Баркасом [162]:

$$Z_{eff}(v) = Z_{ion} \left[1 - \exp\left(-\frac{v}{v_0} Z_{ion}^{-\frac{2}{3}}\right) \right], \quad (2.34)$$

где $v_0 = A \times c$ и c - скорость света в вакууме. В модели Бора $A = \alpha = 1/137$, тогда как модель Баркаса предполагает $A = 1/125$, что значительно улучшает согласие с экспериментом потерь энергии, рассчитанных в рамках теории линейного отклика.

Формула Баркаса основана на приближении малой вероятности отрыва от налетающего иона электронов, имеющих скорости выше скорости БТИ. Эта модель очень удобна своей простотой, поскольку зависит только от атомного номера и скорости иона. Это простое приближение позволяет описывать энергетические потери БТИ с энергией

от нескольких МэВ до ТэВ, без отслеживания сложных процессов обмена электронами между ионом и мишенью [16,22,106].

Существуют и более сложные выражения для эффективного заряда. Можно отметить разработанную Брандтом и Китагавой [163], модель заряженной частицы конечных размеров, которая учитывает зависимость эффективного заряда $Z_{eff}(v, q)$ от передаваемого в столкновении импульса. Эта модель позволяет учитывать эффекты столкновений с прицельными параметрами, меньшими радиуса иона, когда электрон мишени может взаимодействовать с не полностью экранированным зарядом ядра налетающего иона. Фактически, модель учитывает свойства мишени. Модель Брандта-Китагавы используются в стандартных кодах, моделирующих пробеги ионов в твёрдых телах, таких как SRIM [21], GEANT4 [108] и FLUKA [107].

Однако, анализ [151] двух подходов показал незначительное различие в величине рассчитанных S_e . Более того, исследование применения различных зарядовых формул в рамках формализма ДСФ-ФЭП (ДСФ-КДФ) - показало, что использование формулы Баркаса [155,162] даёт наилучшее согласие рассчитанных электронных потерь энергии с экспериментальными данными [118]. Поэтому формула Баркаса была использована во всех расчётах, представленных в этой работе.

Практическая рекомендация состоит в том, что для оценки реалистичного заряда иона после прохождения определённой толщины вещества следует использовать равновесный заряд. Для расчётов неупругих потерь энергии иона в приближении линейного отклика (теория возмущений первого порядка) нужно использовать эффективный заряд.

2.3.1.7. Рассеяние на атомах мишени. Эффективный заряд атомов мишени

При рассеянии электронов на атомах мишени используемый ДСФ-КДФ формализм автоматически учитывает то, что электроны низких энергий взаимодействуют с коллективными модами атомной решётки – фононами. Напротив, электроны высоких энергий рассеиваются на замороженной структуре динамически изолированных атомов [120,121,164].

При скоростях налетающих электронов больших электронных скоростей на внутренних атомных оболочках, происходит переход от экранированного к

неэкранированному потенциалу взаимодействия налетающей электрона с ядром атома среды. Этот переход можно учесть изменением экранировки заряда ядра рассеивающего иона решётки, участвующего в акте рассеяния с налетающей со скоростью v электрона. Это приближение аналогично формуле Баркаса для эффективного заряда налетающего иона [20,111]:

$$Z_t = 1 + (Z_{a-1}) \left[1 - \exp\left(-\frac{v}{v_0} Z_{a-1}^{-\frac{2}{3}}\right) \right] \quad (2.35)$$

Где $Z_{a-1} = Z_a - 1$, Z_a усреднённый атомный номер атомов многоатомной мишени и v скорость налетающего электрона.

Применение уравнения (2.35) обосновывается тем, что при упругом рассеянии медленного электрона эффективный заряд атома мишени снижается до 1, тем самым, с учётом ДСФ-КДФ формализма, удовлетворяя приближению рассеяния на фононах [117]. С другой стороны для быстрых электронов, эффективный заряд совпадает с зарядом неэкранированного атомного ядра, обеспечивая, снова, с учётом мгновенного приближения ДСФ-формализма, описание рассеяния сечением Резерфорда с искусственно введённой экранировкой (сечение Мотта) [90,165]. Таким образом, уравнение (2.35) обеспечивает в рамках единого подхода гладкий переход между двумя предельными случаями. Рисунок 2.2 иллюстрирует использование для расчёта длины свободного пробега (ДСП) электронов различных сечений упругого рассеяния электронов в SiO_2 . Коэффициенты для расчёта ФЭП взяты из работы [16].

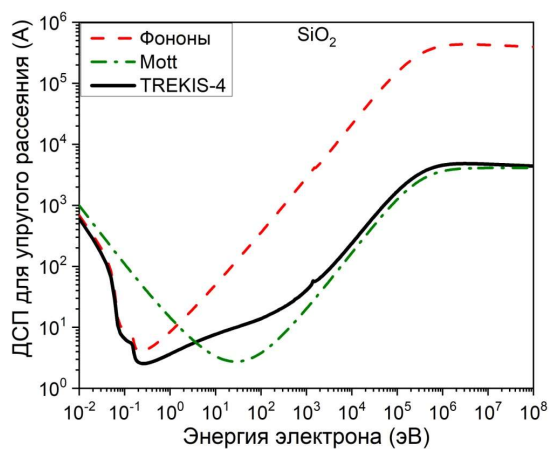


Рисунок 2.2 - Сечения упругого рассеяния электрона на атомной подсистеме SiO_2 , рассчитанные с использованием ФЭП, формулы Мотта и в фононном приближении [16]

Представленные в диссертационной работе результаты МК расчётов были получены в предположении $Z_t = 1$, значению близкому к электрическим состояниям [78,166] («эффективным зарядам») атомов мишеней, исследовавшихся в работе. Применение этого приближения обосновано отличным согласием полученных результатов с экспериментом.

2.3.1.8. Проверка сечений, построенных с использования формализма ДСФ-ФЭП

Проверка [167] построенных сечений проводилась сравнением (см., например, рисунок 2.3 для Al_2O_3) рассчитанных длин пробегов электрона с базой данных NIST [168,169], в которой представлены как экспериментальные и рассчитанные длины, так и длины, полученные с использованием собственной формулы [169].

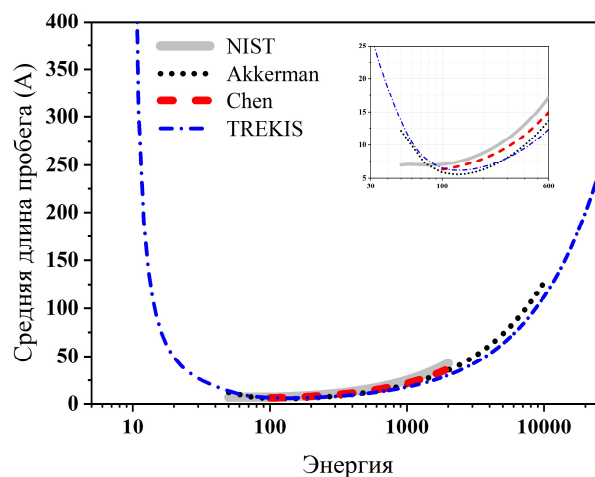


Рисунок 2.3 - Средние длины свободного пробега электронов до неупругого столкновения в оксиде алюминия. Для сравнения приведены данные из базы NIST [168] и расчётов по представленной в NIST формуле [169]

Для широкого интервала зарядов ионов Z (Ti ($Z=22$), Xe ($Z=54$), Au ($Z=79$)) были посчитаны кодом TREKIS зависимости ионизационных потерь $(dE/dx)_e$ от энергии налетающей частицы в оксиде алюминия. В использованных TREKIS сечениях использовалась ФЭП, восстановленная из данных оптических экспериментов [105] (рисунок 2.4. и таблица 2.2).

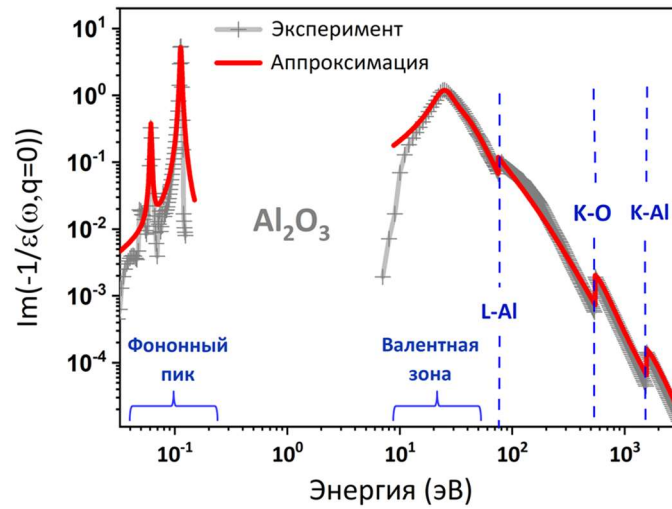


Рисунок 2.4 - Восстановленная из оптических данных функция потерь Al_2O_3

Таблица 2.2 - Параметры ФЭП окиси алюминия, восстановленной из оптических экспериментов

Осцилляторные пики	E_{oi}	A_i	γ_i	kk -сумма	f -сумма (N_e)
Валентная зона $N_{os}=3$	25,4	275	12,5	0,7051	24,42 (24)
	38	520	38		
	36	84	6		
L-оболочка Al	80	620	160	0,019	15,99 (16)
K- оболочка O	545	270	380	0,00027	5,84 (6)
K- оболочка Al	1565	178	1200	$2 \cdot 10^{-5}$	3,92 (4)
фононы $N_{os}=2$	0,1125	0,003	0,005	0,2491	--
	0,061	4,5E-05	0,002		
Общая сумма:				0,9742	50,18 (50)

Рисунок 2.5 представляет сравнение рассчитанной ФЭП окиси алюминия с результатами применения кодов SRIM [21] и CasP [170,171]. Все расчёты хорошо согласуются между собой, показывая менее чем 10% различие в предсказанных высотах брегговского пика. Положение этого пика, рассчитанного с использованием сечений, полученных в рамках диэлектрического формализма, и пакета SRIM практически совпадают. Пик, определенный с помощью кода CasP, немного смещён относительно этих расчётов в область меньших энергий.

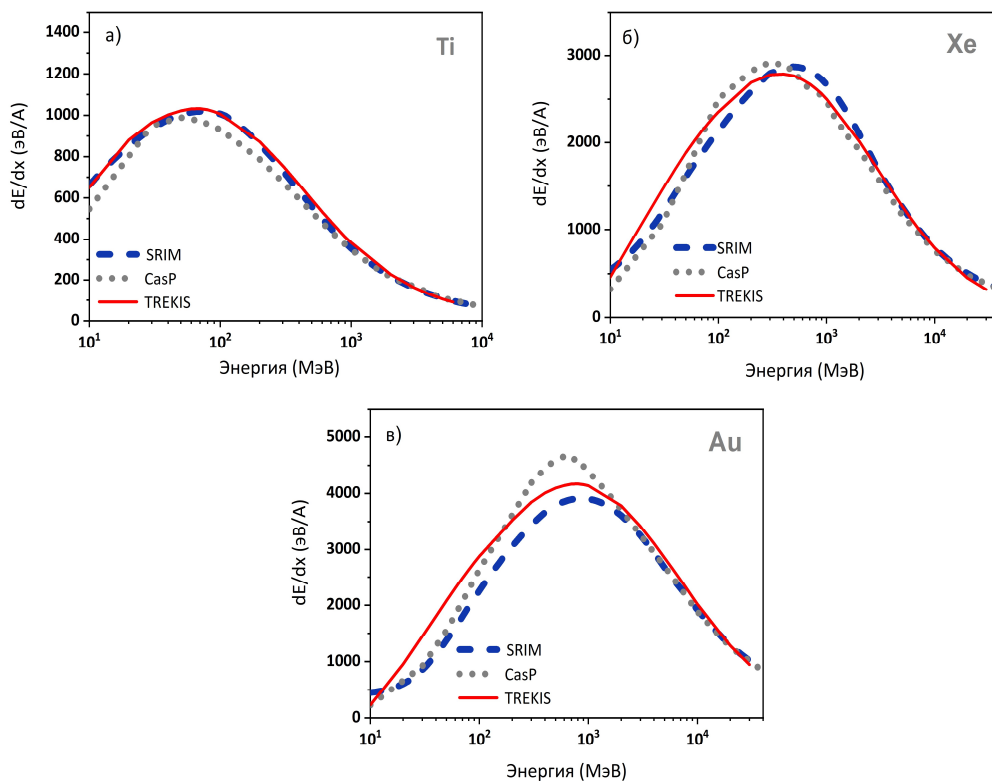


Рисунок 2.5 – Рассчитанные в TREKIS электронные потери энергии в Al_2O_3 ионов (а) Ti, (б) Xe, (в) Au в сравнении с результатами расчётов SRIM [21] и CasP [170,171]

На рисунке 2.6 сравниваются расчёты электронных потерь энергии, выполненные в приближении эффективного и равновесного зарядов.

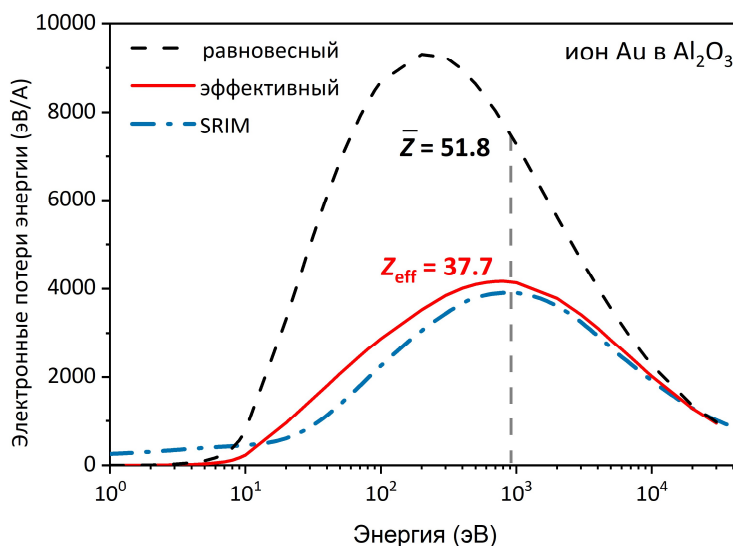


Рисунок 2.6 - Электронные потери энергии иона 900 МэВ Au в Al_2O_3 , рассчитанные с помощью равновесного среднего заряда и в зависимости от эффективного заряда (TREKIS [16]). Результаты расчётов сравниваются с потерями, рассчитанными кодом SRIM [21]

2.4. Релятивистская функция потерь

Аналитические модели, описывающие рассеяние частиц высоких энергий, обычно разбивают сечения на близкие и дальние столкновения, и часто требуют подгоночных параметров для воспроизведения экспериментальных результатов. Типичным примером является формула Бете для электронных потерь энергии, которая содержит множество различных поправок [172,173], обеспечивая при этом расчёт только тормозной способности при рассеянии заряженных частиц на атомах. Дифференциальные сечения, необходимые для Монте-Карло моделей, не описываются в рамках подхода Бете-Блоха, и его применение в МК-кодах к реалистичным материалам, особенно соединениям, ограничено [16,174].

В релятивистском случае продольная часть двойного дифференциального сечения выражается через ФЭП следующим образом [91]:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dWdQ}\right)_l = \frac{Z_{eff}^2(E)}{n_{at}\pi a_0 m_e c^2 \beta^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{W}{T}\right)\right]^{-1} \times \frac{2Mc^2}{WQ(Q+2Mc^2)} W \frac{Q+m_t c^2}{m_e c^2} \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(W,Q)}\right) \quad (2.36)$$

Однако, в релятивистском случае численное интегрирование функции потерь в форме Ричи-Хауи по всей очень большой области возможной передачи энергии и импульса становится очень требовательным ко времени вычислений, чтобы использовать его в эффективном релятивистском Монте-Карло коде. Для того, чтобы решить эту проблему была построена аналитически решаемая модель релятивистского сечения [22,175]. Эта модель использует единый подход для любого типа заряженных частиц и не использует деления столкновений на близкие и далёкие.

При построении аналитического вида сечения было использовано то, что для быстрых частиц, особенно релятивистских, ширина осциллятора Ричи-Хауи намного меньше максимальной передаваемой энергии и импульса ($\gamma \ll W, Q$).

Замечая, что в пределе $\gamma \rightarrow 0$ выполняется соотношение

$$\delta(t) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{t^2 + \gamma^2} \quad (2.37)$$

можно перейти от функции потерь в форме Ричи-Хауи к сумме дельта функций

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(W, Q)}\right) = \sum_{i=1}^{N_{osc}} \tilde{\alpha}_i \delta(W^2 - E_{center}^i(Q)^2) \quad (2.38)$$

При этом каждый дельта-осциллятор центрируется в своей собственной позиции $E_{center}^i(Q) = E_{0_i} + Q$.

Коэффициенты $\tilde{\alpha}_i$ определяются как:

$$\tilde{\alpha}_i = \frac{\pi A_i}{2W} = \frac{\alpha_i(0)}{W} \quad (2.39)$$

Где коэффициенты A_i те же, что были введены выше в осцилляторах Друде. $\alpha_i(0) = \pi A_i/2 = \int_{I_p}^{\infty} W \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(W, Q=0)}\right)_D dW$ не зависит от Q и W . Коэффициент $1/2$ получается из-за приведения квадрата аргумента дельта-функции к линейному через его корни:

$$\delta[f(x)] = \sum_k \frac{1}{|f'(x)|} \delta(x - x_k) \quad (2.40)$$

Квадрат аргумента внутри дельта-функции приводит к двум решениям. Отрицательное решение отбрасывается, и результирующая функция потерь принимает вид:

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(W, Q)}\right) = \sum_{i=1}^{N_{osc}} \tilde{\alpha}_i \delta(W - (E_{0_i} + Q)) \quad (2.41)$$

Подобный метод был предложен еще Фано в [121], но только для близких столкновений (предел большого переданного импульса, $((W, Q) \gg E_{0_i})$, что также приводит к $\delta_i(W - (E_{0_i} + Q))$, хотя это явно не написано в [121], поскольку полный расчёт не был проведен Фано.

Выражение (2.41) отличается и от модели Лильеквиста [91] тем, что в предложенном подходе сохраняется положение центра осциллятора внутри дельта-функции и, таким образом, модель не ограничивается приближением близких столкновений.

Ниже будет продемонстрировано, что модель хорошо работает для произвольного переданного импульса.

Аппроксимация функции потерь с помощью дельта-функции Дирака, сосредоточенной вокруг среднего потенциала ионизации мишени, $\langle I_p \rangle$, и интегрирование

(2.8) и (2.24) даёт хорошо известную формулу Бете-Блоха [176,177] для неупругих потерь энергии БТИ на правом плече Брэгговского пика [121]:

$$S_e(E) = \frac{4\pi Z_{eff}^2 Z_t n_{at} e^4}{m_e c^2 \beta^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e c^2 \beta^2}{\langle I_p \rangle (1 - \beta^2)} \right) - \beta^2 \right] \quad (2.42)$$

В принципе, любую функцию можно аппроксимировать с произвольной точностью с помощью набора дельта-функций, однако главное преимущество представленного подхода заключается в том, что КДФ сначала разлагается на небольшое количество осцилляторов типа Друде, которые затем строго приводятся к дельта-функциям. Эта процедура определяет количество дельта-функций и их параметры. Полученное таким образом небольшое количество дельта-функций удобно для практических приложений и реализаций.

Пример релятивистской функции потерь для алюминия представлен на рисунке 2.7.

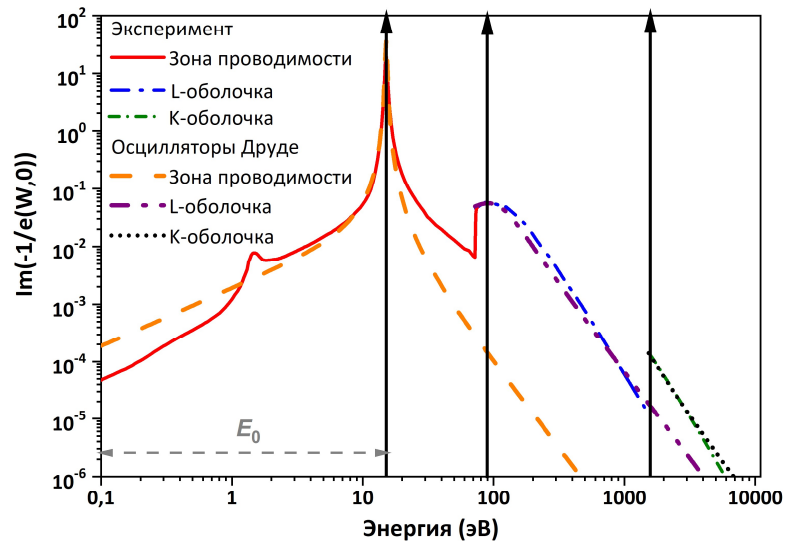


Рисунок 2.7 - Функция потерь алюминия ($Q = 0$) с подгоночными коэффициентами осцилляторов, приведёнными в [16]. Стрелки обозначают дельта-осцилляторы

Интеграл от дельта-функции не равен нулю, только если выражение внутри дельта-функции находится в пределах интегрирования. Условие

$$W - (E_{0i} + Q) = 0 \quad (2.43)$$

отражает равенство нулю аргумента i -ой дельта-функций. Это условие и два выражения для максимальных и минимальных импульсов, предающихся при рассеянии частиц-плоских волн

$$Q_{\pm} = \sqrt{\left(\sqrt{E(E + 2Mc^2)} \pm \sqrt{(E - W)(E - W + 2Mc^2)}\right)^2 + (m_t c^2)^2 - m_t c^2} \quad (2.44)$$

$$= W - E_{0_i}$$

определяют верхние и нижние значения переданной энергии, между которыми аргумент i -ой дельта-функций равен нулю

$$\tilde{W}_{\pm}^i \neq W_{\pm}^{tot} \quad (2.45)$$

Где W_{\pm}^{tot} – границы полной области интегрирования, определяемые выражениями (2.45). Подстановка \tilde{W}_{\pm}^i в выражение для Q_{\pm} даёт границы этой области по переданному импульсу для i -ой дельта-функций:

$$\tilde{Q}_{\pm}^i \neq Q_{\pm}^{tot} \quad (2.46)$$

Т.е. из общей области интегрирования по возможным переданным энергиям и импульсам $(W_{\pm}^{tot}, Q_{\pm}^{tot})$ выделяется набор из i «небольших» областей $\{(\tilde{W}_{\pm}^i, \tilde{Q}_{\pm}^i)\}_i$ (см. рисунок 2.8). в которых подинтегральные выражения в полном сечении рассеяния и средней длине пробега отличны от нуля. Подобное сужение области интегрирования резко сокращает время численного вычисления этих интегралов для релятивистских частиц, что делает возможным их использование в работоспособном Монте-Карло коде. Этот эффект не выделялся в предыдущих работах [91,178] из-за отсутствия положения i -осциллятора внутри аргумента i -ой дельта-функции.

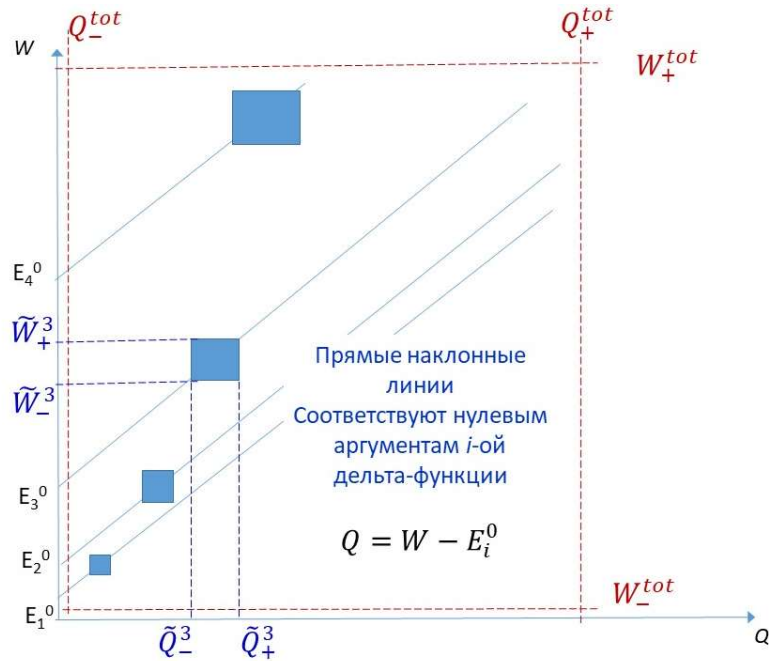


Рисунок 2.8 - Сужение области интегрирования по переданной энергии и импульсу при использовании модельной релятивистской ФЭП

Построенная функция потерь [22,175] (а) подходит для описания рассеяния любого типа релятивистских заряженных частиц, (б) не разделяет столкновения на близкие и дальние и (в) её можно использовать в интервале энергий налетающих частиц от реализующих Брегговской пик электронных потерь энергии до инициирующих начало тормозного излучения. Эффективность использования этой функции потерь обусловлена простой процедурой введения положений осцилляторов в область значений дельта-функций и использованием конечной суммы дельта-функций.

Далее будут представлены примеры применения релятивистских функций потерь для Al, как примера элементарной металлической мишени, Si, как полупроводника, и SiO₂, как составного диэлектрика. При этом использовались коэффициенты для осцилляторов типа Друде полученные в работе [16].

Таблица 2.3 представляет соответствующие коэффициенты для алюминия. Небольшой пик в зоне проводимости алюминия при 1,48 эВ (см. рисунок 2.9), соответствующий поверхностным плазмонам [16], здесь не учитывался. В случае, если коэффициент E_0 был ниже потенциала ионизации I_p оболочки, он сдвигался к $E_0 = I_p$.

Таблица 2.3 - Коэффициенты дельта-осцилляторов для твердого алюминия.

Оболочка	E_0 (eV)	$\alpha(0)$ (eV ²)
К-оболочка	1520	158
L1-оболочка	150,7	164
L2- оболочка	111	260
L3- оболочка	110	517
Зона проводимости	15,1	385

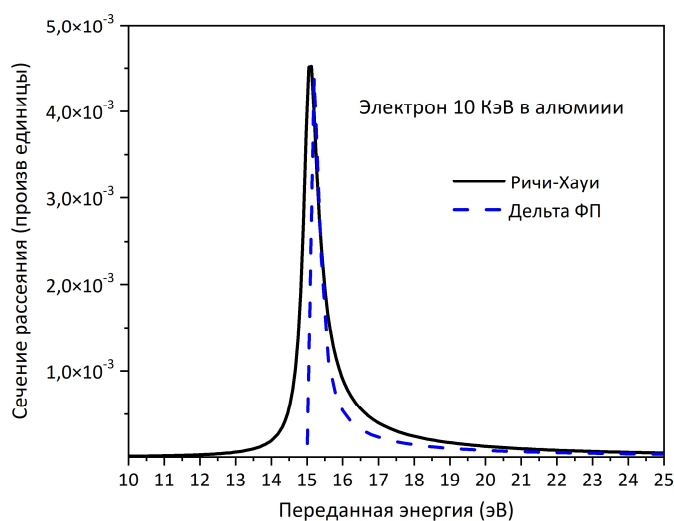


Рисунок 2.9 - Дифференциальные сечения неупругого рассеяния электрона с энергией 10 кэВ в твёрдом алюминии. Сравниваются два случая: дельта-функциональная функция потерь и численно интегрированная по Ричи-Хауи

На рисунке 2.10 показаны неупругие сечения электронов и позитронов и соответствующие длины свободного пробега в алюминии, рассчитанные с использованием релятивистской ФЭП. Можно увидеть отличное согласие между различными подходами в нерелятивистском диапазоне энергий, как для электронов, так и для позитронов. До энергий ~ 1 ГэВ наблюдается очень хорошее согласие со стандартными моделями, такими как PENELOPE [3] и эмпирическим атомным сечением RBEV [29]. При больших энергиях различия становятся заметными, что связано с тем, что не учитывается поперечный вклад в сечение рассеяния. Погрешность составляет $\sim 20\%$

при 1 ГэВ, 10% при ~ 10 МэВ и менее $\sim 1\%$ при $E < 1$ МэВ. Однако, даже при энергии 10 ГэВ расхождение с моделью RBEV составляет лишь около 30%.

Для позитронов наблюдается такое же хорошее согласие с другими моделями [48]. Как и ожидалось, неупругая длина свободного пробега позитрона практически совпадает с длиной свободного пробега электронов вплоть до низких энергий, где она становится немного короче [3].

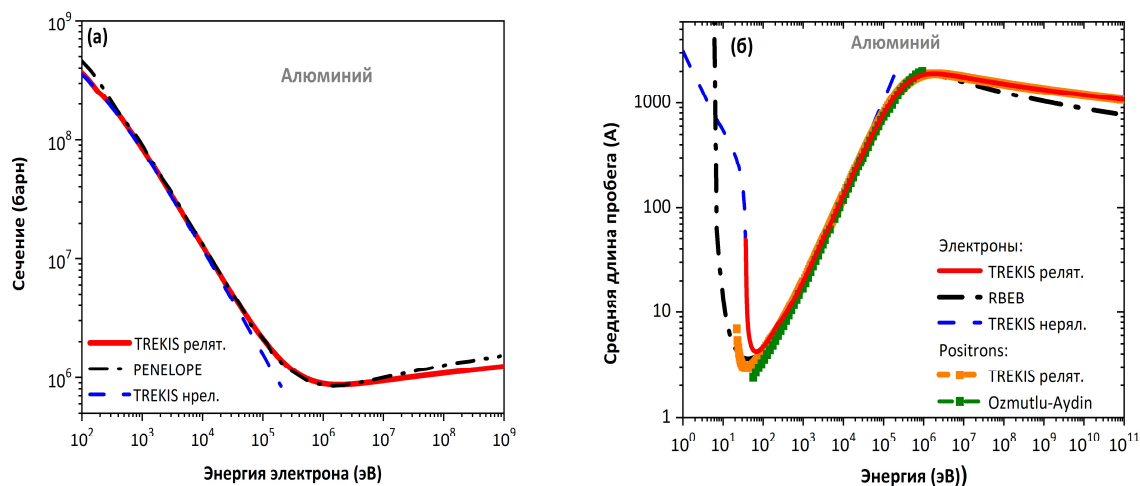


Рисунок 2.10 - (а) Сечения неупругого рассеяния электронов в твёрдом алюминии, рассчитанные с использованием дельта-функциональной ФЭП, в сравнении с результатами PENELOPE [3] и нерелятивистскими расчётами с помощью TREKIS [6]. (б)

Соответствующие длины свободного пробега для электронов и позитронов сравниваются с рассчитанными с использованием эмпирических атомных сечений RBEV для электронов, [29], и результатами из [29] и [48] для позитронов

Оболочечное («атомное») приближение не может описать низкоэнергетический режим, в котором становятся существенными эффекты зонной структуры. В случае алюминия полученные уравнения хорошо работают вплоть до энергии электронов $E_{min} \approx 38$ эВ. При более низкой энергии электронов модель дельта-осцилляторов перестаёт работать. Но, низкая предельная энергия подтверждает широкую применимость полученных формул.

Алюминий имеет узкий пик в функции потерь в зоне проводимости (рисунок 2.9), который хорошо аппроксимируется дельта-функцией; Для других материалов это не всегда так. Могут присутствовать более широкие пики, особенно в диэлектриках, что приводит к (а) необходимости использовать более одного пика для описания валентной зоны и (б) ограничивает применимость при низких энергиях более высоким значением,

определяемым наивысшим значением пика в группе. С другой стороны, более низкие энергии падающих частиц предполагают небольшие пределы интегрирования, и, таким образом, возможна численная оценка сечений с помощью осцилляторов Друде (или других численных моделей) [16]. В любом случае описание низкоэнергетического режима рассеяния выходит за рамки релятивистского приближения.

Примеры неупругих длин свободного пробега электронов в полупроводнике (Si) и диэлектрике (SiO₂) по сравнению с нерелятивистскими расчетами TREKIS показаны на рисунке 2.11. Параметры соответствующих дельта-осцилляторов показаны в таблицах 2.4 и 2.5.

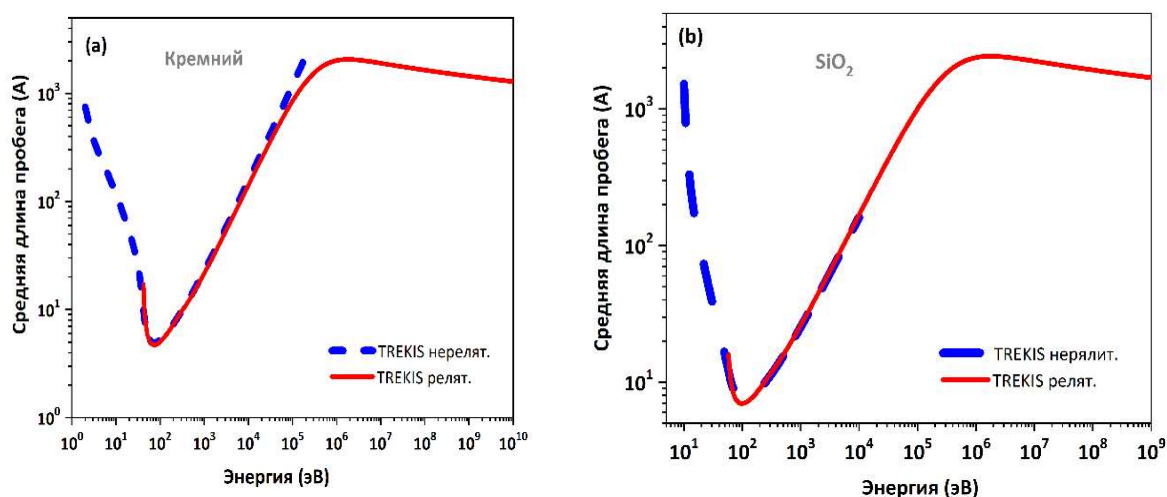


Рисунок 2.11 - Сечения неупругого рассеяния электронов, рассчитанные с использованием дельта-функциональной ФЭП, по сравнению с результатами нерелятивистских расчётов с помощью TREKIS [6] в (а) кремнии и (б) SiO₂

Таблица 2.4 - Параметры дельта-осцилляторов ФЭП для твёрдого кремния

Оболочка	E_0 (eV)	$\alpha(0)$ (eV ²)
K1-оболочка	1865	214
L1-оболочка	175	224
L2- оболочка	125	212
L3- оболочка	150	432
Валентная зона	16.8	424

Таблица 2.5 Параметры дельта-осцилляторов ФЭП для твердого SiO₂.

Оболочка	E_0 (eV)	$\alpha(0)$ (eV ²)
Si K-оболочка	1865	341
Si L1- оболочка	175	358
Si L2- оболочка	125	339
Si L3- оболочка	150	690
O K- оболочка	540	350
Валентная зона	19	78
	22	156
	26	313

Очень хорошее совпадение результатов расчётов для представленных материалов подтверждают, что построенная релятивистская модель может описывать широкий спектр материалов: металлы, полупроводники и изоляторы. Она работает и для составных материалов, причём, без применения правила аддитивности Брэгга [49].

Полученные дельта-функционные ФЭП были применены и для расчёта тормозной способности (S_e) тяжёлых ионов. Приближение Баркаса применялось для величины эффективного заряда этих ионов [16,162]. Рисунок 2.12 представляет Расчётные тормозные способности (потери энергии) для протона и иона золота в твёрдом алюминии. Для ФЭП мишени использовались те же параметры, что и выше (Таблица 2.2).

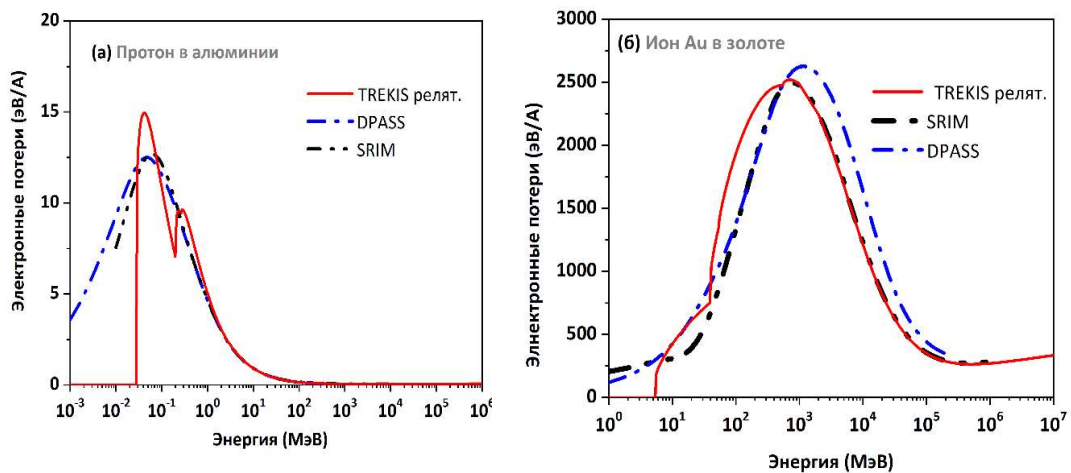


Рисунок 2.12 - Сравнение рассчитанных тормозных способностей (потери энергии, S_e) для (а) протонов и (б) ионов Au в твёрдом Al со стандартными кодами: TREKIS [16], SRIM [20], DPASS [179]

Этот рисунок демонстрирует, что потери энергии протонов и ионов хорошо согласуются со стандартными кодами в широком диапазоне промежуточных энергий ионов, особенно для более тяжёлых ионов.

Для протонов наблюдается плохое согласие на низкоэнергетическом плече кривой Брэгга, так как первое борновское приближение для них плохо описывает этот режим [180].

Для тяжёлых ионов используемый эффективный заряд Баркаса даёт сопоставимое согласие с точными осцилляторами Друде, используемыми в TREKIS. Для иона Au в Al вычисления ограничиваются при низких энергиях энергией 5,5 МэВ.

Аналогичная ситуация наблюдается и в полупроводниках (рисунок 2.13) и диэлектриках (рисунок 2.14). При этом согласие тормозной способности тяжёлых ионов на низкоэнергетическом плече Брегговской кривой даже лучше, чем в случае алюминия. Параметры ФЭП для этих материалов приведены в таблицах 2.4 и 2.5. Наблюдаемые резкие скачки потерь энергии являются результатом интегрирования с дельта-функциями на каждой атомной оболочке, т.е. они являются неотъемлемой частью релятивистской модели.

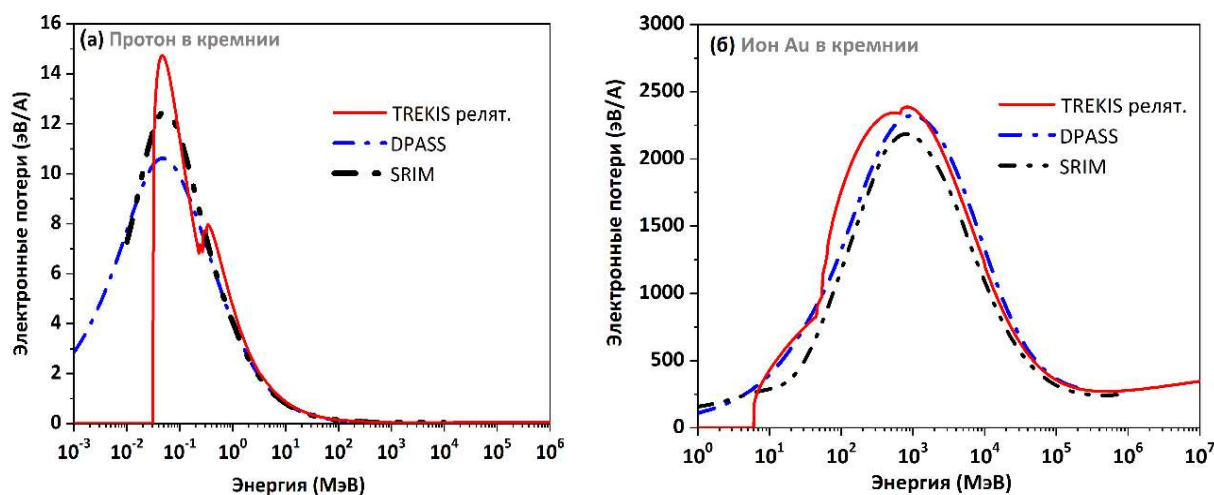


Рисунок 2.13 - Сравнение рассчитанных тормозных способностей (потери энергии, S_e , уравнение (18)) протонов (а) и ионов Au (б) в твёрдом Si со стандартными кодами: TREKIS [16], SRIM [181], DPASS [182]

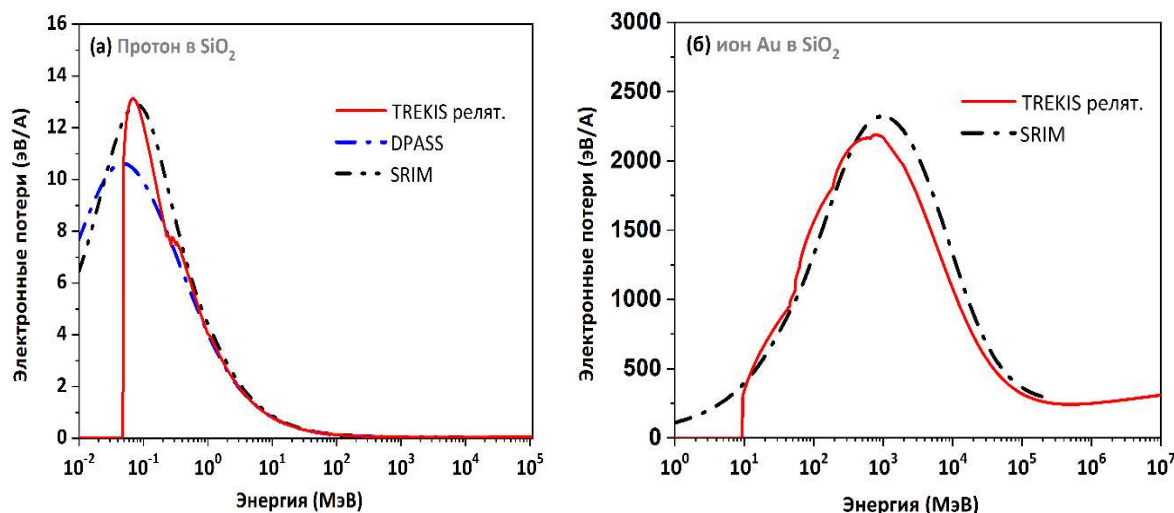


Рисунок 2.14 Сравнение рассчитанных тормозных способностей (потери энергии, S_e) протонов (а) и ионов Au (б) в твёрдом SiO_2 со стандартными кодами: TREKIS [16], SRIM [181]

2.5. Кинетика электронной подсистемы

Формирование возбуждённого электронного ансамбля диэлектрика в окрестности траектории БТИ начинается с момента ионизации материала налетающим ионом. В акте ионизации создаётся новый электрон, оставляющий дырку на глубокой атомной оболочке или в валентной зоне/зоне проводимости материала.

В коде TREKIS в начальном состоянии электроны мишени рассматриваются как покоящиеся частицы. Масса и заряд ионизируемого электрона задаются параметрами свободного электрона: $m_t = m_e$, $Z_t = 1$. Ионизируемая оболочка или зона выбирается по парциальному сечению ионизации, нормированному на полное сечение [16, 115]. В случае ионизации валентной зоны энергетическое состояние, из которого возбуждается электрон, выбирается в соответствии с невозмущённой плотностью электронных состояний (ПЭС, DOS) для начального и конечного состояний, соответствующих переданной энергии δE [183]. Затем из энергии налетающего электрона вычитается переданная энергия и рассчитывается угол рассеяния [56]. Возбуждаемый электрон получает энергию, равную разнице между переданной энергией и его потенциалом ионизации (или энергетическим состоянием в валентной зоне плюс ширина запрещённой зоны) $E_{kin,2} = W - I_p$, где I_p — потенциал ионизации оболочки, из которой он

испускается. Импульс электрона определяется законами сохранения энергии и импульса, рассчитанными до вычитания потенциала ионизации.

Потенциалы ионизации для различных оболочек элементов периодической таблицы показаны на рисунке 2.15. Отметим, что потенциалы ионизации атомов в химическом окружении (твёрдом теле) смещены по отношению к атомным из-за смены валентных оболочек на валентную зону, влияющую на экранирование электронов ионных остовов. Расчеты электронных уровней энергии для твёрдых тел возможны с помощью всеэлектронного ТФП (DFT) или методов Хартри-Фока [184–186]. Однако, подобные расчёты очень требовательны к машинному времени. На практике почти все модели МС используют атомные потенциалы ионизации в качестве приближения к потенциалам ионизации твёрдых тел.

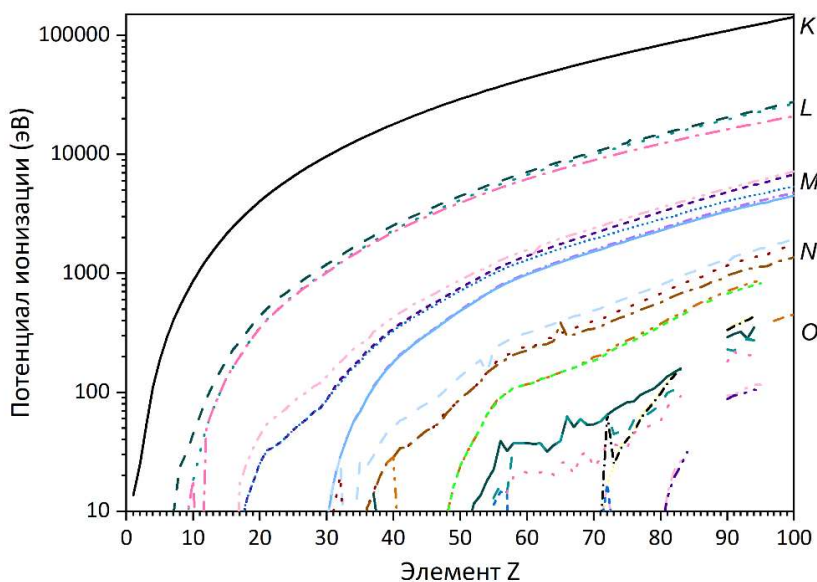


Рисунок 2.15 - Потенциалы ионизации различных оболочек (отмечены справа) изолированных нейтральных атомов в основных состояниях [148].

Парциальные параметры рассеяния иона Kr в окиси алюминия представлены на рисунке 2.16.

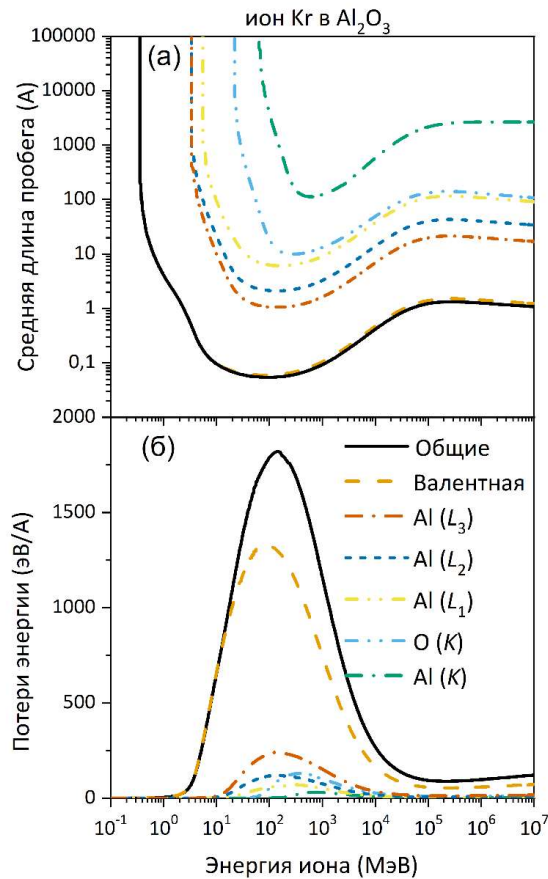


Рисунок 2.16 - Рассчитанные с помощью TREKIS [16,22] полная и парциальные неупругие (а) длины свободного пробега и (б) потери энергии иона Kr, рассеивающегося на различных оболочках и валентной зоне Al_2O_3

Следует отметить, что БТИ взаимодействует со многими электронами одного и того же атома, и его потенциал, создаваемый высоким зарядом, влияет на нескольких соседних атомов, расположенных вокруг траектории иона. Это становится очевидным, если проанализировать длину свободного пробега тяжёлых ионов, которая намного короче, чем среднее межатомное расстояние в Al_2O_3 ($\sim 2 \text{ \AA}$), и даже меньше, чем среднее межэлектронное расстояние ($\sim 0,2 \text{ \AA}$), что ясно указывает на одномоментное взаимодействие ионов с более чем ближайшим электроном.

Рассеяние на валентной зоне материала преобладает в формировании общей длины свободного пробега иона. Рассеяние на более глубоких атомных оболочках происходит гораздо реже, формируя гораздо большую парциальную длину свободного пробега. Однако рассеяние на глубоких оболочках вносит заметный вклад в тормозную способность. Например, почти 30% потерь энергии иона Kr в Al_2O_3 приходится на рассеяние на глубоких оболочках. Это связано с тем, что при рассеянии на глубоких электронах оболочки ион теряет по крайней мере энергию, равную потенциалу ионизации

оболочки. Таким образом, хотя случаи рассеяния на электронах глубоких оболочек происходят реже, чем на валентной зоне, в каждом из них передаётся намного больше энергии, что приводит к сравнимым потерям энергии по этим каналам.

Аналогично взаимодействию БТИ, при описании взаимодействия образующихся свободных электронов с электронной подсистемой мишени, используются парциальные сечения взаимодействия с атомными оболочками и валентной зоной. Кроме этого, при описании разлёта электронов учитывается их рассеяние на атомной структуре: например, на оптических фонах, соответствующих пикам ФЭП при переданных энергиях $<0,1$ эВ.

Используемое в коде TREKIS приближение асимптотических траекторий предполагает, что между последовательными соударениями электроны движутся с постоянными скоростями по прямолинейным траекториям, а импульсы и энергии этих электронов изменяются только в момент рассеяния. Взаимодействие между образовавшимися в результате ионизации электронами не учитывается, что предполагает плотность возбуждённых электронов много меньшей объёмной плотности связанных электронов. В этом случае процессы ионизации при распространении «свободного» электрона в диэлектрике доминируют над процессами его рассеяния на подобном же электроном.

TREKIS также позволяет описывать и эмиссию электронов с поверхности материала, учитывая наличие потенциального барьера типа Экарта на границе раздела среда-вакуум [187].

Пример спектра электронов, созданных пролётом иона Au с энергией 2187 МэВ в LiF (до начала каскадов электронов), показан на рисунке 2.17. Этот типичный спектр следует закону Резерфорда при больших энергиях (значительно выше энергии пика плазмона $\hbar\omega_p \sim 20$ эВ), масштабируясь как $\sim 1/W^2$. При более низких энергиях имеет место заметное отклонение от этого закона. Это следует из того, что при низких передаваемых энергиях коллективные электронные эффекты (экранирование, образование плазмонов) определяют акт рассеяния, тогда как при переданных энергиях $W \gg \hbar\omega_p$ комплексная диэлектрическая функция стремится к единице, создавая неэкранированный потенциал [188]. Формула Резерфорда описывает рассеяние на неэкранированном кулоновском потенциале.

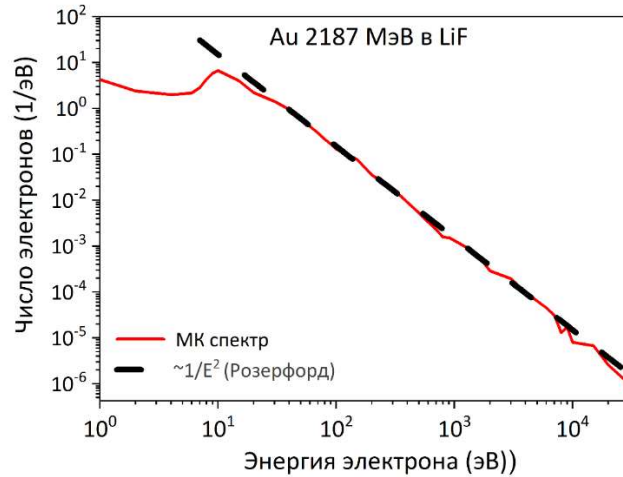


Рисунок 2.17 - Спектр электронов, генерируемых ионом Au с энергией 2187 МэВ в LiF, рассчитанный с помощью Монте-Карло кода TREKIS [16]. Для сравнения показана характерная форма резерфордовского рассеяния ($\sim 1/E^2$)

Угол отскока частицы-мишени с массой m_t (для электрона $m_t = m_e$), или атома после получения ею энергии W от налетающей частицы с кинетической энергией E и массой M равен:

$$\cos(\theta_r) = \frac{\sqrt{W}(E + m_t c^2 + M c^2)}{\sqrt{E}\sqrt{E + 2M c^2}\sqrt{W + 2m_t c^2}} \quad (2.47)$$

или в нерелятивистском случае:

$$\cos(\theta_r) = \sqrt{W} \frac{(M + m_t)}{\sqrt{4M m_t E}} \quad (2.48)$$

В твёрдом теле электрон, имеющий начальный импульс, определяемый углом отдачи, не обязательно будет вылетать под тем же углом. На выходе он будет взаимодействовать со средой, что может изменить направление его движения. Испущенный электрон приобретает угловое распределение, которое определяется ДСФ (ФЭП) мишени и связанным с ним двойным дифференциальным сечением рассеяния [117].

В среднем импульс испущенного электрона по-прежнему примерно пропорционален квадратному корню из энергии, но с уширенным распределением. Эта зависимость разрешённых передаваемых энергий и импульсов (или энергий отдачи Q и W) известна, как поверхность Бете. Линия $W=Q$ называется гребнем Бете [91,121] (см. рисунок 2.18).

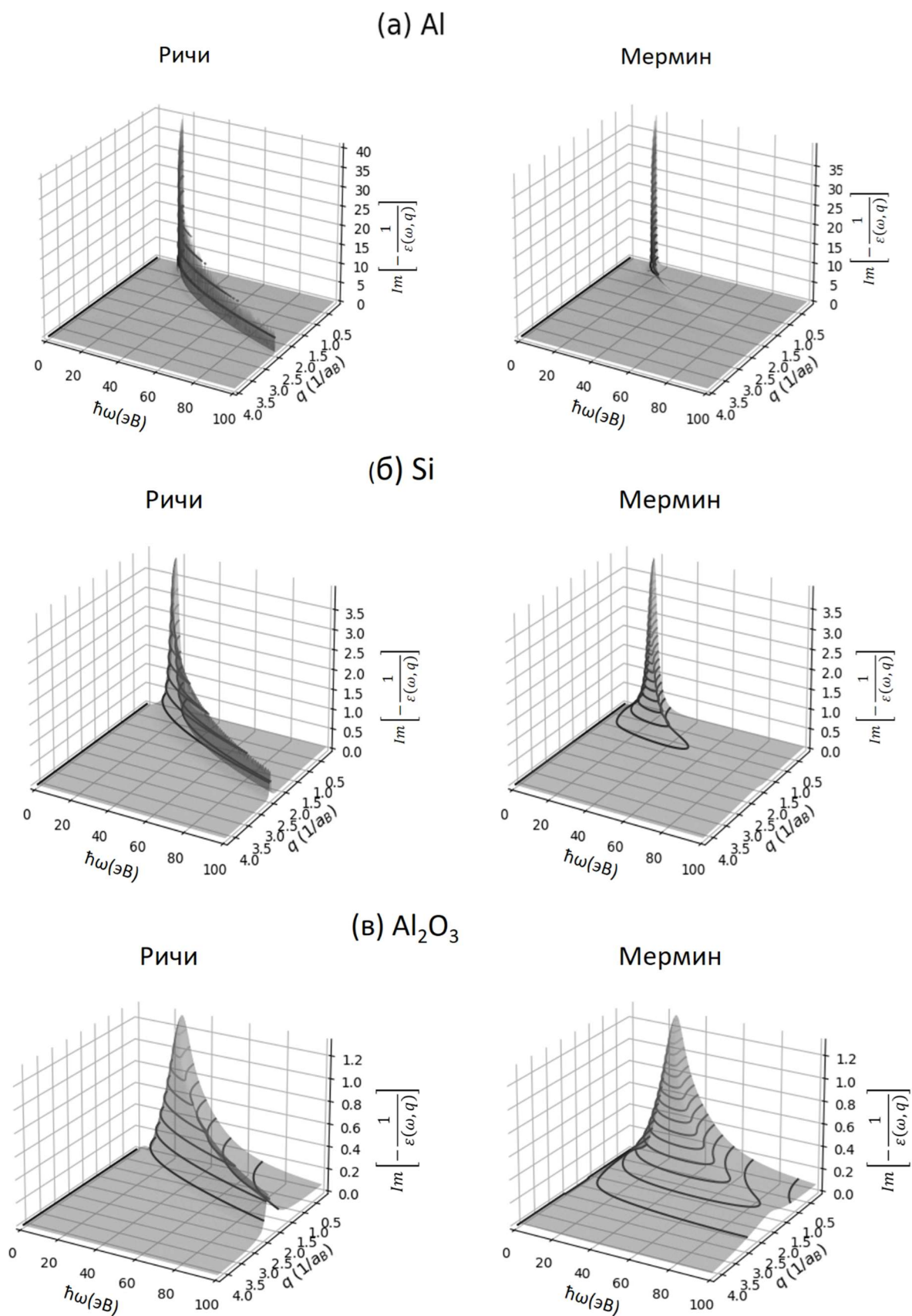


Рисунок 2.18 - Поверхности Бете для Al (а), Si (б), Al₂O₃ (в) и воды (г) в приближениях Ричи-Хауи и Мермина [138,189,190]

Так как масса иона во много раз больше массы электрона, угловая зависимость спектра первично выбитых электронов даже с учётом функции потерь составляет $\sim 1/\cos^4(\theta)$ и имеет максимум в направлении, перпендикулярном траектории БТИ (см. рисунок 2.19 [191]). Это означает, что большинство этих электронов имеют низкие энергии (большие прицельные параметры). Возникающая в результате лобовых столкновений небольшая часть электронов с высокими энергиями вылетает вдоль траектории БТИ.

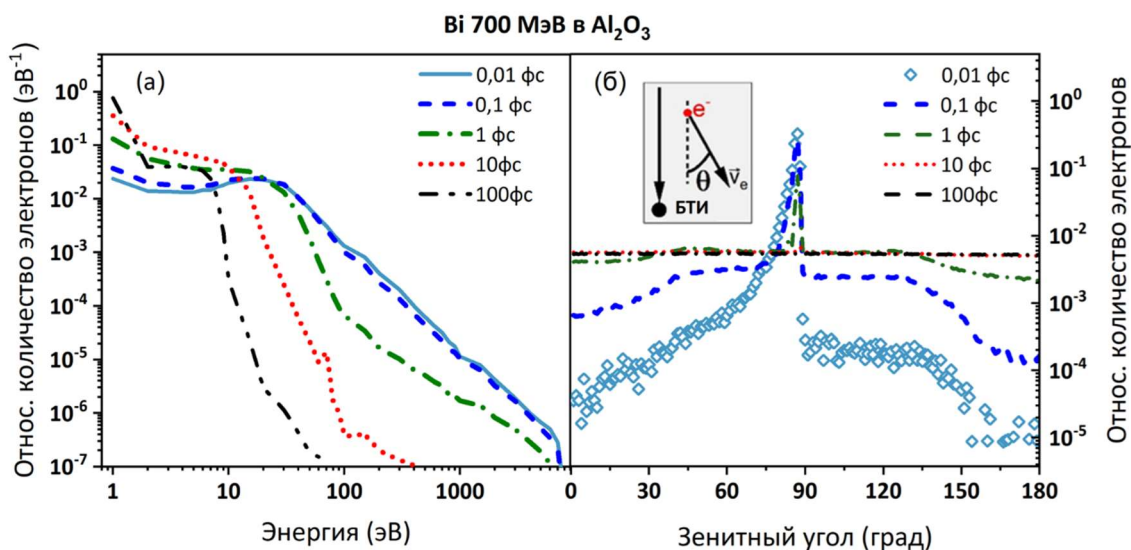


Рисунок 2.19 - (а) Спектр выбитых электронов в различные времена после пролета 700 МэВ Bi в Al₂O₃. (б) Распределение этих электронов по зенитному углу

Рисунок 2.19 показывает, что спектры первичных электронов на 0,01 фс и 0,1 фс практически полностью совпадают, то есть энергия электронов до 0,1 фс остается неизменной. На рисунке 2.19 видно, что на этих временах сохраняется выделенное направление движения электронов, из чего следует, что на этих временах быстрые электроны разлетаются баллистически, не успевая взаимодействовать с электронной подсистемой вещества.

Неупругое рассеяние электронов создаёт вторичные электроны, образуя электронные каскады различной форм и размеров, являющийся основным каналом перераспределения энергии между электронами. Число возникающих в каскадах вторичных электронов значительно больше, чем число первичных дельта-электронов, создаваемых непосредственно БТИ.

Стадия электронных каскадов длится обычно около ~ 100 фс (для каскадов, вызванных БТИ с энергиями близкими к реализующей брэгговский пик), но в ядре трека

каскады почти заканчиваются в течение ~ 10 фс после пролёта иона. Каскадная стадия определяет постоянно меняющееся число электронов и дырок, вовлечённых в эволюцию электронного ансамбля.

Упругое и неупругое рассеяние на атомах/электронах мишени превращает перенос первичных и вторичных электронов из баллистического в диффузионный. Обычно это занимает нескольких десятков фемтосекунд. Упругое рассеяние играет наиболее важную роль в рандомизации распределения угловых скоростей [106]. При упругом рассеянии на атомном ансамбле электроны также обмениваются кинетической энергией с атомами, нагревая атомную систему.

2.6. Кинетика дырочного ансамбля

В результате неупругого рассеяния иона и генерируемых электронов, вдоль траектории БТИ остаются многократно ионизированные атомы и валентные дырки.

Создаваемые в каскадах дырки на глубоких оболочках и в валентной зоне инициируют собственную сложную кинетику дырочного ансамбля – Оже- и радиационные распады, аккумулярование возникающих дырок и избыточной потенциальной энергии в валентной зоне, рассеяние на атомной и электронной системах мишени.

2.6.1. Дырки на глубоких оболочках

Рисунок 2.20 представляет экспериментальные [192,193] и рассчитанные (TREKIS) [113] спектры фотонов, испускаемых ионами-мишенями с разным числом дырок, оставшихся в атомах Si в расплавленном SiO₂ после пролёта иона Ca. В эксперименте дырки определялись с помощью спектроскопии фотонного излучения, возникающего в результате радиационных распадов в таких атомах (более подробно процессы распадов дырок будут обсуждаться ниже). Эти спектры информируют о распределении зарядов атомов мишени в ядре трека — области, возбуждаемой непосредственно БТИ, что позволяет тестировать модели взаимодействия ионов с твёрдой мишенью [113]. Множественные ионизированные состояния создаются именно БТИ, а не в результате дальнейшей кинетики электронов, и поэтому они чётко различаются в экспериментах.

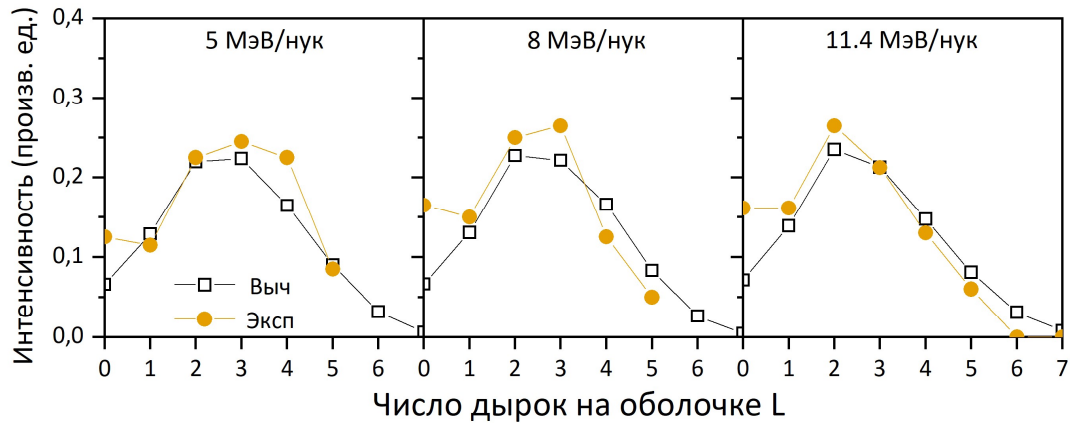


Рисунок 2.20 - Экспериментальные [192,193] и рассчитанные (TREKIS) [113] спектры радиационных распадов дырок в К-оболочке атомов Si при заданном числе дырок в L-оболочке оксида кремния, облучённого ионами Ca с различной энергией (5 МэВ/нукл., 8 МэВ/нукл и 11,4 МэВ/нукл)

Все дырки, созданные в результате ионизации БТИ или электронами на глубоких оболочках атомов, быстро распадаются, как правило, за фемтосекундные временные масштабы. В результате этих распадов эмитируются новые электроны, дырки и фотоны.

Существует два канала распада глубоких дырок: а) внутри- и межатомные Оже процессы, когда электрон из верхних энергетических оболочек занимает эту дырку, а выделяемая при этом энергия передаётся другому электрону того же или соседнего атома [79,194]; б) радиационный процесс, при котором при заполнении электронами дырок глубоких оболочек рождаются фотоны [79].

Для всех оболочек всех элементов, кроме К-оболочек, распады Оже или Костера-Кронига (внутриоболочечный Оже-распад, когда электрон, участвующий в процессе, исходит из подоболочки той же оболочки, в которой находится распадающаяся дырка [195]), гораздо более вероятны, чем радиационный распад. Дырки на К-оболочке лёгких элементов с большей вероятностью распадаются по Оже-каналу, тогда как для элементов с зарядами выше $Z \sim 30$ происходит радиационный распад этих дырок.

При Оже-распаде (и Костера-Кронига) испускается новый электрон, а в верхних оболочках атома остаются две новые дырки. Кинетическая энергия Оже-электрона определяется разностью энергий электронных энергетических уровней, участвующих в распаде: $E_{kin,A} = I_{p,h} - I_{p,1} - I_{p,2}$; где $I_{p,h}$ — потенциал ионизации распадающейся дырки, а $I_{p,1-2}$ — потенциал ионизации участвующих оболочек. Начальное направление вылета этого электрона задаётся случайным образом в пределах телесного угла.

При радиационном распаде (или флуоресценции) в случайном направлении испускается фотон с энергией: $\hbar\omega = I_{p,h} - I_{p,1}$, и создается только одна новая дырка, тогда как старая дырка заполняется [106]. По сути, это означает, что дырка «прыгает» в верхнюю оболочку.

Все образующиеся новые дырки тоже будут распадаться подобным образом, пока не попадут в валентную зону (или зону проводимости) материала в состояние, в котором они уже не могут распадаться за время расчёта [16].

Для моделирования Оже- и радиационного распадов глубоких дырок в модели используется экспоненциальное распределение Пуассона для их времени жизни:

$$t = -t_0 \ln(\xi_h), \quad (2.49)$$

где $\xi_h \in [0,1)$ – случайное число, t_0 – характерное время затухания [196], рассчитанное по правилу Маттиссена:

$$t_0 = (1/t_{Au} + 1/t_R)^{-1}, \quad (2.50)$$

Здесь t_{Au} – характерное время Оже-распада на выбранной оболочке и t_R – характерное время радиационного распада. Оба времени брались из работы [79] и базы данных EPICS2017 (её часть EADL), которая содержит характерные времена распада для каждой оболочки каждого элемента в Периодической таблице [197].

Оболочки участвующих в Оже- или радиационном распаде, выбирались по вероятностям из базы данных EPICS2017 [137]. И для Оже- и для радиационных процессов электроны более высоких оболочек, участвующие в распаде, выбирались случайно.

Если разыгранное время оказывалось меньше времени проведения анализа, то считалось, что происходит рождение Оже-электрона или фотона.

В твёрдых телах возможны и межатомные Оже-распады [198]. В таком процессе один или оба электрона, участвующие в Оже-распаде, могут исходить от соседних атомов, а не от атома, содержащего распадающуюся дырку (иногда его называют процессом Кнотека-Фейбельмана) [194]. В таком случае переходы, энергетически запрещенные в изолированном атоме, могут стать разрешёнными в молекулярном/твёрдом окружении: процессы, известные как межатомный кулоновский распад (ICD, [199]), возбуждение-передача-ионизация (ETI, [200]) и родственные процессы. Учёт такого рода процессов необходим, поскольку атомы

мишени, находящиеся вблизи траектории БТИ, могут быть практически полностью ионизированными [201]. К сожалению, данные о характерных временах подобных распадов в твёрдых телах практически отсутствуют, поэтому на практике все распады в МК-моделях характеризуются атомными Оже-временами или временами Костера-Кронига [91,107,108,197,202] (см. рисунок 2.21).

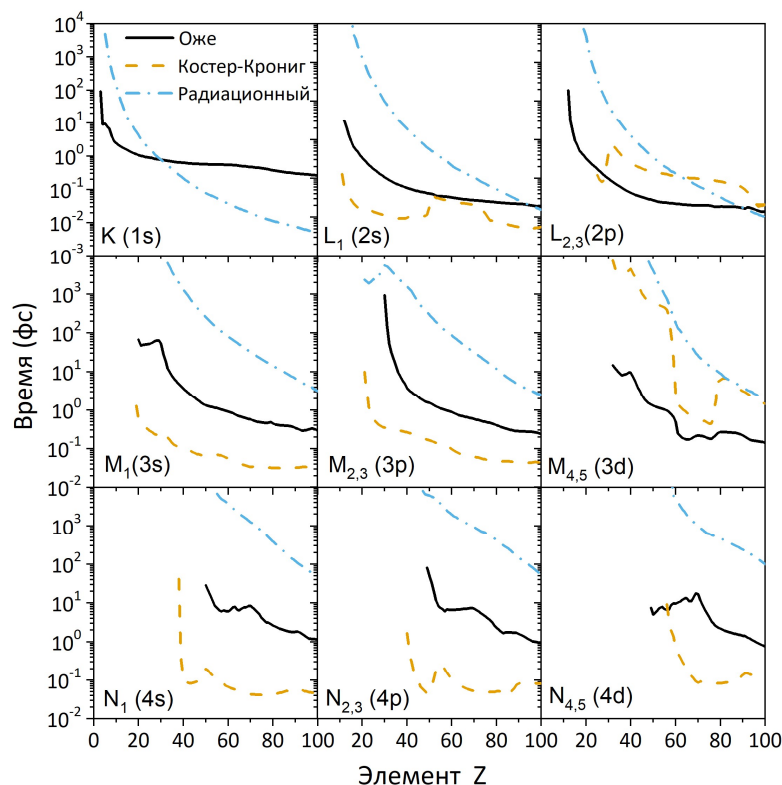


Рисунок 2.21 - Характерные времена Оже-, Костера-Кронига и радиационных распадов в различных оболочках элементов (получено с использованием данных из работы [79])

2.6.2. Валентные дырки

Все дырки, образованные изначально на глубоких оболочках, в конечном итоге оказываются в валентной зоне, обычно в течение нескольких фемтосекунд после пролёта иона (за исключением очень лёгких элементов, в которых распад может занимать несколько десятков фс). В отличие от дырок на глубоких оболочках, валентные дырки в твёрдых телах подвижны. В разработанной модели предполагается, что они ведут себя как положительно заряженные квазисвободные частицы.

Энергетическое состояние дырок в валентной зоне выбирается по вероятности, пропорциональной плотности состояний. Кинетическая энергия дырки отсчитывается

«вниз» от вершины валентной зоны. Эффективная масса дырки получается из плотности электронных состояний с использованием эффективного однозонного приближения [106,115,203].

Валентные дырки могут участвовать как в упругих, так и неупругих столкновениях. Их рассеяние описывается теми же сечениями, что для БТИ и электронов.

Если ширина валентной зоны больше, чем ширина запрещённой зоны материала, валентные дырки могут рассеиваться неупруго, ионизируя низкие состояния. Этот процесс иногда также называют «Оже-распадом валентных дырок», поскольку он напоминает настоящий Оже-распад в том смысле, что валентная дырка перескакивает в более высокое состояние валентной зоны, а электрон высвобождается в зону проводимости. Дырки будут осуществлять такую ионизацию до тех пор, пока их кинетическая энергия (отсчитываемая от вершины валентной зоны) больше, чем запрещённая зона материала (различие в энергиях LUMO-HOMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, самая низкая незанятая молекулярная орбиталь - Highest Occupied Molecular Orbital, самая высокая занятая молекулярная орбиталь)). Строго говоря, этот предел несколько больше, чем ширина запрещённой зоны, и обычно лежит в интервале между E_{gap} и $(3/2)E_{gap}$, в зависимости от энергии падающей частицы [22] и конкретного закона дисперсии в зонной структуре материала [204].

В модели пренебрегается эффектами дальнедействующих полей, возникающих между дырками или между дырками и возбуждёнными электронами [16].

Валентные дырки могут рекомбинировать с электронами и по различным каналам, которые не рассматриваются в этой работе. Они могут излучать фотоны, возбуждать другой электрон (процесс трехчастичной рекомбинации). В некоторых материалах вдали от ядра трека валентные дырки и электроны могут образовывать квазистабильную пару — экситон. Экситон может также демонстрировать сложную кинетику, которая включает его транспорт, автолокализацию и рекомбинацию [205,206].

Подводя итог по кинетике дырок, можно сказать, что созданные ионизацией дырки на глубоких оболочках, быстро распадаются, преимущественно через канал Оже-распада с испусканием электрона. С меньшей вероятностью они могут распасться радиационно, испустив фотон. При каждом распаде дырка переходит на более высокий энергетический уровень и в конечном итоге оказывается в валентной зоне материала. Валентные дырки подвижны и ведут себя подобно возбуждённым электронам, но обладают собственной

эффективной массой, которую можно сконструировать из плотности состояний материала. Неупругое рассеяние валентных дырок возможно в материалах, у которых валентная зона шире запрещённой зоны, что приводит к возбуждению вторичных электронов. Как будет показано ниже, упругое рассеяние валентных дырок передает значительное количество энергии атомам, особенно в непосредственной близости от траектории БТИ. Часть энергии кратковременно запасается в виде потенциальной энергии электронно-дырочных пар, которая может высвободиться в течение более длительного времени по различным каналам рекомбинации (включая коллапс запрещённой зоны, см. ниже).

2.7. Фотоны

Фотоны, созданные в результате радиационного распада дырок на глубоких оболочках, распространяются в мишени до тех пор, пока не покидают ее поверхность или не поглощаются электронами в материале. Фотон может испытывать несколько различных типов взаимодействия: фотопоглощение, упругое рассеяние Рэля – Томсона, неупругое Комптоновское рассеяние, производство электрон-позитронных пар.

Длинноволновые низкоэнергетические фотоны в основном рассеиваются на атомах решётки за счет рэлеевского (когерентного) рассеяния - упругого канала рассеяния, который не меняет энергию фотона, а только направление его движения [91]. Оно описывается классическим сечением Томпсона, с введением формфактора атомов мишени. В представленной модели Рэлеевское рассеяние не учитывает аномальное рассеяние фотонов.

Для энергий фотонов выше ширины запрещённой зоны материала будет иметь место фотопоглощение валентными электронами. В случае фотопоглощения фотон исчезает и испускается электрон с энергией, равной разнице между энергией фотона и потенциалом ионизации уровня, с которого испускается электрон:

$$E_{kin} = \hbar\omega - I_p \quad (2.51)$$

Полярный угол электрона задаётся случайным образом в интервале 2π . Его азимутальный угол задаётся с помощью стандартного ядра Заутера [56], которое

обеспечивает равномерную эмиссию электронов для низкоэнергетических фотонов и предпочтительное прямое направление вылета для релятивистских энергий.

С увеличением энергии фотона электроны на глубоких атомных оболочках начинают поглощать фотоны, если энергия фотона превышает потенциал ионизации этой оболочки.

Сечения фотопоглощения для каждой оболочки ядра каждого элемента могут быть взяты из части EPDL базы данных EPICS2017 [197]. Длины пробегов фотонов λ_{pa} до фотопоглощения валентными электронами и электронами проводимости могут быть вычислены с использованием соотношения Фано для функции потерь [116]:

$$Im\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega, 0)}\right) = \frac{c}{\omega\lambda_{pa}}, \quad (2.52)$$

При энергиях выше ~ 10 кэВ фотоны начинают рассеиваться на атомах через канал неупругого комптоновского рассеяния [91]. Комптоновское (некогерентное) рассеяния похоже на рэлеевское, но фотон теряет часть своей энергии и продолжает распространяться с большей длиной волны, в то время как с атомной оболочки испускается электрон. Для оценки сечения комптоновского рассеяния в модели используется стандартная формула Клейна-Нишины [91]. В таком процессе разрешены только переходы электрона в свободное состояние (ионизация). Энергия электрона и угол вылета берутся из дифференциального сечения [91].

Процессы образования электрон-позитронных пар при энергиях выше $\hbar\omega > 2m_e c^2$ [91] не учитываются в представленной реализации TREKIS.

Средние длины свободного пробега фотонов в Al_2O_3 показаны на рисунке 2.22 [20], что даёт оценку относительных вероятностей вышеуказанных процессов. Из этого рисунка видно, что для типичных энергий фотонов, образующихся в треке БТИ с энергией около Брегговского пика, на много порядков преобладает поглощение фотонов. Это типичная ситуация для всех материалов. В отличие от неупругого рассеяния электронов, фотоны преимущественно поглощаются максимально глубокой электронной оболочкой, потенциал ионизации которой ниже энергии фотона [91]. Это создаёт характерные пики в полном сечении фотопоглощения и длине свободного пробега.

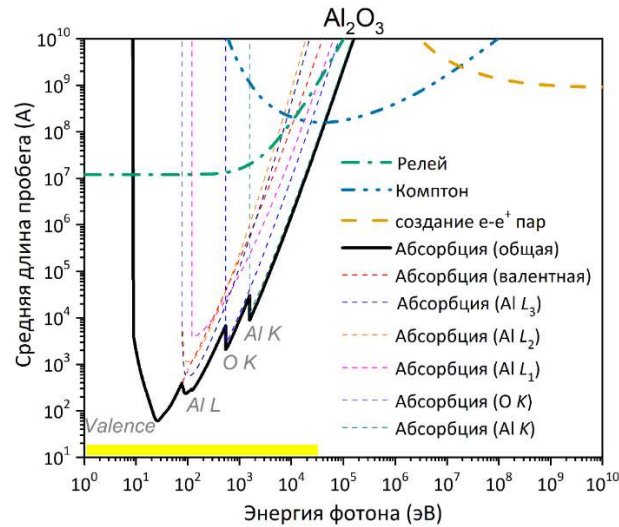


Рисунок 2.22 - Длина свободного пробега фотонов, рождённых в различных процессах в Al_2O_3 . Сечения рэлеевских, комптоновских процессов и рождения электрон-позитронных пар рассчитаны согласно [91]. Сечения фотопоглощения различными атомными оболочками взяты из базы данных EPICS [197]. Сечение фотопоглощения валентной зоны восстанавливается по оптическим коэффициентам из работы [136]. Желтая полоса схематично показывает область энергий, типичных для треков БТИ

Поскольку тормозное излучение электронов и радиационный распад глубоких дырок оболочки маловероятны при рассматриваемых энергиях, перенос фотонов играет лишь незначительную роль в проблеме создания треков. Фотоны уносят небольшую часть энергии далеко от траектории БТИ [106]. Распространяясь намного быстрее и дальше от центра трека, чем электроны, поглощающиеся фотоны создают дополнительный фронт возбуждения электронной подсистемы, создавая длинный радиальный хвост вторичных электронов. Но их плотность и плотность энергии в этом хвосте на порядки ниже, чем плотность первичных δ -электронов.

В заключение отметим, что фотопоглощение является доминирующим каналом взаимодействия фотонов со средой в соответствующем ему диапазоне энергий. Однако, в задаче о треках БТИ фотонный перенос обычно играет второстепенную роль, унося незначительную долю энергии далеко от ядра трека. С другой стороны, поскольку этот перенос энергии может создавать некоторые дефекты в структуре на больших расстояниях, эффекты, связанные с фотонами, могут быть важны для экспериментов или приложений, связанных с такими дефектами.

2.8. Образование и распад плазмонов

Взаимодействие заряженной частицы с электронами валентной зоны приводит к образованию плазмонов. В настоящей работе рождение плазмонов при рассеянии электронов и дырок автоматически учитывается формализмом функции потерь. Представленная реализация кода TREKIS не учитывает пространственное распространение плазмонов и предполагает, что они мгновенно распадаются на электронно-дырочную пару. В результате этого формируется дополнительный фронт распространения электронного возбуждения, связанный с рождением и распадом плазмонов.

2.9. Пространственное распространение электронного возбуждения

Возникающие в результате ионизации среды вторичные электроны и дырки реализуют свой собственный перенос и рассеяние, производя последующие поколения электронов и дырок посредством ударной ионизации. Иницируемые электронные каскады меняют состояние электронного ансамбля и открывают новые каналы кинетики его релаксации.

Набор взаимопереплетённых процессов, основные из которых обычно происходят на масштабе времени $\sim 1-10$ фс, в конечном итоге уравнивает возбужденную электронную систему. Этот масштаб намного короче масштаба атомной динамики. Эта «эпоха электронов» включает в себя кинетику быстрых первичных δ -электронов, электронных каскадов, ансамблей генерируемых вторичных электронов, дырок на глубоких атомных оболочках, валентных дырок и фотонов [80], а также эффекты, связанные с иницированным экстремальным электронным возбуждением изменением межатомного потенциала [207]. Эти процессы определяют эволюцию пространственного распространения электронного возбуждения и формируют параметры электронной системы, обеспечивающие передачу энергии в атомную систему на более длительных временах.

В течение первых фемтосекунд после прохождения иона, все эти процессы кратковременно формируют бимодальную функцию распределения электронов [208]. Действительно, в каждом случае рассеяния электрон отклоняется от своей предыдущей

траектории на угол, определяемый переданной энергией (выборка производится согласно уравнению (2.48)) [91]. В нерелятивистском случае это $\cos(\theta) \sim 1 - W/E$, что почти изотропно для медленных частиц и имеет сильное предпочтительное направление вперед для быстрых падающих частиц. Таким образом, быстрые дельта-электроны сначала рассеиваются с небольшими отклонениями от своего начального направления (баллистический перенос с пройденным расстоянием, пропорциональным времени $d \sim t$, который не может быть описан обычным диффузионным уравнением), но по мере уменьшения энергии электронов, их поведение становится более диффузным (случайное изменение направления в каждом акте рассеяния, приводящее к броуновскому движению с $d \sim \sqrt{t}$) [59,106]. То есть, низкоэнергетическая часть функции распределения электронного ансамбля формируется медленными электронами с почти термализованным распределением энергии, тогда как меньшинство высокоэнергетических электронов образует длинный хвост энергетического распределения, далёкий от равновесия. Возникновение двух фракций электронного ансамбля приводит к тому, что распространение электронного возбуждения на временах ~ 1 фс уже носит смешанный баллистический и диффузионный характер.

Ко времени ~ 10 фс, многократное взаимодействие приводит к практически однородному распределению по углам свободных электронов (см. рисунок 2.19), кроме самых высокоэнергетических δ -электронов, которые к этому моменту успевают преодолеть несколько десятков нанометров от центра трека и доля которых мала.

Из вышесказанного следует, например, что макроскопические уравнения переноса, в том числе уравнение диффузии тепла для электронной подсистемы, используемое в модели термической вспышки [57], не могут применяться для описания пространственного распространения избыточной энергии электронной подсистемы на временах меньших ~ 10 фс. На этих временах в наибольшей степени проявляются микроскопические эффекты, которые могут быть аккуратно учтены моделированием.

Поскольку электроны образуют притягивающую часть межатомного потенциала, в нормальных условиях удерживающего атомы твёрдого тела вместе, нагрев низкоэнергетических электронов до высоких электронных температур изменяет межатомный потенциал, вызывая ускорение атомов и нестабильность атомной структуры («нетепловые эффекты») [207]. Изменения в функции распределения электронов и положений атомов сильно влияют на электронную (зонную) структуру материала

[209,210]. Поскольку медленные электроны на временах менее 10 фс концентрируются на расстояниях менее 10 нм вокруг траектории иона, эти нетермические эффекты могут иметь важное значение именно в ядре трека. Напротив, электроны на длинном высокоэнергетическом хвосте распределения (δ - электроны) выносят часть энергии от ядра трека.

Ниже детально обсуждаются все вышеупомянутые эффекты, чтобы прояснить, как они в конечном итоге влияют на кинетику электронного ансамбля и динамику атомов, приводя к наблюдаемым модификациям материала.

2.9.1. Эволюция пространственного распределения возбуждённых электронов в треке БТИ

В диэлектриках и полупроводниках рассеяние разлетающихся быстрых электронов в основном происходит по двум каналам – упругому («квазиупругому» [211]) на атомах мишени и неупругому рассеянию, перераспределяющему энергию через электронные каскады, в которых, в полной аналогии с рассеянием БТИ, возбуждаются вторичные электроны и создаются глубокие и валентные дырки.

Рисунки 2.23 и 2.24 [20] представляют средние длины свободного пробега для упругого и неупругого рассеяния электронов в оксиде алюминия, рассчитанные в коде TREKIS с помощью сечений на основе формализма ДСФ-ФЭП [196]. Рисунок 2.23 показывает, что энергия в основном выносится из ядра трека электронами с энергиями выше 50-100 эВ - их длина свободного пробега превышает ~ 1 нм .

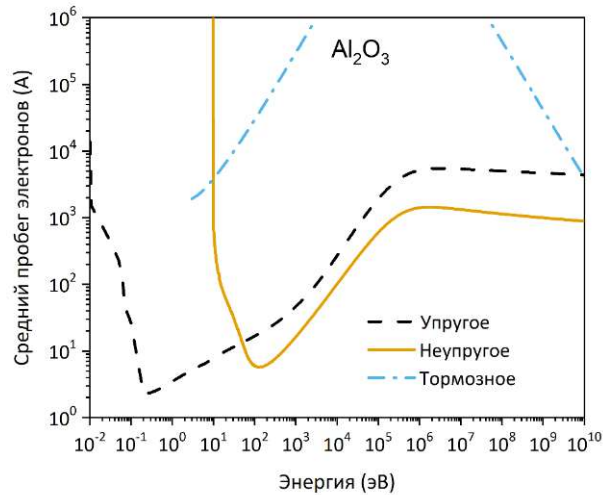


Рисунок 2.23 - Длина свободного пробега электронов для различных процессов в Al_2O_3 [20], рассчитанная с помощью TREKIS [16,22,196]. Сечение тормозного излучения, которое не учитывается в TREKIS, рассчитывается в соответствии с [91]

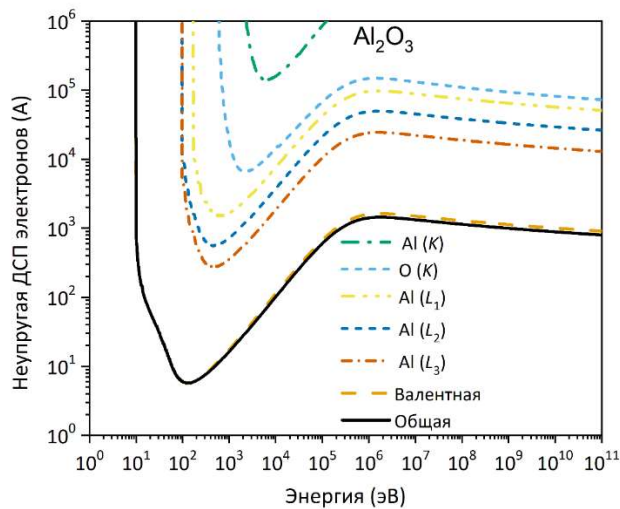


Рисунок 2.24 - Длина свободного пробега электронов в Al_2O_3 [20], рассчитанная с помощью TREKIS [16,22,196] для неупругих взаимодействий. Показаны полная средняя длина пробега, а также длины для рассеяния на электронах валентной зоны и на всех глубоких оболочках

Вероятность рассеяния на каждой атомной оболочке/зоне пропорциональна ее относительному сечению рассеяния. При неупругом рассеянии электронов преобладает рассеяние на атомных оболочках с наименьшим потенциалом ионизации, меньшим, чем энергия электрона (рисунок Рисунок 2.24), и большая часть вторичных электронов в каскаде будет исходить из валентной зоны оксида алюминия. Кроме этого, будет присутствовать ионизация L-оболочек атомов Al, а в редких случаях электроны будут возбуждать K-оболочки Al_2O_3 в треках БТИ.

Рисунок 2.25 [20] иллюстрирует, что рассеяние быстрых электронов ($E_e > 100$ эВ) на атомной системе диэлектриков может быть хорошо описано сечением Мотта с модифицированным параметром экранирования Мольера [90]. Недооценка интенсивности рассеяния на атомах при использовании сечения Мотта по-видимому, связана с правилом аддитивности Брэгга [91], использованного для построения полного упругого рассеяния с атомным сечением для бинарного соединения, что может приводить к результатам, отклоняющимся от точного решения [212]. Режим «мгновенного» рассеяния на отдельных атомах решётки, замороженных в своих текущих позициях [213], является хорошим приближением для этих коротковолновых электронов, у которых комptonовская длина волны меньше межатомного расстояния [120,214,215], а время столкновения много меньше времени любой динамической моды атомного ансамбля.

Взаимодействие более медленных электронов ($E_e < 10-50$ эВ) с атомной решёткой моделируется рассеянием на фононах [117]. Но временной масштаб рассматриваемой каскадной стадии электронной кинетики короче 10 фс, что не позволяет формировать даже самые высокочастотные оптические фононы. Т.е. на таких коротких временах канал рассеяния медленных (но горячих!) электронов на фононах только начинает формироваться. Упругое рассеяние электронов, ответственное за передачу энергии атомному ансамблю, будет подробно исследовано в следующем разделе.

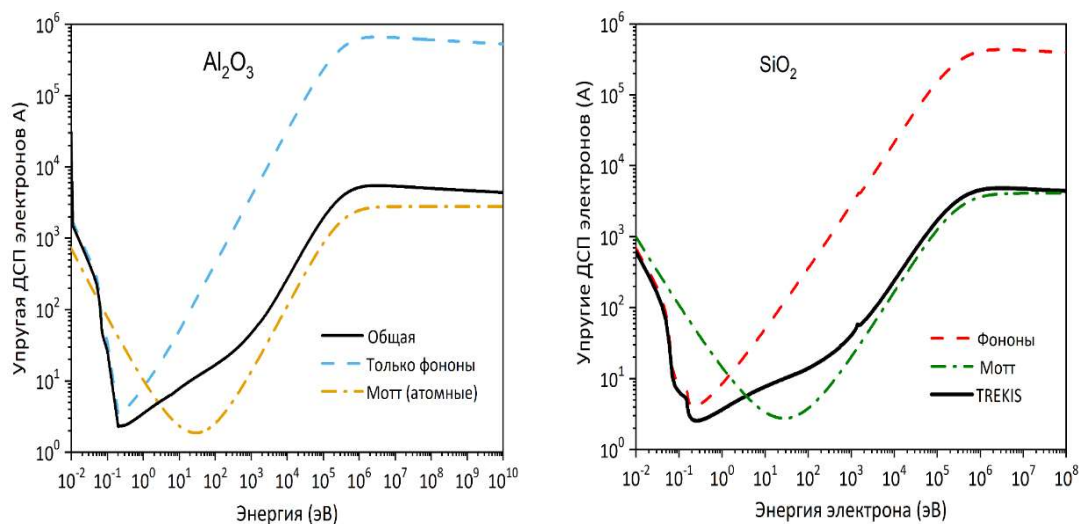


Рисунок 2.25 - Длина свободного пробега электрона для упругих столкновений в Al_2O_3 и SiO_2 , полная и для рассеяния на фононах по сравнению с длиной, рассчитанной с помощью сечения рассеяния Мотта (единым для двухатомного материала с использованием правила аддитивности Брэгга [91]), и с рассчитанным с помощью TREKIS [16,22,196]

Типичные примеры эволюции плотности и плотности энергии возбуждённых электронов после пролёта иона Хе с энергией 167 МэВ в LiF и Al₂O₃ показаны на рисунках 2.26 [20] и 2.27 [16].

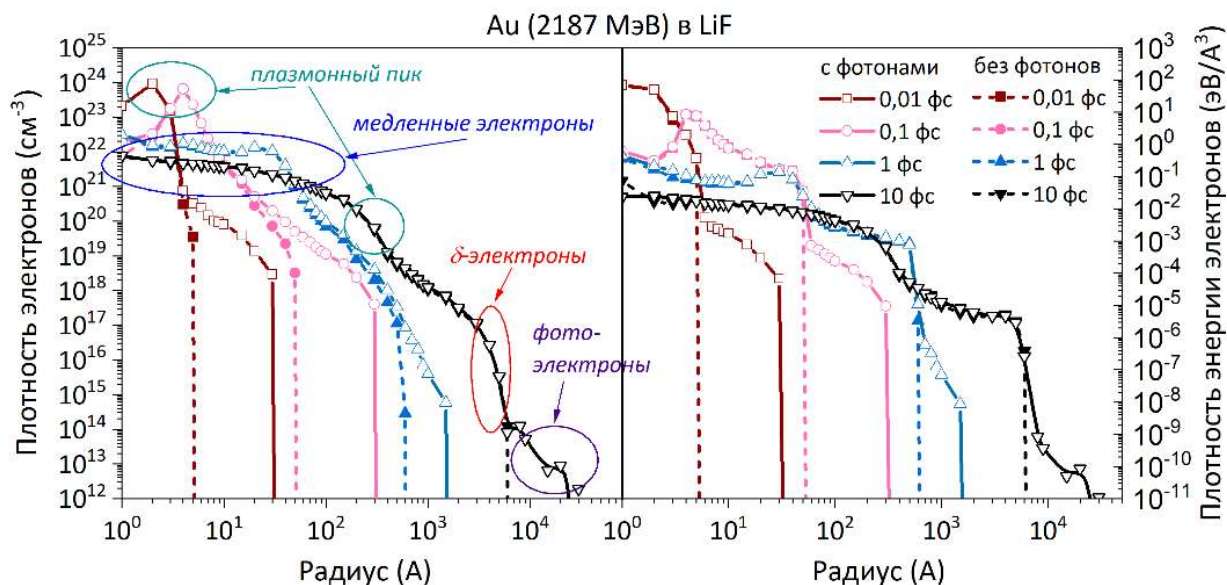


Рисунок 2.26 - Радиальные распределения электронов, рассчитанные без учета радиационных распадов глубоких дырок и с учётом этих распадов и вынужденного переноса фотонов в различные моменты времени после прохождения иона Au с энергией 2187 МэВ в LiF [106]

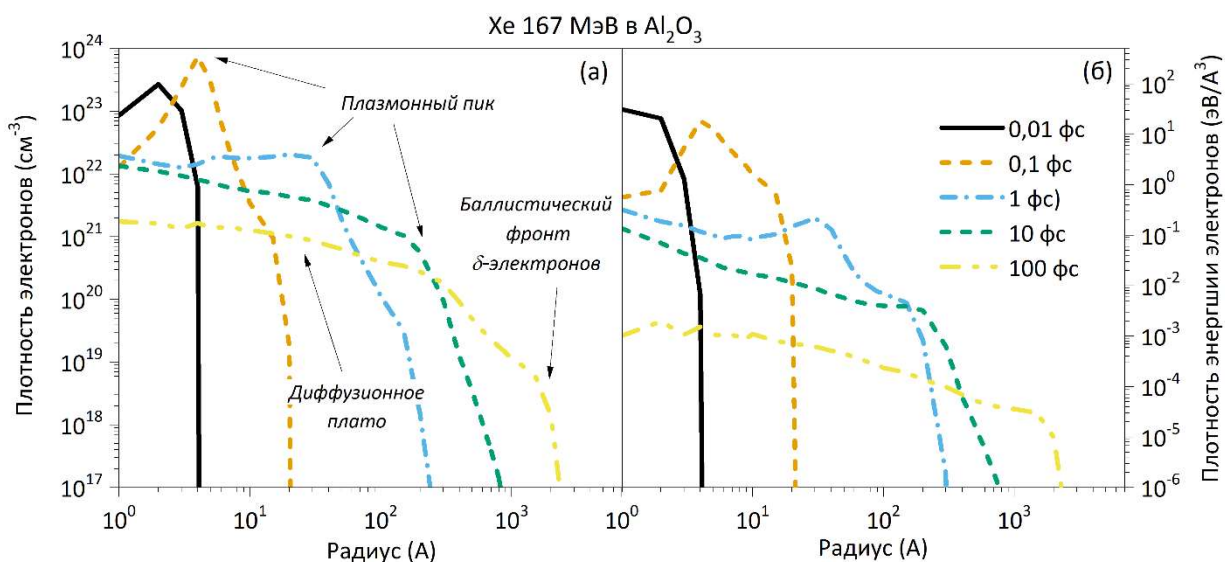


Рисунок 2.27 - Радиальные распределения плотности возбуждённых электронов (а) и плотности их энергии (б) вокруг траектории в разные моменты времени после пролёта иона Хе (167 МэВ) в Al₂O₃, рассчитанные с помощью TREKIS [16]

Сразу после пролёта иона все созданные электроны находятся в пределах его прицельного параметра - несколько ангстрем вокруг траектории иона. Перенос электронов начинается с баллистического режима. δ -электроны, создаваемые БТИ, быстро разлетаются, образуя фронт распространения электронной плотности и плотности их энергии. Распространение этого фронта с конечной скоростью не может быть описано уравнением диффузии [62].

За фронтом δ -электронов возникает второй фронт распространения возбуждения, связанный с плазмонным пиком. Из-за возбуждения плазмонного резонанса возникает большое количество электронов с почти одинаковой энергией [106]. Эти электроны начинают двигаться от траектории БТИ. Их перенос демонстрирует диссипативно-волновое поведение [16,106]. После себя они оставляют медленные электроны, образующие платоподобное распределение, как и ожидается от диффузионного переноса этих электронов в цилиндрической геометрии [48]. Таким образом, бимодальное распределение в электронном ансамбле формируется на временах до 10 фс после пролёта иона. Оно состоит из: (а) быстрых электронов, образующих баллистический фронт распространяющегося возбуждения, и (б) большого количества «медленных» электронов, диффузно распространяющихся вблизи траектории иона.

Рисунок 2.26 (2187 МэВ Au в LiF) дополнительно показывает, что электроны, возникающие в результате поглощения фотонов, генерируемых при рекомбинации глубоких дырок, формируют самый дальний от траектории иона фронт распределения.

К моменту времени ~ 10 фс отсчитываемая от дна зоны проводимости кинетическая энергия большинства электронов уже недостаточна для осуществления вторичной ионизации ($E_{kin} < E_{gap}$). После ~ 10 фс электронные каскады еще могут происходить, но только вдали от траектории иона, где на этих временах концентрируются быстрые электроны. К моменту ~ 100 фс после пролёта иона эти каскады практически заканчиваются.

Пространственное распространение электронов после 10 фс продолжается в основном в виде медленного диффузионного процесса. Перенос энергии проявляет те же черты ещё более ярко.

Рисунок 2.28 представляет пространственно-временные распределения плотности электронов в окрестности траектории 2187 эВ ионов золота в алюминии в приближении дельта-функциональной ФЭП, применимой для релятивистских скоростей налетающих

электронов [22] . Энергии электронов ограничиваются снизу величиной 50 эВ ввиду приближений, используемых при построении дельта-функциональной функции потерь. Можно видеть, что сечения, основанные на дельта-функциональной ФЭП, дают результаты, очень близкие к результатам моделирования с численно интегрируемой ФЭП в приближении Ричи-Хауи. Наблюдается очень хорошее согласие на всех расстояниях, малых и больших, и на всех временах моделирования. Однако, при использовании дельта-функциональной ФЭП скорость вычислений увеличивается примерно в 100 раз.

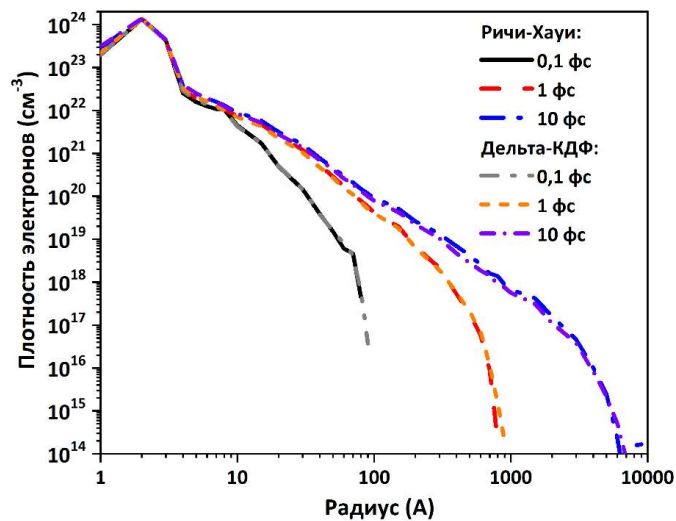


Рисунок 2.28 - Сравнение рассчитанных с помощью МК TREKIS [16] пространственно-временных распределений электронов в треке иона 2187 МэВ Au в твердом алюминии с использованием дельта-функциональной ФЭП и ФЭП в приближении Ричи-Хоуи.

2.9.2. Эволюция пространственного распределения валентных дырок

На рисунке 2.29 [20] представлено суммарное радиальное распределение дырок в LiF после пролёта иона Pb (2300 МэВ). Показаны все созданные дырки без учета их распадов. Валентные дырки на этом графике считаются фиксированными в пространстве. На самом деле эти дырки мобильны и переносят энергию от траектории иона. В работе [48] ясно показано, что для объяснения наблюдаемых экспериментально концентраций центров окраски, которые создаются в треках БТИ в LiF в результате релаксации возникающих электрон-дырочных пар, необходимо принимать во внимание пространственную диффузию дырок валентной зоны.

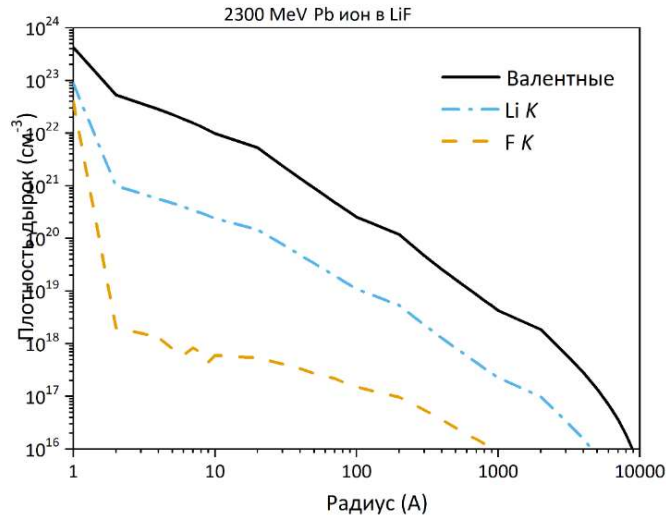


Рисунок 2.29 - Совокупное радиальное распределение дырок в различных атомных оболочках LiF после пролёта иона 2300 МэВ Pb, рассчитанное с помощью МК кода TREKIS [48]

Поскольку доля энергии (кинетической и потенциальной), запасенная в валентных дырках на временах больших 10 фс после пролёта ионов может быть сравнимой или даже большей чем в электронах [151], без учёта пространственного перераспределения валентных дырок невозможно построить реалистичную модель кинетики трека БТИ.

TREKIS рассматривает валентную дырку, как независимую заряженную точечную квазичастицу, занимающую энергетический уровень E_h в валентной зоне согласно плотности электронных состояний материала $D(E)$.

Для того чтобы реализовать МК-моделирование переноса дырок требует знания эффективной массы дырок $m_{h,eff}$, которая соответственно перемасштабирует сечения рассеяния [106]. Эта масса рассчитывается в рамках «эффективного однозонного» приближения для изотропной однородной среды [106,115,203]. Это приближение предполагает однородный и гомогенный материал, что согласуется с предположениями, используемыми в методе Монте-Карло. Учитывается, что в этом приближении дисперсионную зависимость импульса от энергии валентной дырки $q_h(E_h)$ можно определить из плотности состояний валентной зоны $D(E_h)$ [203]:

$$D(E_h) = \frac{s}{2\pi^2} q_h^2(E_h) \frac{dq_h}{dE_h} \quad (2.53)$$

где импульс дырки q_h определяется в пределах одной эффективной зоны, зависящей от энергии в валентной зоне E_h , $s=2$ — спиновое вырождение. В приближении однородной

и изотропной среды, это выражение можно разрешить аналитически, получая среднее изотропное дисперсионное соотношение $q_h(E_h)$:

$$q_h(E_h) = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2}{s} \int_0^{E_h} D(\epsilon) d\epsilon} \quad (2.54)$$

Это позволяет ввести зависящую от энергетического состояния дырки E_h эффективную массу валентной дырки $m_{h,eff}$, используя дисперсионным соотношением свободной частицы

$$E_h = \frac{\hbar^2 q_h^2}{2m_{h,eff}} \quad (2.55)$$

С помощью этой массы можно вычислить скорость движения дырки, находящейся в определённом энергетическом состоянии валентной зоны E_h и использовать её для расчёта сечений взаимодействия этой дырки с электронной и ионной подсистемами материала.

Эффективная массы дырок в Al_2O_3 показана на рисунке Рисунок 2.30 [20].

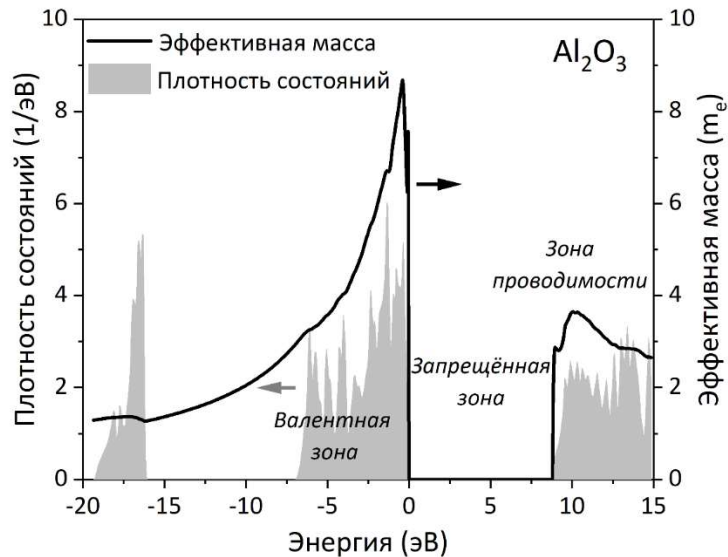


Рисунок 2.30 - Плотность состояний в Al_2O_3 , рассчитанная с помощью кода ХТАНТ [216], основанного на методе сильной связи, и эффективная масса валентных дырок и электронов проводимости, рассчитанная в единицах массы свободного электрона в рамках эффективного однозонного приближения,

Поскольку эффективная масса в рамках эффективного однозонного приближения зависит от энергии, закон сохранения массы в акте рассеяния не выполняется. Это не должно смущать, так как сохраняется энергия и импульс [204].

Дифференциальное сечение рассеяния свободной заряженной частицы не зависит явно от массы налетающей частицы, а зависит от квадрата скорости. Но если рассматривать зависимость сечения от энергии частицы, то оно будет прямо пропорционально массе налетающей частицы. Пересчитанные на отношение масс сечения рассеяния валентной дырки в соответствующих пределах интегрирования по импульсу совпадают с сечениями для электронов. Поскольку валентные дырки обычно тяжелее свободных электронов, при упругом рассеянии дырка передаёт атомам больше энергии, чем электроны той же энергии. Ввиду меньшей скорости движения дырок, эта энергия распределяется в основном в ближайшей окрестности траектории БТИ. Это делает основанный на рассеянии дырок на атомах канал перераспределения энергии чрезвычайно важным для кинетики возбуждения атомной решётки в ядре трека [217,218].

При неупругом рассеянии валентной дырки новый электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости. Максимальная энергия валентных дырок, отсчитываемая от верхушки валентной зоны, ограничена шириной валентной зоны и их неупругое рассеяние возможно только в материалах, в которых ширина валентной зоны больше ширины запрещённой зоны (как в полупроводниках). Например, в Al_2O_3 ($E_{\text{gap}}=8,8$ эВ) валентная дырка не может вызывать ионизацию валентной зоны.

Рисунок 2.31 показывает, что в оксиде алюминия из-за большой эффективной массы валентных дырок их средние длины пробегов в несколько раз меньше пробегов электронов (энергия электронов отсчитывается от дна зоны проводимости, а энергия дырок от потолка валентной зоны).

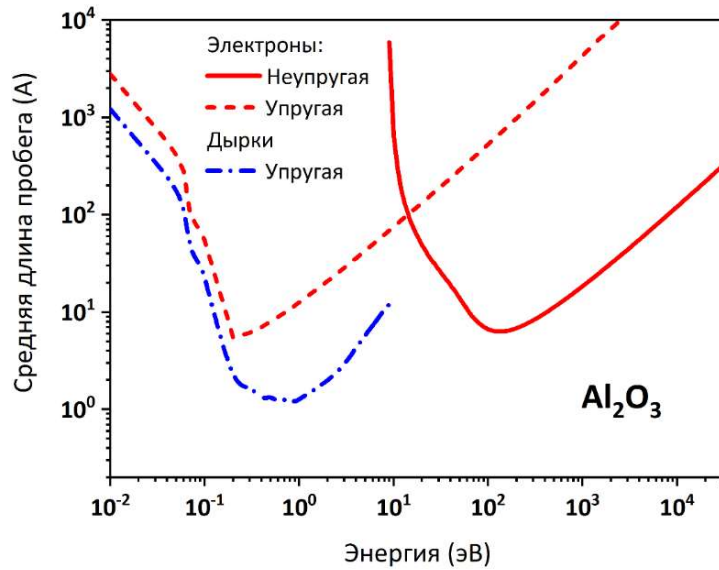


Рисунок 2.31 - Сравнение средних длин свободных пробегов электронов и дырок до упругих и неупругих столкновений в оксиде алюминия [217]

Рисунок 2.32 показывает, что распространение дырок приводит к значительному изменению их плотности в ядре трека (~10 нм от траектории иона), а, следовательно, и потенциальной энергии, запасённой в них, что очень важно для кинетики повреждения трека БТИ.

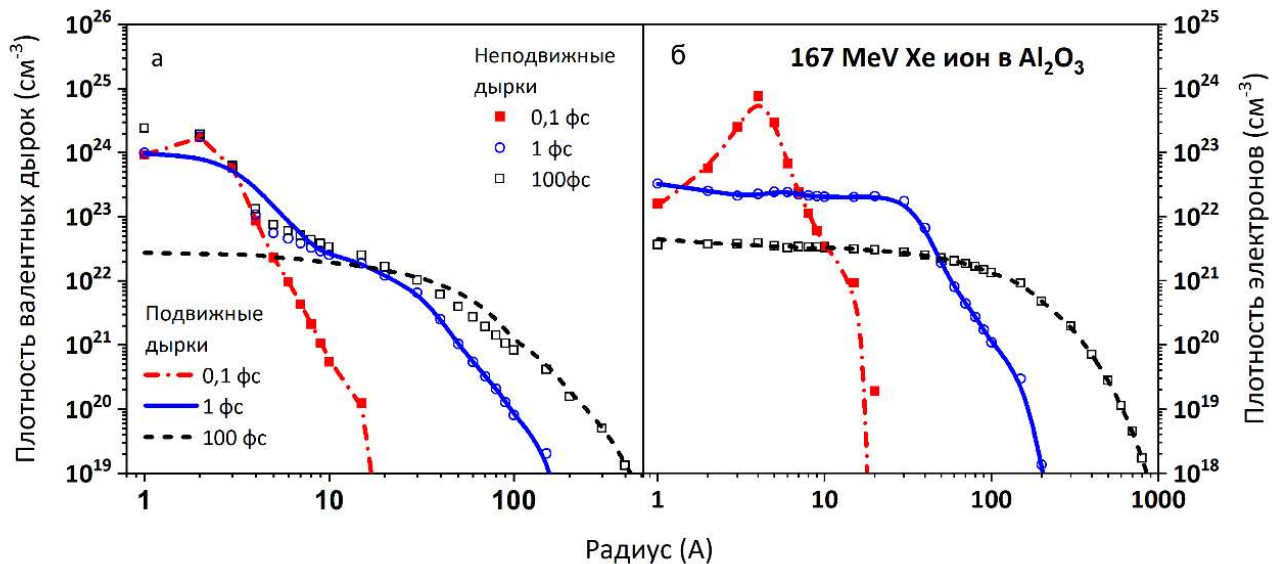


Рисунок 2.32 - Пространственно-временные распределения плотности электронов и плотности валентных дырок в окрестности траектории 167 МэВ иона Хе в оксиде алюминия [217]

Кроме этого, рисунок 2.32 показывает, что учет пространственного перераспределения дырок не влияет на кинетику распространения электронов, поскольку модель не учитывает взаимодействие между ними. Рисунок так же иллюстрирует, что валентные дырки не способны ионизовать валентную зону Al_2O_3 , т.е. не могут изменять количество возникающих в окрестности траектории делокализованных электронов

Появляющиеся электроны и дырки могут взаимодействовать двумя способами: кулоновское притяжение/отталкивание на большом расстоянии и рассеяние на близком расстоянии.

Первый эффект, влияние полей, может привести к замедлению переноса электронов наружу от ядра трека (и соответствующему ускорению транспорта валентных дырок). В настоящее время не ясно, насколько важным будет этот эффект. Следующие соображения предполагают, что он не может иметь большого значения. Самые быстрые электроны практически не подвержены влиянию этих малых полей и быстро покидают область эффективного взаимодействия. Самые медленные электроны могут демонстрировать амбиполярную диффузию с валентными дырками [70,219]. Учитывая, что они уже находятся в диффузионной моде переноса, это не может существенно изменить их поведение. Таким образом, ожидается, что эффекты создаваемых полей не должны сильно влиять на начальную кинетику электронов. Исключением являются образцы конечного размера, такие как тонкие плёнки, где на эмиссию электронов могут сильно влиять индуцированные поля и притяжение к дыркам (поскольку дырки не могут быть испущены из материала и не могут следовать за вылетающими электронами) [101].

Второй эффект, рассеяние между возбуждёнными электронами на созданных дырках, по-видимому, также имеет второстепенное значение, поскольку, по крайней мере на расстояниях больших $5-10 \text{ \AA}$ от траектории иона, плотность этих частиц много меньше плотности рассеивающих центров (атомов и электронов), присутствующих в твёрдой мишени.

Поэтому, оба эффекта обычно не учитываются при моделировании создания треков БТИ. Тем не менее, эти эффекты взаимодействия возбуждённых электронов между собой и с созданными дырками требуют изучения в будущем для подтверждения вышесказанных предположений.

Подвижность валентных дырок имеет ещё одно важное следствие. Если дырки не связаны со своими родительскими ионами, в отличие от плазмы, кулоновское

отталкивание в твёрдых телах будет расталкивать дырки вместо ионов решётки. Т.е., как только дырки появляются в валентной зоне, они становятся предметом кулоновского взаимодействия, не увлекая за собой ионы. Это является сильным аргументом в пользу пренебрежимости эффектом кулоновского взрыва в твёрдых телах. В механизме кулоновского взрыва могут участвовать только дырки глубоких оболочек, связанные со своими ионами, поэтому время жизни кулоновского взрыва ограничено временем жизни этих дырок (и/или частотой плазмонов, экранирующих заряды). Как обсуждалось выше, эти дырки распадаются в течение нескольких фемтосекунд или даже быстрее.

2.10. Потенциальная энергия валентных дырок

Большая доля энергии, выделяемой БТИ в электронную подсистему мишени, кратковременно запасается в виде потенциальной энергии произведённых электронно-дырочных пар [217,218], равной ширине запрещённой зоны материала. Для удобства эту потенциальную энергию можно отнести к медленным валентным дыркам. К моменту времени 10 фс около 60% всей энергии, выделяемой БТИ, аккумулируется в виде потенциальной энергии дырок (Al_2O_3 после пролёта 167 МэВ иона Хе) [217]. С энергетической точки зрения время от 10 до 100 фс можно называть «эпохой дырок». Мы вернёмся к анализу кинетики этой запасённой энергии в следующей Главе 3. , посвящённой нагреву атомной подсистемы в результате трансформации избыточной энергии электронной подсистемы.

2.11. Иные эффекты

Кроме обсуждавшихся механизмов, существуют и другие специфические каналы взаимодействия электронов с мишенью. Для практических целей может быть важным учёт рассеяния электронов на существующих в материале дефектах, таких как границы зёрен в поликристаллических материалах или примеси в полупроводниках [115]. В органических и биологических материалах важно учитывать молекулярные возбуждения и диссоциативное присоединение электронов [165]. Они могут привести к молекулярным разрывам и видимым повреждениям [220]. В представленной работе эти эффекты не рассматриваются

2.12. Заключение по Главе 2.

В первой части главы представлена разработанная Монте-Карло модель TREKIS, описывающая возбуждение и последующую релаксацию электронной подсистемы твёрдой мишени налетающим тяжёлым ионом, тормозящимся в режиме электронных потерь энергии. Обсуждаются приближения, лежащие в основе модели, их значимость и значимость различных моделируемых процессов и каналов рассеяния. Модель количественно и в согласии с экспериментом описывает возбуждение электронной подсистемы и его пространственно-временную эволюцию. Применение модели к задаче о треках БТИ ставит своей целью определение пространственного распределения энергии и импульса, переданных в ионную подсистему в нанометрической окрестности траектории БТИ к моменту остывания электронного ансамбля. Эти распределения формируют начальные условия для последующей релаксации возбуждённой атомной структуры материала.

Сечения взаимодействия заряженных частиц с мишенью построены в первом порядке по теории возмущений и учитывают коллективную реакцию атомной и электронной подсистем мишени на вносимое возбуждение. Процедура построения сечений основана на восстановлении функции потерь материала из экспериментальных оптических данных.

Приводятся результаты успешного тестирования модели и построенных сечений с использованием данных по электронным потерям энергии БТИ и длинам пробегов заряженных частиц в различных материалах.

Получен аналитический вид сечений рассеяния релятивистских заряженных частиц учитывающий коллективный отклик мишени и позволяющий резко сократить время численного моделирования.

Во второй части главы детально анализируются результаты моделирования кинетики электронной подсистемы различных диэлектриков до времён ~ 100 фс после пролёта различных БТИ и оценивается влияние вовлечённых процессов на эту кинетику. Количественно описаны первичное возбуждение электронной подсистемы налетающим ионом, формирование первичных ансамблей быстрых электронов и дырок на различных атомных оболочках и в валентной зоне.

Описана последующая пространственно-временная эволюция этих ансамбля возбуждённых с образованием трёх фронтов, связанных с распространением быстрых дельта-электронов, образованием фотонов в результате радиационной рекомбинации дырок и их последующим фотопоглощением, образованием и распадом плазмонов.

Оценена роль электронных каскадов в эволюции электронного ансамбля. Продемонстрирована смена баллистической моды распространения возбуждения на диффузионную и образование бимодального распределения электронов по энергиям.

Исследованы особенности кинетики дырочного ансамбля в нанометрической окрестности траектории иона.

Значимость представленных в главе результатов состоит в том, что разработана количественная модель, впервые позволяющая без использования подгоночных процедур описать и изучить пространственно-временную эволюцию возбуждённого электрон-дырочного ансамбля в нанометрической окрестности траектории БТИ, формирующую начальные условия для процесса передачи части его избыточной энергии в решётку.

Глава 3. Возбуждение атомной подсистемы в треке БТИ

Распространяясь от траектории иона, генерируемые электроны и дырки взаимодействуют с атомами и возбуждают атомную подсистему передавая ей энергию и импульс.

Примерно через 10 фс после пролёта иона в окрестности его траектории возникает бимодальное распределение электронов по энергии [208]. Небольшое относительное количество высокоэнергетических электронов образует длинный хвост распределения, далёкий от равновесия. На этих временах, передав решётке, часть своей энергии в результате рассеяния, быстрые электроны локализуются далеко от траектории БТИ и характеризуется низкой плотностью частиц и энергии. Вклад этого ансамбля в увеличение энергии атомов решётки на временах больших 10 фс после пролёта иона пренебрежимо мал.

«Медленные» (но горячие!) почти термализованные электроны с энергиями ~10-100 эВ и образующиеся валентные дырки концентрируются в центральной части трека диаметром ~10 нм. Они аккумулируют большую часть энергии, переданной мишени налетающим ионом, и определяют дальнейшую передачу энергии атомам при релаксации электронной подсистемы.

Экстремальный градиент плотности энергии медленных электронов и дырок приводит к быстрой утечке избыточной электронной энергии от траектории иона. Этот поток энергии охлаждает электронную систему в ионном треке за времена <100фс. Поэтому, значительный нагрев материалов, предполагаемый для формирования структурно изменённых треков БТИ, требует чрезвычайно высокой скорости передачи энергии от электронов к атомам мишени в течение этого сверхкороткого времени охлаждения электронной системы.

В этой главе представлена используемая в TREKIS модель передачи энергии в ионную подсистему материала (нагрева треков БТИ), основанная на синергии двух механизмов: рассеяния электронов и дырок на атомной подсистеме и нетермического возбуждения атомного ансамбля.

3.1. Рассеяние электронов и дырок на атомах - неадиабатический обмен энергией между подсистемами

Модели, основанные на рассеянии, самосогласованно описывают пространственное распространение возбуждения от траектории иона и взаимодействие электронной и ионной подсистем. Кроме того, именно обеспечиваемая этим рассеянием передача энергии и импульса атомам приводит в конечном итоге к равновесию между электронной и ионной системами [55]. Поэтому, большинство современных моделей возбуждения ионной системы в треке БТИ используют алгоритмы, явно или неявно предполагающие рассеяние электронов и дырок на атомной структуре.

В акте рассеяния всегда изменяются импульсные состояния участвующих в нём объектов: нет изменения импульса – нет рассеяния. Это необходимое для реализации рассеяния изменение населённости состояний электронной системы является признаком неадиабатического процесса. Различие между адиабатическим и неадиабатическим процессами будет учитываться далее при сравнении передачи энергии в решётку в результате рассеяние электронов и нетермического механизма.

3.1.1. Скорость электрон-решёточного обмена энергией

В одночастичном приближении скорость обмена энергией между электронной и атомной подсистемами имеет вид

$$Q_{e-a} = \sum_i \varepsilon_i \sum_j \left(\frac{df(\vec{k}_i)}{dt} \right)_{e-a} = \sum_i \varepsilon_i \sum_j I_{e-a}^{ij} = \sum_{i,j} \varepsilon_j I_{e-a}^{ij} \quad (3.1)$$

Здесь $f(\vec{k})$ одночастичная функция распределения электронов. Суммирование проводится по всем электронным состояниям i и j , а интеграл столкновений I_{e-a}^{ij} определяется взаимодействием электронного ансамбля с атомной подсистемой

$$\begin{aligned} I_{e-a}^{ij} &= \left(\frac{df(\vec{k}_i)}{dt} \right)_{e-a} = \\ &= \sum_{\mathbf{k}_f} \left(W_{\mathbf{k}_f \rightarrow \mathbf{k}_i} \right)_{e-a} f_{\mathbf{k}_f} (1 - f_{\mathbf{k}_i}) - \left(W_{\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f} \right)_{e-a} f_{\mathbf{k}_i} (1 - f_{\mathbf{k}_f}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Где $W_{\mathbf{k}_f \rightarrow \mathbf{k}_i}$ - вероятность перехода в единицу времени электрона между двумя состояниями, которая пропорциональна сечению электрон-атомного рассеяния.

В случае термализованных систем, например, при использовании модели термической вспышки, определяется параметр G , характеризующий скорость обмена энергией между электронами и атомной решёткой [119]:

$$G(T_e, T_a) = \frac{1}{V(T_e - T_a)} Q_{e-a} = \frac{1}{V(T_e - T_a)} \sum_{i,j} \varepsilon_j I_{e-a}^{ij} \quad (3.3)$$

Здесь T_e и T_a - температуры электронного и атомного ансамблей, V - объём образца.

3.1.2. Сечение рассеяния

При численном Монте-Карло (TREKIS) описании передачи энергии от электронной подсистемы в атомную используются сечения рассеяния электронов на атомах. В классическом пределе и первом порядке по теории возмущений эти сечения определяются частью ДСФ мишени, которая описывает пространственные и динамические корреляции в атомной подсистеме

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E_{q_f}} \right)_{e-a} = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^5} \frac{q_f}{q_i} |U(\mathbf{q})|^2 S_{at}(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.4)$$

Где $S_{at}(\mathbf{q}, \omega)$ динамический структурный фактор атомной подсистемы мишени. В зависимости от скорости налетающей частицы этот ДСФ автоматически реализует предельные случаи рассеяния на фононной системе или на ансамбле динамически изолированных атомов [120,215,221]. Потенциал рассеивающего атома $U(\mathbf{q})$ формируется кулоновским потенциалом ядра, электронами глубоких оболочек и валентными электронами. В зависимости от скорости налетающей частицы реализуются различные моды экранировки потенциала атома решётки взаимодействующего с рассеивающимся электроном.

Записанный через сечения рассеяния интеграл столкновений принимает вид:

$$I_{e-a}^{DSF} = -\frac{4}{(2\pi)^5 \hbar^2} \int d\vec{k}_i d\vec{k}_j |U(\vec{q})|^2 \times \quad (3.5)$$

$$\times [f(\vec{k}_j)[1 - f(\vec{k}_i)] S_{at}(-\vec{q}, -\omega) - f(\vec{k}_i)[1 - f(\vec{k}_j)] S_{at}(\vec{q}, \omega)]$$

Выражая ДСФ через функцию потерь с помощью флуктуационно-диссипативной теоремы, имеем

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d(\hbar\omega)d(\hbar q)} \right)_{e-a} = \frac{2[Z_{eff}(v)Z_t(v)]^2 e^2}{n_{at}\pi\hbar^2 v^2} (1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}})^{-1} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon_{at}(q, \omega)} \right] \quad (3.6)$$

где n_{at} – плотность атомов, $\text{Im}_{at} \left(-1/\varepsilon(\omega, q) \right)$ – атомная (фононная часть) часть ФЭП. Это выражение позволяет использовать экспериментальные оптические коэффициенты для восстановления функциональной зависимости ФЭП по алгоритму Ричи-Хауи. Введение эффективного заряда атомов мишени $Z_t(v)$, который автоматически учитывает зависимость уменьшения эффекта экранировки атомов мишени при возрастании скорости налетающего электрона, позволяет считать потенциал взаимодействия этого электрона и атома кулоновским. В представленной версии ТЕКИС-3 этот эффективный заряд принимается равным единице.

Для некоторых материалов, например, для железо-иттриевого граната ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, YIG, ЖИГ) имеющиеся на сегодняшний день оптические данные не позволяют восстановить фононную часть ФЭП. В этом случае, предполагая решётку, как ансамбль независимых атомов, можно применять [222] сечения Мотта. Сечение Мотта учитывает взаимодействие спина ($1/2$) релятивистского электрона с его орбитальным моментом при рассеянии электрона на кулоновском потенциале. Для нерелятивистских частиц сечение Мотта переходит в сечение Резерфорда (рассеяние на Кулоне). При этом заряд рассеивающего атома считается равным заряду ядра (а не эффективный заряд атомов среды!). Для чтобы учесть экранировку этого ядра внутренними электронами, в сечение Мотта вводится член, называемый экранировкой Мольера [90,223], [224].

Следует также отметить, что во многих радиационных МК кодах упругие сечения рассеяния электронов на атомной системе берут из кода ELSEPA [225]. ELSEPA решает задачу рассеяния релятивистских электронов и позитронов на центральном потенциале. Для неэкранированного кулоновского потенциала решение эквивалентно сечению Мотта.

Для учёта рассеяния электронов на акустических (и оптических) фононах можно использовать вид сечения рассеяния с использованием ДСФ полученного из рассчитанной методами молекулярной динамики классической парной пространственно-временной корреляционной функции [226]. Недостатком такого классического ДСФ является то, что он не обладает фундаментальной асимметрией ДСФ ($S(\omega, \mathbf{q}) \neq$

$S(-\omega, -q)$) которая возникает из-за некоммутативности операторов смещения атомов в различные моменты времени. В равновесной атомной системе эту асимметрию вводят в классический ДСФ домножая его на множитель, зависящий от температуры. Существует по крайней мере три варианта таких множителей [227]. Наиболее употребляемым в настоящее время является множитель, представленный в работах [228] и [229]. При построении сечений рассеяния с таким атомным ДСФ, в статье [226] потенциал рассеивающего атома брался экранированным кулоном с зарядом иона решётки экранированным по Дебаю валентными электронами материала мишени.

Рассеяние валентных дырок с передачей энергии атомной системе описывается в TREKIS подобно рассеянию электронов

Зависимости длин свободного пробега от энергии электронов и валентных дырок, рассеивающихся на атомной подсистеме, иллюстрируются на рисунках 2.23, 2.24 и 2.25 предыдущей Главы 2. Там же представлено обсуждение полученных результатов.

3.1.3. Энергия, переданная в решётку в результате рассеяния электронов и дырок

Рисунок 3.1 иллюстрирует рассчитанную с помощью TREKIS временную эволюцию энергии, накопленную в различных подсистемах Al_2O_3 , после пролёта иона Хе (167 МэВ) [217].

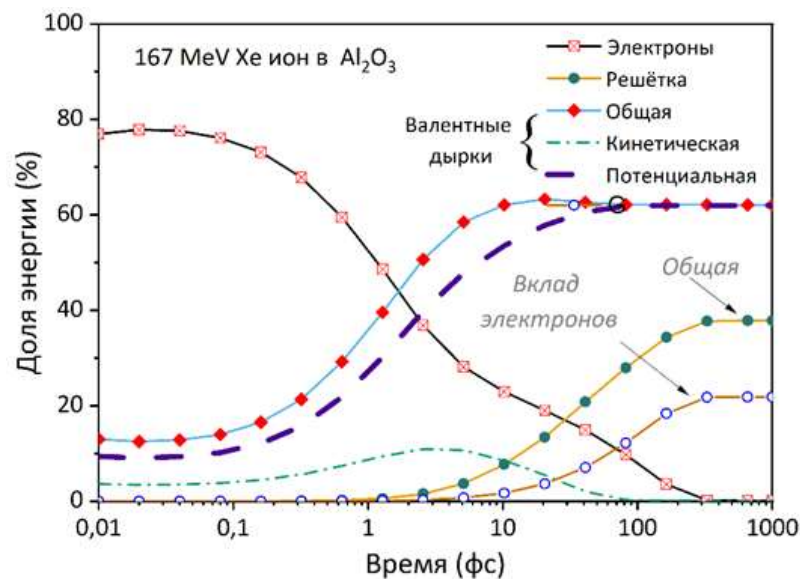


Рисунок 3.1 - Доли энергии (TREKIS), накопленной в результате рассеяния электронов и валентных дырок в каждой из подсистем Al_2O_3 в треке 167 МэВ Хе [217].

На рисунке видны чётко разделённые во времени стадии трековой кинетики: а) электронная кинетика доминирует до 10 фс после пролёта («век электронов»); б) создаваемый вторичный электронно-дырочный ансамбль накапливает максимальное количество энергии к моменту времени 10 фс. Около 60% всей энергии, выделяемой БТИ, аккумулируется к этому времени в виде потенциальной энергии дырок («эпоха дырок» на временах 10-100фс).

Рисунок показывает, что заметная передача энергии атомам решётки за счёт рассеяния электронов и дырок, происходит начиная с 5-10 фс. Разница между полным нагревом атомов и их нагревом исключительно электронами демонстрирует важность упругого рассеяния валентных дырок на атомах. Причём, вклад дырок в увеличение энергии атомов заметен на меньших временах, чем для электронов (~5 фс против 10 фс).

К моменту ~100-200 фс ни у электронов, ни у дырок не остаётся достаточной избыточной кинетической энергии, передача которой могла бы заметно повлиять на нагрев атомной системы. Ко времени 100 фс этому времени более 50 % избыточной энергии электронной подсистемы аккумулируется в потенциальной энергии долгоживущих валентных дырок и не участвует в основывающемся на механизме рассеяния обмене энергией с ионной подсистемой

Рисунок 3.2 иллюстрирует временную эволюцию профилей радиального распределения плотности энергии решётки, переданной в результате рассеяния электронов и дырок. Видно, что более тяжёлые и медленные дырки быстро разогревают ядро трека (радиусом ~ 10Å). Эффект рассеяния электронов на атомной решётке становится заметен на расстояниях больших 100 Å от траектории частицы.

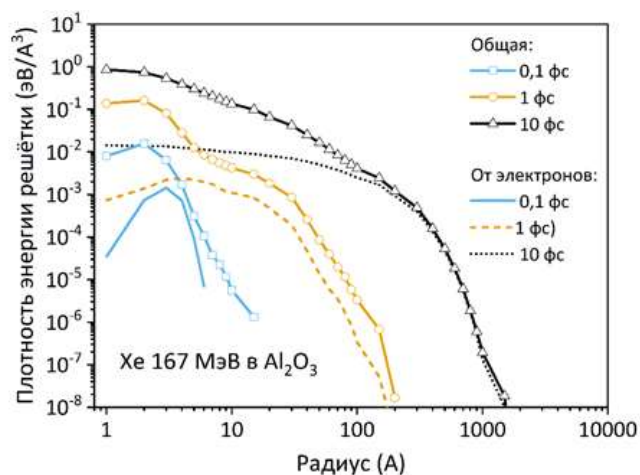


Рисунок 3.2 - Радиальная плотность энергии атомной решётки в треке иона Xe 167 МэВ в Al₂O₃, переданная только рассеивающимися электронами, и суммарная энергия переданная за счёт упругого рассеяния электронов и валентных дырок [106]

Наряду с потенциальной энергией валентных дырок, главной проблемой основанного только на рассеянии электронов и дырок механизма передачи энергии в решётку является его недостаточная интенсивность: скорость передачи энергии оказывается на порядок-полтора ниже необходимой для формирования наблюдаемых структурных изменений в треках БТИ в различных материалах (рисунок 1.4 в Главе 1.).

Дополнительно к рисунку 1.4, примеры параметров электрон-ионного взаимодействия (рассеяния) в алюминии, рассчитанных с использованием различных моделей, показаны на рисунке 3.3 [20]. Они дают близкие результаты при низких температурах электронов, но рост параметра электрон-решёточного взаимодействия на основе ДСФ оказывается слишком быстрым при температурах электронов выше ~ 10000 К. Согласие с данными лазерных экспериментов также разумно, учитывая большое расхождение между результатами различных экспериментов.

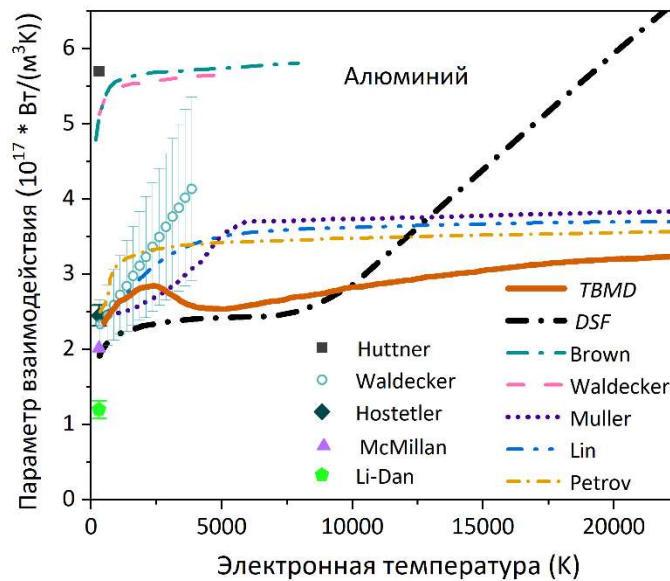


Рисунок 3.3 - Параметр электрон-решёточного взаимодействия как функция температуры электронов в алюминии, рассчитанный в рамках подхода XTANT-3 TBMD [77] и подхода на основе ДСФ-ФЭП [230] в сравнении с другими оценками из работ [203,231–237]. Экспериментальные данные для сравнения взяты из [236–240]

Исходя из этих представленных данных, при типичном значении скорости электрон-решёточного обмена нагрев атомной системы за счёт рассеяния электронов должен занимать несколько пикосекунд [77]. Эта скорость имеет общую тенденцию уменьшаться с увеличением атомной массы [77], и материалы, изготовленные из тяжёлых элементов, проявляют ещё более медленную скорость нагрева, которая может занимать

десятки пикосекунд [241]. Имеются экспериментальные указания на то, что электрон-ионное взаимодействие может быть даже медленнее, чем предсказывают самые современные теории [241–243]. Подобные временные масштабы слишком велики по сравнению со временем остывания электронов вблизи траектории БТИ, поскольку пространственный разлёт электронов и валентных дырок от центра трека ликвидирует плотность их избыточной энергии за времена меньшие ~ 100 фс.

Подводя итоги, можно сказать, что различные методы расчёта скорости (параметра) электрон-решёточного взаимодействия за счёт рассеяния предсказывают времена установления электрон-фононного температурного равновесия, значительно превышающие время электронного остывания в треке БТИ. Таким образом, модели, использующие этот параметр, нуждаются в подгоночных корректировках, подбирающих значения параметра для воспроизведения наблюдаемых в экспериментах радиусов треков [57,244,245]. Полученные в результате подгонки значения параметра электрон-решёточного взаимодействия более чем на порядок превышают рассчитанные различными методами и измеренные в лазерных экспериментах [207].

Эти проблемы указывают на то, что в треках реализуется и дополнительный отличный от рассеяния электронов и валентных дырок на атомной системе канал передачи избыточной энергии от возбуждённой электронной подсистемы в атомную решётку. Потенциальная энергия, накапливаемая валентными дырками к моменту остывания электронной подсистемы, указывает на связь предполагаемого механизма с инициируемой электронным возбуждением трансформацией потенциальной энергии материала.

3.2. Нетермический адиабатический механизм передачи энергии в решётку

В отличие от баллистических электронов сосредоточенная вблизи траектории БТИ термализованная фракция «низкоэнергетичных электронов участвует в формировании межатомного потенциала в твёрдом теле, формируя его притягивающую часть, удерживающую атомы твёрдого тела вместе [246]. Сильное возбуждение электронной системы формирует новое пространственное распределение электронной плотности, изменяющее взаимодействие соседних атомов. Атомная решётка начинает испытывать воздействие сил, отличных от тех, которые существовали в состоянии равновесия. Это приводит к ускорению атомов пытающихся найти свои новые положения равновесия (см. рисунок 3.4), т.е. увеличению их кинетической энергии (нетермическому «нагреву») [207,247].

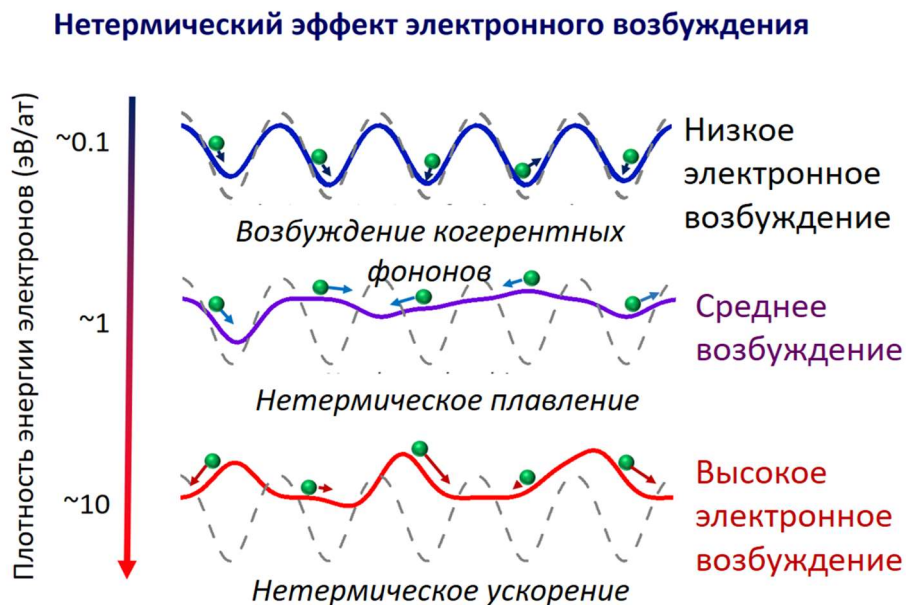


Рисунок 3.4 - Нетермический эффект возбуждения электронной подсистемы на динамику атомов материала

Из лазерных экспериментов известно, что в некоторых материалах экстремальное электронное возбуждение может приводить к сверхбыстрой дестабилизации атомной решётки даже при комнатной температуре атомной системы – «нетермическому плавлению» [248]. Это происходит за счёт разрыва межатомных связей, индуцированного электронным возбуждением, а не повышения атомной температуры.

Нетепловые фазовые переходы можно рассматривать как универсальный эффект, происходящий в неметаллических кристаллических мишенях при выделении энергии

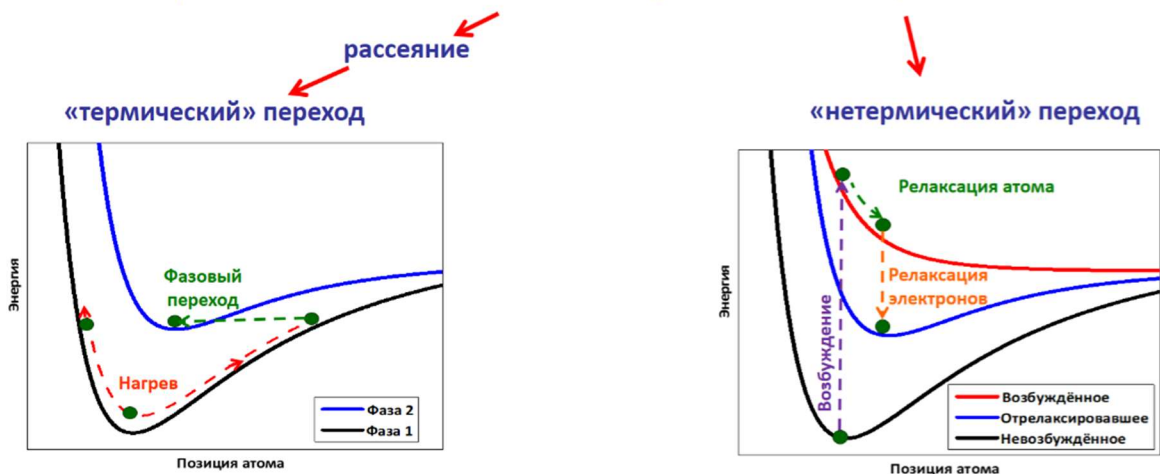
более быстром, чем электрон-фононное взаимодействие. Этот эффект возникает в ковалентно связанных полупроводниках [249–251], ионных кристаллах [252,253], оксидах [78,254] и полимерах [255,256].

В металлах могут возникать более сложные нетепловые эффекты [257,258]. Остаётся открытым вопрос о том, возникают ли нетермические эффекты в аморфных материалах.

В отличие от описанного в предыдущем разделе связанного с рассеянием электронов и дырок обмена кинетической энергией (импульсом) между электронной и атомной системой, нетепловой процесс представляет собой преобразование неравновесной потенциальной энергии вещества в кинетическую энергию атомной системы [207] (см. рисунок 3.5). Он формирует отличный от рассеяния канал потока энергии, переданной электронам налетающим ионом, в атомную систему мишени.

Трансформация потенциальной энергии в кинетическую энергию атомов

$$\text{Энергия мишени} = \text{Кинетическая электронная} + \text{Потенциальная}$$



- «Термический»: атомный нагрев при неизменном потенциале (неадиабатический)
- «Нетермический»: изменение межатомного потенциала (адиабатический, БО)

Рисунок 3.5 - Различие между термическим и нетермическим механизмами возбуждения атомной подсистемы при релаксации неравновесного состояния материала, возникшего в результате сильного возбуждения электронной подсистемы [259]

В отличие от рассеяния электронов и дырок на атомах, нетермический «нагрев» атомов реализуется, как адиабатический процесс (приближение Борна-Оппенгеймера (БО)), который предполагает, что электроны намного легче и, следовательно, быстрее ионов, поэтому они мгновенно подстраиваются к (а) любому смещению атомов [260] и

(б) изменениям зонных уровней энергии (молекулярных орбиталей), вызванным движением атомов [60,261]. Последнее означает, что смещения атомов не влияют на заселённости электронами эволюционирующих электронных уровней энергии (неизменность функции распределения, адиабатическая теорема). В результате, в приближении БО отсутствует связь электронов с импульсами атомов, т.е. отсутствует рассеяние электронов на атомах («тепловые эффекты»). Поэтому модели, основанные только на этом приближении, не могут описывать кинетику уравнивания электронной и атомной подсистем [92,248].

В рамках адиабатического приближения БО нетепловые эффекты могут быть описаны с помощью *ab-initio* методов [20], таких как ТФП-МД (DFT-MD) [252,262–265] или МСС-МД (ТВМД) [207,259,266].

Далее представлены результаты [207], демонстрирующие необходимость учета нетермического механизма возбуждения атомной подсистемы в условиях сильного электронного возбуждения и обосновывается разработанная модель учёта этого канала передачи энергии в атомную подсистему диэлектриков в треках БТИ. При выделении адиабатического эффекта во взаимодействии электронной и ионной подсистемы в треке БТИ использовался код XTANT-3 [216], основывающийся на методе сильной связи, допускающим изменения в расположении атомов (МСС, transferable tight-binding (ТВ) method). Этот метод позволяет описать временную эволюцию молекулярных орбиталей (зонной структуры), межатомные силы в зависимости от конфигурации всех атомов в ячейке моделирования, электронную функцию распределения, а также, матричные элементы неадиабатического взаимодействия (рассеяния) электронов с атомной решёткой.

Для моделирования исследовавшихся материалов применялся метод теории функционала плотности в схеме сильной связи (ТФП-МСС, DFTB) с параметризацией матсуи-0-3 (matsci-0-3) [267]. Эта параметризация использует sp^3d^5 базис линейной комбинации атомных орбиталей [268]. На каждом временном шаге определялись изменения гамильтониана мишени и всех связанных с ним свойств, например, изменение межатомного взаимодействия. Тем самым отслеживалась эволюция параметров материала в ответ на мгновенное повышение электронной температуры. Изменение электронных волновых функций в результате изменения положения атомов естественным образом включается в модель сильной связи.

Молекулярно-динамическое моделирование движения атомов проводилось с использованием алгоритма 4-го порядка с длительностью шагов 0,1 фс [269]. Силы, действующие на атомы, определялись из поверхности потенциальной энергии, полученной методом МСС. Эти силы зависят от реализации электронной функции распределения, таким образом, отслеживают нетермические эффекты, инициированные электронным возбуждением.

В XTANT-3 неадиабатическое взаимодействие (рассеяние) между электронной и атомной подсистемами описывается интегралом столкновений в кинетическом уравнении Больцмана [270]. Матричные элементы, входящие в интегралы столкновений, вычисляются на каждом временном шаге. Энергия, передаваемая атомам в результате рассеяния электронов, задаётся посредством масштабирования скорости [216]. При расчётах использовался микроканонический ансамбль (NVE) с периодическими граничными условиями.

Ячейки моделирования содержали 240 атомов при моделировании Al_2O_3 и 216 атомов для MgO , TiO_2 , и SiO_2 (кварц). Моделирование начиналось с максвелловского распределения скоростей атомов, соответствующего комнатной температуре. Система термализовалась в течение нескольких сотен фемтосекунд. Затем, в течение 10 фс, электронная температура постепенно повышалась в соответствии с распределением Гаусса, центрированным при 0 фс.

Рисунок 3.6 демонстрирует смоделированную с помощью XTANT-3 кода эволюцию во времени кинетической атомной температуры (т.е. квазitemпературы, определяемой кинетической энергией системы [67]) в SiO_2 и Al_2O_3 , [207]. Из рисунка видно, что после выделения в электронную подсистему дозы ≥ 4 эВ/атом, кинетическая температура атомов начинает увеличиваться (такой же эффект в других материалах показан в [207]). Скорость нарастания температуры увеличивается с увеличением дозы. При дозах, близких или превышающих дозу нетермического повреждения (приведена, например, в [78]), температура атомов увеличивается в течение ~ 100 фс. Это увеличение кинетической энергии атомов не происходит за счет рассеяния электронов на атомной системе материала, так как этот канал обмена энергией отсутствует в рамках проведённого БО-моделирования. Атомы приобретают кинетическую энергию («нагреваются») исключительно за счёт нетеплового эффекта – ускорения, вызванного изменением поверхности их потенциальной энергии вследствие электронного

возбуждения [207,271]. При дозах близких к пороговым дозам нетермических переходов [78] рост атомной температуры наблюдается в течение ~ 100 fs.

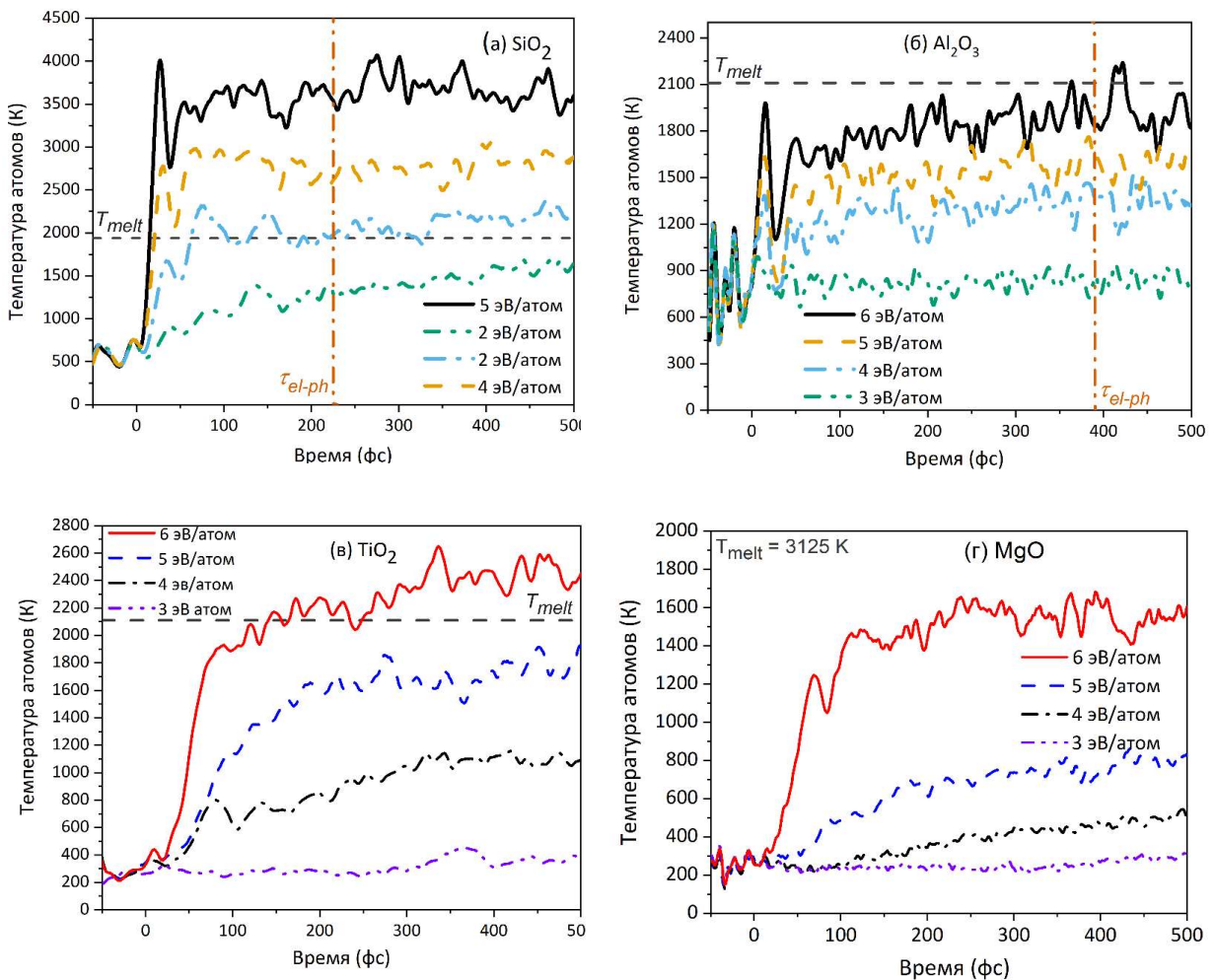


Рисунок 3.6 - Повышение кинетической атомной температуры после сверхбыстрого выделения энергии в электронную систему SiO_2 (а) и Al_2O_3 (б). Термодинамические температуры плавления показаны для сравнения серыми пунктирными линиями. Характерные времена электрон-фононного взаимодействия, подогаанные в i -TS модели по экспериментальным данным для треков БТИ (Рисунок 1.4), показаны оранжевыми штрихпунктирными вертикальными линиями

В разделе 2.9. показано, что при дозах выше нескольких эВ на атом быстрые электроны охлаждаются и выносятся из ядра трека в течение ~ 100 fs, но валентные дырки, которые обычно тяжелее, чем электроны проводимости, остаются в этой области на большее время [217]. Этого времени достаточно если не для завершения нетеплового фазового перехода, то, по крайней мере, для значительной нетепловой передачи энергии от электронной к атомной системе (см. рисунок 3.7).

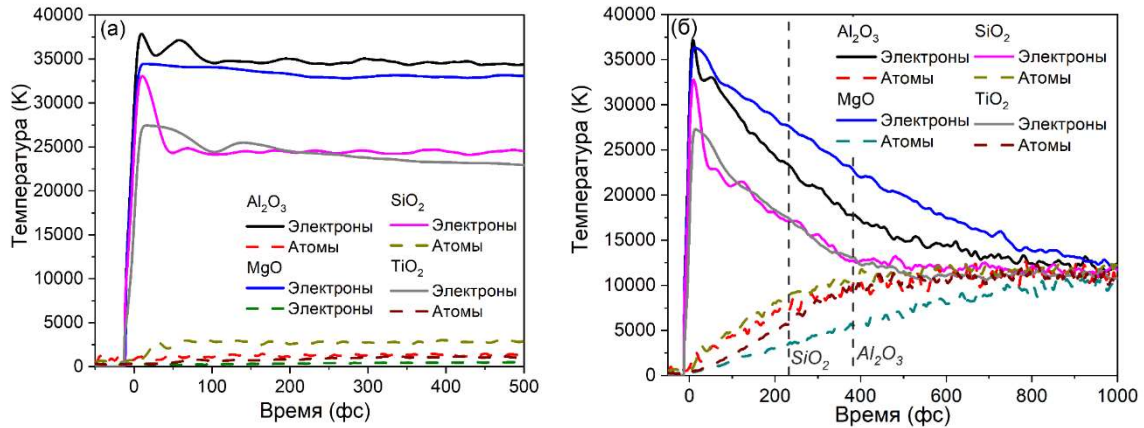


Рисунок 3.7 - Изменения электронной и атомной температур после ультрабыстрого выделения в электронную систему Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , и TiO_2 энергии 4 эВ/ат. Моделирование проводилось (а) в рамках БО приближения, исключая неадиабатическое взаимодействие (т.е. рассеяние) электронов на атомах; (б) с учётом рассеяния электронов. Вертикальные пунктирные линии указывают на характерные времена передачи энергии от электронов в решётку (оценка $\tau=C/G$, где C атомная теплоёмкость), необходимые для возникновения наблюдаемых структурных изменений (см. Рисунок 1.4) [76]

Хотя явной корреляция между нетермическим ускорением атомов и передачей энергии при рассеянии электронов не заметно, эти два механизма могут влиять друг на друга. Известно, что параметр электрон-ионного (электрон-фононного) неадиабатического взаимодействия зависит как от электронной, так и от атомной температуры, а также от других параметров, таких как атомная структура и плотность [270]. Зависимость этого параметра от температуры атомов близка к линейной [77]. Сильное увеличение кинетической энергии и температуры атомов в результате нетеплового нагрева дополнительно увеличивает электронно-фононное взаимодействие. В свою очередь, эта усиленная связь увеличивает ускорение атомов. Более высокая скорость атомных смещений приводит к более быстрым изменениям электронно-ионного гамильтониана, что приводит к самоускоряющемуся процессу.

Рисунок 3.7 показывает, что рассчитанное характерное время роста атомной температуры достаточно хорошо согласуется с средними характерными временами необходимыми для объяснения экспериментальных данных. Следует отметить, что более прямое сравнение с рисунком 1.4 невозможно, поскольку рассчитанное электронно-ионное взаимодействие является функцией многих переменных, а не константой, как предполагалось в [75].

И наоборот, при меньших выделенных дозах, когда электронная температура не слишком высока, атомы не испытывают мгновенного нетеплового удара. Атомная температура значительно не повышается, что не повышает скорость обмена энергией при рассеянии электронов на атомах. Это приводит к гораздо более медленному уравниванию электронной и атомной подсистем в течение нескольких (или даже нескольких десятков) пикосекунд (см. [78]).

Результаты экспериментов по лазерному облучению подтверждают механизм чрезвычайно быстрого преобразования неравновесной потенциальной энергии в кинетическую энергию атомов с возможным разупорядочением их общей структуры на временах, соответствующих задаче треков [272–274].

Адиабатический (БО) "нагрев атомов", инициируемый изменением межатомного потенциала, является универсальным эффектом в неметаллических кристаллических материалах, который необходимо учитывать в моделях любого типа эффектов сверхбыстрого электронного возбуждения.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что ранние оценки «электрон-фононного взаимодействия» в треках БТИ, извлечённые из измеренных параметров (размеров треков быстрых ионов), такие как в работах [57,75] (рисунок 1.4), следует интерпретировать, как отражающие скорость нетеплового увеличения кинетической энергии атома суммируемой со вкладом упругого рассеяния электронов и валентных дырок на атомах, а не как реальный параметр электрон-фононного взаимодействия [207].

Увеличение электронной температуры может привести к большим изменениям в зонной структуре материала [275,276]. В работе [275] методом диаграммы Келдыша [87] показано, что при электронных температурах в несколько эВ ширина запрещенной зоны диэлектриков может уменьшаться на несколько эВ. Модификации зонной структуры еще более чувствительна даже к небольшому движению атомов.

Потенциальная энергия атома в формализме сильной связи вторичного квантования может быть аппроксимирована, как вклад ионного отталкивания и притяжения к электронам [277,278]:

$$V(\{R_{ij}(t)\}, t) = E_{rep}(\{R_{ij}(t)\}) + \sum_i f(\varepsilon_i(\{R_{ij}(t)\}, t)) \varepsilon_i, \quad (3.7)$$

где потенциал V зависит от расстояний между всеми атомами в ячейке моделирования $\{R_{ij}(t)\}$. E_{rep} является эффективным членом ион-ионного отталкивания, создаваемого потенциалом иона, формируемого ядром и электронами глубоких оболочек. Этот член не зависит от состояний валентных электронов. Вклад зонной структуры определяется вторым членом, который представляет собой полную энергию электронов валентной зоны [246]. В уравнении (3.7) f_i является функцией распределения электронов (числа заполнения) по изменяющимся молекулярным орбиталям. $\varepsilon_i = \langle i | \hat{H}(\{R_{ij}(t)\}) | i \rangle$ - собственные состояния энергии (электронная зонная структура) электронного гамильтониана \hat{H} , который зависит от всех положений атомов в ячейке моделирования, и $|i\rangle$ является собственным вектором этого гамильтониана) [246].

Из уравнения (3.7) легко видеть, что состояние электронной системы напрямую влияет на межатомный потенциал. Из-за увеличения температуры электронов возбуждение электронной подсистемы изменяет функцию распределения f . В свою очередь, это изменяет взаимодействие между атомами и является причиной ускорения атомов в ответ на электронное возбуждение, что может дестабилизировать атомную структуру [249,279].

Любое движение атомов изменяет электронный гамильтониан, который зависит от положений всех атомов (а также электронных заселённости [262]), и его собственные состояния — зонная структура материала также эволюционируют во времени в течение отклика материала на выделенную в его электронную подсистему энергию.

На рисунке 3.8 показана зависимость изменения электронных уровней энергии в Al_2O_3 после выделения в электронную подсистему дозы 5 эВ/атом - энергия выделялась в течение 10 фс в момент времени 0 фс за счет увеличения электронной температуры [255]. На этом рисунке видно, что материал быстро превращается из диэлектрического в металлический за счёт коллапса запрещённой зоны [216,255].

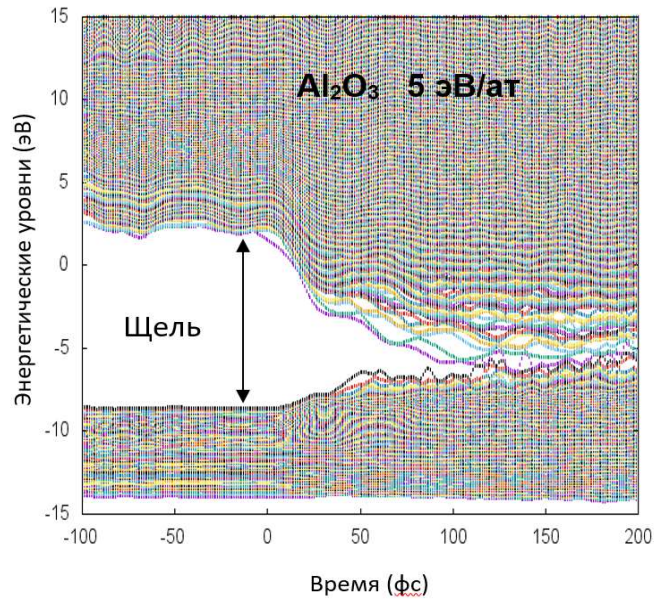


Рисунок 3.8 - Эволюция электронных энергетических уровней (молекулярных орбиталей) в Al_2O_3 после сверхбыстрого выделения дозы 5 эВ/атом в электронную подсистему материала [271]

Тот же эффект имеет место и в других ковалентно связанных материалах [216,280] (например, в кварц, см.рисунок 3.9).

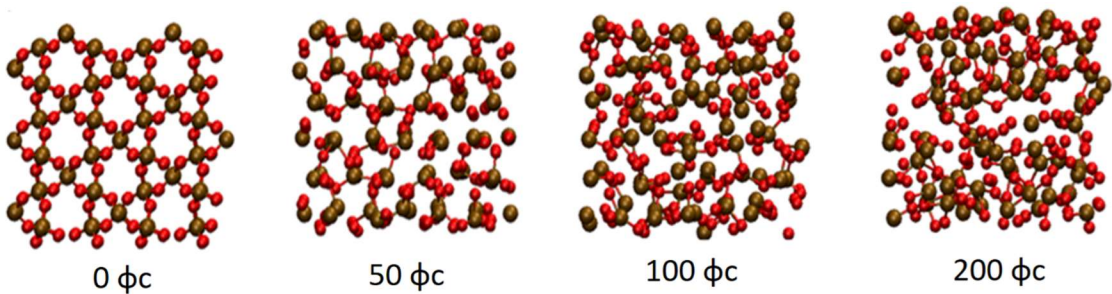
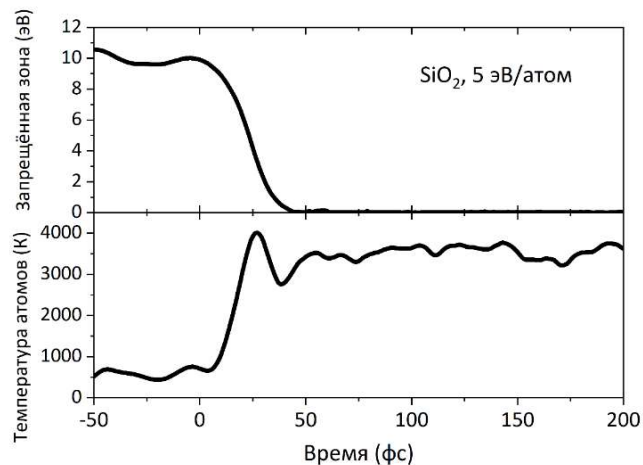


Рисунок 3.9 - Изменения в кварце после выделения в его электронную подсистему дозы 5 эВ/ат: (верхняя панель) изменение ширины запрещённой зоны и атомной температуры; (нижняя панель) структурные изменения в материале

Высаженная доза в непосредственной близости от траектории БТИ может достигать ещё более высоких значений [191]. Изменения в зонной структуре вызывают изменения других электронных свойств, таких как коэффициенты переноса электронов и поперечные сечения рассеяния.

Поскольку изменение зонной структуры обусловлено электронной температурой или, в более общем случае, функцией распределения возбуждённых электронов, оно прогрессирует по мере развития электронных каскадов [216] и становятся наиболее значительными по мере их завершения [281]. Причём, большая часть этих каскадов заканчивается до того, как происходят значительные изменения электронной зонной структуры.

При коллапсе запрещённой зоны сохранение полной энергии требует, чтобы изменения потенциальной энергии между начальным (до коллапса запрещённой зоны) и конечным (после коллапса) состояниями в конечном итоге соответствовали изменениям кинетической энергии атомов (Рисунок 3.6). Уравнение (3.7) и сохранение энергии, указывают на то что увеличение кинетической энергии атомов в таком процессе можно оценить следующим образом:

$$\Delta E_{kin} = \Delta V(\{R_{ij}(t)\}, t) \approx \sum_i f^{in}(\varepsilon_i^{in} - \varepsilon_i^{fin}), \quad (3.8)$$

где ε_i^{in} и ε_i^{fin} — начальный и конечный (после движения атомов и сопровождающего его схлопывания запрещенной зоны) энергетические уровни (см. рисунок 3.8). В этом процессе нет вклада от переходов электронов между различными уровнями. Поскольку функция распределения электронов f_{in} не меняется [260], это именно адиабатический БО-процесс. Он четко отличает нетепловой нагрев атома от (не БО) эффекта рассеяния электронов на атомах («электрон-фононного» механизма)

Ранее в литературе уже обсуждалась возможность нагрева атомов по каналам, отличным от электрон-фононного взаимодействия [282]. Эффект нагрева из-за уменьшения ширины запрещённой зоны в полупроводниках, облучённых лазером, был включён в некоторые модели [70], но его доминирующий вклад в высоких дозах не был идентифицирован. Применимость этого механизма к диэлектрикам и его важность для эффектов тяжёлоионного облучения никогда ранее не изучались.

Представление о не связанном с рассеянием электронов возбуждении атомов обсуждалось в модели кулоновского взрыва [283], предполагающего кратковременное разделение зарядов в треке БТИ. Основным недостатком этого предположения является то, что кулоновский взрыв, известно, происходит в малых молекулах и нанокластерах, или, возможно, в тонких слоях или на поверхности материалов, но его возникновение сомнительно для треков БТИ в твёрдых телах [80]. Как было указано выше, в отличие от газов/плазмы избыточный положительный заряд твёрдых тел в треках не связан с ионами уже на временах в несколько фемтосекунд после пролёта иона. Он концентрируется в образующихся подвижных валентных дырках, которые могут убегать от траектории иона без переноса атомной массы. Огромное количество электронов в окружающем твёрдом теле нейтрализует возникающий некомпенсированный заряд вокруг этой траектории в течение нескольких фемтосекунд, что было измерено экспериментально [154,284].

С практической точки зрения, уравнение (3.8) предполагает, что можно моделировать нетермический «нагрев» атомной системы переводом в кинетическую энергию атомов потенциальной энергии электронно-дырочных пар, образующихся ко времени охлаждения электронной подсистемы (~ 100 фс после прохождения иона). В этом представлении пространственное распределение плотности энергии, полученной решёткой по нетермическому каналу, будет совпадать с распределением валентных дырок к моменту 100 фс.

Таким образом, существует три основных канала передачи энергии от возбуждённой электронной подсистемы к атомам материала в треке БТИ, которые завершаются ко времени ~ 100 фс после пролёта иона: (а) рассеяние баллистических электронов [16], (б) взаимодействие (рассеяние) возбуждённых низкоэнергетических электронов/дырок с атомами мишени (электрон-фононное взаимодействие), (в) нетермическая конвертация неравновесной потенциальной энергии системы в кинетическую энергию атомов, возникающая из-за модификации межатомного потенциала в результате сильного электронного возбуждения.

Канал баллистического рассеяния «(а)» сообщает атомам недостаточное количество энергии [104]. Баллистическое рассеяние быстрых электронов обеспечивает небольшое количество энергии, передаваемой атомам, хотя этот канал передачи может быть важным для некоторых эффектов, таких, например, как эффект скорости [285].

Скорость передачи энергии, связанная с рассеянием «низкоэнергетичных» электронов и валентных дырок на атомной решётке, оказывается недостаточной для инициирования наблюдаемых структурных изменений в треках. Электрон-фононное взаимодействие оказывается слишком медленным по сравнению с остыванием электронной подсистемы в окрестности траектории иона.

Нетермическое ускорение обеспечивает необходимую дополнительную передачу энергии атомам за короткое время существования значительного возбуждения электронной подсистемы в ближайшей окрестности траектории БТИ, формируя важнейший механизм нагрева атомов в треках быстрых тяжёлых ионов.

Рисунок 3.10 представляет радиальное распределение плотности энергии передаваемой в решётку ионами Bi 700 МэВ и Xe 167 МэВ в решётку оксида алюминия в результате синергии вышеописанных процессов [104].

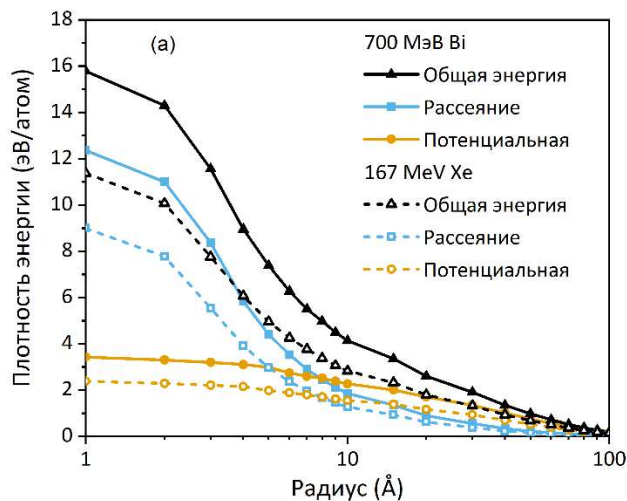


Рисунок 3.10 – Радиальное распределение плотности энергии переданной в атомную решётку при рассеянии электронов и дырок и конвертации энергии валентных дырок после пролёта (100 фс) ионов Bi 700 МэВ и Xe 167 МэВ в Al_2O_3 [104]

3.3. Заключение по Главе 3.

В главе рассмотрены и детализированы два механизма передачи энергии от возбуждённой электронной подсистемы диэлектриков в атомную решётку диэлектриков, основанные на: рассеянии электронов и валентных дырок на атомном ансамбле и нетермический механизм, связанный с конвертацией части модифицированной сильным

электронным возбуждением потенциальной энергии материала в кинетическую энергию атомов.

Показано, что из-за субпикосекундной пространственной диссипации электронного возбуждения рассеяние электронов и дырок не может обеспечить нагрев атомной решётки, необходимый для инициации наблюдаемых в эксперименте структурных изменений в нанометрической окрестности траектории БТИ.

В рамках метода сильной связи проведены *ab-initio* оценки скорости и эффективности нетермического механизма и показана возможность быстрого нагрева атомной системы в нанометрической траектории БТИ, необходимого для формирования структурно-изменённых треков ионов в ковалентных диэлектриках.

Продемонстрирован эффект коллапса запрещённой зоны этих диэлектриков в условиях сильного электронного возбуждения, что позволяет моделировать нетермический нагрев трека выделением потенциальной энергии генерируемых электрон-дырочных пар в атомную решётку на временах остывания электронной подсистемы.

Показано, что возбуждение атомной подсистемы в треке БТИ реализуется как синергия трёх основных каналов передачи энергии от возбужденной электронной подсистемы к атомам материала: (а) рассеяние баллистических электронов (б) взаимодействие (рассеяние) возбуждённых низкоэнергетических электронов и валентных дырок с атомами мишени (электрон-фононное взаимодействие), (в) нетермический канал конвертации неравновесной потенциальной энергии системы в кинетическую энергию атомов, возникающий из-за модификации межатомного потенциала в результате сильного электронного возбуждения.

Представленные в главе результаты демонстрируют, что разработанная модель впервые позволяет без использования подгоночных процедур получить реалистичные параметры начального возбуждения атомной подсистемы диэлектриков в трековой области.

Глава 4. Механизмы релаксации возбуждённой атомной подсистемы и их влияние на формирование структурно изменённых треков БТИ в диэлектриках

Релаксация переданной в течение $\sim 50-100$ фс в ионную подсистему энергии может приводить к формированию наноразмерных в поперечном сечении структурно изменённых треков БТИ в диэлектриках. В этой главе представлены результаты моделирования структурных изменений в трековой области и особенностей их проявления в различных материалах и при различных условиях облучения. Определены общие закономерности кинетики формирования треков БТИ в диэлектриках.

4.1. Использование молекулярной динамики для описания реакции атомной подсистемы на вносимое возбуждение

Грубую оценку времени остывания возбуждённой атомной системы в треке БТИ можно провести на основании теплопроводности материала:

$$\Delta t \sim \frac{\Delta T l^2}{\alpha T} \sim 10 \div 100 \text{ пс} \quad (4.1)$$

где $\Delta T \sim 10^3 \div 10^4$ К – изменение температуры в ядре трека, $T \sim 10^2$ К температура мишени при облучении, $l \sim 100$ Å – характерный размер нагретой области, $\alpha \sim 10^{16} \frac{\text{Å}^2}{\text{с}}$ – коэффициент теплопроводности (например, карбида кремния [286]). Исходя из этой оценки, возбуждённый атомный ансамбль, состоящий из $\sim 10^6$ атомов, должен прийти к равновесному или “квазиравновесному” состоянию в течении нескольких десятков пикосекунд после прохождения иона. Для отслеживания атомных траекторий и структурных изменений с участием большого числа частиц для подобного временного масштаба подходящим инструментом является классическая молекулярная динамика [96].

Метод основан на решении уравнений Ньютона для каждой частицы моделируемой ячейки с учетом заданных начальных скоростей и координат. Масштабные ограничения данного подхода возникают из его чувствительности к начальным данным, приводящей к неустойчивости траекторий по Ляпунову [287]. Поэтому классическая МД не дает

детального описания единичных событий с участием нескольких атомов на больших временах, а описывает эволюцию атомного ансамбля с использованием аппарата статистической физики на временах до наносекунды. При этом используемый ансамбль выбирается исходя из условий, в которых рассматривается система. Это в свою очередь определяет всю процедуру расчёта [288]. Данный подход позволяет во всех подробностях отследить процессы, происходящие в атомной подсистеме мишени.

Ввиду макроскопической длины (~ 100 мкм), в постановке молекулярно-динамической задачи для трека БТИ пренебрегается замедлением иона и рассматривается «тонкий» поперечный срез мишени, соответствующий определённому значению энергии налетающей частицы.

Начальные для МД-моделирования скорости атомов определяются в цилиндрических слоях согласно радиальному распределению плотности энергии, переданной в решётку, вокруг траектории БТИ $E_{lat}(r)$, полученному в результате МК моделирования в программе TREKIS. Внутри каждого цилиндрического слоя задается Гауссово распределение кинетических энергий атомов, со средним значением $E_{lat}(r)$ и постоянной добавкой $\frac{3}{2}T_0$, учитывающей температуру облучения мишени. Распределение скоростей атомов по направлениям считается однородным.

В представленной работе не рассматриваются поверхностные эффекты при облучении мишени и, как следствие, не меняется число частиц в трековой области, её объем и энергия, запасённая в ней. Это в свою очередь определяет выбор NVE ансамбля для моделирования, в котором все эти параметры фиксированы. Во всех представленных расчётах применялись периодические граничные условия по всем трём направлениям.

Однако, для учёта связи облученной области с остальной частью кристалла, границы ячейки в направлениях X и Y перпендикулярных траектории иона охлаждались с помощью термостата Брендсена [289] с температурой облучаемого материала T_0 и параметром демпфирования $\delta = 20 - 100$ фс, что означает фактический обмен энергией ячейки с окружением и переходом к NVT ансамблю к моменту остывания трека:

$$T(t + \Delta t) = T_0 + (T(t) - T_0)e^{-\frac{\Delta t}{\delta}} \quad (4.2)$$

Интегрирование уравнений Ньютона в рамках NVE ансамбля осуществлялось с использованием алгоритма Верле в скоростной форме [290–292].

Данный алгоритм обладает рядом преимуществ, таких как скорость, точность и использование минимального объёма памяти, что идеально подходит для моделирования больших систем:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{f}(t)}{2m}\Delta t^2 \\ \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t) + \frac{\vec{f}(t + \Delta t) + \vec{f}(t)}{2m}\Delta t \\ \vec{f}(t) &= \frac{\partial}{\partial \vec{r}} U(\{\vec{r}_i(t)\})\end{aligned}\quad (4.3)$$

где \vec{r} – координата атома и \vec{v} его скорость. Сила \vec{f} , действующая на атом определяется градиентом потенциальной энергии $U(\{\vec{r}_i(t)\})$, зависящей от положения других атомов.

Кинетика суперячейки моделирования отслеживалась до момента её остывания до температуры окружающей среды T_0 ($\sim 100 \div 200$ пс). Текущая температура (кинетическая) определялась по формуле (см. также уравнение (1.3):

$$k_b T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2(t)}{N_f} \quad (4.4)$$

Здесь k_b – постоянная Больцмана, m – массы частиц, N_f – число степеней свободы, в данной работе $N_f = 3N$, где N – число частиц.

Также, в ходе моделирования часто отслеживалось давление в суперячейке, которое определялось по формуле:

$$P = \frac{Nk_b T}{V} + \sum_{i=1}^N \frac{\vec{r}_i \vec{f}_i}{3V} = P_{id} + \sum_{i=1}^N \frac{\vec{r}_i \vec{f}_i}{3V} \quad (4.5)$$

где P_{id} – давление идеального газа.

Численное решение уравнений молекулярной динамики в данной работе осуществлялось с использованием программного пакета LAMMPS [293].

Для подготовки ячейки к моделированию прохождения иона при фиксированной температуре использовался двухэтапный алгоритм [294]:

1. Моделирование с NPT (постоянные число частиц, давление и температура) ансамблем для уравнивания размеров суперячейки при фиксированной температуре;
2. Моделирование с ансамблем NVE для окончательной термализации и уравнивания напряжений в ячейке.

Анализ результатов, в том числе и дислокационный [295], а также их визуализация и построение поверхностей при помощи алгоритма альфа-формы [296] проводились с использованием программы OVITO [297].

4.2. Начальное повреждение атомной структуры около траектории БТИ

Результаты моделирования показали, что изменение атомной структуры в нанометрической окрестности траектории БТИ возникает уже на временах меньших 1 пс после пролёта иона. Типичное проявление этих изменений иллюстрируется в этом разделе на примере оксида алюминия. Рисунок 2.4 и таблица 2.2 представляют восстановленную из имеющихся оптических данных функцию потерь Al_2O_3 . Основные закономерности и параметры пространственно-временной эволюции электронной подсистемы и начального возбуждения атомной решётки оксида алюминия в треках различных ионов представлены на рисунках 2.23- 2.25, 2.27, 2.30- 2.32, 3.1, 3.2.

Молекулярно-динамическое моделирование реакции атомной подсистемы на вносимое возбуждение проводилось для гексагональной решётки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд, тригональная сингония с пространственной группой R-3c) с параметрами орторомбической элементарной ячейки $a=b= 4.762 \text{ \AA}$, $c= 12.99 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma= 120^\circ$ [298]. В этой решётке анионы кислорода O^{2-} формируют искажённую гексагональную плотную упаковку, а катионы алюминия Al^{3+} занимают 2/3 доступных октаэдрических пустот в этой решётке кислорода формируя искажённую плотно упакованную подрешётку [298,299]. Элементарная ячейка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ состоит из 30 атомов: 18 атомов O и 12 атомов Al (см. рисунок 4.1).

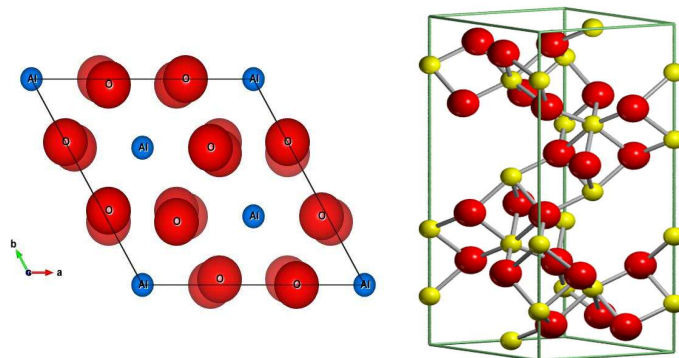


Рисунок 4.1 - (а) Проекция элементарной ячейки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вдоль направления [001], (б) трёхмерное изображение структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Как было показано в Главе 2. , электронное возбуждение диссипирует через ~ 100 фс после пролёта БТИ. К этому времени межатомные потенциалы возвращаются к своим невозбуждённым формам [196].

Степень ионности межатомной связи в оксиде алюминия составляет ($\sim 80\%$). Соответственно, ковалентные связи характеризуются эффективностью $\sim 20\%$ [298]. В этом случае удобно использовать межатомный потенциал вида

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + A_{ij} \cdot e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} \quad (4.6)$$

В этом выражении кулоновское взаимодействие между атомами описывается первым членом, где q_l - заряд l -го атома, а r_{ij} - расстояние между атомами. Притяжение между атомами описывается вторым членом Ван-Дер-Ваальса. Третий член соответствует отталкиванию атомов на малых расстояниях из-за принципа Паули. Сумма второго и третьего членов представляет собой потенциал Букингема (Buckingham) [300]. Коэффициенты C_{ij} , A_{ij} , ρ_{ij} определяются подгонкой свойств моделируемого кристалла под экспериментально наблюдаемые характеристики материала. В работе использовался потенциал [301], в котором коэффициенты C_{ij} , A_{ij} , ρ_{ij} подгонялись для того, чтобы хорошо описывать структуру и параметры решётки, объёмный модуль упругости и длины межатомных связей в α -Al₂O₃.

После минимизации энергии параметры элементарной ячейки составили $a = 4,758$ Å, $c = 12,989$ Å, длина кратчайшей связи между атомами Al и O равнялась 1,846 Å (экспериментальное значение 1,852 Å [302]). Описанная выше элементарная ячейка затем была использована для построения ортогональных суперячеек различных размеров. Пример подобной суперячейки приведён на рисунке 4.2. На этом рисунке ось X совпадает с направлением a [001], Y с [120] и Z с c [001] гексагональной элементарной ячейки (см. рисунок 4.1). Как и в экспериментах, траектории налетающих ионов совпадали с Z-направлением элементарной ячейки.

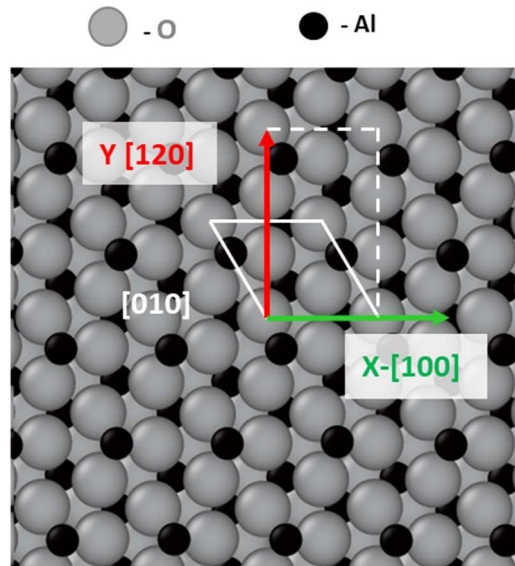


Рисунок 4.2 - Суперячейка моделирования в Al_2O_3 . Белыми сплошными линиями показана гексагональная элементарная ячейка. Ортогональная ячейка выделена штрихованной линией

Рисунок 4.3 представляет результаты моделирования образования *первичного* повреждения решётки окиси алюминия ионом Хе с энергией 167 МэВ. В окрестности траектории иона возникает меняющаяся со временем цилиндрически симметричная полностью неупорядоченная область пониженной плотности радиусом в несколько нанометров. Область увеличивается в диаметре примерно от 3 до 5 нм в течение 1 пс. Она окружена слоем сильно повреждённого материала диаметром около 15 нм. Основные черты этого повреждения видны уже на 100 фс снимках и лишь незначительно изменяются на временной шкале в 1 пс. Реакция атомов на почти мгновенный (~ 100 фс), по сравнению со временем окончательного формирования трека, нагрев также приводит к созданию ударных волн [303,304], излучаемых в радиальном направлении от ядра трека [104,305]. Ударные волны частично рассеивают начальное возбуждение, тем самым снижая температуру атомов [104], что отражается в отклонении профилей температуры от плавной монотонной убывающей функции. Эта релаксация сопровождается уменьшением плотности атомов в центральной области трека радиусом в несколько нм и небольшим её увеличением на периферии трека уже на временах до 1 пс после пролёта иона [191,244]. В некоторых материалах это может даже приводить к образованию стабильных или затягивающихся со временем пустот [61,304]. Изменение радиального

профиля плотности может быть обнаружено в эксперименте, если оно замораживается при остывании трека [244].

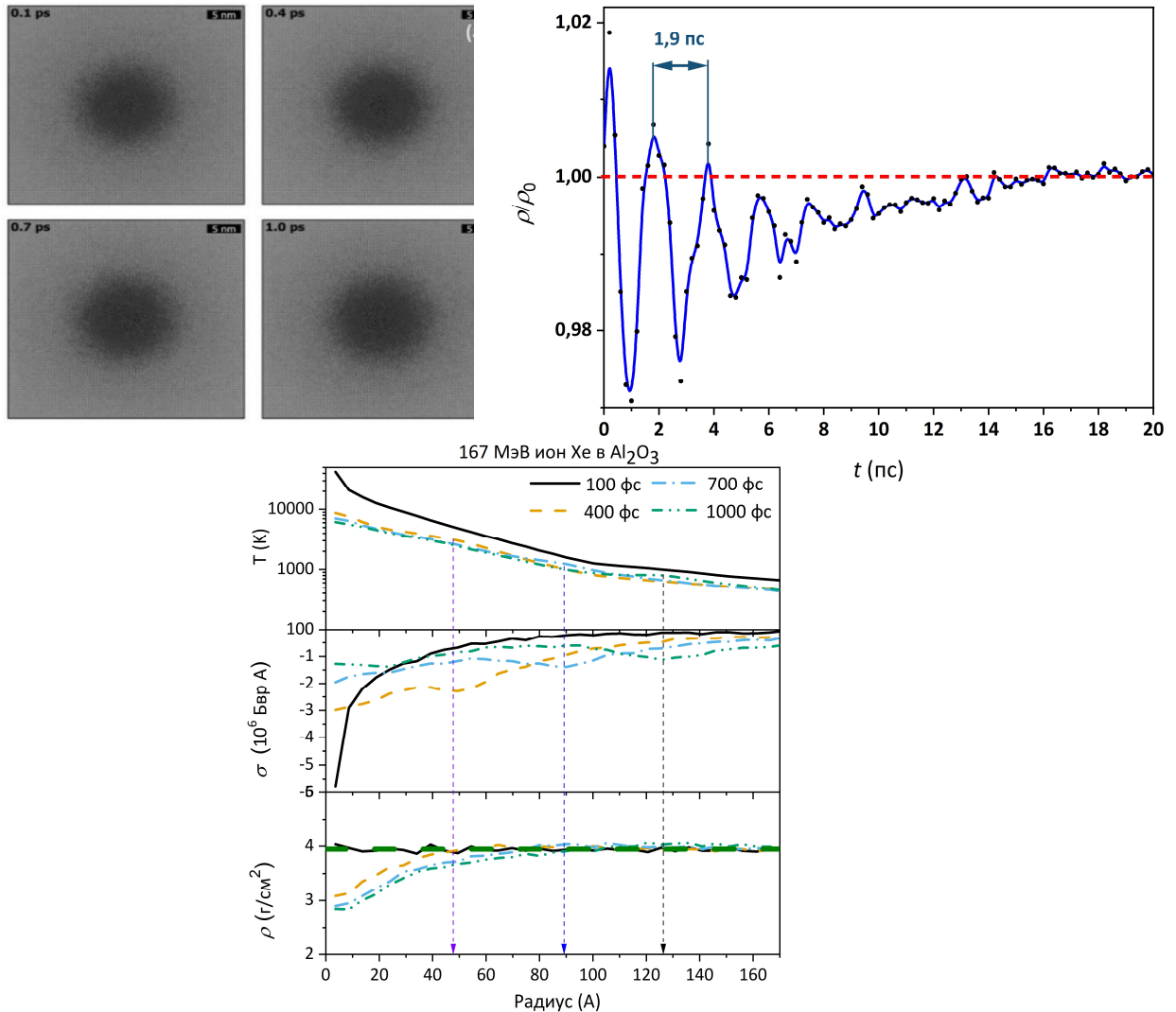


Рисунок 4.3 - (левая панель) Разупорядочение структуры Al_2O_3 в течение первой 1 пс после пролёта иона Хе с энергией 167 МэВ [191]. (правая панель) Изменение в течение 20 пс плотности оксида алюминия на расстоянии 3 нм от траектории иона Хе с энергией 167 МэВ. (нижняя панель) Радиальные профили атомной температуры (вверху), напряжения (в центре) и плотности материала (внизу) в различные моменты времени после пролёта иона. Вертикальные стрелки указывают на положение пика волны давления в соответствующие моменты времени. Зелёная горизонтальная пунктирная линия указывает плотность окружающей среды

4.3. Релаксация горячего структурно изменённого ядра трека и формирование финальной дефектной структуры при различных режимах облучения быстрыми тяжёлыми ионами

Кинетика структурных превращений в треке БТИ делится на два разделённых во времени процесса: (а) формирование области начального повреждения вокруг траектории иона ко времени ~ 1 пс после пролёта частицы и (б) релаксация этой неравновесной структуры на временах до ~ 100 пс. В течение этой релаксации размер повреждённой области, её структура и фазовый состав может изменяться. В этом разделе представлены результаты исследований роли процессов, определяющих механизмы формирования конечной структуры треков в различных диэлектриках.

Для этого были экспериментально и теоретически изучены отклики трёх диэлектриков MgO , Al_2O_3 and $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) на облучение ионами Xe с энергией 167 МэВ [81]. Моделирование показало очень схожие потери энергии налетающих ионов и первичное возбуждение электронной и ионной подсистем в этих материалах. Первичные повреждения материала были тоже схожи. Однако, релаксация возбуждённого состояния решётки проходила по-разному, что привело к совершенно различной структуре окончательно сформировавшихся треков. Треки не возникли в MgO . Прерывистая цепочка сильно повреждённых, но кристаллических областей (диаметром примерно 2 нм), появилась вдоль траекторий ионов в Al_2O_3 . Полностью аморфные треки возникли в YAG. Образование подобных трековых структур в Al_2O_3 и YAG были подтверждены данными ПЭМ высокого разрешения.

Это исследование показало, что рекристаллизация неупорядоченной области является одним из критических процессов, определяющих кинетику треков БТИ в рассмотренных оксидах. Было проанализированы влияния на восстановление повреждений в треках величины вязкости в расплавленном состоянии, особенностей структуры решетки и разницы в кинетике металлических и кислородных подрешеток на поверхности кристаллизации.

4.3.1. Эксперимент

Важно, что моделирование было дополнено экспериментом. Монокристаллические образцы α -Al₂O₃, MgO и Y₃Al₅O₁₂ (YAG) облучались на циклотроне ИЦ-100 ИОЯФ (Дубна) ионами Хе 167 МэВ при комнатной температуре (300К). Во избежание перекрытия треков облучения проводились для флюенсов в диапазоне от 10¹⁰ до 10¹² см⁻² и средних плотностей потока ионов Хе ~ 10⁹ см⁻²с⁻¹. Гомогенность ионного пучка на поверхности облученного образца в пределах 5% была достигнута с помощью сканирования пучка в горизонтальном и вертикальном направлениях. Исследования облучённых образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM, ПЭМ) были проведены в Центре HRTEM при Университете Нельсона Манделы (Порт-Элизабет, Южная Африка). Пластинки для наблюдения были вырезаны с глубины в пределах 1 мкм от облученной поверхности с использованием оборудования с фокусируемым ионным пучком FEI Helios Nanolab 650 FIB. Сфокусированный пучок ионов Ga с энергией 30 кэВ использовался для фрезерования и предварительного утонения образцов, а ионы Ga с энергией 1 кэВ - для окончательной полировки. Изображения образцов получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL ARM-200F, работающего при 200 кВ, что позволило достичь более высокого разрешения, чем в более ранних наблюдениях [104].

4.3.2. Моделирование релаксации начальной структуры трека

Вид функция потерь окиси алюминия построенной с использованием оптических данных был представлен рисунком 2.4 и таблицей 2.2. Восстановленные функции потерь MgO и YAG показаны на рисунке 4.4. Подгоночные коэффициенты этих функций представлены в таблицах 4.1 и 4.2.

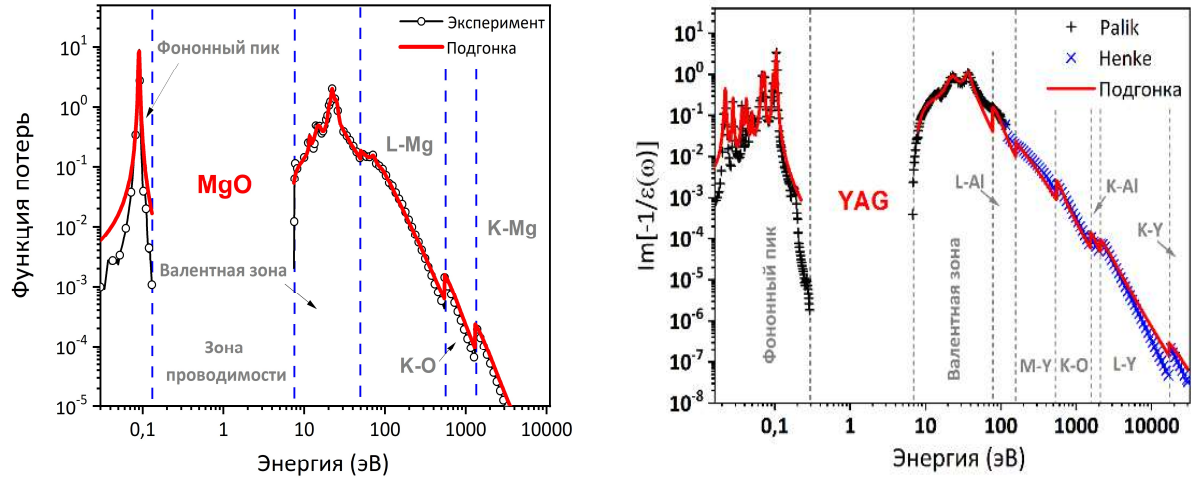


Рисунок 4.4 - Функции потерь MgO [306] и YAG, восстановленные из экспериментальных [139] и оптических данных [140]. Вертикальные пунктирные линии маркируют различные атомные электронные уровни различных элементов в соответствии с их ионизационными потенциалами

Таблица 4.1 - Коэффициенты осцилляторных членов, аппроксимирующих функцию потерь $Y_3Al_5O_{12}$. Общая ps -сумма равна 0,934 (6,6 % отклонение от 1). f -сумма равна 277,99 (число электронов на молекулу $Z_{eff} = 278$)

	E_{0i}	A_i	γ_i	f -сумма (число электронов)
Валентная зона	7	-4,05	5	113,74 (114)
	12	10	10	
	23	115	8	
	37	445	27	
	37	160	7	
L-оболочка Al	80	364	40	40,03 (40)
M-оболочка Y	157	485	250	60,36 (60)
K- оболочка O	540	236	250	24,04 (24)
K- оболочка Al	1540	95	750	9,94 (10)
L- оболочка Y	2100	205	2000	23,92 (24)
K- оболочка Y	17000	50	20000	5,96 (6)
Фононы	0,022	1,00E-05	1,00E-03	--
	0,028	7,00E-06	1,00E-03	
	0,037	1,00E-05	2,00E-03	
	0,042	2,00E-05	2,00E-03	
	0,05	1,00E-05	2,00E-03	
	0,068	2,70E-04	4,00E-03	
	0,073	1,40E-04	2,00E-03	
	0,095	3,50E-04	4,00E-03	
	0,1045	1,20E-03	3,00E-03	
Всего:				277,99 (278)

Таблица 4.2 - Коэффициенты осцилляторных членов, аппроксимирующих функцию потерь MgO. Общая ps -сумма равна 0,934 (6,6 % отклонение от 1). 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 (число электронов)
Фононы	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)

Проверка восстановленных функций потерь и полученных на их основе сечений производилась сравнением рассчитанных с помощью TREKIS потерь энергии ионов и длин пробега электронов с полученными с использованием кода SRIM [21] и с расчётами других авторов [116,307] (см. рисунок 4.5).

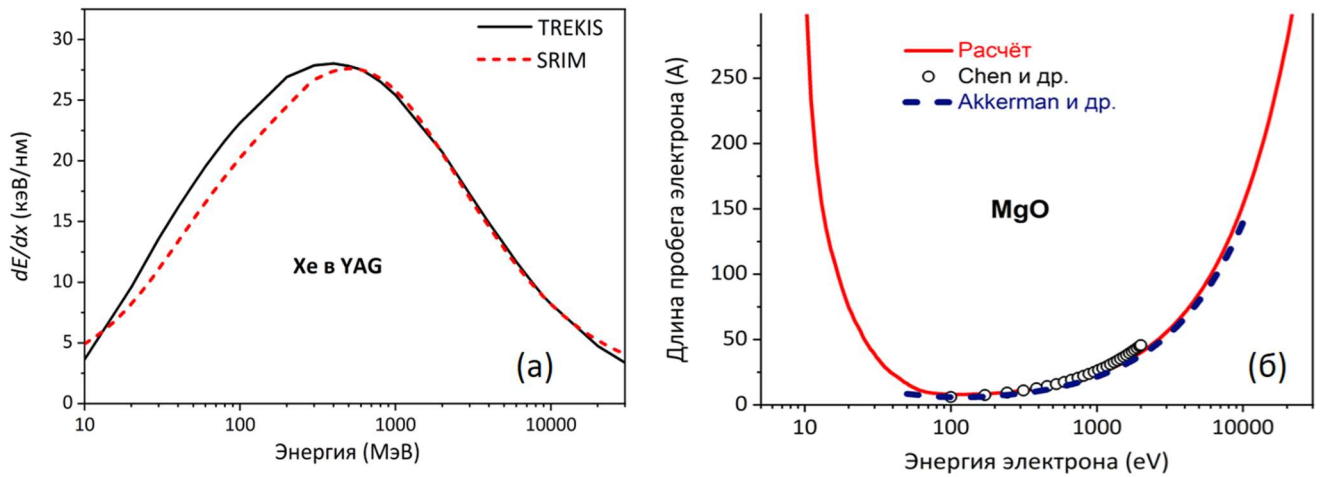


Рисунок 4.5 - (а) Сравнение рассчитанных с помощью TREKIS и SRIM [21] потерь энергии 167 МэВ Хе в YAG. (б) Сравнение рассчитанных в TREKIS длин свободного пробега электронов в MgO с данными других авторов [116,307]

Трёхчастичным межатомный потенциал YAG был тщательно протестирован в [308], где были детально изучены термодинамические свойства (температура плавления, теплопроводность и теплоемкость) этого материала. Взаимодействие между атомами в Al_2O_3 и MgO описывалось парными потенциалами типа Букингема с параметризацией, взятой из работы [301]. Для расчёта дальнедействующего Кулоновского члена использовался основанный на преобразовании Фурье метод суммирования частица-частица-сетка [309].

Все эти потенциалы проверялись по точкам плавления исследуемых материалов: $T_{melt}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2250\text{K}$ (2345 K), $T_{melt}(\text{MgO}) = 2560\text{K}$ (3125K), $T_{melt}(\text{YAG}) = 3300\text{K}$ (2213K) (экспериментальные значения приведены в скобках). Рассчитывались и упругие постоянные для Al_2O_3 и MgO, которые оказались в разумном согласии с экспериментальными значениями. Хорошее воспроизведение эффектов БТИ-облучения в Al_2O_3 в широком диапазоне режимов облучения [104] также подтверждает применимость используемого межатомного потенциала.

Размеры суперячеек, построенных для МД-моделирования, составляли $24,8 \times 24,8 \times 14,5$ нм³ для MgO (1008000 атомов), $20,4 \times 20,5 \times 19,4$ нм³ для Al_2O_3 (967500 атомов) и $25,9 \times 25,9 \times 16,1$ нм³ для YAG (917280 атомов).

Кинетика релаксации решётки мишени отслеживалась до 150 пс, за которые вся суперячейка охлаждалась до температур <400 К. По истечении этого времени каких-либо структурных изменений не ожидалось и моделирование прекращалось.

4.3.3. Релаксация первично повреждённой области

Рассчитанные потери энергии иона ксенона с энергией 167 МэВ в MgO, Al₂O₃ и YAG составляют 21, 24,9 и 25 кэВ/нм соответственно. Рисунок 4.6 представляет радиальные и временные зависимости энергии электронов и их плотности после воздействия 167 МэВ Хе на эти три мишени. Видно, что кинетика электронной подсистемы в треках БТИ в MgO, Al₂O₃ и YAG различается незначительно, за исключением расстояний от траектории иона меньших 1 нм.

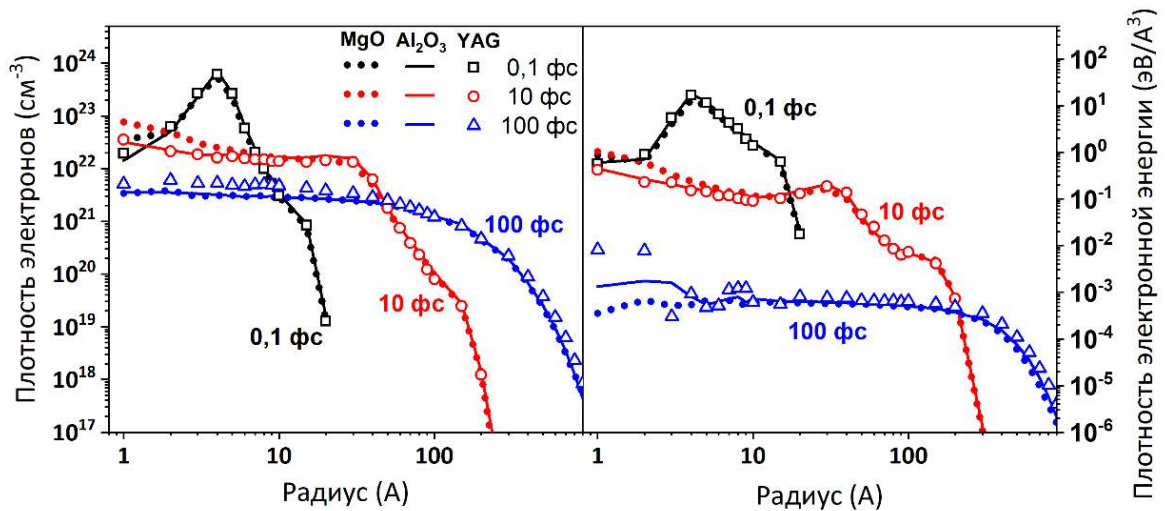


Рисунок 4.6 – Радиальные зависимости плотности (левая панель) и плотности энергии (правая панель) электронов в MgO (кружки), Al₂O₃ (сплошные линии) и YAG (треугольники) в разные моменты времени после прохождения иона 167 МэВ Хе

Рисунок 4.7 показывает радиальные распределения энергии, переданной в решётку MgO, Al₂O₃ и YAG к моменту релаксации избыточной энергии электронов.

Все эти три мишени демонстрируют сходную кинетику возбуждения и релаксации электронного ансамбля в треке БТИ: образование двух фронтов распространения избыточной энергии и сравнимое энерговыделение в решётку. Немного более высокая плотность энергии в YAG в пределах ~ 1 нм вокруг ионного пути вносит лишь незначительную разницу, так как объем этой области очень мал. Практически идентичная кинетика возбуждения позволяет использовать эти три системы для выделения эффекта последующей релаксации решётки на формирование треков в оксидах.

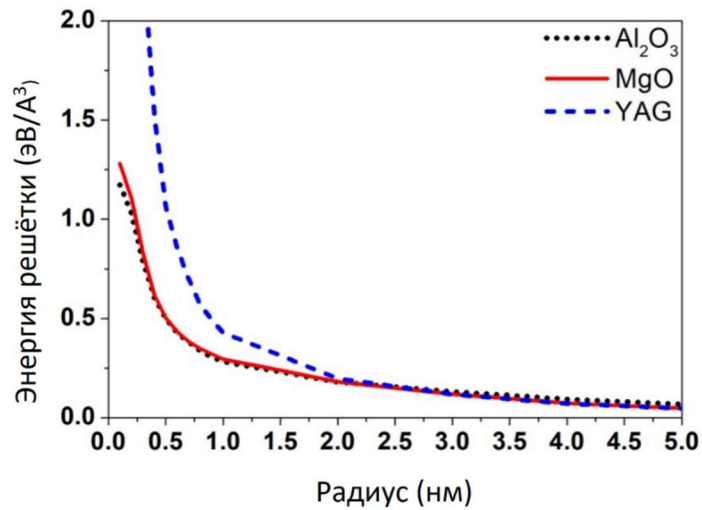


Рисунок 4.7 - Радиальное распределение плотности избыточной энергии решетки вокруг траекторий иона Хе 167 МэВ в MgO, Al₂O₃ и YAG к моменту остывания электронной системы

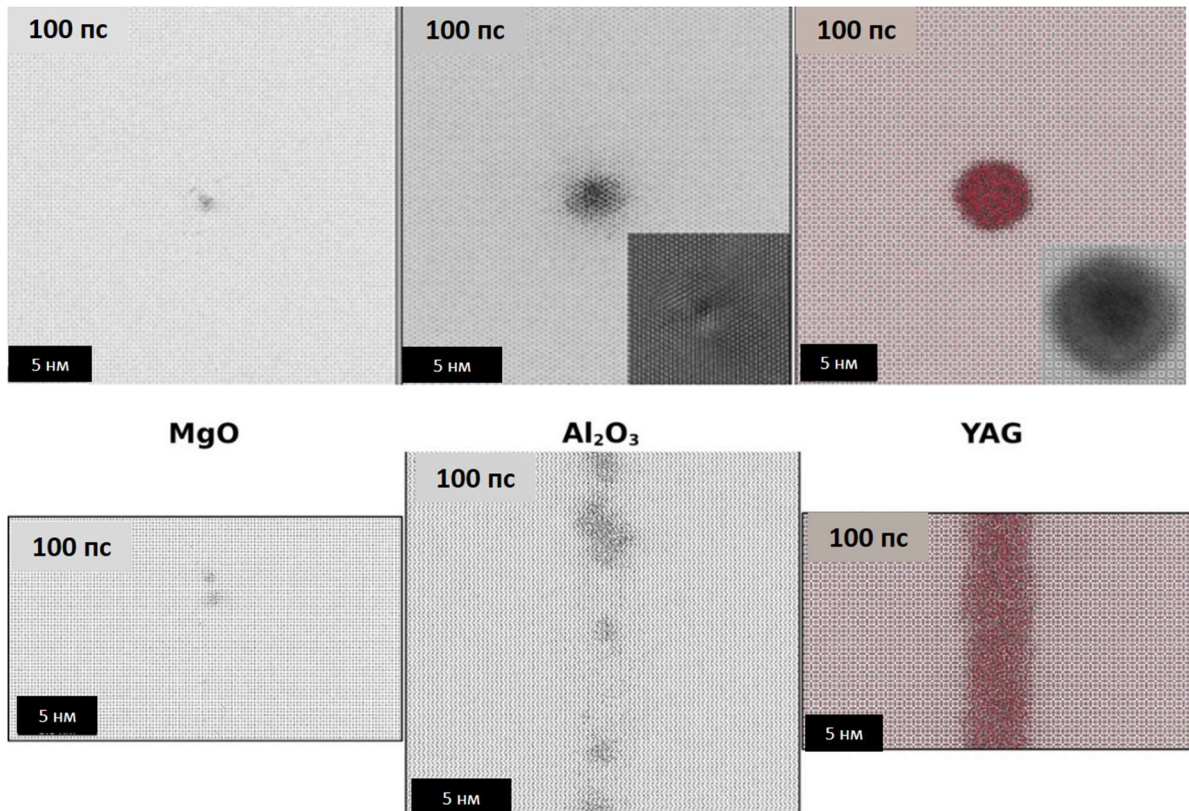


Рисунок 4.8 – МД-снимки поперечных и продольных срезов структуры треков в ячейках MgO, Al₂O₃ и YAG через 100 пс после прохождения ионов Хе с энергией 167 МэВ. Экспериментальные фотографии показаны на вставках. Масштабы изображений МД и вставок ТЕМ одинаковы

Рисунок 4.8 показывает, что наблюдаемых треков БТИ не возникает после релаксации решетки оксида магния (аналогичная ситуация наблюдается и при облучении

ионами Bi 700 МэВ). Сверхячейка Mg в MgO содержит лишь несколько точечных дефектов в непосредственной близости от траектории ионов. Отсутствие треков БТИ в MgO также было обнаружено и в экспериментах [310].

167 МэВ ион Xe в Al₂O₃ образует прерывистую цепочку дефектных кристаллических кластеров диаметром $\sim 2 \pm 0,3$ нм, что было подтверждено изображениями ПЭМ высокого разрешения (см. также [104]). Микрофотография HRTEM такой цепочки вдоль кристаллографического направления [001] показана на рисунке 4.8 в виде вставки в том же масштабе, что и моделирование Al₂O₃. Область ядра цепочки отличается от окружающей матрицы. Деформация решётки на периферии трека видна как небольшие локальные отклонения от идеальной структуры оси зоны, приводящие к дискретным ярким атомным рядам, сливающимся в линии яркого контраста.

Детализация результатов исследования структуры изолированного трека в Al₂O₃ будет представлена в следующем подразделе.

Смоделированный трек в YAG имеет цилиндрическую форму с размером $\sim 5,1 \pm 0,2$ нм и полностью аморфную структуру. Это согласуется с экспериментом. Основываясь на 97 измеренных треках, эксперимент подтверждает, что треки в YAG являются аморфными с сопоставимым с расчётным диаметром $\sim 6,5 \pm 0,6$ нм. На вставке рисунка 4.8 показана микрофотография HRSTEM кольцевого светлого поля (ABF) типичного трека в YAG. В этом режиме визуализации тёмная центральная область с относительно плоским контрастом представляет собой аморфное ядро трека. Аморфно-кристаллическая граница может быть замечена только на краю тёмного круга, где атомные ряды становятся видимыми. Поле деформации в кристаллической области вызывает дальнейшее затемнение вокруг периферии трека.

Хорошее совпадение с экспериментальными результатами подтверждает применимость представленной модели и использованных межатомных потенциалов для описания кинетики треков БТИ в этих оксидах.

Рисунок 4.9 [81] подробно иллюстрирует эволюцию структуры в треках трёх исследованных материалов. Видно, что начальные состояния возмущённой решётки (при ~ 1 пс) очень похожи: во всех трёх образцах возникает неупорядоченная область почти одинакового диаметра (~ 5 -6 нм). Это подтверждается, рассчитанными с помощью кода Дебайера [311] порошковыми рентгенограммами для цилиндров длиной 4 нм вокруг траектории ионов (конечная ширина пиков обусловлена конечным размером цилиндра).

Эти рентгенограммы показывают, что во всех материалах уже на ранних временах <5 пс после пролёта иона (правые панели на рисунке 4.9) возникает аморфная структура в окрестности траектории частицы.

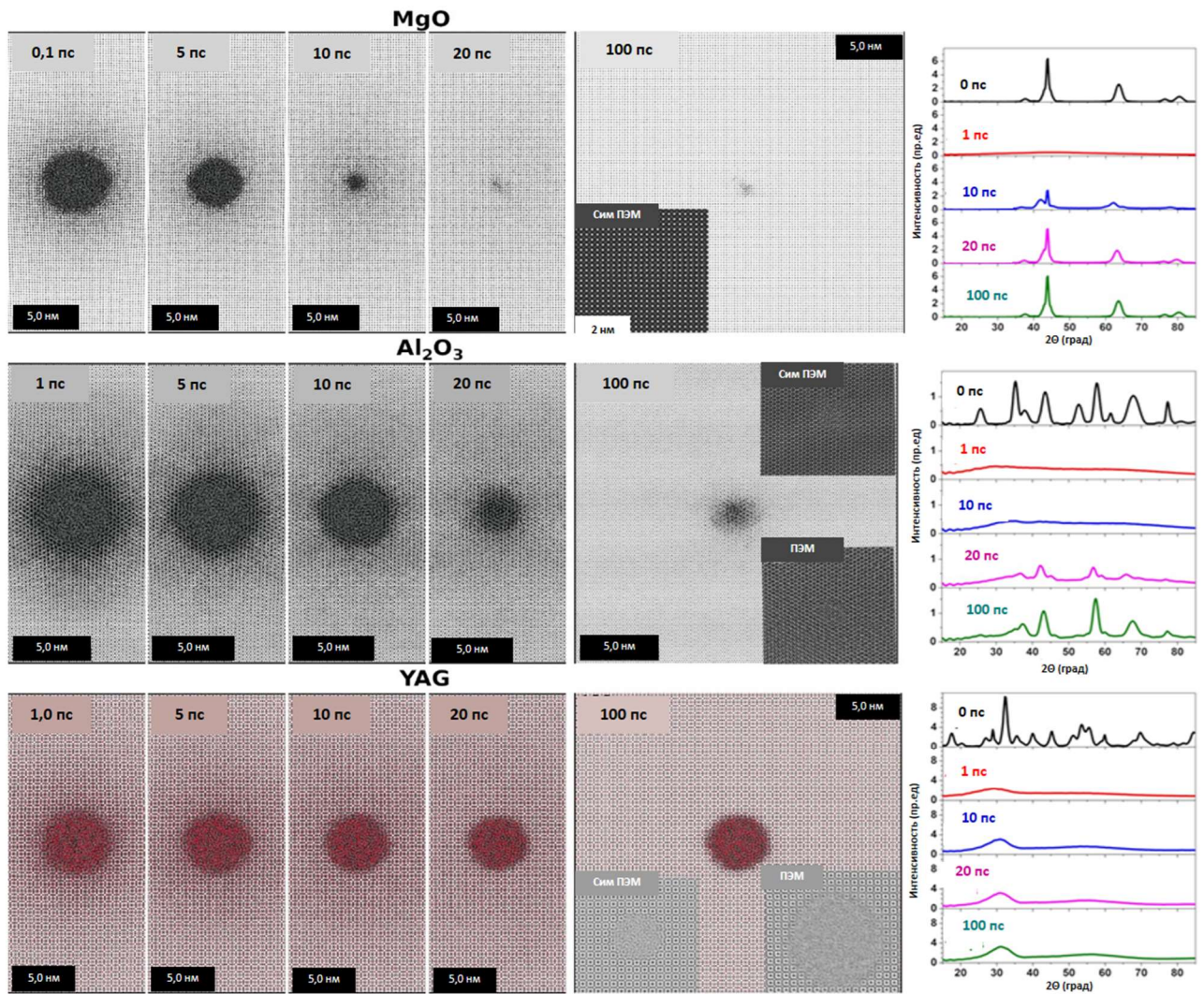


Рисунок 4.9 - Изображение ячеек моделирования в различные моменты времени после пролёта 167 МэВ Хе с ПЭМ и МД СимПЭМ вставками и рассчитанными порошковыми рентгенограммами

Рисунки 4.6, 4.7 и 4.9 ещё раз подтверждают, что начальная электронная кинетика, передача энергии решётке и начальная кинетика структурных изменений (плавление) в решётке в ближайшей окрестности траектории налетающего иона почти идентичны для MgO, Al₂O₃ и YAG.

Но рисунок 4.9 также показывает, что последующая кинетика структурных превращения при дальнейшем охлаждении возникших расплавленных цилиндров в MgO, Al₂O₃ и YAG резко различаются (снимки для времен ≥ 5 пс).

В случае MgO к моменту времени ~ 20 пс аморфная область быстро рекристаллизуется эпитаксиально до почти первоначального состояния. При 100 пс порошковая дифракционная картина практически такая же, как и у неповрежденного материала. Только небольшое количество точечных дефектов все еще присутствует в ближайшей окрестности траектории БТИ.

Восстановление первоначального повреждения в оксиде алюминия происходит медленнее и в конечном итоге приводит к образованию цепочки небольших дефектных кристаллических кластеров. Дифракционные картины показывают, что материал восстанавливает свою структуру только частично.

Размер неупорядоченной области в YAG лишь незначительно уменьшается во время охлаждения, образуя аморфный трек, что также подтверждается дифракционной картиной

4.3.4. Анализ механизмов и параметров, управляющих релаксацией первично повреждённой области

Выбор трёх оксидов с различной кристаллической структурой, в которых одинаковые БТИ вызывают одинаковые начальные возбуждения решетки, позволил исследовать именно влияние релаксации решетки на формирование детектируемых треков в этих материалах. Разные темпы рекристаллизации первично разупорядоченной области приводят, в конечном итоге, к совершенно разным структурным превращениям в этих материалах. Это указывает на то, что, в рассмотренных материалах возбуждение является субдоминантным процессом по сравнению с последующей релаксацией повреждённой структуры (рекристаллизацией) в кинетике образования треков БТИ.

Было проверено [81], существует ли какой-либо эффект упорядочения связей между атомами на начальной стадии формирования трека, который может усиливать или подавлять рекристаллизацию. Анализ парных функций распределения не выявил существенной разницы между MgO, Al₂O₃ и YAG в начальные моменты ~ 1 пс после пролёта иона (см. рисунок 4.10). Все материалы временно теряют свою структуру, и рекристаллизация начинается с подобных состояний решетки, характеризуемых одинаковыми начальными состояниями ближнего порядка.

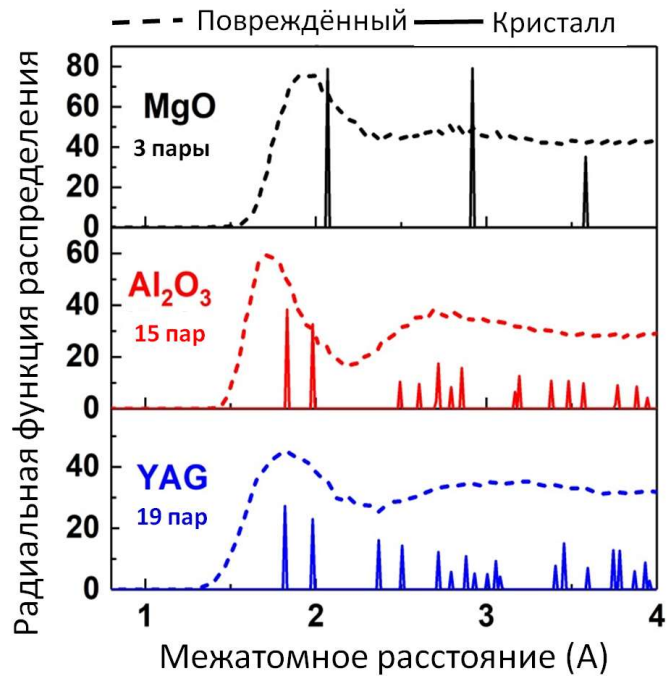


Рисунок 4.10 – Смоделированные функции радиального распределения MgO, Al₂O₃ и YAG в состояниях неповреждённой решётки (сплошные линии) и через 1 пс после пролёта иона Xe 167 МэВ (пунктирные линии)

Было проверено коррелирует ли рекристаллизации с «простотой» (или «сложностью») структуры решётки мишени, как это было предложено в [312]. Чтобы дать количественную оценку этому утверждению, в простейшем случае можно определить «сложность решётки» как число пар атомов в пределах характерного межатомного расстояния. Это число может быть представлено числом пиков в парной корреляционной функции, которые приведены на рисунке 4.10.

Действительно, полная и быстрая рекристаллизация наблюдается в MgO, имеющем «простую» структуру решётки с наименьшим числом пиков. Аналогичная картина наблюдалась при МД-моделировании LiF и NaCl, в которых не возникают треки БТИ [100].

В YAG, обладающем наиболее «сложной» структурой решётки (наибольшее количество пиков) обнаружены крупные аморфные треки. Кроме этого, ранее было показано [285], что БТИ-облучение имеющего «сложную» структуру решётки Mg₂SiO₄ тоже приводит к образованию аморфных треков, что соответствует представленной корреляции.

Решетка Al₂O₃ имеет промежуточную «сложность», показывая частичное формирование наблюдаемого трека.

Наблюдаемая корреляция позволяет сделать вывод о том, что «сложность» структуры может быть использована для грубой оценки ожидаемой эффективности рекристаллизации в треках БТИ. Тем не менее, сложность структуры решётки не может рассматриваться, как единственный фактор, определяющий образование повреждений в треках БТИ, но должна быть дополнена более общими предположениями, касающимися динамических свойств материалов.

Эпитаксиальная рекристаллизация представляет собой переход атомов из расплавленной области в их положения равновесия на границе раздела с кристаллической структурой. Было обнаружено [81], что, что способность аморфизации треках БТИ в исследуемых оксидах хорошо коррелирует с вязкостью материалов в расплавленном состоянии, которая связана с эффектами динамики текучести расплавов под действием напряжений (см., например, ссылку [313] и ссылки в ней). Используя молекулярную динамику и формализм Грина-Кубо, оценивалась вязкость жидких MgO, Al₂O₃ и YAG при температуре на 100 К выше точки плавления, (см. таблицу 4.3 [314,315]). Как и ожидалось, в материалах с более высокой вязкостью возникают и более крупные треки.

Таблица 4.3 - Вязкости исследованных материалов в их жидком состоянии при температурах $T_{melt} + 100\text{K}$.

Материал	Вязкость, мПа·с
MgO	1,44
Al ₂ O ₃	4,97
Mg ₂ SiO ₄	6,13
YAG	9,58

Однако такая макроскопическая величина, как вязкость, не позволяет идентифицировать микроскопические эффекты, определяющие рекристаллизацию. Чтобы более детально изучить динамику рекристаллизации, была рассмотрена релаксация подрешёток, которая показала, что атомы кислорода занимают свои места на эпитаксиально восстанавливающейся границе раздела кристаллической матрицы быстрее, чем атомы Mg (или Al) в MgO (Al₂O₃). Металлические атомы затем подстраиваются к слою кислорода, который уже был сформирован. Рисунок 4.11 [81] показывает временную эволюция подрешёток исследуемых мишеней в разные моменты

после прохождения ионов. Видно, что диаметр повреждённой области в подрешётке кислорода меньше, чем в подрешётках Mg (Al) в случае MgO (Al₂O₃) в течение стадии релаксации.

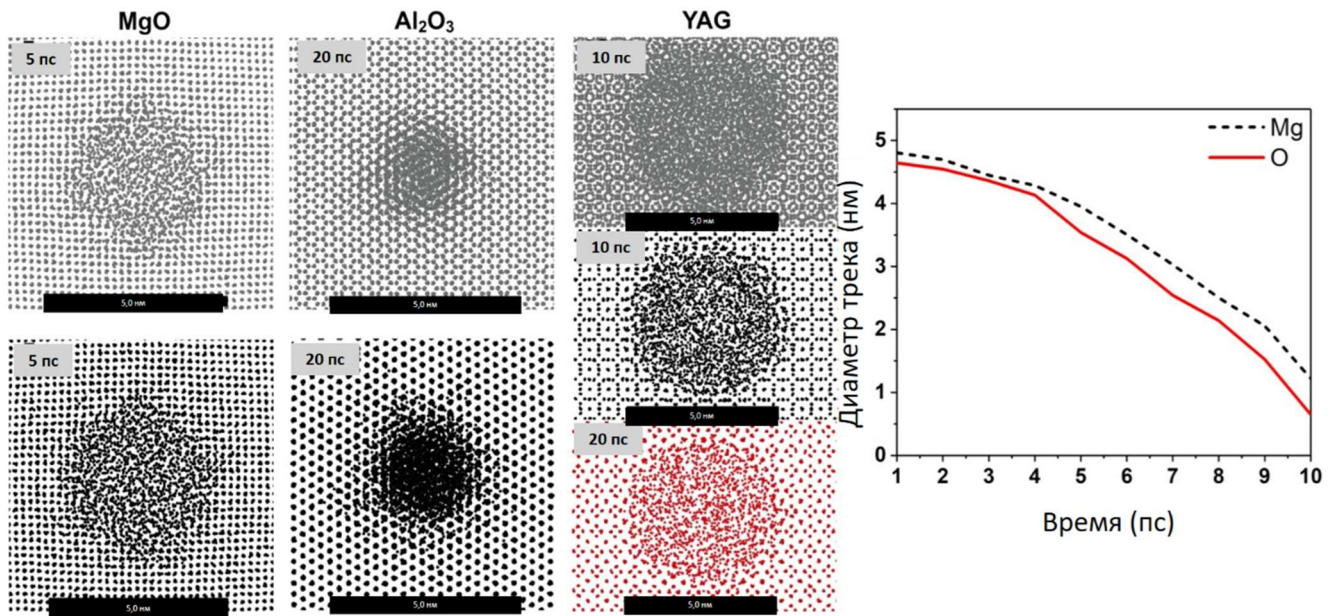


Рисунок 4.11 - Левая панель демонстрирует изображения подрешёток в МД-ячейках MgO, Al₂O₃ и YAG после прохождения иона Хе с энергией 167 МэВ. Разрешение по времени иллюстрирует начальную стадию уменьшения размера трека (рекристаллизация). Серые точки - кислород, черные точки - Mg (MgO) и Al (Al₂O₃, YAG), красные точки - атомы Y. Правая панель показывает эволюцию диаметров повреждённых треков в кислородных и магниевых подрешётках MgO

Этот результат интересно было сравнить с результатами работ [316] и [317], в которых была отмечена важность кинетики кислорода. В частности, была отмечена интенсивная рекристаллизация пирохлора Gd₂Zr₂O₇ после прохождения БТИ, тогда как в Gd₂Ti₂O₇, имеющем такую же структуру, образуются аморфные треки. Кроме того, промежуточные структуры Gd₂Ti_xZr_(1-x)O₇ демонстрируют снижение эффективности перекристаллизации при увеличении содержания Ti [317]. Это фактически указывает на то, что прочность связи атомов кислорода оказывает существенное влияние на восстановление повреждений в треках БТИ в этих материалах. Действительно, структуры кислородных подрешёток в Gd₂Zr₂O₇ и Gd₂Ti₂O₇ схожи, но существует различие между потенциалами взаимодействия Zr-O и Ti-O в этих материалах [316]. Пары Ti-O имеют более сильную связь (минимум потенциальной энергии равен -38,8 эВ), чем связи Zr-O (-34,8 эВ). Это может подавлять рекристаллизацию в подрешетке кислорода, уменьшая скорость миграции кислорода [316].

Чтобы проверить роль эффекта атомной подвижности в кинетике образования треков были рассчитаны [81] коэффициенты диффузии атомов в изученных оксидах, (рисунок 4.12). Поскольку, интересовало поведение атомов вблизи границы раздела между временно повреждённой (расплавленной) областью и окружающей кристаллической матрицей, скорости миграции атомов изучались как при температуре плавления, так и при температурах, отстоящих от точки плавления на ± 100 К. Температуры плавления рассчитывались для каждого конкретного межатомного потенциала. Коэффициенты диффузии определялись, как наклон среднеквадратичных смещений атомов в зависимости от времени.

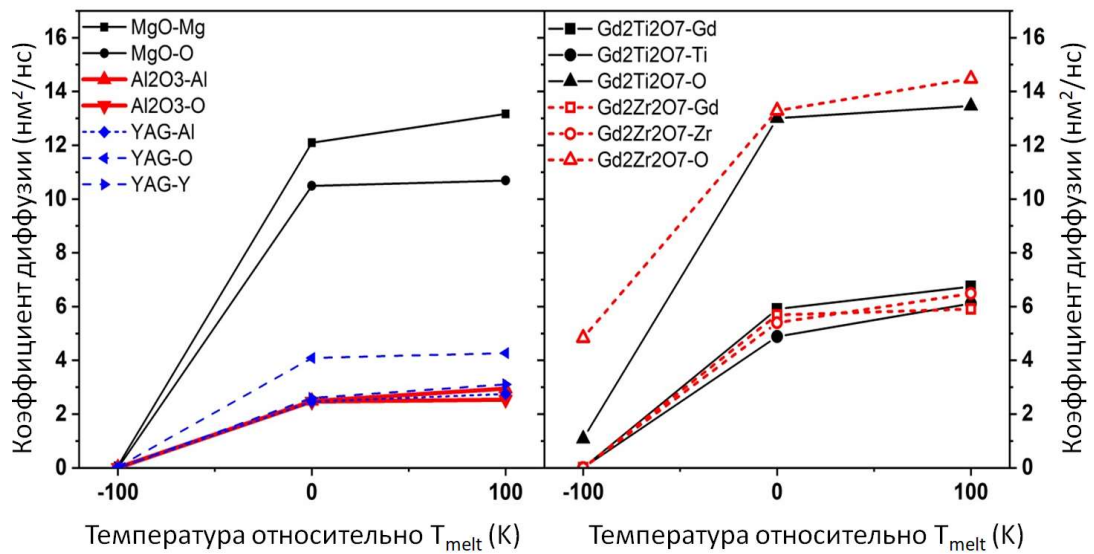


Рисунок 4.12 – Коэффициенты диффузии атомов в MgO, Al₂O₃ и YAG (левая панель) и Gd₂Zr₂O₇ и Gd₂Ti₂O₇ (правая панель)

Атомы кислорода в MgO демонстрируют самые высокие коэффициенты диффузии в расплавленном режиме, а коэффициент диффузии кислорода в Al₂O₃ не отличается от коэффициента диффузии в YAG. Ниже точек плавления все три мишени демонстрируют почти нулевой коэффициент диффузии. В Gd₂Zr₂O₇ кислород имеет более высокую скорость миграции при температурах подплавления, чем в Gd₂Ti₂O₇, и эта разница сильно возрастает с понижением температуры, что согласуется с результатами, представленными в [316].

Интересно отметить, что межатомные потенциалы, используемые в МД, среди изученных оксидов дают самую высокую температуру плавления для YAG. Однако, несмотря на более раннее начало релаксации расплавленного трека, времени для

восстановления кристаллической структуры YAG недостаточно. Это показывает, что различие в процессах рекристаллизации треков БТИ нельзя объяснить различием в их температурах плавления (как это предлагается, например, в [316]).

Учитывая все перечисленные факторы, можно заключить, что возможность атомов кислорода достигать своих равновесных кристаллических позиций определяет рекристаллизацию треков БТИ в представленных материалах. Быстрая диффузия кислорода способствует заполнению этими атомами кристаллических позиций при затвердевании расплавленных треков в MgO. Напротив, более медленная диффузия атомов кислорода до их положений равновесия при охлаждении нанометрической расплавленной области снижает вероятность рекристаллизации треков в Al₂O₃ и YAG. При тех же коэффициентах диффузии, что и в YAG, атомы кислорода быстрее занимают свои положения равновесия в «более простой» структуре Al₂O₃. Это приводит к образованию прерывистых цепочек дефектных кристаллических кластеров в оксиде алюминия в отличие от появления аморфных треков в YAG. Структуры в Gd₂Zr₂O₇ и Gd₂Ti₂O₇ схожи, поэтому у этих мишеней не должно быть существенных различий в длинах путей атомов кислорода к их равновесным позициям. В этом случае скорость диффузии атомов кислорода становится определяющим фактором рекристаллизации треков БТИ в Gd₂Zr₂O₇ и Gd₂Ti₂O₇.

4.3.5. Финальная структура изолированного трека в оксиде алюминия

В этом разделе на примере оксида алюминия детально представлены результаты моделирования структуры, возникающей в треке БТИ к моменту остывания материала в окрестности траектории иона и сравнение этих результатов с экспериментом.

В результате пролёта 167 МэВ Хе в окиси алюминия формируется прерывистая цилиндрическая область повреждений, диаметром ~ 1,8 нм [318] (рисунок 4.13).

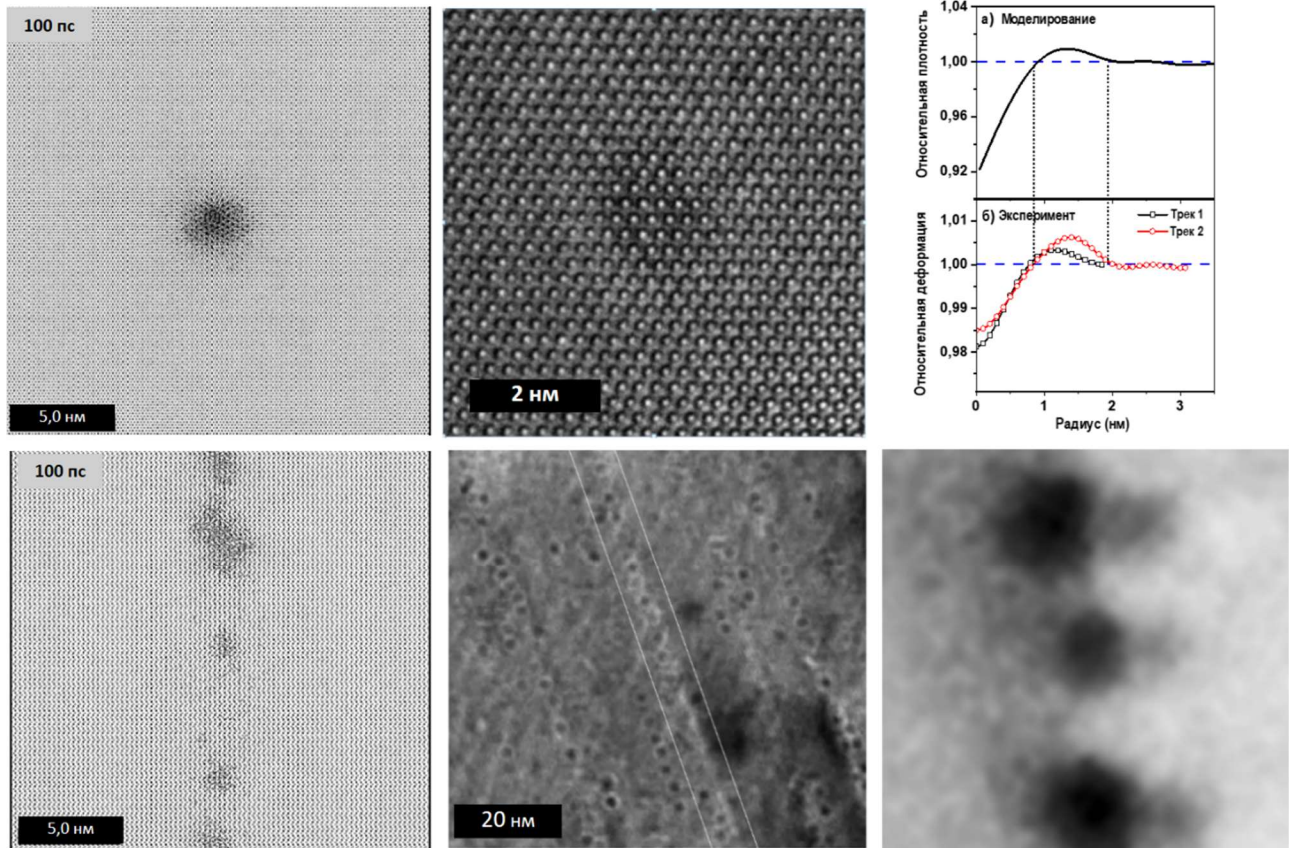


Рисунок 4.13 - Сравнение результатов моделирования пролёта иона $\text{He } 167 \text{ МэВ}$ в Al_2O_3 с ПЭМ изображением высокого разрешения [319] и [320]. Представлены проекции вдоль и поперёк траектории иона, рассчитанной радиальной зависимости плотности оксида алюминия через 100пс после пролёта частицы и полученного с помощью анализа ПЭМ распределения относительной деформации в этом треке [318]

Трек не является аморфным, а представляет собой цепочку дефектных кластеров. Это согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии, которая показывает, что повреждённая область поперечным размером $\sim 1,7 - 1,9 \text{ нм}$, представляет собой материал с искажённой решёткой и не является полностью аморфной (см. дифракционные контрасты на рисунке 4.13). Снимки ПЭМ [318] демонстрируют вытянутые вдоль траектории иона контрасты округлой формы, которые представляют собой области пониженной плотности [319] размером $1,1-1,3 \text{ нм}$ [318].

Для оценки распределения плотности материала в треке по результатам моделирования был использован пакет Voro++ [321,322], с помощью которого определялся объем ячейки Вороного для каждого атома – объем на один атом. Затем, путём усреднения плотности материала в объеме, занимаемом одним атомом, рассчитывалась относительная плотность в цилиндрических слоях толщиной $0,5 \text{ нм}$, нормированная на плотность исходного материала. Рисунок 4.13 показывает, что

центральная наиболее повреждённая область трека диаметром $\sim 1,8$ нм имеет плотность, пониженную относительно исходной на $\sim 7\%$.

Эта область окружена оболочкой диаметром ~ 4 нм с плотностью материала, повышенной относительно исходной на $\sim 1\%$. Для сравнения, на рисунке 4.13 показано полученное с помощью фазового анализа изображений ПЭМ радиальное распределение относительные деформации материала в треке, вокруг траектории иона [318]. Видно, что характерные размеры и магнитуда расчётных и экспериментальных распределений материала в треке хорошо согласуются между собой.

Характерная структура трека (ядро–оболочка) и согласованность экспериментальных и расчётных данных более наглядно иллюстрирует рисунок 4.14, представляющий двумерные и трёхмерный профили относительной линейной деформации материала в треке.

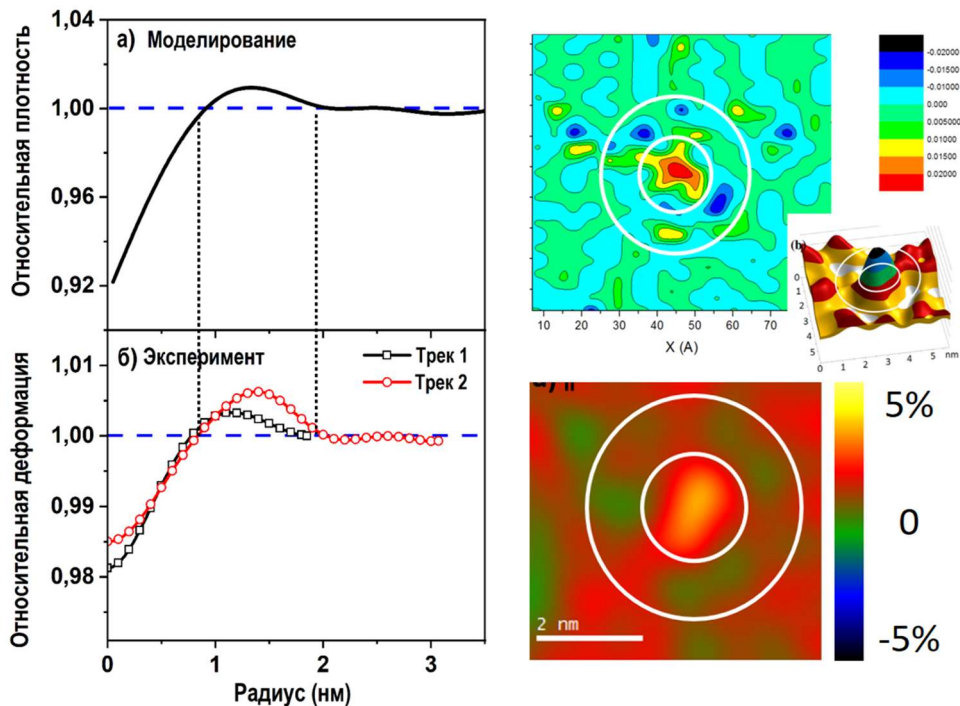


Рисунок 4.14 - Двумерные графики и трёхмерный профиль относительной деформации решётки Al_2O_3 вблизи траектории БТИ: (а) экспериментальный, (б) расчётный

Результаты моделирования были использованы в коде *Debyer* [311] для определения произошедших в треке структурных изменения [104]. На рисунке 4.15 представлено сравнение порошковых рентгеновских дифрактограмм начальной структуры исходного кристалла оксида алюминия после облучения 167 МэВ Хе и экспериментальная дифрактограмма необлученного образца из работы [323]. Различие некоторых экспериментальных и рассчитанных пиков по высоте и их небольшое

смещение вдоль оси X , связано с отличием используемого в расчётах межатомного потенциала от реального.

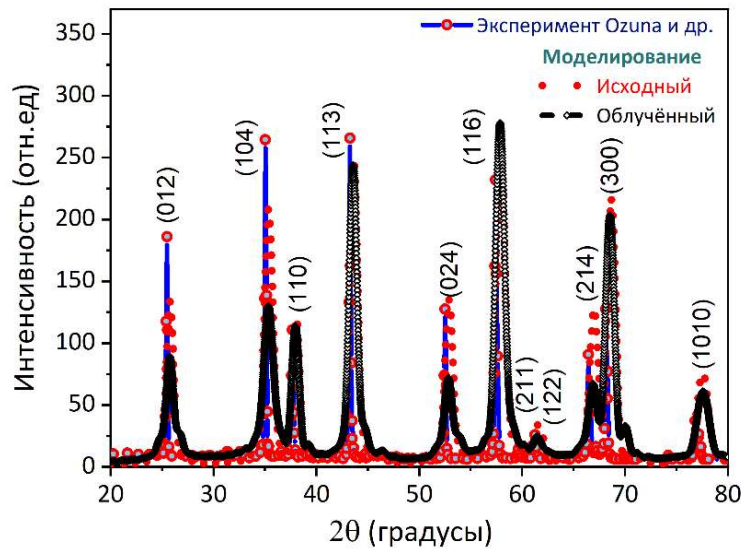


Рисунок 4.15 - Сравнение расчётных рентгеновских дифрактограмм кристаллита α - Al_2O_3 с кристаллом с треком 167 МэВ Хе и с экспериментальной рентгенограммой исходного кристалла [323]

Рисунок 4.15 показывает, что БТИ-облучение приводит к уменьшению рефлексов (012), (104), (024), (214), указывающее на более сильное повреждение подрешётки алюминия, чем подрешётки кислорода.

Известно [324], что в кристаллической структуре корунда (α - Al_2O_3) есть свободные октаэдрические пустоты, в которые могут легко перемещаться атомы алюминия. Кроме этого, выше (раздел 4.3.4.) было показано, что эпитаксиальная рекристаллизация первично разупорядоченного горячего ядра трека при охлаждении стимулируется быстрым восстановлением упорядоченной подрешётки кислорода на границе расплава.

Принимая всё это во внимание, можно предположить, что различие потенциальной поверхности для атомов кислорода и алюминия в корунде служит причиной большего повреждения подрешётки алюминия: наличие нескольких близкорасположенных схожих по своим параметрам потенциальных ям, разделённых невысокими барьерами, для атомов Al, в противоположность хорошо пространственно разделённым ямам для атомов кислорода.

4.4. Зависимость структурных изменений от энергии налетающих частиц

4.4.1. Повреждения вдоль траектории иона. Пороговые значения электронных потерь формирования треков

Разработанный гибридный подход позволяет, описывать структурные изменения, производимые в различных точках траекторий различных ионов. В работах [191,285] построенная модель (МК TREKIS + МД) использовалась для изучения взаимосвязи потерь энергии и скорости БТИ при формировании повреждённой области вокруг траекторий ионов Хе (30-1650 МэВ) и U (45-15000 МэВ) в оливине (Mg_2SiO_4 , аллотроп форстерита). Оливиновые кристаллы содержатся в метеоритах палласитах и являются естественными детекторами сверхтяжёлой компоненты галактических космических лучей [325–329].

Для построения функции потерь форстерита (Mg_2SiO_4) использовались экспериментальные оптические коэффициенты для инфракрасной области (оптические фононы) [330] и низкоэнергетических фотонов (<30 эВ) [331], а также расчётные данные из [140] для фотонов высоких энергий. Восстановленная функция потерь и её параметры представлены на рисунке 4.16 и в таблице 2.1.

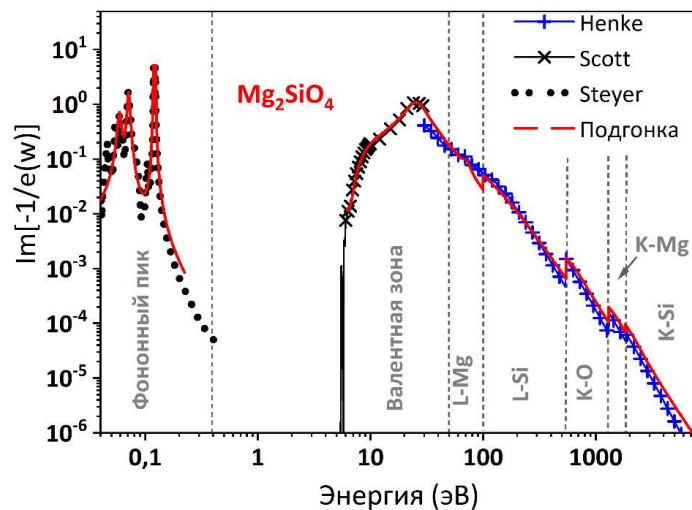


Рисунок 4.16 - Экспериментальная, расчётная [140,330,331] и восстановленная функции потерь (мнимая часть обратной отрицательной комплексной диэлектрической функции) Mg_2SiO_4 . Вертикальные пунктирные линии указывают на потенциалы ионизации различных атомных оболочек

Таблица 4.4 - Коэффициенты функции потерь Mg_2SiO_4 в приближении Ричи-Хауи (2.24), полученные из оптических коэффициентов. Общая p_s -сумма [118,141] равна 0,907 (9,3% отклонение от 1). Общая f -сумма равна [118,141] 70,7 (только 1% отклонение от полного числа (70) электронов)

Канал	E_{0i}	A_i	γ_i	f -сумма (Число электронов)
Валентная зона	7	-3,4	4	32,77 (32)
	26	237	12	
	33	400	40	
L-Mg	50	147	200	7,99 (8)
	71	25	12	
L-Si	100	388	160	15,95 (16)
K-O	540	217	440	8,001 (8)
K-Mg	1300	109	900	3,982 (4)
K-Si	1860	55	1100	2,006 (2)
Фононы	0,059	4,70E-04	5,00E-03	-
	0,071	2,00E-04	0,004	
	0,118	0,0009	0,0015	
	0,123	0.001	0,0016	

Рисунок 4.17 представляет электронные потери энергии ионов Хе и U в форстерите рассчитанные в TREKIS с использованием восстановленной функции потерь. На этом рисунке для сравнения показаны результаты расчётов с использованием кода SRIM [21]. Хорошее согласие между кривыми во всей области энергий подтверждает применимость построенной функции потерь для моделирования эффектов облучения Mg_2SiO_4 быстрыми тяжёлыми ионами.

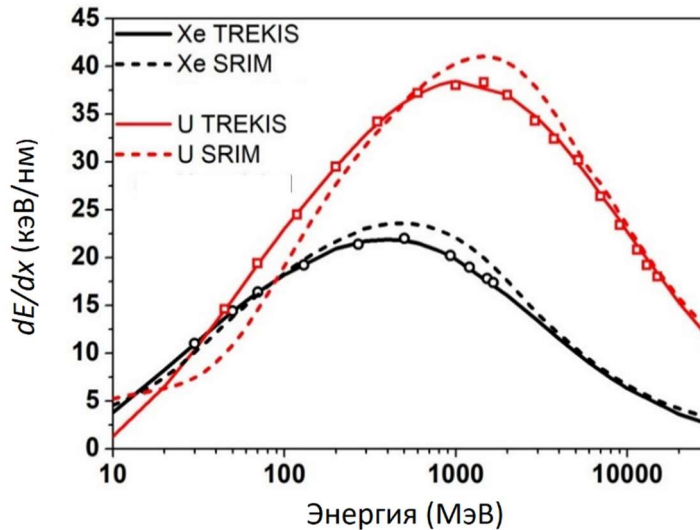


Рисунок 4.17 - Рассчитанные (TREKIS) электронные потери энергии ионов Хе и U в форстерите в сравнении с данными SRIM [21]

Форстерит имеет орторомбическую структуру (пространственная группа $Pbnm$) с параметрами решётки $a = 4,75 \text{ \AA}$, $b = 10,20 \text{ \AA}$ и $c = 5,98 \text{ \AA}$. Ячейка форстерита представлена на рисунке 4.18

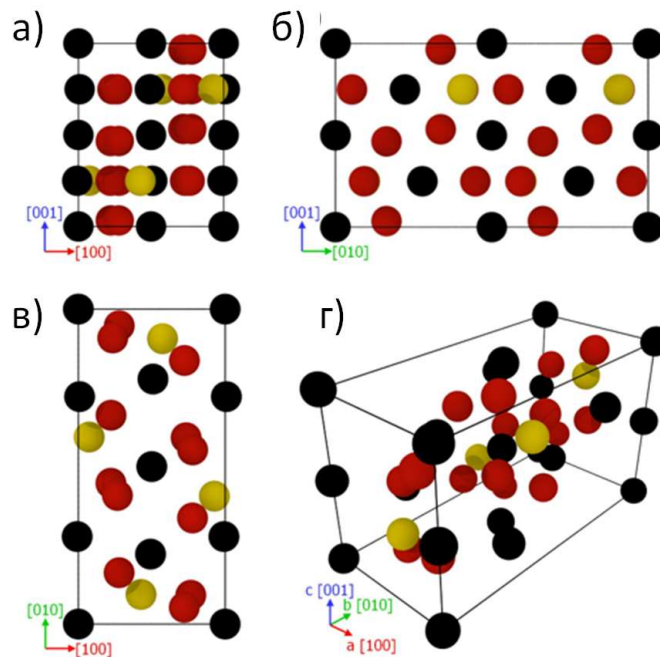


Рисунок 4.18 - Проекция использованной при МД моделировании элементарной ячейки форстерита (Mg_2SiO_4) вдоль различных (а) [010], (б) [100], (в) [001] осей кристалла и (г) трёхмерный вид этой ячейки

При моделировании Mg_2SiO_4 использовался Букингемовский вид разработанного Мацуи [301] межатомного потенциала, с применением основанного на преобразовании Фурье метода суммирования P^3M (particle-particle particle-mesh, частица-частица частица-

сетка) [309]. Этот потенциал аккуратно описывает кулоновское взаимодействие атомов в оливине:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + f \cdot (B_i + B_j) \cdot \exp\left(\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j}\right) - \frac{C_i \cdot C_j}{r_{ij}^6} \quad (4.7)$$

Здесь r_{ij} межатомное расстояние, $f=4,184 \text{ кДж/Å}$, q_a – заряд иона. В потенциале используются эффективные заряды ионов $q_{Mg}=0,945e$, $q_{Si}=1,890e$, $q_O=-0,945e$, $A_{Mg}=0,8940 \text{ Å}$, $A_{Si}=0,7204 \text{ Å}$, $A_O=1,8215 \text{ Å}$, $B_{Mg}=0,040 \text{ Å}$, $B_{Si}=0,023 \text{ Å}$, $B_O=0,138 \text{ Å}$, $C_{Mg}=29,05 \text{ Å}^3 \text{ (кДж/моль)}^{1/2}$, $C_{Si}=49,30 \text{ Å}^3 \text{ (кДж/ моль)}^{1/2}$, $C_O=90,61 \text{ Å}^3 \text{ (кДж/ моль)}^{1/2}$.

Предполагалось, что облучение ионами происходит вдоль оси c . Суперячейка моделирования имела размеры $25,1 \times 25,1 \times 14,9 \text{ нм}^3$ (927500 атомов). Применялись периодические граничные условия по всем трём направлениям. Границы ячейки в X и Y направлениях, перпендикулярных траектории иона, охлаждались с помощью термостата Брендсена (4.2) [289] до 300 К с характерным временем 0,1 пс. Эволюция трека отслеживалась до времён 150 пс после пролёта иона. После этого времени дальнейшие структурные изменения не происходили, поскольку температура ячейки падала ниже 400К.

Для того, чтобы проверить влияние границ, охлаждаемых термостатом Брендсена, было проведено дополнительное моделирование наибольшего по длине трека иона урана с энергией 600 МэВ в увеличенной ячейке моделирования ($39,8 \times 39,2 \times 8,9 \text{ нм}^3$). Результаты этого моделирования не отличались от полученных для используемой меньшей ячейки. Это подтвердило, что размер $25,1 \times 25,1 \times 14,9 \text{ нм}^3$ ячейки моделирования достаточен для обеспечения достоверного моделирования. В интервале от 0,1 до 10 пс варьировалось и характерное время термостата Брендсена. Результаты не выявили каких-либо эффектов этой вариации на размеры трека, а только влияли на общее время охлаждения ячейки моделирования.

Применение мультимасштабной модели основывается на том, что нагрев решётки оливина (стадия МК до 100 фс) и её релаксация (стадия МД до 150 пс) могут быть хорошо разделены во времени и исследованы последовательно. Структура и плотность ионной подсистемы существенно не изменяются в течение первых 100 фс моделирования МК, поскольку этот временной интервал сравним с минимальным временем нормальных колебаний атомов и атомы не успеют переместиться из положений равновесия на сколько-нибудь значительное расстояние.

Чтобы подтвердить этот вывод, прежде всего была проведена МД-оценка средних смещений атомов в нагретой мишени через 100 фс после пролёта иона Хе с энергией 130 МэВ (рисунок 4.19). Из рисунка видно, что большинство атомов (~96%) не смещается заметно на этом временном масштабе: смещения находятся в пределах $< 0,5 \text{ \AA}$, а их среднее значение $\sim 0,15 \text{ \AA}$.

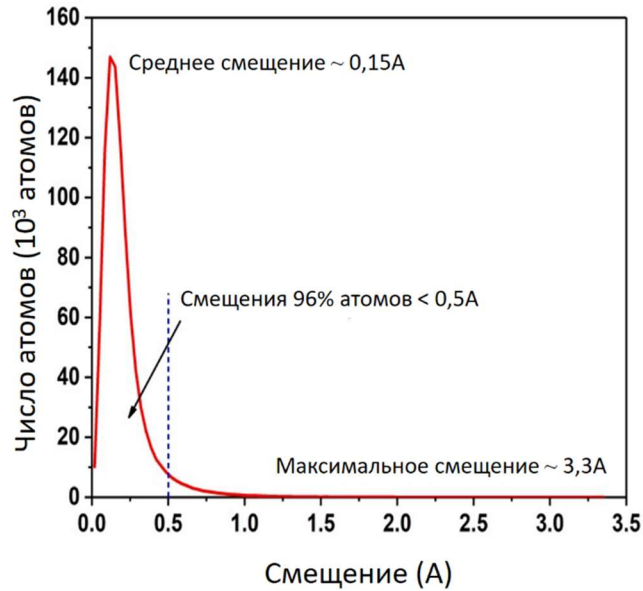


Рисунок 4.19 - Распределение атомных смещений ко времени 100 фс после пролёта иона Хе с энергией 130 МэВ

4.4.2. Структура повреждений вдоль траектории БТИ

Треки ионов Хе

Было выполнено моделирование прохождения в оливине ионов Хе с энергиями в интервале 30-1650 МэВ. Таблица 4.5 представляет параметры, производимых этими ионами структурных изменений в оливине.

Таблица 4.5 - Параметры треков Хе в оливине. R_{tr} - радиусы треков, полученные в результате МД моделирования. R_{core} – радиус ядра трека, $E_{lat.th}$ – пороговая энергия, переданная в решётку в слое R_{tr} (см. рисунок 4.20)

Энергия, МэВ	dE/dx TREKIS. кэВ/нм	Пробег иона TREKIS, мкм	R_{tr} , нм	R_{core} , нм	$E_{lat.th.}$, эВ/атом
30	11	4,74	1,85	1,35	0,77
50	14,4	6,22	2,8	2,3	0,75
70	16,4	7,47	3,15	2,7	0,74
130	19,2	10,61	3,3	2,95	0,74
270	21,4	17,17	3,25	2,8	0,74
501,6	22	27,78	2,9	2,55	0,74
930	20,2	48,38	2,15	1,65	0,76
1200	19,0	64,39	1,6	1,15	0,8
1518	17,8	84,24	1,0	0,55	0,84
1650	17,4	92,48	0,75	0	0,9

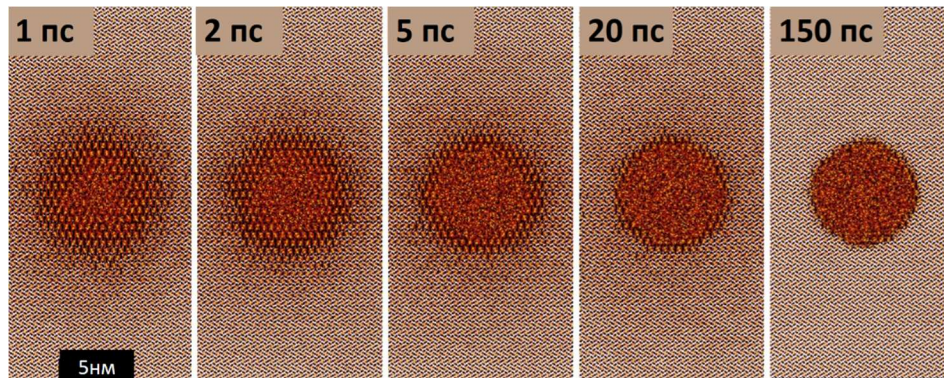


Рисунок 4.20 - Релаксация структуры трека 156 MeV Хе иона в оливине.
Черные/жёлтые/красные точки соответствуют атомам Mg/Si/O

Рисунок 4.20 показывает, что быстрый нагрев решётки в течение 1 пс после пролёта иона приводит к формированию сильно разупорядоченной области, состоящей из аморфного ядра ($R_{core} \sim 2,1$ нм) и переходной области толщиной $\sim 2,5$ нм. При дальнейшем охлаждении трека размер ядра увеличивается, а переходной области сокращается. В конечном итоге (150 пс) возникает аморфизированное ядро трека размером примерно 3,7 нм, окружённое узкой переходной областью толщиной $\sim 0,5$ нм (см., также, [285]).

Конечные структурные изменения в треках для некоторых энергий ионов Хе показаны на рисунке 4.21.

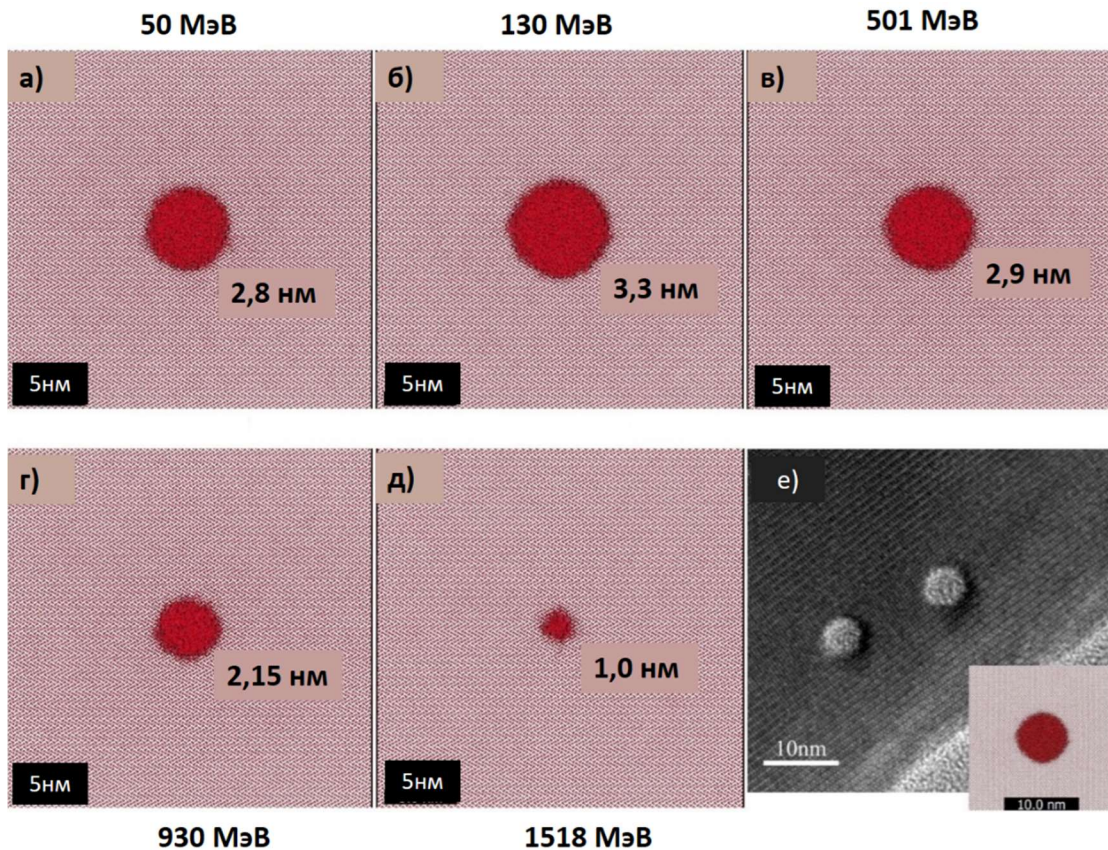


Рисунок 4.21 - Результаты МД-моделирования (а-д) пролёта в оливине ионов Хе с энергиями: а) 50 МэВ, б) 130 МэВ, в) 501 МэВ, г) 930 МэВ, д) 1518 МэВ. Черные точки — атомы Mg, серые — Si, красные — атомы O. Размер ячейки моделирования составляет $25,1 \times 25,1 \times 14,8$ нм³. Рисунки представляют собой проекции всей 15-нм суперячейки вдоль траектории ко времени 150 пс после пролёта ионов. Радиусы треков указаны на каждом изображении. (е) ПЭМ-изображение [332] для Mg₂SiO₄, облучённого ионами Хе 130 МэВ. На вставке в углу ПЭМ-изображения в том же масштабе показан смоделированный трек Хе 130 МэВ

Из приведённых в таблице 4.5 данных видно, что радиусы треков при увеличении энергии сначала увеличиваются с 1.8 нм (~30 МэВ) до ~3.3 нм (130-270 МэВ), а затем уменьшаются. Для сравнения на рисунке 4.21 представлено сравнение размеров рассчитанных и экспериментально наблюдавшихся в [332] (ПЭМ) треков в форстерите, облучённом ионами 130 МэВ Хе. Экспериментальные радиусы треков ~2.9 нм близки к рассчитанному 3.3 нм.

Треки ионов U

Рисунок 4.22 представляет конечные состояния МД-суперячейки форстерита после пролёта ионов U с разными энергиями (45-15000 МэВ). Все параметры ионов U и образуемых ими треков приведены в таблице 4.6.

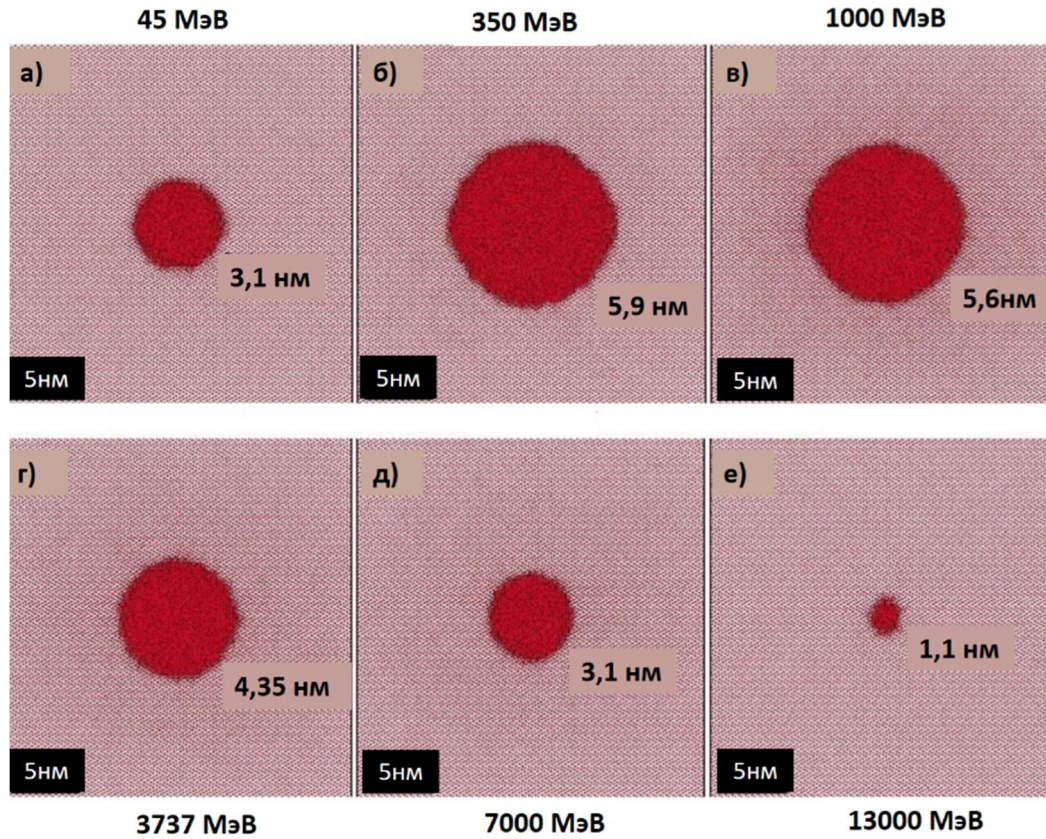


Рисунок 4.22 - Результаты моделирования пролёта в оливине ионов урана с энергиями: а) 45 МэВ, б) 350 МэВ, в) 1000 МэВ, г) 3736 МэВ, д) 7000 МэВ, е) 13000 МэВ. Размер суперячейки моделирования $25,1 \times 25,1 \times 14,8$ нм³. Радиусы треков показаны на каждом изображении. МД - снимки представляют собой проекцию всей 15-нм суперячейки вдоль траектории иона при 150 пс. Чёрные точки — атомы Mg, серые — Si, красные — атомы O.

Таблица 4.6 - Параметры облучения ионами U. dE/dx – электронные потери энергии). R_{tr} — радиус трека, оцененный по результатам МД-моделирования, R_{core} — радиус ядра трека, $E_{lat.th.}$ – пороговая энергия, переданная в решётку в слое R_{tr} .

Энергия, МэВ	dE/dx TREKIS, кэВ/нм	Пробег иона TREKIS, мкм	R_{tr} , нм	R_{core} , нм	$E_{lat.th.}$ эВ/атом
45	14,6	4,93	3,1	2,65	0,75
70	19,4	6,34	4,35	3,9	0,66
119	24,5	8,35	5,25	4,75	0,6
200	29,5	11,1	5,8	5,25	0,57
350	34,2	15,57	5,9	5,4	0,57
600	37,2	22,45	5,8	5,25	0,59
1000	38,0	32,95	5,6	5,15	0,6
1461	38,3	45,4	5,3	4,75	0,61
2000	37,0	59,95	5,1	4,6	0,61
2900	34,3	85,96	4,7	4,2	0,63
3736	32,4	111,7	4,35	3,85	0,65
5200	30,2	160,18	3,9	3,35	0,65
7000	26,4	226,11	3,1	2,6	0,73
9044	23,4	309,59	2,35	1,85	0,76
11400	20,8	443,33	1,7	1,25	0,79
13000	19,2	548,02	1,1	0,6	0,83
15000	18,0	678,88	0,75	0	0,88

Структура трека

Сформировавшиеся ко времени 150 фс ионный треки в форстерите имеют типичную для аморфизируемых диэлектриков структуру, состоящую из:

1) центральной аморфной части (ядра); и 2) периферийной структурно поврежденной оболочки. Для ионов Хе и U диаметры ядер треков приведены, соответственно, в таблице 4.5 и 4.6. В случае Mg_2SiO_4 толщина оболочки (~0,4-0,5 нм) практически одинакова для обоих типов ионов (для всех видов ионов) и для всех их энергий [285]. Представляется, что эта оболочка является лишь необходимой переходной

зоной между аморфным ядром трека и неповреждённым материалом. Пример структуры ядро-оболочка ионного трека Хе 130 МэВ показан на рисунке 4.23.

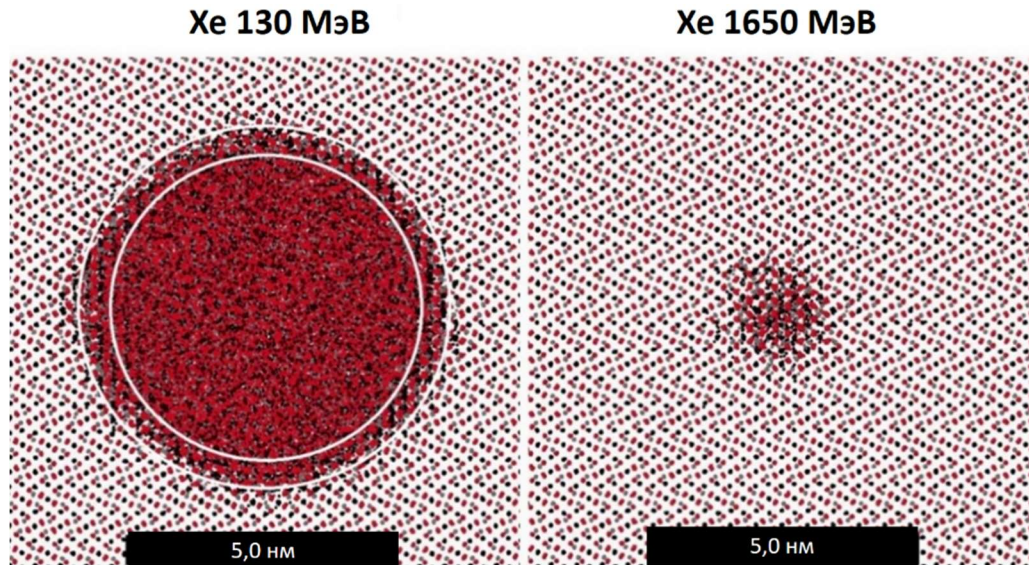


Рисунок 4.23 - Структура треков ионов Хе 130 МэВ (слева) и Хе 1650 МэВ (справа). Белые круги разграничивают ядро и оболочку. Снимки представляют собой проекцию всей суперячейки 15 нм вдоль траектории иона при 150 пс. Черные точки — атомы Mg, серые — Si, красные — атомы O

Учитывая почти постоянную толщину оболочки (таблицы 4.5 и 4.6), можно предположить, что при радиусах треков менее 0,5 нм ядро трека уже не формируется. Действительно, ядро трека трудно обнаружить при радиусах треков $< 0,75$ нм, как для Хе, так и для U. При таких радиусах (например, рисунок 4.23, правая панель) трек действительно не является аморфным, а имеет дефектную кристаллическую структуру, подобную структуре оболочки треков более медленных ионов.

Рисунок 4.24 представляет порошковые рентгеновские дифрактограммы (рассчитанные по МД положениям атомов по коду Дебая [311]) первичного форстерита, а также оболочки и ядра трека, представленного на рисунке 4.23. Отчётливо видно, что ядро трека полностью аморфно, в то время как спектр оболочки имеет несколько небольших пиков исходного материала. Это подтверждает отсутствие специфической фазы внутри оболочки трека и то, что эта часть является лишь переходной областью между аморфным ядром и окружающим неповреждённым Mg_2SiO_4 .

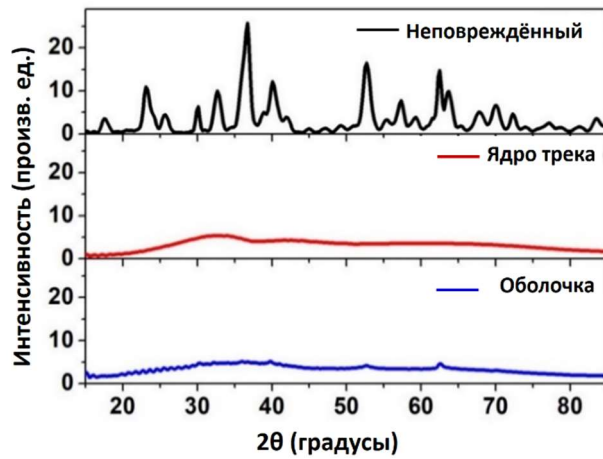


Рисунок 4.24 - Смоделированные порошковые рентгеновские дифрактограммы ядра и оболочки треков ионов Хе с энергией 130 МэВ по сравнению с исходной структурой

Моделирование торможения ионов позволило восстановить морфологию треков вдоль траекторий Хе и U в оливине. Рисунок 4.25 иллюстрирует форму трека и разницу почти на порядок между общей длиной повреждённых треков, созданных ионами U и ионами Хе. Подобная форма профиля ионного трека была обнаружена экспериментально в апатите [333].

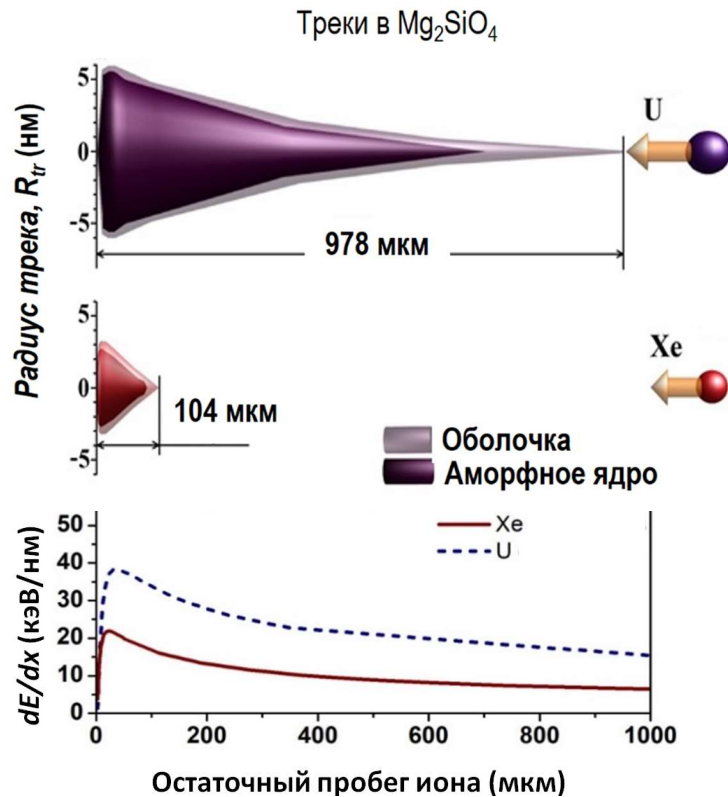


Рисунок 4.25 - Размеры треков в зависимости от положения на траектории ионов Хе (104 мкм) и U (978 мкм) в оливине (верхние панели). Для сравнения показаны и зависимости электронных потерь энергии ионов (нижняя панель).

Для сравнения на рисунке представлены и кривые потерь электронной энергии. Хорошо видно, что положение на траектории иона пика потерь энергии (пика Брэгга) не совпадает с положением области максимального повреждения структуры. Например, максимальный радиус повреждённой области наблюдается для ионов Хе с энергией ~ 130 МэВ, что значительно отличается от энергии ~ 500 МэВ, реализующей брэгговский пик. Максимальное повреждение, вызванное ионами U, приходится на гораздо более низкие энергии (~ 250 МэВ), чем положение пика Брэгга (~ 1000 МэВ). Это указывает на универсальность несоответствия: максимальная потеря энергии ионами не приводит к максимальному повреждению материала. При торможении высокоэнергетичного БТИ максимальное повреждение происходит на большей глубине вдоль траектории ионов, чем глубина, на которой возникает брегговский пик электронных потерь энергии иона (левая часть рисунка 4.26). Этот эффект важен для связанных с облучением БТИ экспериментов и приложений и для ионной терапии [334].

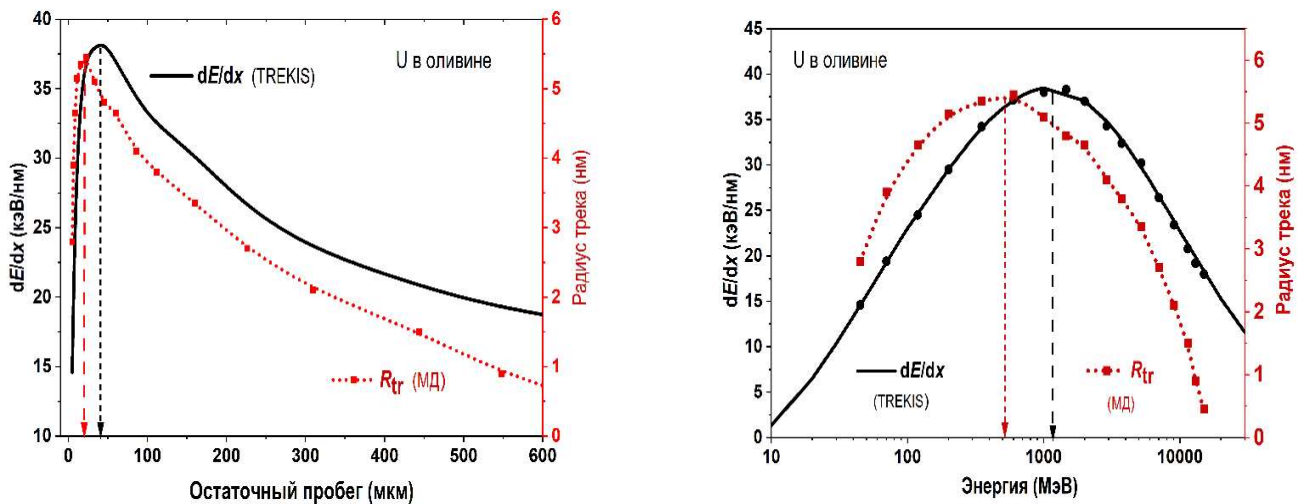


Рисунок 4.26 - Радиусы треков и электронные потери энергии иона U в форстерите в зависимости от пробега иона (левая панель) или энергии иона (правая панель). Вертикальные стрелки указывают положение максимумов на соответствующих кривых

4.4.3. Влияние скорости иона на параметры структурных повреждений в треках

Различие в положениях брегговского пика и максимального повреждения связано с различием спектров электронов, генерируемых в результате пролёта ионов различных энергий. Это является ярким проявлением так называемого эффекта скорости: куполообразная форма зависимости электронных потерь от энергии налетающего иона

предполагает ситуацию, когда два иона с различными энергиями/скоростями теряют на единице длины пути одинаковую энергию на возбуждение электронной подсистемы мишени (рисунок 4.27).

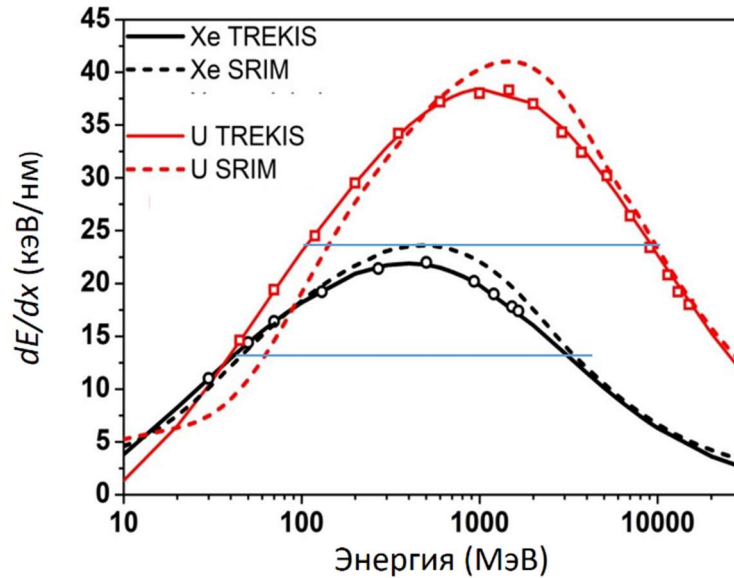


Рисунок 4.27 - Причина возникновения эффекта скорости в треках БТИ

Рисунок 4.28 иллюстрирует эффект скорости из-за различия спектров δ -электронов, создаваемых в Mg_2SiO_4 «быстрым» (5200 МэВ, (21,8 МэВ/нуклон) и «медленным» (200 МэВ, 0,84 МэВ/нуклон) ионами урана с близкими значениями тормозной способности ~ 30 кэВ/нм. Более быстрый ион даёт гораздо больший выход высокоэнергетических электронов, уносящих часть высаженной ионом энергии из ядра трека и, в конечном итоге, приводит к меньшему нагреву центральной области трека. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению наблюдаемого размера трека, несмотря на аналогичную тормозную способность более быстрого иона.

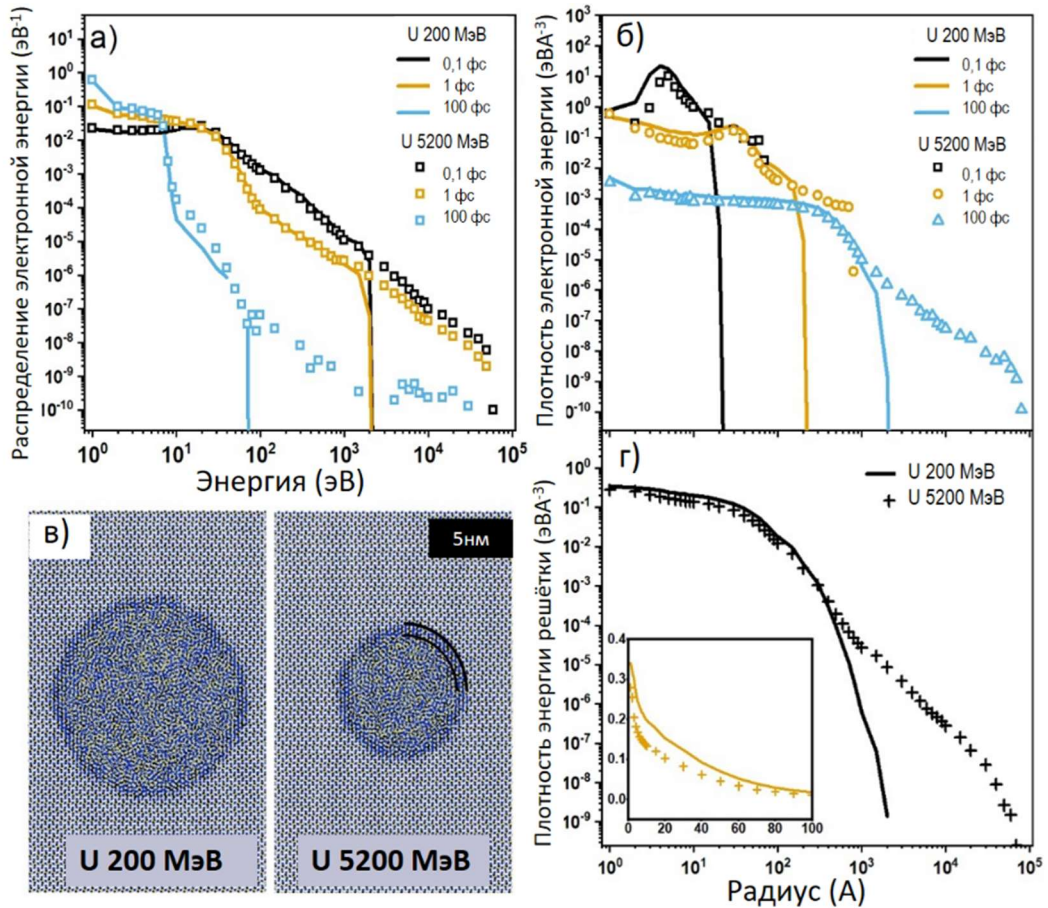


Рисунок 4.28 - Эффект скорости для ионов U с энергиями 200 МэВ и 5200 МэВ в Mg₂SiO₄: (а) спектры генерированных электронов и (б) радиальная плотность энергии электронов в разные моменты времени после пролёта иона; (в) МД-снимки треков ионов урана; (г) рассчитанная энергия решётки при 100 фс с врезкой увеличенной области радиусов < 100 Å. Черные дуги разделяют структуру трека на ядро и оболочку

В качестве критерия формирования треков БТИ обычно вводится количественная величина, характеризующая радиационную стойкость материала к БТИ-облучению - пороговое значение электронных потерь иона dE/dx_{th} , при превышении которого в материале формируются треки БТИ.

Рисунок 4.29 показывает радиальные распределения начальной энергии в расчёте на один атом, переданной атомной решётке форстерита, в треках всех моделируемых ионов Хе через 100 фс после их прохождения. Радиусы повреждённой области в окрестности траекторий ионов (радиусы треков) обозначены символами на представленных кривых. Видно, что энергии возбуждения решётки, вызвавшие создание этих треков, слабо зависят от энергии ионов.

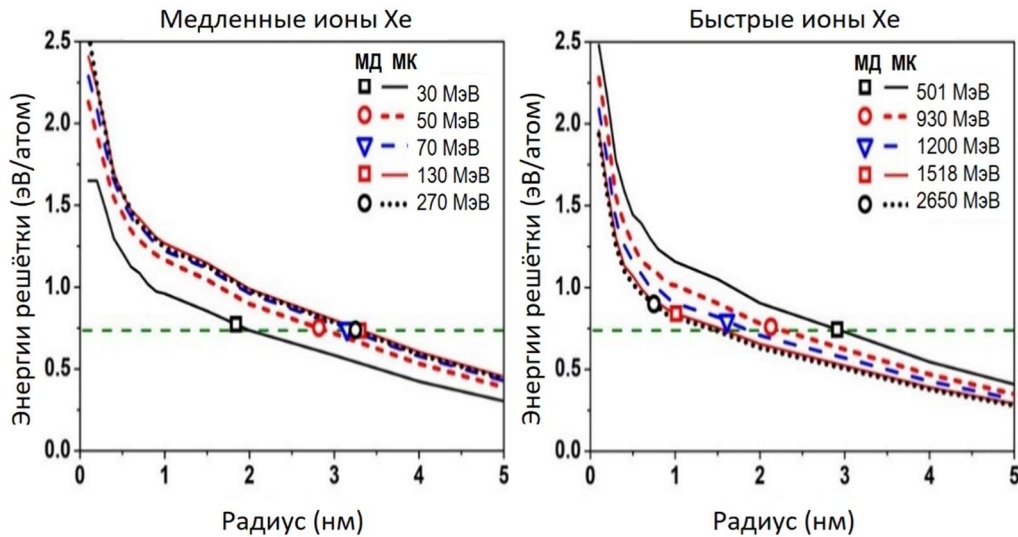


Рисунок 4.29 - Рассчитанные значения энергии на атом, переданной решетке медленными (< 501 МэВ, левая панель) и быстрыми (≥ 501 МэВ, правая панель) ионами Хе. Символы обозначают соответствующие радиусы треков, полученные в результате МД моделирования. Горизонтальные пунктирные линии подчёркивает отклонения точек от постоянной пороговой плотности энергии

Рисунок 4.30 представляет зависимость размеров треков «быстрых» (с энергиями выше брегговского пика электронного торможения) и «медленных» (с энергиями ниже брегговского пика) ионов Хе, U и гипотетического иона ${}^{304}_{120}\text{U}_{bn}$ в Mg_2SiO_4 от электронных потерь энергии. Зависимости имеют петлеобразный вид с двумя ярко выраженными порогами трекообразования – для медленных и быстрых ионов, реализующих, соответственно левое и правое плечи брегговского пика. Различие в порогах для медленных и быстрых ионов является хорошей иллюстрацией эффекта скорости.

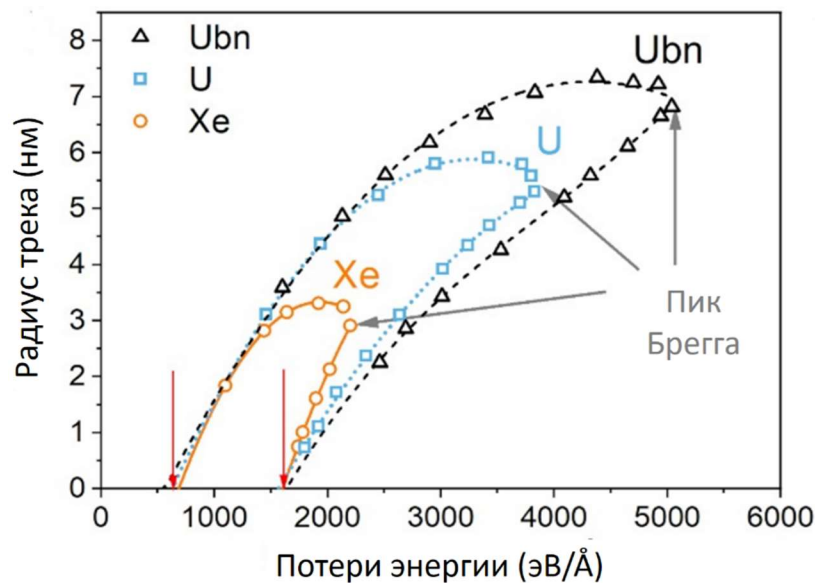


Рисунок 4.30 - Зависимость радиусов треков от электронных потерь энергии ионов Хе, U и гипотетического иона ${}^{304}_{120}\text{U}_{bn}$ (50-25000 MeV) в форстерите

Для определения порога dE/dx образования треков для медленных ионов Хе проводилась экстраполяция рассчитанных точек с помощью полиномиальной функции ($y = -4,65971 + 0,82633x - 0,02136x^2$). Эта кривая пересекает уровень $R_{tr}=0$ при потерях энергии $\sim 6,8$ кэВ/нм. В работе [332] на основании данных ПЭМ получен порог трекообразования в Mg_2SiO_4 выше $6,67$ кэВ/нм, что хорошо согласуется с нашим расчётным значением $\sim 7,5$ кэВ/нм. Полиномиальная экстраполяция для быстрых ионов Хе ($y = -13,6321 + 1,11639x - 0,01658x^2$) даёт пороговое значение электронного торможения $dE/dx_{th} = 16,0$ кэВ/нм. Аппроксимация данных для медленных ионов U производится полиномом 2-го порядка: $y = -3,09864 + 0,5452x - 0,00828x^2$, экстраполяция которого к нулевому радиусу даёт пороговое значение $dE/dx_{th} \sim 6,3$ кэВ/нм. Полиномиальная кривая для быстрых ионов U ($y = -6,6046 + 0,49463x - 0,00481x^2$) пересекает уровень $R_{tr}=0$ при значении $dE/dx_{th} \sim 15,8$ кэВ/нм.

Аналогичная петлеобразная форма зависимости радиуса трека от S_e (dE/dx) экспериментально наблюдалась в работах [335,336] для различных ионов в иттрий-железном гранате $Y_3Fe_5O_{12}$. Также, похожая зависимость, по-видимому, наблюдается при моделировании треков в графите [337]. Все это указывает на универсальность подобной зависимости для различных материалов и видов ионов.

Пороги трекообразования для ионов Хе и U практически одинаковы. Небольшое расхождение для медленных ионов, по всей видимости, связано с неточностью экстраполяции результатов моделирования. Более низкие значения потерь энергии для иона U не могут быть изучены в рамках разработанного подхода из-за ограничений кода TREKIS, который не учитывает торможение налетающего иона на атомной подсистеме. Т.е. пороги образования треков определяются параметрами материала, а не облучения.

Чтобы лучше понять зависимость порога образования трека от энергии ионов, рассмотрим градиент энергии, передаваемой решётке, на радиусе, соответствующем размеру трека (черные квадраты на левой панели рисунка 4.31). Этот градиент энергии определяется наклоном профилей переданной в решётку энергии. Оказывается, что этот градиент сильно коррелирует с пороговыми энергиями образования треков и можно заключить, что формирование треков зависит не только от переданной в решётку энергии, но и от начального профиля её пространственного распределения. Это означает, что важно не только количество выделенной энергии, но и то, как долго эта энергия удерживается в центре трека. Последнее определяется скоростью рассеивания тепла и, следовательно,

градиентом профиля выделенной в атомную решётку энергии, который зависит от спектра генерируемых электронов.

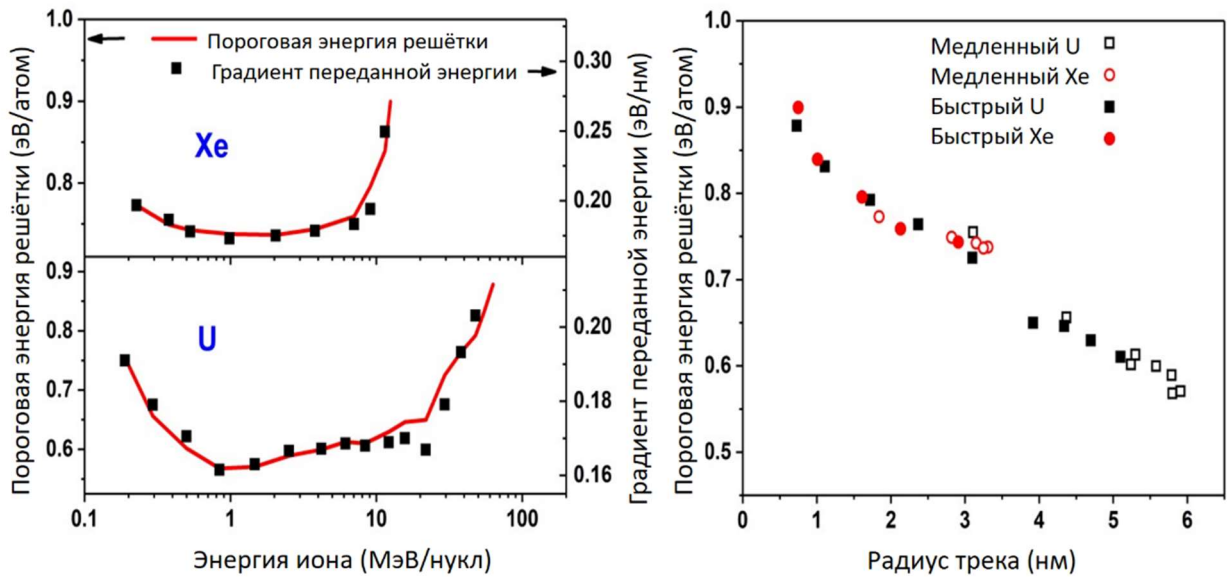


Рисунок 4.31 - Пороговая энергия решётки образования треков и градиент энергии, переданной решётке, в зависимости от энергии налетающих ионов (левая панель); радиус трека (правая панель) для ионов Хе и U. Вертикальные масштабы кривых и точек на левой панели выбраны таким образом, чтобы продемонстрировать сходство зависимостей

Для выявления факторов, формирующих петлеобразные кривые (рисунок 4.30), рассматривался и эффект величины потерь энергии, передаваемой в решетку в пределах радиуса R_{tr} . Рисунок 4.32 иллюстрирует эти, рассчитанные для ионов Хе и U, величины, обозначенные как $dE/dx_{R_{tr}}$ и представляющие собой энергии, переданные решётке в процессе релаксации электронной системы. Значение $dE/dx_{R_{tr}}$ зависит от спектра генерируемых электронов и не равно электронным потерям энергии БТИ. $dE/dx_{R_{tr}}$, делённое на потерю энергии ионами, можно рассматривать как относительную долю поглощённой энергии, которая создаёт повреждённую область, т.е. «результативную» эффективность поглощения решёткой выделенной ионом энергии.

Рисунок 4.32 показывает, что радиус трека коррелирует с величиной $dE/dx_{R_{tr}}$, за исключением небольших радиусов треков, где две кривые не совпадают.

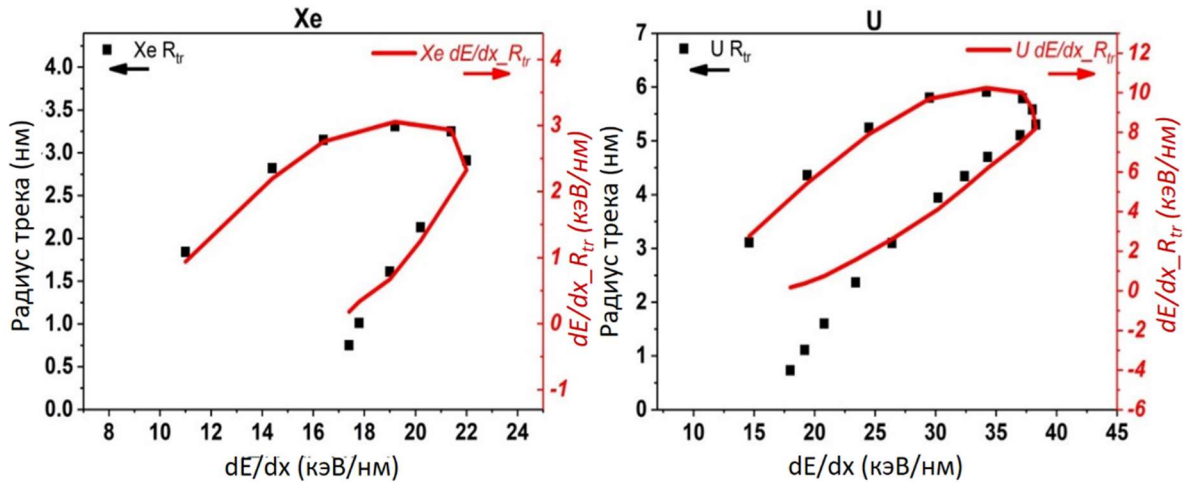


Рисунок 4.32 - Радиусы треков ионов Хе (левая панель) и U (правая панель) в зависимости от потери энергии ионами, dE/dx , сопровождаемые зависимостью энергии переданной в решётку в повреждённой области ($dE/dx_{R_{tr}}$). Вертикальные масштабы кривых и точек выбирались таким образом, чтобы продемонстрировать сходство зависимостей

Расхождение между положением максимального повреждения структуры и максимумом потерь энергии можно рассматривать с точки зрения эффекта скорости налетающего иона и эффективности передачи энергии решётке. Кинетика, вызывающая нагрев атомов, проявляется, как результат взаимного влияния двух факторов:

1) Размер трека увеличивается с увеличением потери энергии ионами, что является следствием большего количества полной энергии, переданной электронной подсистеме (и большего количества электронов, генерируемых БТИ).

2) Размер трека зависит от эффективности передачи энергии решётке. Эта передача зависит от скорости ионов, поскольку скорость иона определяет спектр генерируемых в треке электронов. Этот спектр в конечном итоге создаёт для каждой скорости иона свой пространственный профиль энергии, поглощённой решёткой.

Рисунок 4.33 иллюстрирует эффекты, как потерь энергии иона dE/dx (фактор 1), так и эффективности передачи энергии решётке $dE/dx_{R_{tr}}$ (фактор 2).

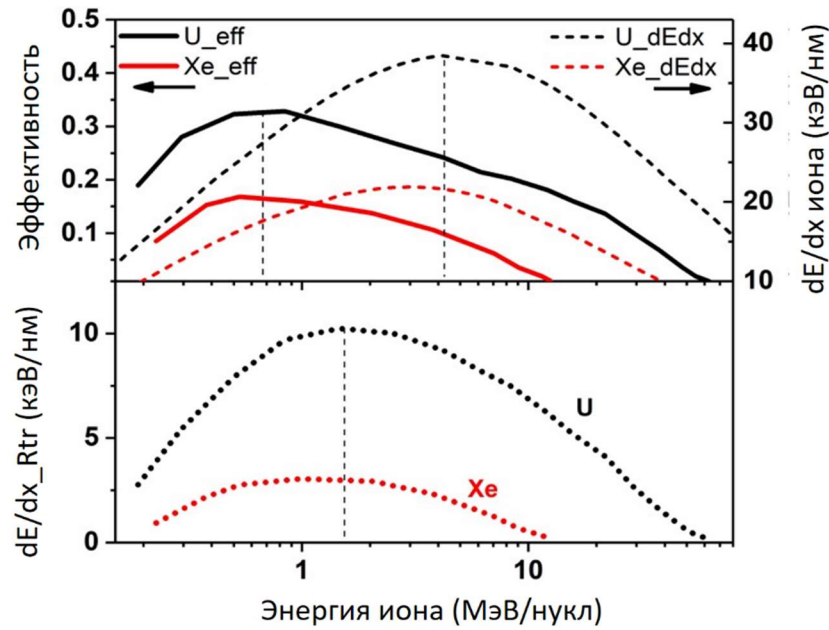


Рисунок 4.33 - Эффективность образования треков в зависимости от энергий ионов Хе и U по сравнению с dE/dx этих ионов

Видно, что максимум эффективности достигается при энергиях, более низких, чем та, которая реализует пик Брэга. Максимум произведения указанных двух факторов возникает при промежуточных энергиях между этими двумя максимумами и пропорционален размеру трека (это произведение показано на нижней панели рисунка 4.33, как $dEdx_{Rtr}$).

Подобное смещение максимума структурного повреждения не является результатом переноса дельта-электронов вдоль траектории иона. Рассчёты указывают на (а) очень малое число электронов с импульсами, направленными по отношению к траектории на углы, значительно меньшие 90 градусов, и (б) средние пробеги подобных электронов в направлении, параллельном траектории иона, меньшие 100 нм. Это расстояние значительно короче, чем наблюдаемая пространственная разница между положениями на траектории иона максимума структурных повреждений и пика Брэга.

4.5. Высокие дозы – перекрытие треков

Повреждение материалов пучками БТИ зависит от суммарного числа ионов, упавших на единицу площади поверхности мишени $\Phi = N/S$ (поток ионов, флюенс).

Возможны два режима: при низких флюенсах, до $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$, формируются изолированные треки. Этот режим интересен для экспериментального исследования

механизмов формирования треков и для технологий наноструктурирования материалов. Перекрытие треков обычно возникает при флюенсах больших $\sim 10^{12}$ см⁻². Этот режим типичен для задач, связанных с облучением ядерного топлива осколками деления [338], когда флюенс быстрой фракции осколков может достигать величин 10^{16} см⁻² [339].

Помимо флюенса, другим важным параметром облучения является плотность потока ионов: флюенс в единицу времени, $\varphi = d\Phi/dt$. Плотность потока определяет скорость набора дозы: энергию, выделяемую в материале в единицу времени, понятие, широко используемое в радиационной химии и биологии [24,340].

При низкой плотности потока ($< 10^9$ см⁻²с⁻¹ [341]), ионы взаимодействуют с материалом, в котором содержатся уже сформированные и холодные треки, созданные предшествующими ионами. С постепенным увеличением флюенса все большая и большая доля площади образца покрывается треками. Начиная с какого-то момента начинают перекрываться гало соседних треков. При больших флюенсах горячие ядра возникающих треков, которые могут быть, больше размера отрелаксировавших треков, начнут перекрываться со временно разупорядоченными областями, более ранних треков. При ещё больших флюенсах начнётся перекрытие ядер треков, что может привести к макроскопически наблюдаемым изменениям свойств [2,342] материала. В конечном итоге, при дальнейшем увеличении флюенса перекрытие трековых областей приводит к установлению стационарного режима, уравнивающего производство и отжиг повреждённых областей [343].

При большой плотности потока φ ион может попасть в формирующуюся трековую область предыдущего иона, свойства которой отличаются от свойств холодного вещества. В зависимости от величины плотности потока ионов может происходить даже перекрытие нескольких неостывших треков. Накопление осаждённой дозы на горячих стадиях может привести к экстремальному нагреву всей области взаимодействия ионного пучка с образцом до температуры, достаточной для образования плазмы за характерное время длительности ионного импульса (пакета), формируемого на ускорителе [344]. Поскольку существующие ускорители тяжёлых ионов не могут реализовывать этот режим, он не рассматривается в представленной работе

Каждый из режимов перекрытия треков характеризуется собственными синергетическими проявлениями и эффектами, не наблюдаемыми в отдельном треке.

4.5.1. Низкие плотности потоков ионов. Последовательное перекрытие треков

Облучение вещества при низких плотностях потока ионов ($\varphi < 10^9 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ [341]) реализует режим, при котором БТИ падают на мишень достаточно редко и, если и попадают, то в уже холодные, отрелаксированные и полностью сформированные треки, созданные предшествующими ионами. В результате, в мишени сначала формируются ансамбль изолированных треков и реализуется линейный эффект накопления повреждений: каждый БТИ в ускорительном импульсе добавляет в мишень идентичную другим повреждённую область.

С увеличением флюенса начинают перекрываться гало треков. Этот эффект наиболее ярко проявляется в материалах, не образующих трекового ядра, например, в щелочно-галоидных кристаллах, в которых можно отслеживать изменение количества возникающих точечных дефектов (центров окраски) в зависимости от флюенса.

Рисунок 4.34 показывает [345], что при облучении LiF ионами Pb с энергией 1600 МэВ концентрация создаваемых F – центров линейно возрастает от дозы при флюенсах ниже $\sim 10^{10}$ ионов/см². При превышении флюенсом этой величины начинается отклонение от линейной зависимости. Гало треков начинают перекрываться и начинает проявляться сложная взаимосвязанная кинетика дефектов. Электронное возбуждение, локальный нагрев и образование новых дефектов в областях, где уже сформировалось гало, приводят к таким конкурирующим эффектам, как агрегация дефектов и их отжиг [206,346,347]. Изменение температуры мишени, а также добавление вновь образующихся дефектов существенно влияют на ранее существовавшие дефектные ансамбли. При достаточно высоких флюенсах уже каждый последующий ион попадает в уже повреждённую область. Кратковременный нагрев материала при новом ударе приводит к отжигу предшествующих дефектов и образованию дефектных агломератов (F_n -центров и т.п.), что, при накоплении дозы, приводит к насыщению концентрации F -центров на стационарном уровне n_F^{st} [348,349]

$$n_F = n_F^{st}(1 - \exp(-\Phi/\Phi_d)) \quad (4.8)$$

где n_F — поверхностная плотность F - центров, Φ — флюенс. Уровень насыщения n_F^{st} и соответствующий флюенс насыщения Φ_d (обратная эффективная площадь повреждённого трека) — эмпирические параметры, определяемые из экспериментов. Рисунок 4.34

показывает, что насыщение концентрации дефектов происходит при флюенсах $\sim 10^{11} - 10^{12}$ ионов/см² [48,347]. Это значение позволяет оценить радиус дефектного гало изолированного трека в $\sim 5 - 50$ нм.

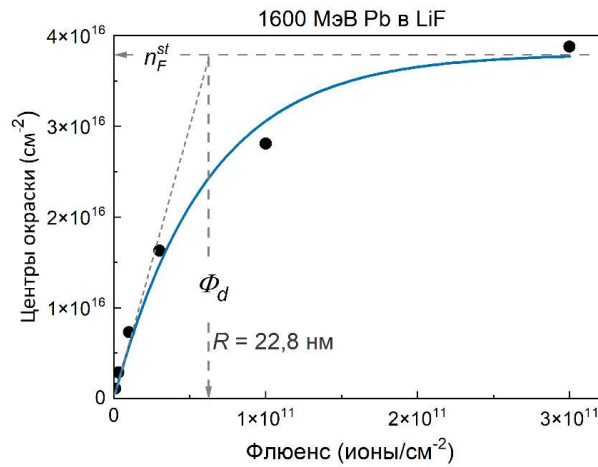


Рисунок 4.34 - Зависимость от флюенса поверхностной концентрации F -центров окраски в кристаллах LiF, облучённых при комнатной температуре ионами Pb с энергией 1600 МэВ. Данные взяты из [48,345,350]. Стрелками показаны концентрация насыщения n_F^{st} и пороговый флюенс насыщения Φ_d . Указан, соответствующий флюенсу Φ_d радиус гало трека R

Закон насыщения, характерный для накопления точечных дефектов, не ограничивается F -центрами в галогенидах щелочных металлов [319,338,351,352]. Рисунок 4.35 представляет подобную зависимость плотности треков от флюенса в оксиде алюминия, облучённом ионами Хе с энергией 167 МэВ [318]. Плотность треков в этой работе определялась их прямым подсчётом на ПЭМ-микрофотографиях. Рисунок демонстрирует, что насыщение плотности треков происходит на флюенсах $\Phi_d \approx 1.1 \times 10^{12}$ см⁻² [318].

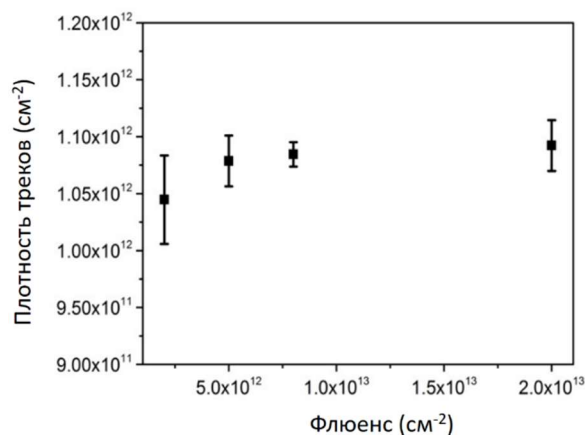


Рисунок 4.35 - Наблюдаемая (ПЭМ) зависимость плотности треков от флюенса при облучении Al₂O₃ ионами Хе с энергией 167 МэВ [318]

4.5.2. Характер повреждений окиси алюминия в зависимости от флюенса БТИ

Разработанная мультимасштабная модель применялась для изучения эффектов перекрытия треков при плотностях потоков ионов, характерных для современных исследовательских ускорителей ($10^7 - 10^9$ см²/с). При такой скорости набора дозы не возникает перекрытия горячих треков.

Зависимость повреждаемости материала от флюенса можно моделировать, когда второй ион отправляется в исследуемую ячейку после остывания трека предыдущего иона. Исследования [341] были сфокусированы на эффектах перекрытия треков при облучении Al₂O₃ ионами 167 MeV Xe и 700 MeV Bi, реализующими различные электронные потери в оксиде алюминия ($S_e=25$ кэВ/нм и 42 кэВ/нм, соответственно). Работа была поддержана экспериментальными исследованиями.

Сперва было проведено моделирование трёх случаев последовательного прохождения через ячейку ионов 167 МэВ Хе на различных расстояниях между траекториями ионов: 1,5, 2,8 и 6,5 нм. Результаты моделирования показаны на рисунке 4.36 [341]. Белыми точками отмечены положения траекторий ионов, которые перпендикулярны изображённой поверхности (параллельно оси Z).

В качестве критерия меры размера трека использовался профиль точечных дефектов вблизи траектории. Неупорядоченная область сравнивалась с идеальной структурой. Если атом имел смещение от идеального положения решётки больше половины минимального межатомного расстояния (1,852 Å), то он считался межузельным. Соответствующее «пустое» место в идеальной решётке помечалось, как вакансия.

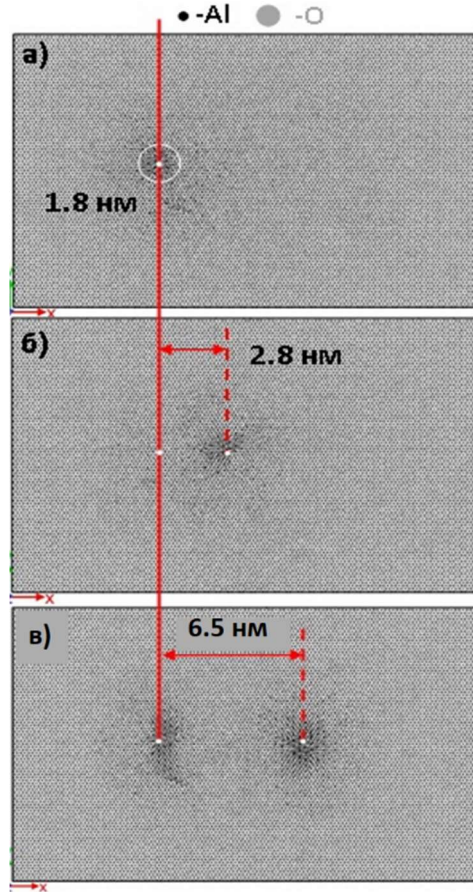


Рисунок 4.36 - Результаты моделирования двух последовательных пролётов ионов Хе с энергией 167 МэВ в Al_2O_3 : (а) одиночный трек, (б) суперячейка после прохождения второго иона на расстоянии $\sim 2,8$ нм от первого трека; (в) суперячейка после прохождения второго иона на расстоянии 6,5 нм. Траектории ионов (обозначены белыми точками) параллельны друг другу и оси Z ячейки моделирования. Размер суперячейки $18,8 \times 12,2 \times 5,25$ нм³

Рисунок 4.36а показывает, что релаксация избыточной энергии решётки после пролёта иона приводит к структурным превращениям со средним диаметром треков 1,8 нм. Для сравнения, диаметр трека Хе, измеренный в эксперименте, составляет $\sim 1,7$ нм. [318].

При расстояниях между траекториями меньших 2,8 нм возбуждение атомной подсистемы вторым ионом ксенона приводит к восстановлению решётки в области повреждения, возникшего в первом треке (рисунок 4.36б). Рисунок 4.36в показывает, что подобное «заживление» не наблюдается при расстояниях между траекториями ксенона больших, чем $D_{rec}^{Xe} \sim 6,5$ нм. Это соответствует значению порогового флюенса насыщения

$\Phi_d = \left[\pi \left(D_{rec}^{Xe} / 2 \right)^2 \right]^{-1}$, которое по порядку величины соответствует экспериментальному, равному $1,1 \times 10^{12}$ см⁻². Таким образом, можно считать эффект восстановления

повреждений в перекрывающихся треках Хе правдоподобным объяснением экспериментально наблюдаемого насыщения производства повреждений.

Рисунок 4.37 иллюстрирует результаты моделирования перекрывающихся треков ионов висмута с энергией 700 МэВ

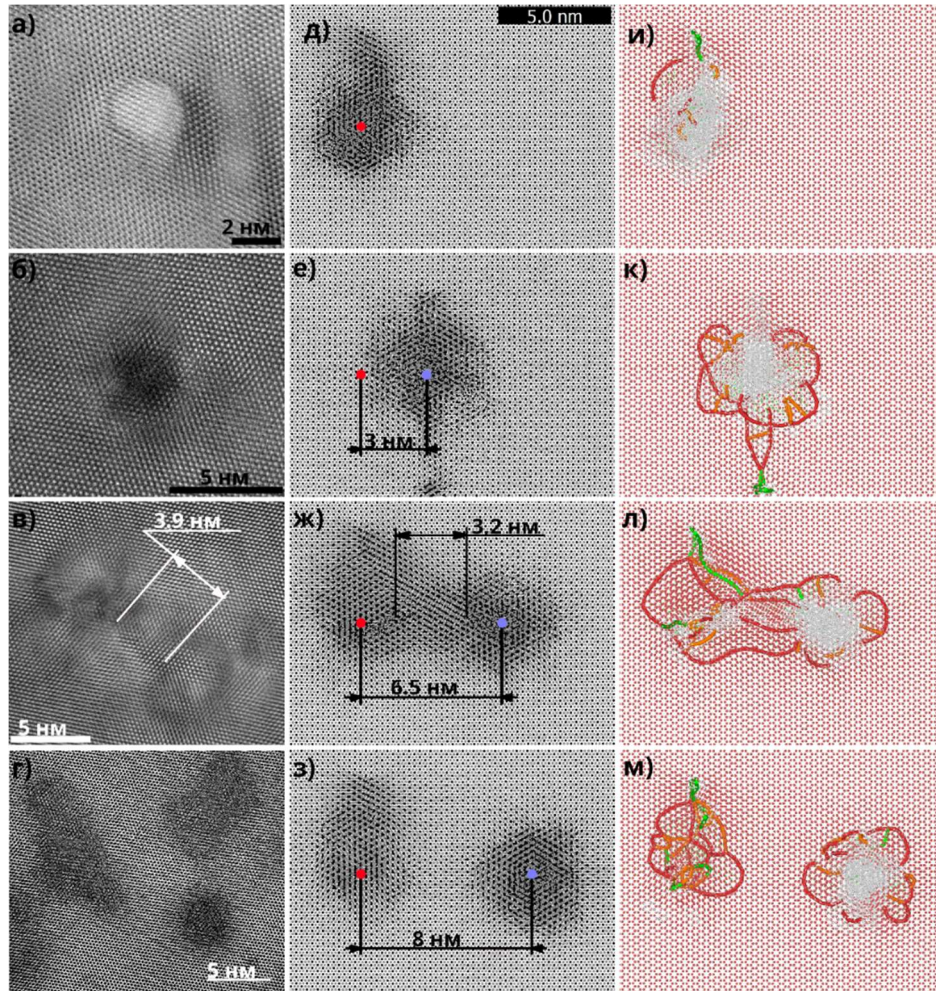


Рисунок 4.37 - Треки ионов Bi 700 МэВ в Al₂O₃ [191]. (а)-(б) Светлопольные ПЭМ-изображения высокого разрешения одиночного ионного трека и треков в образцах, облучённых с флюенсами (в) $5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и (г) $6,5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Плоскость изображения перпендикулярна траекториям ионов. (д)-(з) Результаты МД-моделирования двух последовательных пролётов ионов Bi: (д) одиночный трек; второй ион на (е) $\sim 3 \text{ нм}$, (ж) $\sim 6,5 \text{ нм}$, (з) $\sim 8 \text{ нм}$ от первого трека. Красная точка указывает траекторию первого иона, а синяя - траекторию второй частицы. (и)-(м) дислокационные структуры, рассчитанные для подрешётки O с использованием алгоритма DXA [295]. Красные атомы в (и)-(м) — структура ГПУ, серые — неидентифицированная структура; линии разного цвета соответствуют разным типам дислокаций

Рисунок 4.37 а,д,и представляют ячейку моделирования после прохождения одиночного иона Bi . Трек имеет диаметр $\sim 3,4$ нм, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $\sim 3,5$ нм, полученным из светлопольных ПЭМ изображений (BF STEM) треков ионов Bi 710 МэВ.

Интересно отметить, что ионные треки могут иметь не только цилиндрическую, но и неправильную форму. Такое поведение наблюдается как на экспериментальных изображениях: см. ПЭМ-изображение трека иона Bi с энергией 710 МэВ (рисунок 4.37а), так и при моделировании (рисунок 4.37). Этот факт ставит под сомнение косвенные методы измерения диаметра треков, например методом обратного резерфордского рассеяния (RBS-с [353]), которые предполагают цилиндрическую форму трека.

Временно неупорядоченная горячая область, созданная вторым ионом, упавшим на малом расстоянии (~ 3 нм) от траектории первого трека, полностью перекрывает первый ранее существовавший трек. В этом случае, аналогично перекрытию треков Xe , существовавшая в первом треке дефектная структура практически полностью отжигается, и наблюдается только второй трек (см. экспериментальное подтверждение на рисунке 4.37б) [191]. Баланс между повреждением и отжигом приводит к выходу зависимости повреждений от флюенса на постоянное значение.

Прохождение второго иона Bi на расстоянии ~ 6.5 нм приводит лишь к частичному отжигу трека предыдущего иона (рисунок 4.37в,ж,л). Повреждение материала в пределах области первого трека менее выражено после прохождения второго иона, но все же присутствует.

Рисунок 4.38 демонстрирует динамику формирования неупорядоченной области вокруг траектории второго иона Bi в кристалле оксида алюминия. Кратковременно, на пикосекундной шкале времени, периферия горячего неупорядоченного трека перекрывается с замороженным повреждённым треком предыдущего иона.

Существование предварительно повреждённого материала (из первого ионного трека) препятствует полной рекристаллизации периферии второго трека. Вместо этого во время затвердевания между двумя траекториями ионов образуется новая повреждённая область, накапливающая повреждения в кристалле оксида алюминия, облучённом ионами Bi с энергией 700 МэВ, с увеличением флюенса.

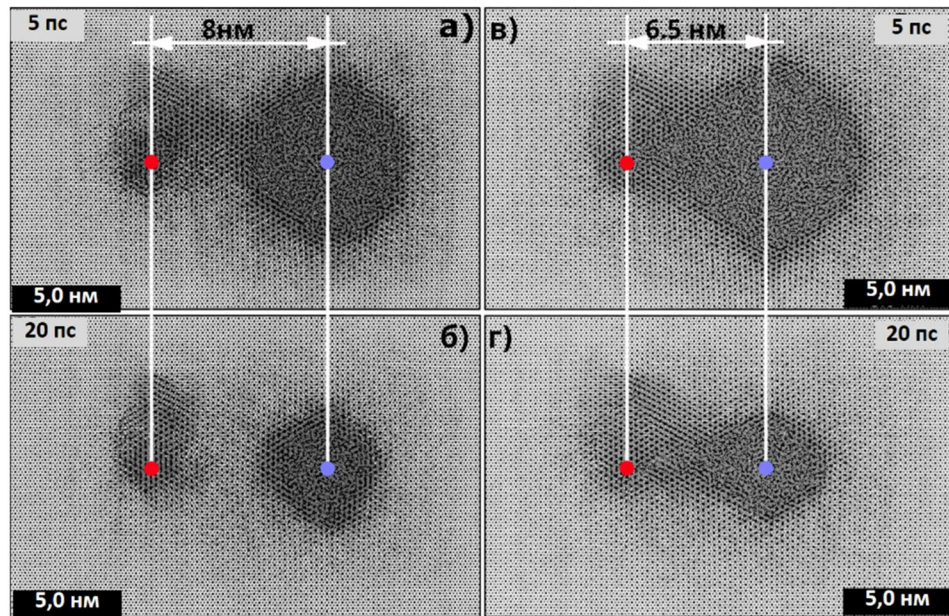


Рисунок 4.38 - Изображения суперячейки Al_2O_3 через 5 пс и 20 пс после прохождения иона Vi с энергией 700 МэВ на расстоянии 8 нм, 6,5 нм и от ранее существовавшего трека Vi с энергией 700 МэВ. Красными и синими точками показаны траектории первого и второго ионов соответственно [341]

Наличие повреждённой структуры между близкими треками также наблюдается экспериментально на микрофотографии ПЭМ (рисунок 4.37с), что подтверждает предсказания модели. Подобный характер повреждения в перекрывающихся треках, приводит к смене линейной зависимости объёма повреждений от возрастающего флюенса на нелинейную в кристалле Al_2O_3 , облучаемом ионами Vi с энергией 700 МэВ. Дефектная перемычка, образованная между перекрывающимися треками (рисунок 4.37ж) вытянута вдоль кристаллографических плоскостей Al_2O_3 . Для изучения структуры этих дефектов в подрешётке кислорода был использован [295] алгоритм извлечения дислокаций (Dislocation Extraction Algorithm, DXA), встроенный в пакет OVITO [297]. DXA распознал совершенную кислородную подрешётку Al_2O_3 как гексагональную плотноупакованную (ГПУ, красные атомы), тогда как неидентифицированная структура отмечена серым цветом. Рисунки 4.37и,к,л иллюстрируют образование дислокационных линий и петель разного типа вокруг одиночных треков, состоящих из сильно повреждённых скоплений дефектов. В случае траекторий ионов на расстоянии 6,5 нм эти дислокации соединяют треки между собой.

Расстояние между краями треков после охлаждения, при котором треки образуют связь между собой, в МД-расчёте оказывается $\sim 3,2\text{-}4,5$ нм. Экспериментальное значение составляет $\sim 3,9\text{-}5$ нм.

Рисунок 4.39 представляет поле напряжений в окрестности двух перекрывшихся треков ионов 700 МэВ Вi в окиси алюминия с объединённой дефектной структурой

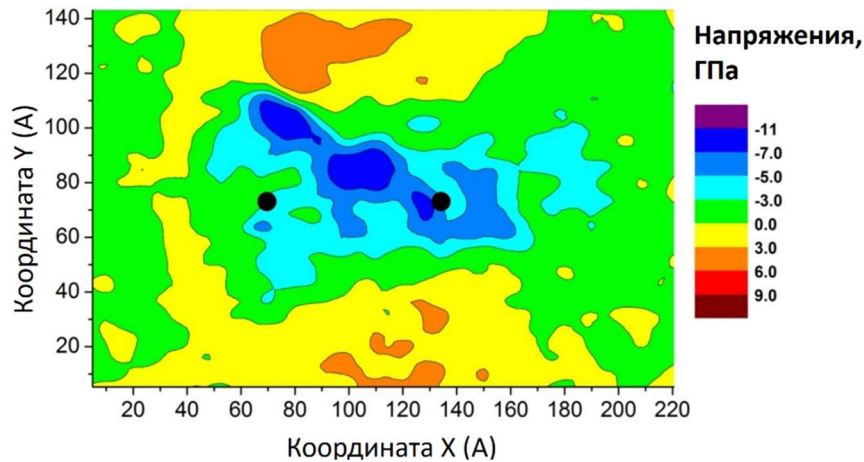


Рисунок 4.39 - Поле напряжений в окрестности двух перекрывшихся треков ионов 700 МэВ Вi в окиси алюминия с объединённой дефектной структурой

Неупорядоченная область, образованная пролётом иона Вi на расстоянии 8 нм от траектории первого иона (рисунки 4.37г,з,м) не перекрывается с ранее существовавшим треком, и на его рекристаллизацию практически не влияет наличие повреждения решётки, индуцированного первым ионом. Это приводит к образованию двух изолированных треков в ячейке моделирования и линейной зависимости объёма повреждений от флюенса. Однако даже на таких больших расстояниях влияние второго трека все ещё присутствует, частично восстанавливая повреждение в первом треке, что проявляется на рисунке 4.37м, как увеличение доли ГПУ-фазы внутри первого ионного трека.

Отжига ранних поколений треков не происходит в материалах, где рекристаллизация не приводит к релаксации начального разупорядочения и конечный трек имеет тот же радиус, что и первично повреждённая часть [191]. Здесь перекрытие треков оказывает незначительное влияние, и линейное накопление повреждений продолжается до тех пор, пока не достигается флюенс, при котором начинают перекрываться ядра треков. Например, в отличие от Al_2O_3 радиус влияния второго трека в YAG достаточно мал. Насыщение повреждений обычно происходит при флюенсах $\sim 10^{12} - 10^{13}$ ионов/см², что соответствует среднему радиусу повреждённых участков $\sim 0,5 - 5$ нм [2]. Эти значения действительно соответствуют размерам наблюдаемых ядер треков.

Рисунок 4.40 показывает результаты моделирования [191] последовательных пролётов ионов Вi с энергией 700 МэВ в YAG на расстояниях 9 и 10 нм между

траекториями ионов. Хорошо видно, что связь между повреждёнными областями образуется на расстояниях менее 1-2 нм (1,1-2,2 нм по данным ПЭМ, см. рисунки 4.40в,г). Следует отметить, что образование связи между треками в YAG по данным МД, по-видимому, связано в основном с расширением материала после его плавления, а не с рекристаллизацией при охлаждении. Для близкого воздействия ионов Вi в YAG есть только экспериментальное изображение для облучения ионами Вi с энергией 1 ГэВ. Однако из-за близких потерь энергии размер и структура трека этого иона подобны трекам Вi с энергией 700 МэВ [354]. Поэтому, рисунок 4.40в можно рассматривать как хорошее представление Вi-облучения YAG с энергией 700 МэВ.

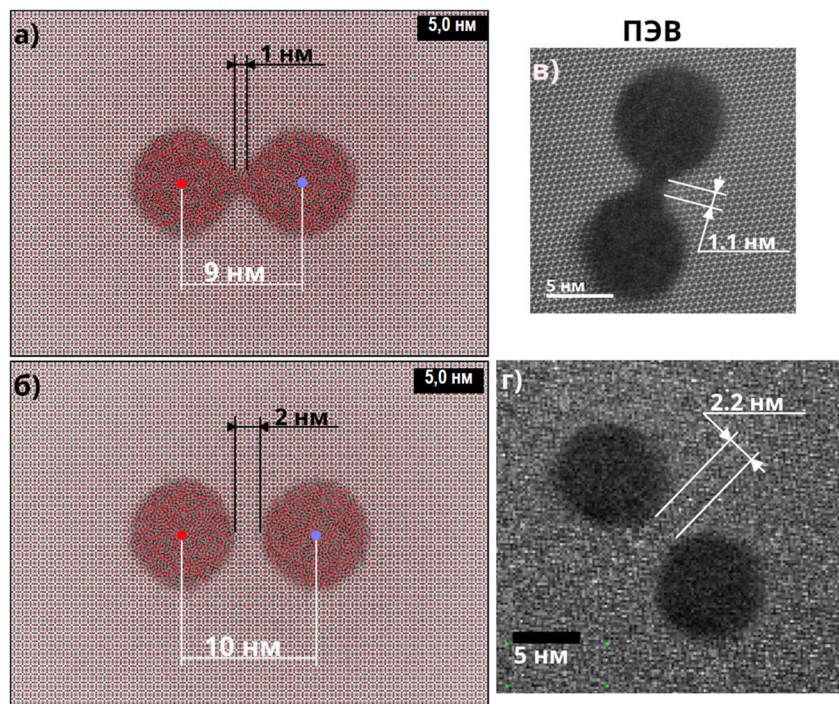


Рисунок 4.40 - Результаты моделирования двух последовательных пролётов иона Вi с энергией 700 МэВ в ИАГ: (а) траектория второго иона на 9 нм и (б) 10 нм от траектории первого. ПЭМ-изображения иона Вi с энергией 1 ГэВ (в) и иона Вi с энергией 700 МэВ (г) в YAG на разных расстояниях. Красными и синими точками обозначены траектории первого и второго иона соответственно

4.6. Заключение по Главе 4.

1. Количественно описаны пространственно-временная эволюция структурных повреждений, возникающих при различных режимах облучения БТИ различных диэлектриков. Выделены механизмы, управляющие этой эволюцией.

2. Показано, что кинетика образования повреждённой области в наноразмерной окрестности траектории БТИ характеризуется двумя, хорошо разделёнными временными стадиями: (а) пространственное распространение начального возбуждения решётки и возникновение первично структурно повреждённой области (до ~ 1 пс после пролёта иона) и (б) структурная релаксация первичного повреждения в течение остывания горячего трека за время ~ 100 пс.

3. В течение первой стадии, при превышении определённого порога тормозной способности БТИ, в радиусе нескольких нанометров вокруг траектории иона формируются различные структурно повреждённые зоны: сильно повреждённое ядро (~ 1 нм в диаметре), переходная область и гало трека (~ 10 нм). Процесс сопровождается выбросом ударных волн в радиальном направлении от ядра трека и изменением плотности материала. Генерируемые ударные волны могут создавать деформации и дефекты в материале и влиять на существующие в мишени ансамбли дефектов.

4. Моделирование показало принципиальное влияние на формирование наблюдаемых в экспериментах структурно изменённых треков БТИ релаксации первоначального повреждения при остывании трековой области в типичных оксидах. Этот вывод был подтверждён результатами экспериментов. В частности, показано, что в трех оксидах: MgO, Al₂O₃, и YAG энергии, переданные из возбуждённой ионом Xe (176 МэВ) электронной системы этих оксидов атомам практически совпадают. Одинаковы и параметры изначально разупорядоченных горячих областей, возникающих в этих материалах ко времени ~ 1 пс в окрестности траектории иона. Тем не менее, релаксация образовавшихся расплавленных областей в этих трёх мишенях значительно различается: рекристаллизация в MgO восстанавливает кристаллическую структуру материала - только точечные дефекты создаются вокруг траектории иона и ионного трека, как такового, не возникает. В Al₂O₃ наблюдается только частичное восстановление структуры с образованием прерывистой цепочки дефектных кластеров диаметром около 2 нм. В YAG восстановление решётки практически не наблюдается: ядро трека сохраняет свой размер и остаётся полностью разупорядоченным - возникают непрерывные аморфные треки диаметром $\sim 6,5$ нм.

Исследовано влияние параметров этих материалов (подвижность атомов, сложность элементарной ячейки) на кинетику релаксации первично повреждённой области.

Отмечено, что возможность значительной релаксации (рекристаллизации) первично повреждённой области делает необоснованным применение размера наблюдаемого в эксперименте трека в качестве подгоночного параметра разрабатываемых моделей, в частности, модели термической вспышки.

5. Разработана методика, впервые позволяющая производить расчёт параметров возбуждения и генерируемых повреждений вдоль всей траектории налетающего БТИ. На примере оливина показано, что положение максимума повреждений на траектории иона не совпадает с положением Бреговского пика электронных потерь энергии налетающего БТИ. Реализуясь при меньших энергиях иона, максимальные повреждения возникают ближе к точке остановки иона. Показано, что причиной этого является влияние скорости налетающего иона на спектр генерируемых первичных электронов («эффект скорости»). Более быстрые электроны, рождающиеся в треках более быстрых ионов, разносят выделенную энергию на большие расстояния. Меньшая плотность энергии, передаваемая в решётку, приводит к меньшим повреждениям материала.

6. Продемонстрировано различие в необходимых для формирования структурно изменённых треков пороговых значениях электронных потерь энергии ионов, имеющих энергии меньше или больше той, при которой реализуется бреговский максимум. На примере оливина показано, что эти пороги практически не зависят от типа ионов и составляют соответственно 6,8 кэВ/нм и 16,0 кэВ/нм.

7. Для типичных плотностей потоков ионов количественно описаны эффекты рекомбинации накапливаемых повреждений при перекрытии треков БТИ при высоких флюенсах облучения. На примере оксида алюминия показано и подтверждено экспериментом, что при флюенсах $\sim 10^{11}$ ионов/см² начинают перекрываться дефектные гало треков. Накопление повреждений в мишени начинает отклоняться от линейного поведения из-за сложной кинетики дефектов, такой, как отжиг ранее существовавших дефектов из-за нагрева последующими падающими ионами и агрегация дефектов в кластеры.

При более высоких флюенсах $\sim 10^{12}$ ионов/см², релаксация начального разупорядочения в горячих треках приводит к созданию дефектных областей между двумя ядрами соседних треков, тем самым синергетически усиливая повреждение

материала. Подобной области не возникает в аморфизируемых диэлектриках (оксид иттрия).

При еще более высоких флюенсах начинают перекрываться уже ядра треков с возможным отжигом ранее существовавших треков в материалах с эффективной рекристаллизацией (оксид алюминия). Повреждение мишени достигает насыщения при высоких флюенсах, когда весь материал покрывается ядрами треков ионов ($\Phi \sim 10^{13}$ ионов/см²).

Таким образом, в результате применения разработанной модели предсказаны и в согласии с экспериментом количественно описаны наблюдаемые структурные изменения в различных диэлектриках, облучаемых пучками БТИ. В используемом подходе не используются *a posteriori* подгоночные параметры, тем самым доказывая, что при современном уровне понимания кинетики процессов можно строить модели, способные прогнозировать параметры треков БТИ в диэлектриках, предсказывать результаты планируемых экспериментов и ставить задачи для нового поколения экспериментов.

Глава 5. Применение полученных результатов к задачам, связанным с экстремальным возбуждением электронной подсистемы диэлектриков

Гибридная мультимасштабная методология позволяет относительно легко развивать представленную модель для исследования новых эффектов, модифицируя составляющие её блоки и включая в них дополнительные процессы при различных условиях облучения. Эти особенности метода позволяют расширять модель до более крупных временных масштабов, описывая реакцию облучённого материала на различные типы воздействия.

В этой главе представлены примеры применения разработанных методов и полученных результатов для успешного развития новых фундаментальных подходов и решения различных по тематике задач, изначально связанных с экстремальным возбуждением электронной подсистемы конденсированных тел: оригинальная модель травления треков БТИ [327,355] и модель возникновения суперионного состояния в диэлектриках [263].

5.1. Моделирование жидкостного травления треков БТИ

Структурные изменения и взаимодействие быстрых электронов со средой приводят к химической активации материала вдоль траектории БТИ. Этот эффект используется для травления треков при воздействии химически активных реагентов. В результате травления вдоль треков образуются поры-каналы диаметром от нескольких нанометров до микрометров и длиной до сотен микрон [2,356].

Методики, основанные на травлении треков используются для производства микродиафрагм, полимерных фильтров, нанопроволок и нанотрубок, нано- и микроструктурированных пленок, электронных устройств [32]. Полимерные фильтры на основе растравленных треков обеспечивают секвенирование ДНК/РНК и профилирование белков, анализ полимерных и химических молекул, разделение газов, опреснение воды, ионоселективную фильтрацию, выработку электроэнергии, а также фильтрацию ионов и наночастиц [357]. Травление треков используется и в методиках детектирования тяжёлых ядер.

Модели, описывающие травление треков БТИ, обычно делятся на два класса: геометрические подходы и методы, основанные на молекулярной динамике [358].

Геометрические модели жидкостного химического травления (ЖХТ) предполагают, что химически активированный материал находится внутри области ~1-10 нм вокруг траектории иона, окружённой исходным неповреждённым материалом [359–361]. Предполагается значительное различие скоростей травления активированной области и окружающего материала (скорости травления объёма материала). Эти модели предсказывают конусообразную форму травлёных треков, подобную наблюдаемой в экспериментах. Параметры смоделированных конусообразных протравленных каналов подгоняют к обнаруженным в экспериментах путём варьирования применяемых значений скоростей травления. Результаты такой подгонки экстраполируются на широкий диапазон ионов и их энергий.

В МД-моделях на первом этапе моделирования одновременно удаляются атомы из нанометрической области с изменённой структурой вблизи траектории БТИ. После этого, ЖХТ описывается, как последовательное удаление с поверхности раздела травитель-материал атомов с одной или несколькими свободными связями. Формы структурно изменённых областей, обнаруженные в экспериментах, используются в качестве подгоночных параметров моделирования [358].

Однако эти модели не могут описать базовые эффекты, которые наблюдаются при травлении треков БТИ. Например, применяемые продольные скорости травления треков, регистрируемые с помощью оптической микроскопии, не превышают скорости травления объёма неповреждённого материала более чем в ~100 раз. Между тем тщательные исследования начальной стадии травления треков показывают в ряде экспериментов увеличение скорости травления более чем в 7000 раз в нанометрической окрестности траектории БТИ по сравнению с объёмной скоростью травления [362]. Химическая активность материала (скорость химической реакции материала с раствором) в этой структурно-модифицированной области на несколько порядков выше, чем химическая активность окружающей неповрежденной матрицы. На переднем фронте травления подобного ядра трека возникает узкий канал нанометрического диаметра с экстремально высоким отношением длина-диаметр. Распространение такого канала вглубь материала вдоль траектории иона определяется не скоростью химической реакции, а скоростью подвода травителя и отвода продуктов реакции к/от фронта травления [355]. Это

вызывает проблемы с применением не учитывающих этот эффект моделей ЖХТ треков БТИ [358–360].

Кроме этого, анализ результатов ЖХТ треков БТИ показывает, что повышенная химическая активность материалов может наблюдаться не только в пределах нанометрической области ядра трека, но и на расстояниях до микрометров от траектории иона [39,355,362–365], что можно рассматривать, как результат взаимодействия с материалом мишени быстрых электронов, генерируемых в треках БТИ.

В дополнение, в предлагаемых моделях используется пороговое значение линейных электронных потерь энергии (ЛЭПЭ) иона в материале в качестве параметра, фиксирующего возможность ЖХТ трека БТИ. Обычно с ЛЭПЭ связывают скорость травления в продольном направлении [39]. В противоречие с этой практикой, эксперименты по травлению треков ионов с одинаковым уровнем ЛЭПЭ, но разными скоростями (например, энергии ионов, реализующие, противоположные стороны брэгговского пика электронных потерь энергии) демонстрируют существенную разницу в размерах и форме вытравленных треков [363,364]. Это различие связано с «эффектом скорости»: различием спектров и пробегов электронов, генерируемых этими ионами. Максимальные энергии δ -электронов, генерируемых более быстрым ионом, могут быть на порядок выше, чем энергии δ -электронов, генерируемых медленным ионом.

Таким образом, модели травления треков БТИ на данный момент являются в основном феноменологическими или полуфеноменологическими (см., например, обзоры и монографии [32,366,367]), и, вообще говоря, обладают слабой предсказательной силой. Поэтому, в вовлечённом сообществе сформировался значительный спрос на более подробные и физически обоснованные численные подходы к травлению треков БТИ.

Реалистичная модель должна не только правильно описывать все этапы трекообразования, рассмотренные в предыдущих главах, но и детально моделировать химические и физические процессы, управляющие взаимодействием поврежденной мишени с травителем. Для этого, как минимум, необходимо дополнительно решить следующие задачи: (1) разработать модель, описывающую изменение химической структуры и химической активности материала вблизи траектории БТИ; (2) описать химическое взаимодействие поврежденной мишени с травителем, которое потенциально может включать большое количество каналов, особенно в случае полимеров; (3) построить модель диффузии молекул травителя и продуктов реакции к фронту травления

и от него; (4) если необходимо, описать механизмы травления пространственно анизотропных систем (кристаллов).

5.1.1. Модель жидкостного травления, учитывающая режимы, управляемые реакцией и диффузией

В этом разделе представлена учитывающая вышеупомянутые процессы модель травления диэлектрика, основанная на разработанном мультимасштабном подходе формирования трека БТИ. Она состоит из следующих модулей [327,355]:

1. Модели химической активации материала вокруг траектории БТИ [355], состоящей из (а) мультимасштабной модели возбуждения и релаксации электронной и ионной подсистем материала в треке [118,218] (МК TREKIS + МД, подробно описана в предыдущих главах) и (б) модели химической активации, вызываемой изменениями в атомной и электронной структурах мишени в окрестности траектории БТИ. Параметры химически активированного трека используются в качестве начальных условий для разработанной модели ЖХТ.

2. Модели ЖХТ химически активированного трека БТИ, синергетически описывающей, как диффузионно-контролируемое травление структурно-модифицированного нанометрического ядра трека, так и реакционно-контролируемое ЖХТ на больших расстояниях от траектории иона, а также постепенный переход между этими режимами травления в промежуточной области.

Построение и успешное применение подобной модели приводится ниже на примере травления треков в кристаллическом оливине ($(\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2\text{SiO}_4$). Этот минерал входит в состав метеоритов-палласитов и используется для регистрации методом ЖХТ треков ядер тяжёлых элементов в составе в галактических космических лучей (ГКЛ) [39,365]. Для оливина накоплена большая экспериментальная база, в том числе на основе калибровочных элементов, динамических (продольная скорость травления) и геометрических параметров травящихся треков тяжёлых элементов.

Дигидрат двуназатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, ЭДТА) является основным компонентом раствора, использованного для травления треков БТИ в оливине [39]. Этот хелирующий агент способен связывать-изолировать ионы металлов, которые связывают кислотные остатки $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в оливине. Опуская детали всех

возможных промежуточных состояний и переходных комплексов, в модели предполагается, что основным продуктом сложной реакции травления является молекула ЭДТА, связанная с одним атомом металла из оливиновой ячейки.

Поскольку молекула оливина $(Mg_xFe_{1-x})_2SiO_4$ содержит два атома металла с валентностью +2, а молекула ЭДТА может секвестрировать только один атом с такой валентностью [368], схематично реакцию травления оливина в ЭДТА можно записать в следующем виде:



Здесь A – молекула оливина, E – молекула ЭДТА, H – молекула продукта реакции (ЭДТА молекула, связавшая металлический атом), F – остаточная часть продуктов реакции. Эта остаточная часть содержит ортосиликат натрия, который образует растворимые в воде кристаллы. Также кислотный остаток $[SiO_4]^{4-}$ может образовывать ортокремневую кислоту с ионами водорода в водном растворе. Эта кислота нестабильна и разлагается с образованием воды и сложных разветвлённых структур. Все эти продукты рассматриваются ниже, как остаточная часть протравленного оливина (или просто остатки).

Согласно основному уравнению химической кинетики (закону действующих масс) скорость реакции (5.1) можно записать в виде [369]:

$$v = -\frac{\partial[C_E]}{\partial t} = K(T)[C_E]^2[C_A] \quad (5.2)$$

где v – скорость реакции, C_E – концентрация травителя, C_A – концентрация молекул оливина, $K(T)$ постоянная равновесной химической реакции.

Закон действующих масс также применим к травлению поверхности [370–372]. В этом случае показатель степени концентрации протравленного материала в (5.2) обычно принимается равным нулю ($[C_A]^0$).

В модели был использован формализм переходного состояния [369,373], предполагающий, что в ходе химической реакции взаимодействующие молекулы преодолевают барьер, образованный промежуточным состоянием («активированным комплексом») между начальным и конечным состояниями. В этом случае равновесная константа скорости реакции может быть представлена через энергию Гиббса активированного комплекса [369,373]:

$$K(T) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{++}}{RT}\right) \quad (5.3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, R – универсальная газовая постоянная, \hbar – постоянная Планка и ΔG^{++} – энергия Гиббса активации одного моля реагирующих компонент от равновесного до переходного состояния:

$$\Delta G^{++} = G^{++} - G_R \quad (5.4)$$

где G^{++} – энергия Гиббса активированного комплекса, $G_R = G_E + G_M$ – энергия Гиббса реагентов в начальном состоянии, G_E – энергия Гиббса одного моля травителя и G_M – энергия Гиббса одного моля вещества, расходуемого в реакции.

В модели полагались одинаковыми величины энергии Гиббса активированного комплекса G^{++} , как для повреждённой (G_{Track}), так и для неповреждённой (G_{Bulk}) областей оливина (см. рисунок 5.1).

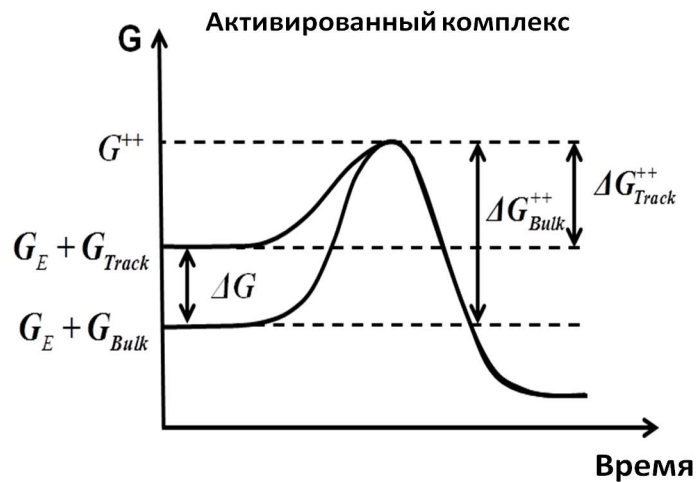


Рисунок 5.1 - Энергия активации Гиббса для поврежденного (*Track*) и неповрежденного (*Bulk*) материала

В этом случае изменения энергии Гиббса, необходимые для образования активированного комплекса, определяются соотношением $\Delta G_{Track}^{++} = G^{++} - (G_E + G_{Track})$ для повреждённой (активированной) области и $\Delta G_{Bulk}^{++} = G^{++} - (G_E + G_{Bulk})$ для неповреждённого материала. При этом, соотношение между скоростями реакции травления повреждённой и неповреждённой областей (относительная скорость реакции) зависит только от разницы между гиббсовскими энергиями повреждённого и неповреждённого материала на расстоянии r от оси трека в точке L траектории иона:

$$\frac{K_{Track}(r, L)}{K_{Bulk}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{Bulk}^{++} - \Delta G_{Track}^{++}(r, L)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G(r, L)}{RT}\right) \quad (5.5)$$

где $\Delta G(r, L) = G_{Bulk} - G_{Track}(r, L)$.

Если для определения активационного барьера G^{++} требуются сложные расчёты, например, *ab-initio* с использованием метода функционала плотности, то разница $\Delta G(r, L) = G_{Bulk} - G_{Track}(r, L)$ может быть определена из данных, полученных в результате применения разработанной модели возбуждения материала и структурных изменений в треке БТИ (МК TREKIS + МД) на основе классических межатомных потенциалов [326,327,355]).

Предполагалось [355,365], что на разных расстояниях от траектории БТИ формируются две области, в которых реализуются разные механизмы химической активации оливина. Химическая активация оливина в непосредственной близости от траектории иона (<5 нм) определяется изменениями структуры, возникшими при релаксации возбуждённой решётки. В области на расстоянии ~100 нм - 1 мкм от ядра трека химическая активация оливина связана с восстановлением катионов металлов распространяющимися электронами, генерируемыми в треке. Применение разработанной модели МК TREKIS + МД LAMMPS позволяет получить всю информацию, необходимую для описания этих механизмов химической активации оливина в треке БТИ: параметры структурных изменений вдоль траектории иона и спектры и пробеги генерируемых быстрых электронов [285].

Изменение энергии Гиббса в структурно преобразованном ядре трека ($r < 5$ нм) определяется общим выражением:

$$\Delta G = \Delta(U + PV - TS) \quad (5.6)$$

где U , P , V , T и S соответственно внутренняя энергия, давление, объем, температура и энтропия атомной подсистемы оливина.

Параметры (V, P, S), необходимые для расчёта энергии Гиббса материала с преобразованной структурой в ядре трека, могут быть извлечены из результатов МД-моделирования [355]. Ввиду макроскопического времени травления химически активированная область структурных изменений находится в термодинамическом равновесии с неповреждённой решёткой и раствором. Поэтому, можно считать одинаковыми кинетические части слагаемых в (5.6) для обеих областей.

Конфигурационные составляющие давления P [374], энтропии S [375] и потенциальной энергии U [376] определяются с использованием координат атомов, получаемых из МД расчёта:

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

$$S_{conf} = -\frac{1}{2} \rho \int g^{(2)}(\mathbf{r}) \ln(g^{(2)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \rho \int (g^{(2)}(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r} \quad (5.7)$$

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

где \mathbf{r}_i - координата i -го атома, \mathbf{f}_i - сила, действующая на него со стороны всех других атомов, ρ - плотность атомов, $g^{(2)}(\mathbf{r})$ - парная атомная корреляционная функция, U_{ij} - потенциальная энергия взаимодействия двух атомов, r_{ij} - расстояние между атомами, A_i , B_i , C_{O-O} , q_i - параметры потенциала взаимодействия между атомами [376]. В представленном выражении для конфигурационной энтропии не учитываются многочастичные вклады.

Оливин ($(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$, $(\text{Mg}_{0,88}\text{Fe}_{0,12})_2\text{SiO}_4$ в метеорите Марьялахти) относится к ортосиликатам с изолированным расположением отдельных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Химическая связь внутри тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ ковалентная полярная. Между собой тетраэдры соединены более слабой ионной связью посредством катионов Mg и Fe [377]. Кристалл имеет пространственную группу симметрии $Pbnm$. В кристаллической структуре оливина (см. рисунок 4.18) ионы кислорода образуют несколько искажённую гексагональную плотнейшую упаковку, половина октаэдрических пустот заполнена катионами металлов (Me^{2+}) и 1/8 тетраэдрических пустот - катионами Si^{4+} .

Предполагается, что при травлении ЭДТА реализуется лишь разрыв химической связи ионов металла со своим окружением $(\text{Me})_2\text{SiO}_4 \rightarrow 2\text{Me}^{2+} + [\text{SiO}_4]^{4-}$. Поэтому, при расчёте разницы в гиббсовской энергии (5.6) учитывались только эти связи.

Исследования по дестабилизации оливина пучками электронов с энергией 30 КэВ [378] показали, что электроны не вызывали повреждений кристаллов оливина, в которых отсутствовала железная компонента (форстерит Mg_2SiO_4). В противоположность, в железосодержащем оливине $(\text{Mg}_{0,89}\text{Fe}_{0,11})_2\text{SiO}_4$ наблюдалось сильное повреждение

структуры, приводящее в конечном итоге к полному разрушению кристаллов. Этот эффект можно объяснить различием возможной степени окисления ионов Mg и Fe в решётке. Действительно, Mg может присутствовать в соединениях только в окисленном состоянии +2, в то время, как окисированные состояния железа могут варьироваться: +6, +3, +2, 0. Свободный электрон является сильнейшим восстановителем [377,379–381] и ион железа может восстановиться до нейтрального состояния под электронным пучком, что приведёт к разрыву химических связей (структурному повреждению). Принимая это во внимание, было предположено, что каждый появляющийся в треке электрон в конечном итоге локализуется на ионе железа, тем самым снижая его заряд. В этой простейшей оценке число восстановленных атомов железа равно делённому на два числу электронов, возникших в треке к моменту времени 100фс после пролёта иона (см. рисунок 5.2).

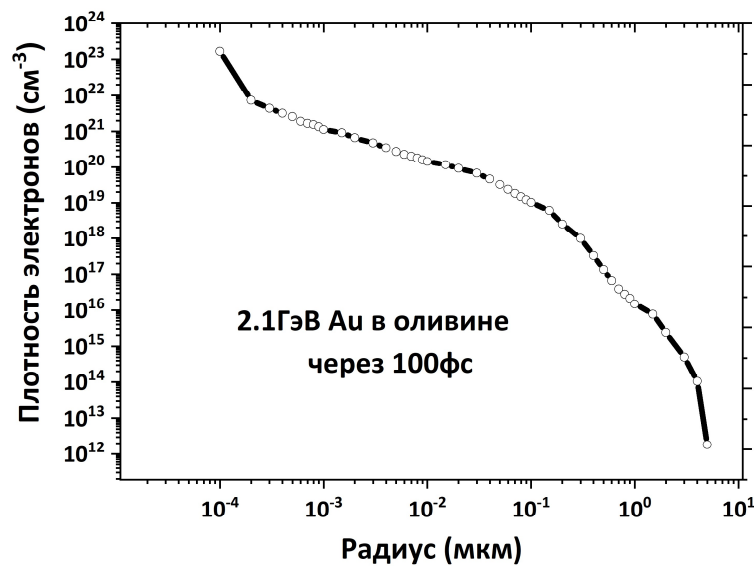


Рисунок 5.2 - Распределение плотности электронов к моменту времени 100 фс после пролёта в оливине иона Au с энергией 2.1 ГэВ

Энтальпия и энтропия восстановленного атома в оливине ранее не вычислялась. Поэтому для оценки увеличения гиббсовской энергии решётки при восстановлении атома железа использовалась энтальпия и энтропия формирования вакансии на месте атома Fe в железосодержащем оливине [382] ($\Delta H_{Fe}=5.0\text{эВ}$, $k_B T \Delta S_{Fe}=5.1\text{эВ}$, $\Delta G_{Fe}=\Delta H_{Fe}-k_B T \Delta S_{Fe}$).

Рисунок 5.3 представляет радиальную зависимость относительной скорости химической реакции оливина с ЭТДА в окрестности траектории иона Au с энергией 2,1 ГэВ, полученная в рамках разработанной модели с учётом появления двух областей, в

которых реализуются разные режимы химической активации материала: области значительных структурных изменений в нанометрическом ядре трека ($R < 5\text{ нм}$) и области восстановленных быстрыми электронами атомов железа на больших расстояниях ($5\text{ нм} < R < 500\text{ нм}$) [355,365].

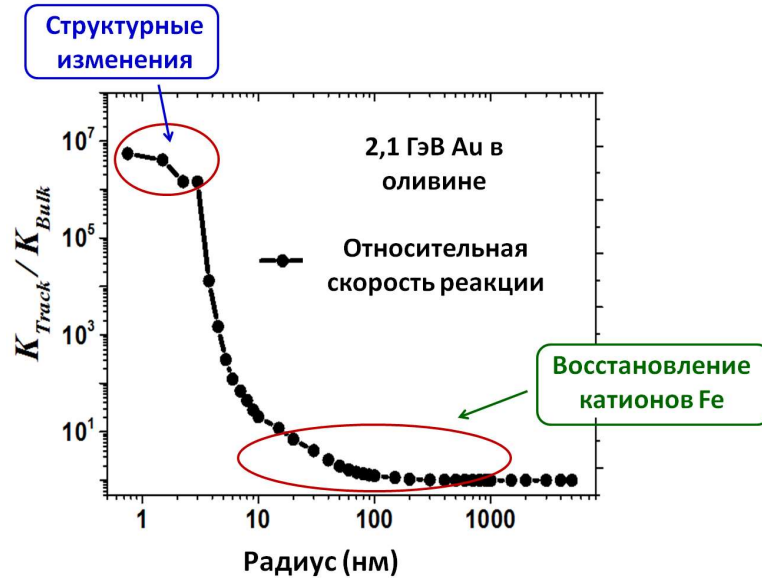


Рисунок 5.3 - Относительная скорость реакции оливина с травителем ЭТДА в окрестности траектории иона Au с энергией 2187 МэВ. Энергия Гиббса восстановленного катиона Fe^+ принята равной энергии Гиббса вакансии Fe в Fe-содержащем оливине [355]; K_{Track} и K_{Bulk} - постоянные скорости реакции в треке и для неповрежденного оливина

Рост энергии Гиббса материала в области сильных структурных изменений увеличивает скорости реакции оливина с травителем на несколько порядков. Такое увеличение химической активности материала с модифицированной структурой не является аномальным эффектом: например, аморфные твёрдые тела по сравнению с их кристаллическими аналогами. Но это рассчитанное значение скорости реакции должно соответствовать скорости управляемого этой реакцией фронта травления в несколько метров в секунду, что значительно превышает скорости, измеренные в экспериментах [365], а также быстрее, чем диффузия молекул травителя в жидком растворе (типичное значение их коэффициента диффузии составляет около $10^{-5}\text{ см}^2\text{ с}^{-1}$ [383]). Принимая это во внимание, можно сделать вывод, что травление структурно-изменённого ядра трека БТИ ($r < 5\text{ нм}$) в оливине контролируется не скоростью реакции, а скоростью подвода/отвода (диффузии) молекул травителя и продуктов реакции к/от фронту травления (диффузионно-управляемое травление). Травление неповреждённого оливина за пределами ядра трека контролируется скоростью реакции, иначе оливин бы просто не

травился. При приближении к траектории иона реакционно-контролируемый режим травления в области, где химическая активация оливина стимулируется восстановлением катионов Fe^+ разлетающимися электронами, постепенно меняется на диффузионно-контролируемый.

Модель ЖХТ травления треков БТИ в оливине должна самосогласовано включать возможности реализации, как диффузионно-, так и реакционно-управляемого режимов травления, а также должна обеспечивать постепенный переход от диффузионно-управляемого режима травления к реакционно-управляемому при удалении от траектории иона. Рисунок 5.4 [327] представляет графическую схему построенной модели ЖХТ.

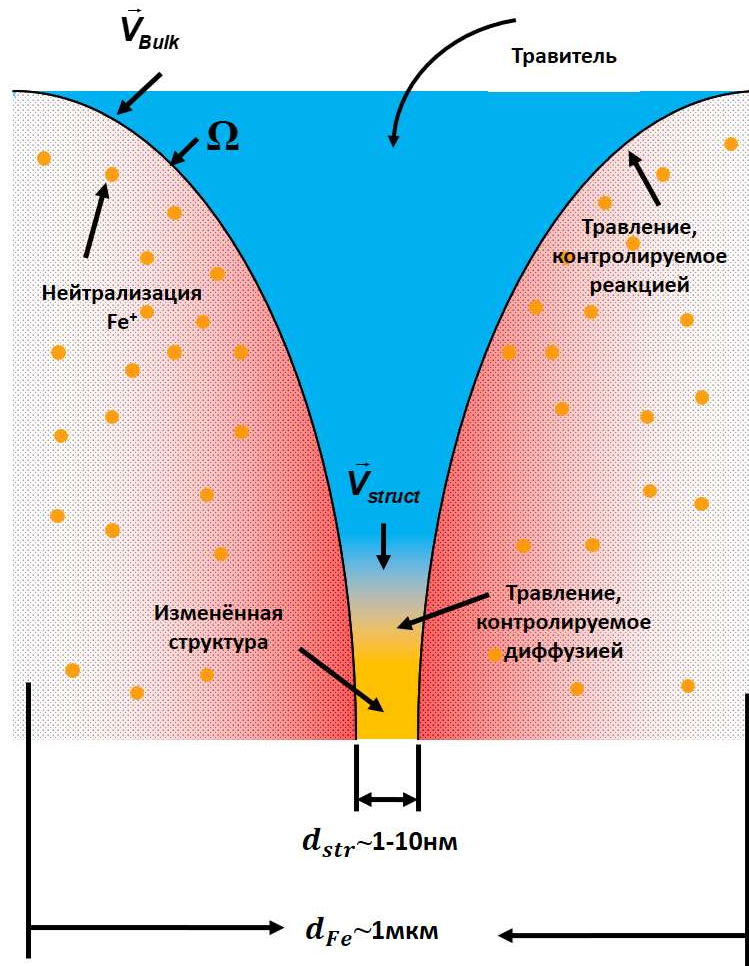


Рисунок 5.4 - Схема травления трека БТИ в оливине. d_{STR} — диаметр ядра трека с преобразованной структурой, d_{Fe} — диаметр области, в которой возможно восстановление катионов Fe^+ быстрыми электронами. \vec{v}_{Bulk} — скорость травления неповрежденного оливина, \vec{v}_{Struct} скорость травления оливина с преобразованной структурой, $\Omega(r,t)$ указывает положение фронта травления. Вертикальная ось представляет глубину от поверхности образца

Пространственные перераспределения концентраций травителя и продуктов реакции при травлении треков, связанные с химической реакцией (5.1), описываются уравнениями диффузии [327]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_E}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(D_E \frac{\partial C_E}{\partial \mathbf{r}} \right), \mathbf{r} \notin \Omega \\ \frac{\partial C_F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(D_F \frac{\partial C_F}{\partial \mathbf{r}} \right), \mathbf{r} \notin \Omega \\ \frac{\partial C_H}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(D_H \frac{\partial C_H}{\partial \mathbf{r}} \right), \mathbf{r} \notin \Omega \end{cases} \quad (5.8)$$

где D_i ($i = E, F, H$) — коэффициенты диффузии молекул динатрия ЭТДА (E), продукта реакции (H) и остаточных молекул (F) соответственно, $\Omega(\mathbf{r}, t)$ — положение фронта травления, C_H — концентрация продуктов реакции, C_F — концентрация «остатков», C_E — концентрация травителя.

Граничные условия для уравнений (5.8) формируются скоростями химических реакций на фронте травления:

$$\begin{cases} \frac{dC_E}{dt} = -K(\mathbf{r})C_E^2, \mathbf{r} \in \Omega \\ \frac{dC_H}{dt} = K(\mathbf{r})C_E^2, \mathbf{r} \in \Omega \end{cases} \quad (5.9)$$

где $K(\mathbf{r})$ — константа скорости реакции, зависящая от расстояния до траектории иона.

Меняющееся положение фронта травления $\Omega(\mathbf{r}, t)$ фиксируется уравнением для его скорости [371,372]:

$$V_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, t) = \sigma \nabla C_E, \mathbf{r} \in \Omega \quad (5.10)$$

Здесь $V_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}, t)$ — скорость фронта травления в направлении, нормальном к поверхности $\Omega(\mathbf{r}, t)$, σ является константой, зависящей от стехиометрического параметра реакции, плотности материала, коэффициента диффузии травителя и молекулярной массы подложки.

В работе [371] для одномерного случая построена похожая на предложенную численная реакционно-диффузионная модель ЖХТ. Она основана на численном решении уравнения диффузии и отслеживании положения фронта травления по аналитической

формуле. Однако, эту модель [371] невозможно применить к дву- и трехмерным случаям из-за проблем, связанных с сеткой, сходимостью и трассировкой фронта травления.

Благодаря цилиндрической симметрии трековой области предложенная модель решалась в двумерном приближении. Разработанный метод решения задачи основан на (1) разбиении пространства на мелкие ячейки, (2) микроскопическом моделировании диффузии реагентов между этими ячейками и (3) моделировании химической реакции между ячейками, заполненными, травящим раствором и материалом (см. рисунок 5.5).

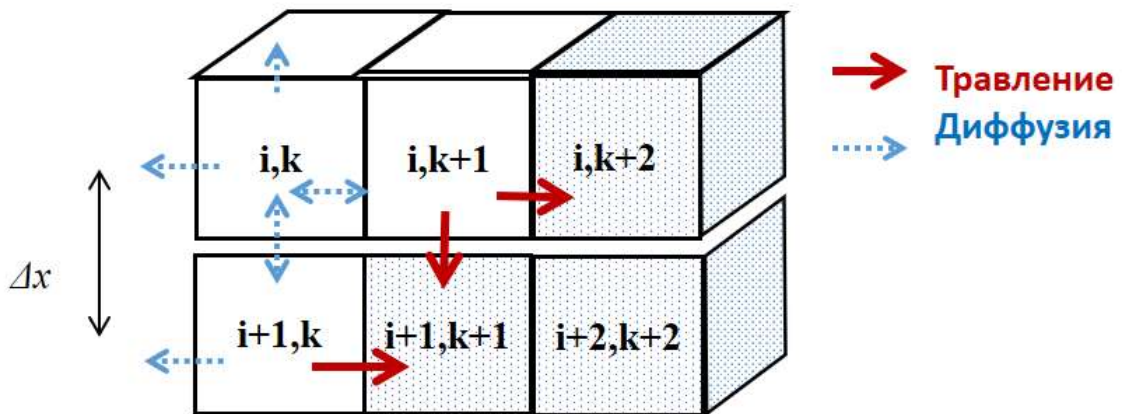


Рисунок 5.5 - Моделирование жидкостного химического травления. Белые ячейки относятся к области, занятой жидким раствором. Заштрихованные ячейки относятся к непротравленному материалу. Реакция травления происходит на поверхностях между затемнёнными и белыми ячейками. В пределах одной ячейки предполагается пространственно однородная концентрация

Количество молекул оксидов в ячейках на фронте травления меняется в процессе травления и определяется законом действующих масс. Оно пропорционально площади грани ячейки, а также времени травления. Предполагается, что полное растворение ячейки происходит, когда это число становится значительно меньше ($<0,01$) исходного. После этого считается, что ячейка начинает принадлежать области, занятой раствором. Радиальная симметрия травления треков БТИ позволяет использовать цилиндрические слои в качестве ячеек для предложенной схемы.

По личному сообщению проф. Л.Л.Кашкарова[†], экспериментальное значение скорости травления неповреждённого оксидов составляет величину $V_{Bulk} \approx 0,03 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$. С учётом этого значения и принимая во внимание радиальную зависимость относительной скорости травления, можно получить скорости реакции химически активированного оксидов на разных расстояниях от траектории иона.

Коэффициенты диффузии продуктов реакции неизвестны. Поэтому, в первом приближении эти коэффициенты принимались равными коэффициенту диффузии молекул ЭТДА в водном растворе: $D_E=D_F=D_H=0,56 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ [383].

Представленная модель свободна от подгонки под конкретную массу и заряд иона и может быть применена для широкого спектра быстрых тяжёлых ионов, тормозящихся в режиме электронных потерь энергии.

5.1.2. Моделирование ЖХТ треков БТИ в оливине. Сравнение с экспериментом

Рисунок 5.6 [327] представляет результаты моделирования травления трека иона Au с энергией 2,1 ГэВ (11 МэВ/нуклон) в оливине.

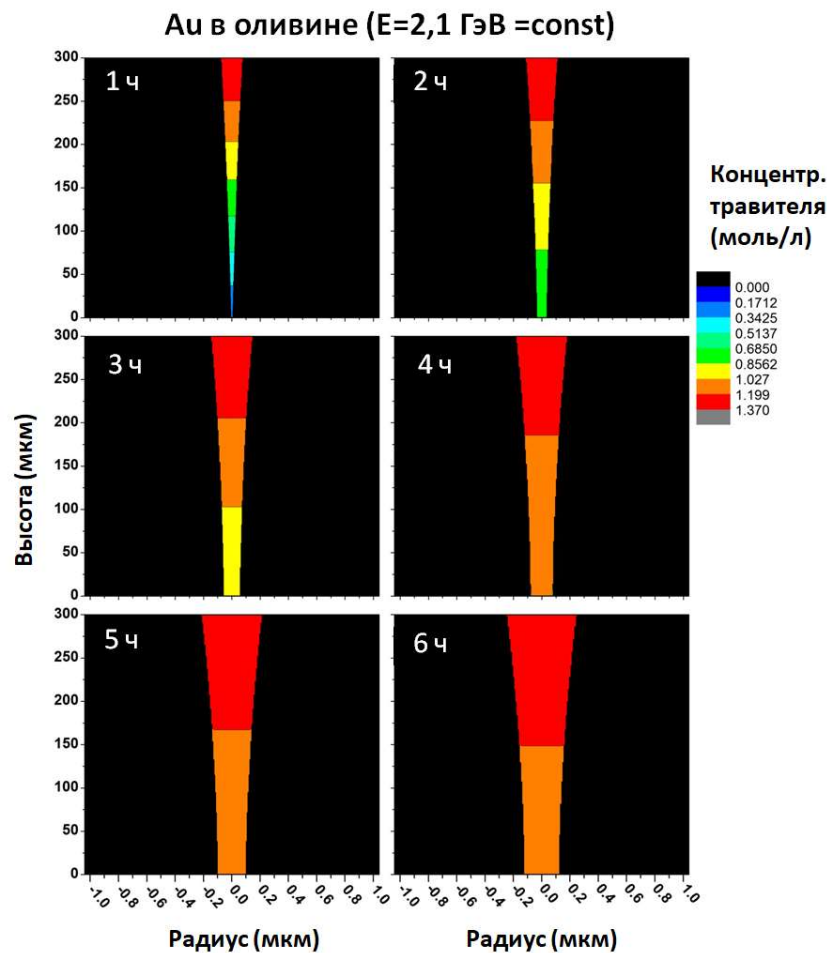


Рисунок 5.6 - Пространственно-временные распределения концентрации молекул ЭТДА при травлении трека иона Au с энергией 2,1 ГэВ в оливине

Энергия иона и, следовательно, химическая активация повреждённой области считались постоянными на всём пути частицы через ячейку моделирования. Рассчётная

скорость травления трека тона (38 мкм/час) оказалась в хорошем согласии с экспериментальными значениями (24 мкм/час) [326], что позволило провести взаимную калибровку модели и используемой экспериментальной методики.

Для дополнительной проверки разработанной модели результаты моделирования были сопоставлены с данными, полученными в эксперименте OLYMPIYA [39,365], использующему методику травления метеоритного оливина для регистрации тяжёлых ядер в составе галактических космических лучей. В частности, рассчитанные скорости продольного травления треков сравнивались с наблюдаемыми в экспериментах с помощью оптической микроскопии, для которой длина волны видимого света определяет порог диаметров обнаруживаемых треков. Рассматривались две возможности для этого порогового значения: треки начинают быть видимыми, когда их диаметр превышает (а) 0,3 мкм или (б) 0,4 мкм.

Рисунок 5.7 [327] показывает зависимость скорости травления в продольном направлении от определённой из моделирования остаточной длины пробега иона. На этом же рисунке представлены и экспериментальные данные по скоростям травления, измеренным в [39] для разных ионов.

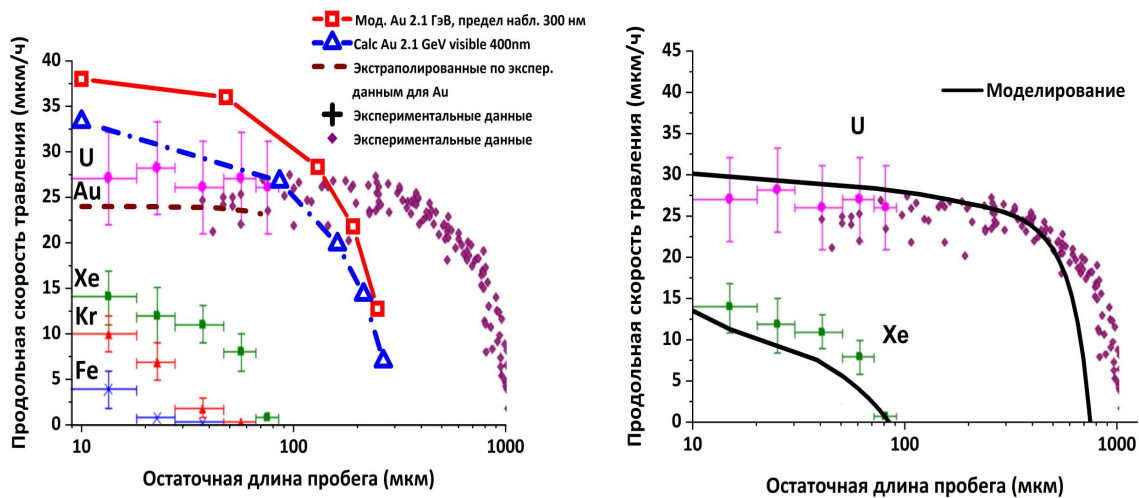


Рисунок 5.7 Продольная скорость травления треков, как функция остаточной длины пробега в $(Mg_{0.11}Fe_{0.89})_2SiO_4$: (левая панель) ионов Fe, Kr, Xe и U в оливине [39]. Пунктирная красная линия — экстраполяция экспериментальных данных [39] для ионов Au. Результаты расчетов скорости травления треков ионов Au с энергией 2,1 ГэВ представлены для двух пороговых значений видимого диаметра трека (300 нм и 400 нм). (правая панель) ионов 1.7 ГэВ Xe и 16 ГэВ U. Сплошные линии представляют результаты моделирования. Экспериментальные данные взяты из работы [384]. Порог регистрации размера травлёного сечения трека – 400нм

Остаточная длина пробега — это расстояние от точки остановки до текущей точки траектории иона. Это удобная величина, так как энергия и потери энергии иона могут быть однозначно определены, если за начало отсчёта принять точку остановки иона, даже если его начальная энергия не известна. Большие энергии, высаженные в электронную подсистему материала на остаточной длине пробега иона меньшей ~ 100 мкм, приводят к большой скорости травления. Напротив, для больших остаточных длин пробега потери энергии ионов резко уменьшаются, что приводит к гораздо меньшей скорости травления.

Эксперименты OLIMPIYA ориентированы на регистрацию сверхтяжёлых ядер в составе ГКЛ. В литературе нет опубликованных экспериментальных данных по продольной скорости травления треков подобных ионов, например, ионов Au. Но представленные в [39,365] результаты демонстрируют, что скорость травления треков БТИ в оливине на расстояниях < 100 мкм от точки остановки иона линейно зависит от атомного номера падающей частицы. Это даёт возможность экстраполировать продольную скорость травления ионов золота с учётом значений, зарегистрированных при облучении оливина ионами Fe, Xe и U [39,365], и сравнить эту экстраполяцию (штриховая линия на рисунке 5.7) с результатами проведённых расчётов.

Рисунок 5.7 показывает, что разработанная модель даёт значения скорости травления в продольном направлении, а также зависимость этой скорости от остаточного пробега ионов, достаточно близкие к наблюдаемым в экспериментах [39,365]. Разницу между расчётными [327] и экспериментальными значениями скорости (38 мкм·ч⁻¹ против 24 мкм·ч⁻¹) можно объяснить используемым в представленной модели приближением постоянной энергией ионов,.

5.2. Нетермические эффекты, инициированные экстремальным электронным возбуждением

В этой части приведены результаты, иллюстрирующие эффекты нетермического механизма передачи энергии атомам решётки из-за резкого изменения межатомного потенциала, в результате экстремального возбуждением электронной подсистемы.

В первой части раздела, с помощью *ab-initio* молекулярной динамики (метод теории функционала плотности (ТФП-МД), программа Quantum Espresso) показана возможность не только нетермического плавления окиси алюминия [263], но и

демонстрируется возникновение суперионного состояния в этом материале, характеризуемого жидкостным поведением только подрешётки кислорода [263].

Ставя целью изучение именно нетермических эффектов и учитывая короткие времена моделирования методом ТФП-МД, в этом исследовании пренебрегалось передачей энергии в решётку в результате электрон-фононного взаимодействия (рассеяния).

При моделировании начальная температура решётки $T_i=300$ К устанавливалась уравниванием её кинетической и конфигурационной температур с холодной электронной системой. Затем мгновенно повышалась электронная температура T_e , имитируя облучение БТИ или лазерными импульсами.

Ab-initio расчёты проводились в течение 500 фс при температурах электронной подсистемы T_e в диапазоне от 1 эВ до 4 эВ. Для всех ТФП-МД расчётов был установлен временной шаг 0,5 фс.

При расчётах использовались сохраняющие норму псевдопотенциалы из библиотеки Quantum Espresso и обменно-корреляционный функционал PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [385], который, согласно расчётам в GW-приближении при конечной температуре [275], хорошо воспроизводит ширину запрещённой зоны твердых тел при электронных температурах T_e выше ~ 1 эВ. Устанавливаемая при расчётах ТФП и контролирующая размер базиса плоской волны, величина параметра обрезания по энергии была принята, как $E_{cut} \approx 816$ эВ (60 Ry).

Подготовленная исходная суперячейка оксида алюминия состояла из $2 \times 2 \times 2$ ромбоэдрических ($R\bar{3}c$) примитивных ячеек по 10 атомов в каждой, с параметром решётки $a=5,088\text{Å}$ и углом ромбоэдра $\alpha=55,25^\circ$.

Высокотемпературные расчёты ТФП-МД требуют больших вычислительных ресурсов. Поэтому, для исключения эффектов конечного размера производилась качественная проверка воспроизведения полученных результатов с использованием метода сильной связи функционала плотности (ТФП-МСС – DFTB, код XTANT-3 [216]) с набором параметров matsci-3-0 [267] для суперячейки с 240 атомами. Эти расчёты качественно воспроизвели возникновения суперионного состояния, и подтвердили, что полученные результаты не являются артефактом используемого метода или размера суперячейки.

Использовалась равномерная сетка из $8 \times 8 \times 8$ к-точек и обычные элементарные ячейки для расчёта статической электронной плотности состояний. В молекулярно-динамических расчётах использовалась одна гамма-точка, что обычно достаточно для суперячеек с числом атомов выше 60 [386,387].

На временах моделирования объем мишени заметно не увеличивается [388]. Поэтому, для электронной системы использовался NVT-ансамбль (постоянное число частиц, объем и температура), заданный распределением Ферми-Дирака с зависящим от температуры и обеспечивающим сохранение числа электронов химическим потенциалом. Поскольку электронно-решёточное взаимодействие в результате рассеяния электронов не предполагалось, для атомной системы мишени использовался NVE-ансамбль (постоянное число частиц, объем и энергия). Изображения атомной ячейки и рентгенограммы были построены с помощью программного обеспечения VESTA [389].

Рисунок 5.8 [263] представляет изображения невозмущённой атомной суперячейки оксида алюминия, а также изображения ячейки при $T_e = 2,625$ эВ (соответствует высаженной дозе 1,2 эВ/атом, или 4,3% валентных электронов, возбуждённых в зону проводимости) и $T_e = 2,75$ эВ (доза 1,4 эВ/атом, 4,8% электронов в зоне проводимости) через 500 фс после возбуждения электронной подсистемы.

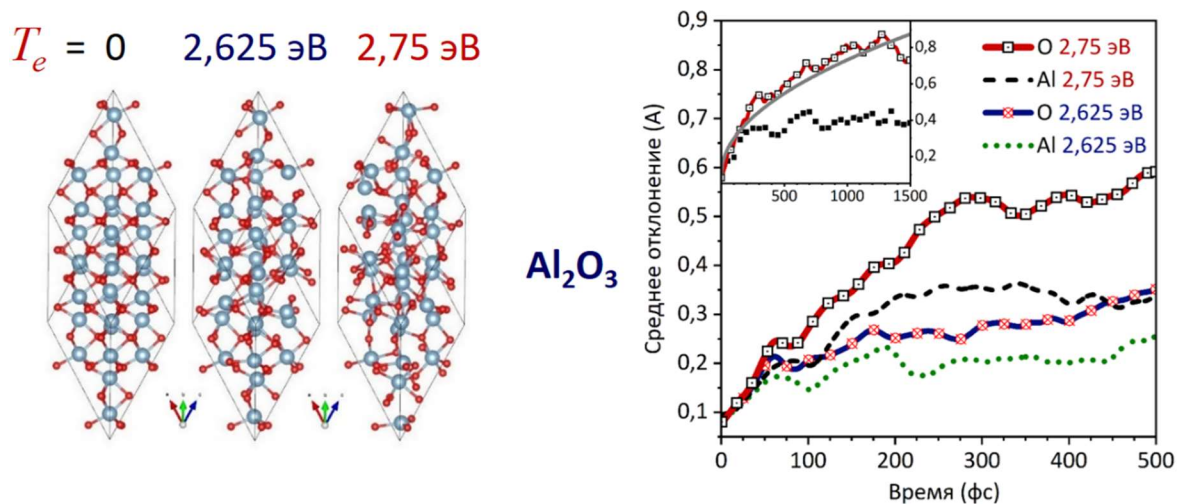


Рисунок 5.8 - Возникновение суперионного состояния в Al_2O_3 при электронных температурах $2,75 \text{ эВ} < T_e < 3,75 \text{ эВ}$. Жидкостное поведение подрешётки кислорода демонстрируется диффузионной ($\sim t^{1/2}$) зависимостью от времени среднего отклонения атомов кислорода от положений равновесия [263]

При $T_e = 2,625$ эВ атомная структура ещё упорядочена. При $T_e = 2,75$ эВ образуется суперионная фаза оксида алюминия с кислородной подрешёткой в жидком состоянии и атомами алюминия в упорядоченных кристаллических позициях. Это подтверждается

рассчётными порошковыми рентгенограммами (рисунок 5.9), демонстрирующими, что при $T_e = 2,625$ эВ окончательная структура очень близка к исходной, тогда как при $T_e = 2,75$ эВ пики 26° и 58° исчезают. Увеличение фона диффузного рассеяния также свидетельствует об изменении структуры.

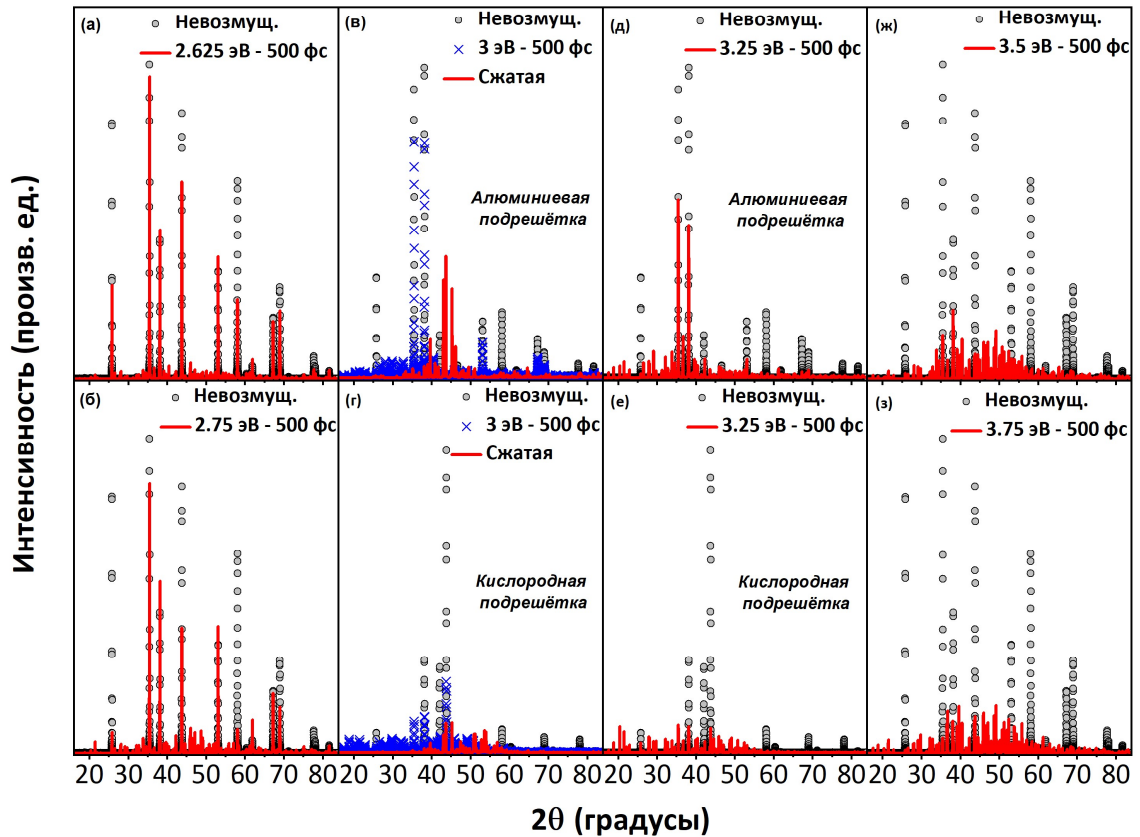


Рисунок 5.9 - Порошковые рентгенограммы ($\lambda=1,5406$ Å) ячеек оксида алюминия при различных электронных температурах [263]. На панелях (а) $T_e = 2,625$ эВ, (б) $T_e = 2,75$ эВ, (ж) $T_e = 3,5$ эВ и (з) $T_e = 3,75$ эВ показаны рентгенограммы моделируемой суперячейки в начальный и в конечный моменты времени. На панелях (в) и (г) представлены рентгенограммы подрешёток алюминия и кислорода соответственно в полуразупорядоченном состоянии до и после структурной релаксации под давлением 400 ГПа. Панели (д) и (е) иллюстрируют рентгенограммы подрешёток алюминия и кислорода при $T_e = 3,25$ эВ в начальный и конечный моменты времени.

Рисунок 5.10, где показаны средние атомные смещения при $T_e = 2,625$ эВ и при $T_e = 2,75$ эВ, иллюстрирует жидкостное поведение кислородной подсистемы. Видно, что среднее смещение атомов алюминия достигает насыщения через ~ 150 фс, что указывает на осцилляции этих атомов вокруг положений равновесия, в то время как среднее смещение кислорода при $T_e = 2,75$ эВ непрерывно растёт. Вставка на рисунке 5.10

представляет временную зависимость среднего смещения атомов кислорода $\sim\sqrt{t}$ (серая линия), что указывает на диффузионное поведение кислорода, по крайней мере, до 1,5 пс после момента возбуждения электронной подсистемы.

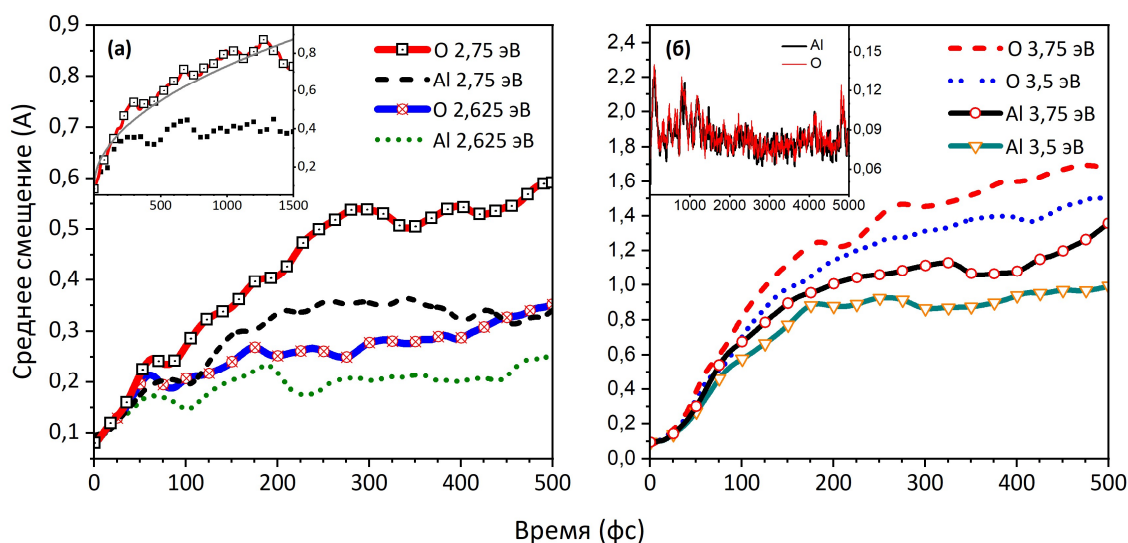


Рисунок 5.10 - Средние атомные смещения в оксиде алюминия при (а) $T_e = 2,625$ эВ и $T_e = 2,75$ эВ, (б) $T_e = 3,5$ эВ и $T_e = 3,75$ эВ. На врезке (а) показаны смещения при $T_e = 2,75$ эВ в более длительном временном интервале; серая линия $\sim\sqrt{t}$ указывает на диффузное поведение атомов кислорода. Вставка на панели (б) показывает стабильность полунепорядоченной фазы при комнатной температуре и давлении 400 ГПа на пикосекундном масштабе [263]

Таким образом, можно заключить, что $T_e \sim 2,75$ эВ является порогом нетермического плавления кислородной подрешетки, приводящего к образованию суперионного состояния оксида алюминия [390]. Это состояние существует до нескольких пикосекунд, пока значительный нагрев решётки за счет электрон-фононного взаимодействия не расплавит систему [110,391].

Хотя подрешётка алюминия остаётся кристаллической, она не находится в исходном состоянии. Как видно из рисунка 5.11, до насыщения среднего смещения атомы алюминия движутся преимущественно по большой диагонали ромбоэдра. Атомы кислорода движутся преимущественно в направлениях X и Y рёбер ромбоэдра и демонстрируют почти плоскостное движение в течение ~ 250 фс, а затем движение без выделенного направления.

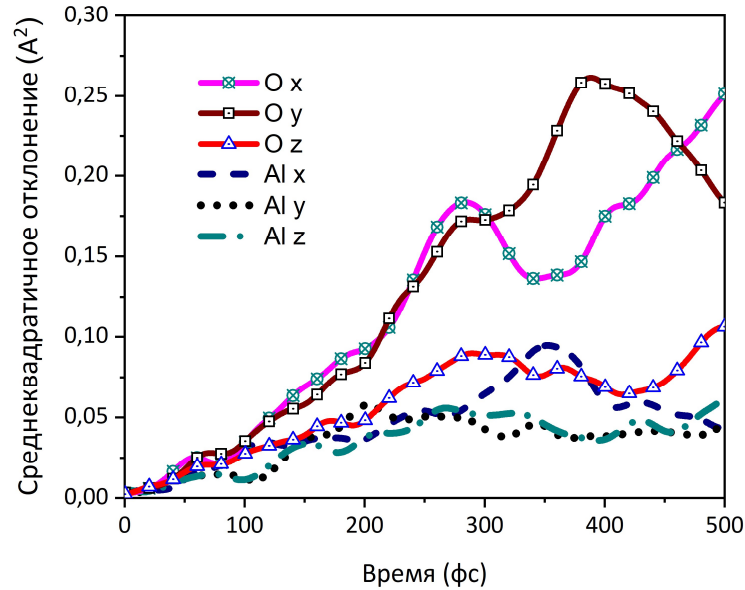


Рисунок 5.11 - Среднеквадратичные смещения атомов кислорода и алюминия при $T_e = 2,75$ эВ вдоль осей X , Y и Z , соответствующих рёбрам ромбоэдра [263]

Как и в [81], на фронте термического плавления кислородная подрешётка повреждается быстрее, чем алюминиевая, что позволяет предположить, что там может также кратковременно возникать суперионное состояние с подвижным кислородом.

Время возникновения суперионного состояния превышает время остывания электронной подсистемы в треках БТИ в Al_2O_3 . Однако, это время меньше, чем время остывания пятна фемтосекундного рентгеновского лазера на свободных электронах, что делает интересным и обоснованным экспериментальный поиск суперионных состояний в диэлектриках с использованием этих лазеров.

Следуя идее экспериментов по получению суперионной воды при высоких давлениях, генерируемых ударными волнами [390], было проверено воздействие высокого давления на суперионный Al_2O_3 . К суперионному состоянию, созданному воздействием $T_e = 3$ эВ в течение 500 фс, был применён алгоритм минимизации структуры BFGS (Бройден–Флетчер–Гольдфарб–Шанно [392–395]) с внешними давлениями 300, 400 и 500 ГПа. При этом, электронная температура поддерживалась равной нулю, что имитировало охлаждение электронной системы. Такое моделирование соответствует сценарию почти одновременного применения электронного возбуждения и внешнего давления. При 300 ГПа структура возвращалась обратно в (сжатую) структуру корунда, тогда как при 400 и 500 ГПа процедура релаксации приводила к сохранению

конфигурации достигнутого полуразупорядоченного состояния, которое после охлаждения уже не являлось суперионным. В этом состоянии кислородная подсистема находится в неупорядоченном твёрдом состоянии, тогда как алюминиевая подсистема упорядочена. На панелях (в) и (г) рисунка 5.9 показаны расчётные порошковые рентгенограммы подрешёток алюминия и кислорода в полуразупорядоченном состоянии до и после релаксации под давлением 400 ГПа. Несмотря на некоторое искажение структуры, подрешётка алюминия остаётся упорядоченной и сохраняет основные черты исходной структуры (смещение пиков красной линии происходит из-за сжатия решетки), а подрешётка кислорода остаётся неупорядоченной. Отметим, что аналогичный эффект наблюдается и в случае электронного возбуждения в предварительно сжатом оксиде алюминия.

В [396,397] теоретически было предсказано, что низкоэнтальпийные фазы оксида алюминия при высоких давлениях имеют структуру типа CaIrO_3 при 300 ГПа и структуру типа U_2S_3 при 400 и 500 ГПа. Без учёта колебаний атомов разность энтальпий между фазой типа U_2S_3 и аморфно-кристаллической фазой при 400 ГПа составляет $\Delta E \approx -0,43$ эВ/атом. Таким образом, учитывая, что алгоритм BFGS может идентифицировать только локальные минимумы, то полуразупорядоченное состояние и также сжатый корунд следует рассматривать как метастабильные фазы. Проведённые МД-расчёты показывают (см. вставку на рисунке 5.10б), что тепловые атомные колебания при комнатных температурах не могут перевести при 400 ГПа полученное смешанное аморфно-кристаллическое состояние в структуру U_2S_3 или любую другую структуру, по крайней мере, до 5 пс. В отличие от недавних исследований по получению новых твердотельных фаз [390,398], эта метастабильная фаза не может быть получена одним лишь сжатием. Аморфно-кристаллическую смешанную фазу можно создать только при сочетании электронного возбуждения с высоким давлением.

Условия, необходимые для образования подобной фазы Al_2O_3 , могут быть достигнуты в экспериментах с лазерами на свободных электронах, разогревающими электронную систему до необходимых температур за несколько фемтосекунд и создающими высокое давление на поверхности мишени. Ударная волна, распространяющаяся вглубь мишени, может временно стабилизировать образовавшуюся полукристаллическую фазу в объёме [390]. Точно так же было показано, что сочетание облучения быстрыми тяжёлыми ионами, которые производят аналогичный уровень

переходных электронных возбуждений, с высоким давлением может также привести к созданию новых фаз в веществе. Это может быть использовано для экспериментальной демонстрации эффекта [399].

Рисунок 5.12 представляет плотности электронных состояний (ПЭС) стабилизированного полуразупорядоченного состояния оксида алюминия и фаз Al_2O_3 типа CaIrO_3 и U_2S_3 при давлении 400 ГПа (параметры моделирования для фаз типа CaIrO_3 и U_2S_3 взяты из работы [400]). ПЭС в валентной зоне сходны, а заметные различия проявляются только в зоне проводимости. Этого можно ожидать, поскольку более низкие энергетические уровни обычно более локализованы и, предположительно, образованы ближним порядком (т.е. связями Al-O), который аналогичен полиморфам Al_2O_3 , тогда как более высокие менее локализованные уровни являются продуктом дальнего порядка и структуры конкретной фазы.

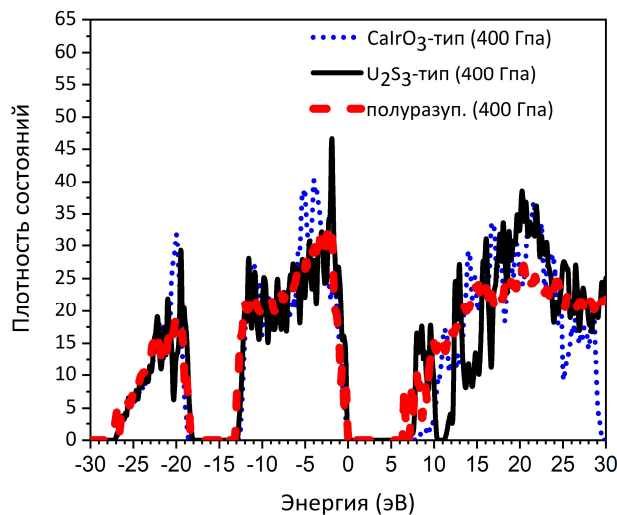


Рисунок 5.12 - Электронная плотность состояний корунда и полунепорядоченного состояния при давлении 400 ГПа [263]

Рисунок 5.13 иллюстрирует зависимость от времени ширины запрещенной зоны оксида алюминия при различных электронных температурах (при атмосферном давлении) показана на. При $T_e \sim 3,25$ эВ (доза 2,3 эВ/атом, 6,8% электронов находятся в зоне проводимости) запрещённая зона схлопывается в течение ~ 100 фс, времени сравнимом со временем остывания электронной подсистемы в треке БТИ. Это указывает на переход из переходной полупроводниковой суперионной фазы в металлическое электронно-проводящее суперионное состояние.

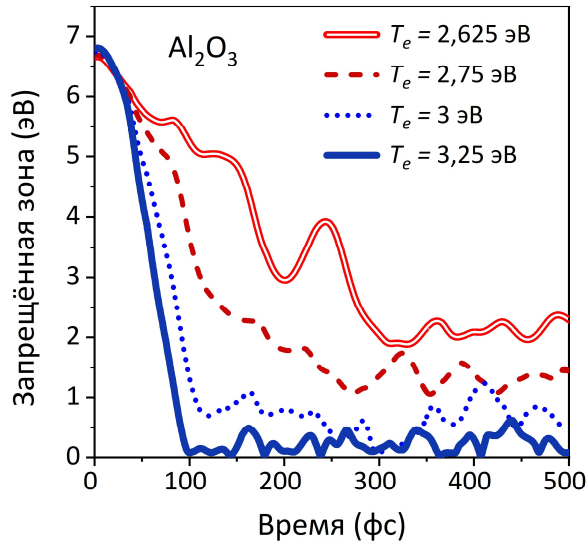


Рисунок 5.13 - Коллапс запрещённой зоны оксида алюминия при повышенных электронных температурах [263]

Изменения ширины запрещённой зоны происходят уже в начальный момент времени, поскольку зонная структура зависит от чисел заполнения электронных состояний [275]. Но запрещённая зона коллапсирует именно из-за перемещения атомов, вызванного электронным возбуждением, а не из-за самой электронной температуры. Это было подтверждено статическими расчётами зонной структуры при нулевой электронной температуре для структуры, реализующейся при повышенных электронных температурах в момент коллапса: в этом случае запрещённая зона также отсутствует.

В отличие от случая $T_e = 3$ эВ, когда кислородная подрешетка еще имеет некоторые остаточные пики исходной структуры, при $T_e = 3,25$ эВ кислород находится в полностью неупорядоченном состоянии. По-видимому, это и является причиной коллапса запрещённой зоны. В возникающем металлическом состоянии кислородная подрешетка разупорядочена, а алюминиевая еще остаётся упорядоченной (см. рис. 2, д, е), т.е. полной аморфизации ячейки ещё не происходит.

Разупорядочение подрешётки алюминия (полная аморфизация оксида алюминия) происходит, начиная с температур $T_e \sim 3,75$ эВ (доза 3,5 эВ/атом, 8,8% электронов находится в зоне проводимости). Это иллюстрируется как исчезновением рентгеновских дифракционных пиков на размытом фоне (см. пики 35° и 38° на рисунках 5.9ж и з), так и постоянным увеличением среднего смещения атомов алюминия (рисунок 5.10б).

Этот результат демонстрирует окно в высаженной в электронную подсистему оксида алюминия дозе, в пределах которого могут быть созданы суперионные состояния только с подрешёткой жидкого кислорода. Поскольку характерные электронные температуры, стимулирующие резкое уменьшение запрещённой зоны, выше чем температуры возникновения суперионного состояния в Al_2O_3 , это может вызывать появление суперионных состояний с разной степенью проводимости (диэлектрической, полупроводниковой и металлической). Т.е. возникает возможность получить и изучить фазовые переходы между различными суперионными состояниями.

При достижении электронной температуры $T_e \sim 3,75$ эВ (доза 3,5 эВ/атом, 8,8% возбуждённых электронов) происходит разупорядочение подрешётки алюминия, проявляющееся полной аморфизацией Al_2O_3 .

5.3. Заключение по Главе 5.

В этой главе представлены два примера применения разработанных методов и полученных результатов для успешного развития новых фундаментальных подходов и решения различных по тематике задач, изначально связанных с экстремальным возбуждением электронной подсистемы конденсированных тел.

В частности,

1. Разработана количественная модель химической активации и жидкостного травления оливина в треках БТИ. Модель учитывает различие в скоростях травления структурно изменённого ядра трека (мода травления, контролируемая диффузией компонент реакции), и слабо повреждённого гало трека (мода травления, контролируемая скоростью реакции). Модель оттестирована на примере экспериментальных данных по травлению треков тяжёлых ядер в метеоритном оливине. Модель не использует подгоночных параметров и впервые позволяет предсказывать с высокой точностью результаты травления треков различных ионов в оливине. Полученные результаты позволили откалибровать экспериментальную основанную на травлении метеоритного оливина методику регистрации потоков тяжёлой компоненты галактических космических лучей в окрестности Солнечной системы.

2. Продемонстрирована возможность возникновения суперионного состояния окиси алюминия: жидкостное поведение кислородной компоненты при сохранении

упорядоченной структуры алюминиевой подрешётки. Показано, что эффект проявляется в результате резкого изменения межатомных потенциалов после мгновенного экстремального превышения электронной температуры порогового значения ($T_e > 2,75$ эВ). Указано, что этот эффект может проявляться в пятнах импульсов фемтосекундных рентгеновских лазеров на свободных электронах. Показана возможность стабилизации давлением (больше 400 Гпа) этого состояния после остывания трека.

3. Продемонстрирована возможность схлопывания запрещённой зоны Al_2O_3 при уровнях электронного возбуждения ($T_e > 3,25$ эВ) и временах его жизни (< 100 фс). Подобные параметры возбуждения реализуются в треках БТИ.

4. Показано, что суперионное состояние может быть диэлектрическим, полупроводниковым или проводящим в зависимости от величины дозы, высаженной в электронную подсистему.

Общее заключение по результатам диссертационной работы

I. Воздействие быстрых тяжёлых ионов на вещество запускает множество процессов на разных временных масштабах. Пролетающий ион возбуждает в мишени ультракороткоживущий экстремально возбуждённый неравновесный «столб», погруженный в холодное плотное вещество. Переплетение эффектов физики твёрдого тела, физики плазмы, нанофизики, неравновесной кинетики, атомной и молекулярной физики, фемтохимии естественным образом объединяет эти различные направления в единую тему исследования в проблеме создания треков БТИ.

II. Множество процессов, инициированных пролётом иона, охватывает более десяти порядков во времени. Каждая характерная временная шкала требует своей собственной теоретической и вычислительной техники. С другой стороны, это дает возможность построить гибридную мультимасштабную модель, объединяющую в рамках единого подхода несколько моделей, описывающих различные критические процессы, участвующие в создании треков.

III. Эта возможность впервые была успешно реализована в работах, представленных в диссертации, что позволило выявить наиболее важные эффекты, управляющие трекообразованием, и дало возможность количественно описать формирование в диэлектриках структурно-изменённых треков БТИ «от начала до конца» без использования подгоночных параметров и в хорошем согласии с экспериментами.

IV. Ниже приводятся главные результаты исследований, представленных в диссертации.

1. Достигнута главная цель диссертации: фундаментально обоснована, аналитически и численно реализована, экспериментально оттестирована и практически опробована модель, количественно описывающая возбуждение диэлектриков и структурных изменений в них в результате экстремального возбуждения электронной подсистемы материала в нанометрической окрестности траекторий быстрых тяжёлых ионов, тормозящихся в режиме электронных потерь энергии. Впервые в практике, построенная модель не использует *a posteriori* подгоночных параметров и, следовательно, обладает количественной предсказательной силой. Это обеспечивает её востребованность при предсказании результатов, формулировании задач и анализе результатов нового поколения экспериментов, а также при обосновании, построении и

тестировании технологических процессов, основанных на облучении диэлектриков пучками БТИ.

2. Впервые при построении модели формирования треков БТИ реализован самосогласованный гибридный мультимасштабный подход, основанный на разделении модельных блоков на временной шкале кинетики трека. Можно отметить следующие формирующие модель особенности:

А) На временах меньших 100 фс после пролёта иона, возбуждение электронной подсистемы, пространственное распространение этого возбуждения и обмен энергией между электронной подсистемой и атомным ансамблем мишени описывается вновь построенной и не имеющей аналогов МК моделью TREKIS.

Б) Полученное в результате применения TREKIS, пространственное распределение переданной в решётку энергии формирует начальное условие для классического молекулярно-динамического моделирования (LAMMPS) реакции атомной подсистемы на вносимое возбуждение.

В) Детально исследованы и обоснованы приближения, лежащие в основе модели, их значимость и значимость различных моделируемых процессов и каналов возбуждения материала.

Г) Модель успешно протестирована сравнением результатов её применения с данными экспериментов, исследовавших особенности и механизмы структурных повреждений в различных диэлектриках при различных условиях БТИ-облучения.

Д) Реализованная гибридная идеология и мультимасштабная структура модели даёт возможность модификации имеющихся и внесение новых модулей, необходимых для решения возникающих задач, связанных с тяжёлоионным облучением. Каждый модуль модели при необходимости можно впоследствии заменить более точным. Используемые в модели ограничения и приближения, могут постепенно улучшаться без капитального изменения всей структуры моделирования. Это обеспечивает возможность систематического совершенствования разработанной модели формирования треков БТИ.

3. Показано, что построенные сечения взаимодействия заряженных частиц с мишенью, основанные на процедуре восстановления функции потерь материала из оптических данных и учитывающие коллективную реакцию атомной и электронной подсистем мишени на вносимое возбуждение, количественно и в согласии с

экспериментом описывают возбуждение электронной подсистемы, её пространственно-временную эволюцию и обмен энергией с ионным ансамблем мишени.

4. Впервые построен учитывающий коллективный отклик мишени на возбуждение аналитический вид сечений рассеяния релятивистских заряженных частиц во всём относящимся к проблеме БТИ диапазоне передаваемых энергий. Этот результат позволяет на два порядка сократить время Монте-Карло моделирования (TREKIS) возбуждения электронной подсистемы мишени в треках тяжёлых релятивистских ионов.

5. Проведённое моделирование позволило впервые без использования подгоночных параметров количественно описать возбуждение и последующую кинетику электронной подсистемы различных диэлектриков налетающими БТИ вплоть до момента её остывания (~ 100 фс после пролёта иона).

Детально изучены формирование первичных ансамблей быстрых электронов и дырок на различных атомных оболочках и в валентной зоне, а также последующая пространственно-временная эволюция этих ансамблей. Проанализированы и оценены вклады вовлечённых процессов в эту кинетику: развитие электронных каскадов, Оже-процессы, процессы рекомбинации и рождения плазмонов. Продемонстрировано распространение от траектории иона трёх фронтов электронного возбуждения, связанных с распространением быстрых дельта-электронов, образованием в результате радиационной рекомбинации дырок фотонов и их последующим фотопоглощением, образованием и распадом плазмонов.

Продемонстрированы смена баллистической моды распространения электронного возбуждения на диффузионную, приводящая к образованию бимодального распределения возбуждённых электронов по энергиям.

Исследованы особенности кинетики дырочного ансамбля в нанометрической окрестности траектории иона.

6. Впервые показано, что из-за субпикосекундной пространственной диссипации электронного возбуждения рассеяние электронов и дырок не может обеспечить передачу атомной решётке энергии, необходимой для инициирования наблюдаемых в эксперименте структурных изменений в окрестности траектории БТИ. Сделан вывод, что это рассеяние электронов и дырок не является единственным механизмом нагрева решётки в треке БТИ.

Быстрое и сильное возбуждение электронной системы мишени приводит к мгновенному изменению потенциальной поверхности атомов. Релаксация этой временно неравновесной потенциальной поверхности приводит к ускорению атомов и конвертации части изменённой потенциальной энергии мишени в кинетическую энергию решётки («нетермический нагрев решётки»). Показано, что только суммарный эффект нетермического нагрева и рассеяния электронов и валентных дырок обеспечивает скорость передачи энергии в решётку, необходимую для аккумуляции за время остывания электронной подсистемы в ядре трека плотности энергии, инициирующей наблюдаемые структурные изменения.

7. Впервые продемонстрирована возможность схлопывания в результате нетермического механизма запрещённой зоны диэлектрика (оксид алюминия) за времена меньшие времени остывания электронной подсистемы материала в нанометрическом ядре трека. Основываясь на этом эффекте, обосновано использование в TREKIS алгоритма передачи потенциальной энергии образовавшихся электрон-дырочных пар в решётку после остывания электронной подсистемы (~ 100 фс после пролёта иона), как допустимого способа учёта нетермического нагрева атомного ансамбля в ядре трека.

8. Впервые для различных диэлектриков и различных условий БТИ-облучения без использования процедуры подгонки получены пространственно-временные профили плотности энергии и импульса, передаваемые от релаксирующей электронной подсистемы в атомную решётку мишени и формирующие начальные условия для последующего молекулярно-динамического моделирования реакции решётки на вносимое возбуждение.

9. Полученные начальные условия позволили впервые в согласии с экспериментом и без использования подгоночных параметров описать структурные повреждения, возникающие при различных режимах облучения БТИ в различных диэлектриках. Показано, что кинетика образования повреждённой области в треке БТИ характеризуется двумя, хорошо разделёнными временными стадиями: (а) пространственное распространение возбуждения решётки и возникновение первично повреждённой области на временах ~ 1 пс после пролёта иона и (б) структурная релаксация первичного повреждения в течение остывания горячего трека за время ~ 100 пс.

В течение первой стадии, при превышении определённого порога тормозной способности БТИ в радиусе нескольких нанометров вокруг траектории иона быстро, за менее, чем 1 пс после пролёта иона, формируются различные типы повреждений и возникают различные структурно повреждённые зоны. Процесс сопровождается выбросом ударных волн в радиальном направлении от ядра трека и (кратковременным) изменением плотности материала. Генерируемые ударные волны могут создавать деформации и дефекты в материале и влиять на существующие в мишени ансамбли дефектов. Показано, что между сильно повреждённым ядром трека (если оно возникает) и неповреждённым материалом может формироваться переходная дефектная структура – гало трека, которое может содержать различные точечные дефекты и их скопления. Также, вокруг траектории иона формируется пространственно неоднородные распределения плотности материала и накопленных напряжений.

Впервые продемонстрировано принципиальное влияние на формирование наблюдаемых в экспериментах структурно изменённых треков БТИ релаксации первоначального повреждения при остывании трека в типичных оксидах. Этот вывод был подтверждён результатами совместных экспериментов.

Была обнаружена корреляция между сложностью структуры решетки и эффективностью рекристаллизации трека. В исследованных оксидах (MgO , Al_2O_3 , и $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)) продемонстрировано влияние быстрого восстановления подрешётки кислорода на границе раздела расплавленного материала на скорость эпитаксиальной рекристаллизации неупорядоченной трековой области.

Отмечено, что возможность значительной релаксации (рекристаллизации) первично повреждённой области делает необоснованным применение наблюдаемого в эксперименте размера трека в качестве подгоночного параметра моделей формирования структурно-изменённых треков БТИ, в частности, в модели термической вспышки.

10. На основании представленной модели разработана методика, впервые позволяющая производить расчёт параметров возбуждения и возникающих повреждений вдоль всей траектории налетающего БТИ. Применение этой методики на примере оливина показано, что положение максимума повреждений на траектории иона не совпадает с положением Брегговского пика электронных потерь энергии налетающего иона. Реализуясь при меньших энергиях иона, максимальные повреждения возникают ближе к точке остановки иона. Показано, что причиной этого является влияние скорости

налетающего иона на спектр генерируемых первичных электронов. Более быстрые электроны, рождающиеся в треках более быстрых ионов, разносят выделенную энергию на большие расстояния («эффект скорости»). Меньшая плотность энергии, передаваемая в решётку, приводит меньшим повреждениям материала.

Продemonстрировано фундаментальное различие в необходимых для формирования структурно изменённых треков пороговых значениях электронных потерь энергии ионов, имеющих энергии меньше и больше той, при которой реализуется брегговский максимум. На примере оливина показано, что эти пороги практически не зависят от типа ионов и составляют 6,8 кэВ/нм и 16,0 кэВ/нм для энергий ионов, реализующих левое и правое плечо брегговской зависимости электронных потерь энергии от энергии налетающего иона.

11. Впервые для типичных экспериментальных плотностей потоков ионов количественно описаны эффекты рекомбинации накапливаемых повреждений при перекрытии треков БТИ при высоких флюенсах облучения.

На примере оксида алюминия показано, что при флюенсах $\sim 10^{11}$ ионов/см² начинают перекрываться дефектные гало треков. Накопление повреждений в мишени начинает отклоняться от линейного поведения из-за отжига ранее возникших дефектов в результате нагрева существующего трека последующими падающими ионами.

При более высоких флюенсах $\sim 10^{12}$ ионов/см², релаксация начального разупорядочения в горячих треках приводит к созданию дефектных областей, соединяющих ядра соседних треков, тем самым синергетически усиливая повреждение материала. Отмечено, что подобной области не возникает в аморфизируемых диэлектриках (оксид иттрия).

При ещё более высоких флюенсах начинают перекрываться уже ядра треков с возможным отжигом ранее существовавших треков в материалах с эффективной рекристаллизацией (оксид алюминия). Повреждение мишени достигает насыщения при высоких флюенсах, когда весь материал покрывается ядрами треков ионов ($\Phi \sim 10^{13}$ ионов/см²).

12. В диссертации продемонстрирована возможность добавления в разработанную мультимасштабную модель новых модулей, описывающих проявления облучения БТИ на больших временных масштабах, а также использование полученных наборок в других направлениях исследований. В частности,

А) На примере оливина построена оригинальная количественная модель, позволяющая на основе полученных в результате моделирования данных о параметрах возбуждения и структурных изменениях определить степень химической активации материала в окрестности траектории БТИ. Показано, что электронное возбуждение играет существенную роль в химической активации материалов, вплоть до микронных расстояний от траектории БТИ.

Используя эти результаты, построена модель жидкостного травления треков БТИ в оливине. В модели применяется закон действующих масс и теория активированного комплекса, а также учитывается механизм подвода/отвода молекул травителя/продуктов травления на/от травящуюся поверхность. В модели не применяются подгоночные параметры. Достоверность предсказаний модели о скорости травления и размерах травимых треков подтверждена её экспериментальным тестированием. Применение модели позволило откалибровать экспериментальную методику регистрации тяжёлой компоненты галактических космических лучей в метеоритном оливине.

Б) Полученное в результате выполнения диссертации знание по нетермическому изменению структур электронной и ионной подсистем диэлектриков под воздействием экстремального электронного возбуждения было использовано при описании эффектов облучения материалов рентгеновскими фемтосекундными лазерами на свободных электронах.

В частности, впервые продемонстрирована возможность возникновения суперионного состояния окиси алюминия: жидкостное поведение кислородной компоненты при сохранении упорядоченной структуры алюминиевой подрешётки. Показано, что суперионное состояние возникает в результате резкого изменения межатомных потенциалов после мгновенного экстремального превышения электронной температуры выше порогового значения ($T_e > 2,75$ эВ). Указано, что этот эффект может проявляться в пятнах импульсов фемтосекундных рентгеновских лазеров.

Указано на возможность стабилизации давлением (больше 400 Гпа) атомной структуры суперионного состояния после остывания трека.

Показано, что из-за возникающего коллапса запрещённой зоны, в зависимости от достигнутого уровня электронного возбуждения суперионное состояние в оксидах может быть диэлектрическим, полупроводниковым или проводящим.

Список сокращений

БО	приближение Борна-Оппенгеймера (адиабатический процесс)
БТИ	быстрый тяжёлый ион
ГКЛ	галактические космические лучи
ДСП	длина свободного пробега
ЖХТ	жидкостное химическое травление
КДФ	комплексная диэлектрическая функция
ЛПЭ	линейные потери энергии
МД	молекулярная динамика
МД СимПЭМ	Молекулярно-динамическая имитация картинка ПЭМ
МК	Монте-Карло
МСС	метод сильной связи, допускающий изменения в расположении атомов (в англоязычной литературе - transferable tight-binding (TB) method)
МСС-МД	подход, объединяющий метод сильной связи и молекулярную динамику (в англоязычной литературе - TBMD)
МФП, ТФП	метод (теория) функционала плотности (в англоязычной литературе DFT)
ПЭМ	просвечивающий электронный микроскоп
ПЭС	плотность электронных состояний (в англоязычной литературе - DOS)
ТФП-МСС	Метод теории функционала плотности в схеме сильной связи (в англоязычной литературе – DFTB, Density Functional based Tight Binding)
ФЭП	продольная функцией энергетических потерь частицы (в англоязычной литературе – loss function)
ЭДТА	дигидрат двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ($C_{10}H_{16}N_2O_8$)
ДХА	алгоритм извлечения дислокаций (Dislocation Extraction Algorithm)
НРТ	изотермический-изобарический ансамбль постоянных числа частиц, давления и температуры

NVE	микроканонический ансамбль постоянных числа частиц, объёма и энергии
NVT	ансамбль постоянных числа частиц, объёма и температуры
PIC	коды частиц в ячейках (Particle-In-Cell codes)
TREKIS-3	Название разработанного МК кода (Time-Resolved Kinetics in Irradiated Solids)
TTM, i-TS	международные обозначения двухтемпературной модели термической вспышки
YAG	Иттриево-алюминиевый гранат, $Y_3Al_5O_{12}$

Список цитированной литературы

1. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon Press, 1985.
2. Lang M. et al. Fundamental Phenomena and Applications of Swift Heavy Ion Irradiations // Comprehensive Nuclear Materials: Second Edition. 2020.
3. Komarov F.F. Nano- and microstructuring of solids by swift heavy ions // Physics-Uspekhi. 2017. Vol. 60, № 05. P. 435–471.
4. Tracy C.L. et al. Redox response of actinide materials to highly ionizing radiation // Nat. Commun. 2015. Vol. 6.
5. Douki T. et al. Minor contribution of direct ionization to DNA base damage induced by heavy ions // Int. J. Radiat. Biol. 2006. Vol. 82, № 2.
6. Ferruz M.B. et al. New research in ionizing radiation and nanoparticles: The ARGENT project // Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy. 2016.
7. Cucinotta F.A., Durante M. Cancer risk from exposure to galactic cosmic rays: implications for space exploration by human beings // Lancet Oncology. 2006. Vol. 7, № 5.
8. Cucinotta F.A., To K., Cacao E. Predictions of space radiation fatality risk for exploration missions // Life Sci. Sp. Res. 2017. Vol. 13.
9. Murat M., Akkerman A., Barak J. Electron and Ion Tracks in Silicon: Spatial and Temporal Evolution // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2008. Vol. 55, № 6. P. 3046–3054.
10. Notthoff C. et al. Swift heavy ion irradiation of GaSb: From ion tracks to nanoporous networks // Phys. Rev. Mater. 2020. Vol. 4, № 4.
11. Yemini M. et al. The controlled fabrication of nanopores by focused electron-beam-induced etching // Nanotechnology. 2009. Vol. 20, № 24.
12. Choudhury N., Singh F., Sarma B.K. Effect of swift heavy ion irradiation on lead sulfide quantum dots embedded in polyvinyl alcohol // Radiation Effects and Defects in Solids. 2013. Vol. 168, № 7–8.
13. Gismatulin A. et al. Swift heavy ion stimulated formation of the Si quantum dots in Si/SiO₂ multilayer heterostructures. 2019.
14. Tepper J.E., Gunderson L.L. Clinical Radiation Oncology // Clinical Radiation Oncology. 2015.

15. Pompos A., Durante M., Choy H. Heavy ions in cancer therapy // *JAMA Oncology*. 2016. Vol. 2, № 12.
16. 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. Vol. 48, № 35. P. 355303.
17. Lang M. et al. Fundamental phenomena and applications of swift heavy ion irradiations // *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier, 2020. P. 485–516.
18. XXII. The Penetration of Atomic Particles Through Matter // *Niels Bohr Collected Works* / ed. Thorsen J. Elsevier, 1987. Vol. 8. 423–568 p.
19. Eckstein W. *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991. Vol. 22. 296 p.
20. Medvedev N. et al. Frontiers, challenges, and solutions in modeling of swift heavy ion effects in materials // *J. Appl. Phys.* AIP Publishing LLC/AIP Publishing, 2023. Vol. 133, № 10. P. 100701.
21. Littmark J.F., Ziegler J.P., Biersack U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.
22. Medvedev N., Volkov A.E. Analytically solvable model of scattering of relativistic charged particles in solids // *J. Phys. D. Appl. Phys.* IOP Publishing, 2020. Vol. 53, № 23. P. 235302.
23. Cucinotta F.A., Durante M. Cancer risk from exposure to galactic cosmic rays: implications for space exploration by human beings // *Lancet. Oncol.* 2006. Vol. 7. P. 431.
24. Cucinotta F.A., To K., Cacao E. Predictions of space radiation fatality risk for exploration missions // *Life Sci. Sp. Res.* 2017. Vol. 13. P. 1–11.
25. Douki T. et al. Minor contribution of direct ionization to DNA base damage induced by heavy ions THIERRY // *Int. J. Radiat. Biol.* 2006. Vol. 82, № 2. P. 119–127.
26. Ferruz M.B. et al. New Research in Ionizing Radiation and Nanoparticles: The ARGENT Project // *Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy* / ed. Solov'yov A. V. 2016. P. 379–434.
27. Murat M., Akkerman A., Barak J. Electron and Ion Tracks in Silicon: Spatial and Temporal Evolution // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2008. Vol. 55, № 6. P. 3046–3054.
28. Tracy C.L. et al. Redox response of actinide materials to highly ionizing radiation // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. P. 9.

29. Yemini M. et al. The controlled fabrication of nanopores by focused electron-beam-induced etching // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2009. Vol. 20, № 24. P. 245302.
30. Notthoff C. et al. Swift heavy ion irradiation of GaSb: from ion tracks to nano-porous networks // *Phys. Rev. Mater.* 2020. Vol. 4. P. 046001.
31. Alexeev V. et al. CHARGE SPECTRUM OF HEAVY AND SUPERHEAVY COMPONENTS OF GALACTIC COSMIC RAYS: RESULTS OF THE OLIMPIYA EXPERIMENT // *Astrophys. J.* IOP Publishing, 2016. Vol. 829, № 2. P. 120.
32. Komarov F.F. Nano- and microstructuring of solids by swift heavy ions // *Physics-Uspexhi*. 2017. Vol. 60, № 05. P. 435–471.
33. Apel P. Swift ion effects in polymers: industrial applications // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2003. Vol. 208. P. 11–20.
34. Choudhury N., Singh F., Sarma B.K. Effect of swift heavy ion irradiation on lead sulfide quantum dots embedded in polyvinyl alcohol // *Radiat. Eff. Defects Solids*. Taylor & Francis, 2013. Vol. 168, № 7–8. P. 498–503.
35. Gismatulin A. et al. Swift heavy ion stimulated formation of the Si quantum dots in Si/SiO₂ multilayer heterostructures // *International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2018* / ed. Lukichev V.F., Rudenko K. V. SPIE, 2019. Vol. 11022. P. 71.
36. Schwen D. et al. Nano-hillock formation in diamond-like carbon induced by swift heavy projectiles in the electronic stopping regime: Experiments and atomistic simulations // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101, № 11. P. 113115.
37. Gunderson L.L., Tepper J.E., Bogart J.A. *Clinical radiation oncology*. Saunders/Elsevier, 2012. 1638 p.
38. Pompos A., Durante M., Choy H. Heavy Ions in Cancer Therapy // *JAMA Oncol.* 2016. Vol. 2, № 12. P. 1539–1540.
39. Bagulya A. V et al. Search for superheavy elements in galactic cosmic rays // *JETP Lett.* Springer US, 2013. Vol. 97, № 12. P. 708–719.
40. Баранов И. et al. Неупругое распыление твердых тел ионам // *Успехи Физических Наук*. 1988. Vol. 156, № 3. P. 475–511.
41. Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids // *J. Appl. Phys.* AIP Publishing, 1965. Vol. 36, № 11. P. 3645.

42. Ritchie R.H., Claussen C. A core plasma model of charged particle track formation in insulators // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. North-Holland, 1982. Vol. 198, № 1. P. 133–138.
43. Itoh N., Marshall Stoneham A. Excitonic model of track registration of energetic heavy ions in insulators // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B. 1998. Vol. 146, № 1–4. P. 362–366.
44. Yavlinskii Y.N. Electron excitation relaxation in wide-gap single crystal insulators under swift heavy-ion irradiation // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2000. Vol. 166–167. P. 35–39.
45. Itoh N., Marshall Stoneham A. Excitonic model of track registration of energetic heavy ions in insulators // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. North-Holland, 1998. Vol. 146, № 1–4. P. 362–366.
46. Ion Beam Modification of Solids / ed. Wesch W., Wendler E. Cham: Springer International Publishing, 2016. Vol. 61.
47. Medvedev N.A. et al. Formation of the defect halo of swift heavy ion tracks in LiF due to spatial redistribution of valence holes // Phys. status solidi. 2013. Vol. 250, № 4. P. 850–857.
48. Medvedev N.A. et al. Effect of spatial redistribution of valence holes on the formation of a defect halo of swift heavy-ion tracks in LiF // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87, № 10. P. 104103.
49. Schwartz K. et al. Effect of irradiation parameters on defect aggregation during thermal annealing of LiF irradiated with swift ions and electrons // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. American Physical Society, 2010. Vol. 82, № 14. P. 144116.
50. Гольданский В.И., Ланцбург Е.Я., Ямпольский П.. О гидродинамическом эффекте при прохождении осколков деления через конденсированное вещество // Письма в ЖЭТФ. 1975. Vol. 21. P. 365.
51. Bitensky I.S., Parilis E.S. Shock wave mechanism for cluster emission and organic molecule desorption under heavy ion bombardment // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 1987. Vol. 21, № 1–4. P. 26–36.
52. Miterev A.M. Theoretical aspects of the formation and evolution of charged particle tracks // Physics-USpekhi. 2002. Vol. 45, № 10. P. 1019–1050.
53. Kaganov M.I., Lifshitz I.M., Tanatarov L. V. Relaxation between electrons and

- crystalline lattice // *Sov. Phys. JETP*. 1957. Vol. 4, № 2. P. 173.
54. Lifshits I.M., Kaganov M.I., Tanatarov L. V. On the theory of radiation-induced changes in metals // *J. Nucl. Energy. Part A. React. Sci.* 1960. Vol. 12, № 1–2. P. 69–78.
 55. Rethfeld B. et al. Modelling ultrafast laser ablation // *J. Phys. D. Appl. Phys.* IOP Publishing, 2017. Vol. 50, № 19. P. 193001.
 56. Apostolova T. et al. Tools for investigating electronic excitation: experiment and multi-scale modelling / ed. Apostolova T. et al. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid. Instituto de Fusión Nuclear Guillermo Velarde, 2021.
 57. Toulemonde M., Dufour C., Paumier E. Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 1992. Vol. 46, № 22. P. 14362–14369.
 58. Dufour C., Toulemonde M. Models for the Description of Track Formation // *Ion Beam Modification of Solids*. Springer Series in Surface Sciences / ed. Wesch W., Wendler E. Cham: Springer International Publishing, 2016. P. 63–104.
 59. Osmani O. et al. Energy dissipation in dielectrics after swift heavy-ion impact: A hybrid model // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84, № 21. P. 214105.
 60. Medvedev N., Jeschke H.O., Ziaja B. Nonthermal phase transitions in semiconductors induced by a femtosecond extreme ultraviolet laser pulse // *New J. Phys.* 2013. Vol. 15, № 1. P. 15016.
 61. Ridgway M.C. et al. Tracks and Voids in Amorphous Ge Induced by Swift Heavy-Ion Irradiation // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 110, № 24. P. 245502.
 62. Cattaneo C. A form of heat conduction equation which eliminates the paradox of instantaneous propagation // *Comptes Rendus Phys.* 1958. Vol. 247. P. 431–433.
 63. Schwartz K. et al. Thermal spike effect on defect evolution in NaCl irradiated with light and heavy ions at 8 and 300 K // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. North-Holland, 2006. Vol. 245, № 1. P. 204–209.
 64. Barletta A., Zanchini E. Non-Fourier heat conduction in a plane slab with prescribed boundary heat flux // *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung*. Springer Verlag, 1996. Vol. 31, № 6. P. 443–450.
 65. Lipp V.P. et al. 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. Vol. 269, № 9. P. 865–868.

66. Butler B.D. et al. Configurational temperature: Verification of Monte Carlo simulations // *J. Chem. Phys.* American Institute of Physics AIP, 1998. Vol. 109, № 16. P. 6519.
67. Powles J.G., Rickayzen G., Heyes D.M. Temperatures: old, new and middle aged // *Mol. Phys.* Taylor & Francis Group, 2005. Vol. 103, № 10. P. 1361–1373.
68. Travis K.P., Braga C. Configurational temperature and pressure molecular dynamics: review of current methodology and applications to the shear flow of a simple fluid // *Mol. Phys.* Taylor & Francis Group, 2006. Vol. 104, № 22–24. P. 3735–3749.
69. Rugh H.H. Dynamical Approach to Temperature // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1997. Vol. 78, № 5. P. 772.
70. van Driel H.M. Kinetics of high-density plasmas generated in Si by 1.06- and 0.53- μm picosecond laser pulses // *Phys. Rev. B.* 1987. Vol. 35, № 15. P. 8166–8176.
71. Daraszewicz S.L., Duffy D.M. Hybrid continuum–atomistic modelling of swift heavy ion radiation damage in germanium // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2013. Vol. 303, № null. P. 112–115.
72. Caro A., Victoria M. Ion-electron interaction in molecular-dynamics cascades // *Phys. Rev. A.* 1989. Vol. 40, № 5. P. 2287–2291.
73. Ivanov D., Zhigilei L. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2003. Vol. 68, № 6. P. 064114.
74. Darkins R., Duffy D.M. Modelling radiation effects in solids with two-temperature molecular dynamics // *Comput. Mater. Sci.* 2018. Vol. 147. P. 145–153.
75. Toulemonde M. et al. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* North-Holland, 2000. Vol. 166–167. P. 903–912.
76. Medvedev N.A., Volkov A.E. Nonthermal acceleration of atoms as a mechanism of fast lattice heating in ion tracks // *J. Appl. Phys.* AIP Publishing LLC, 2022. Vol. 225903, № June. P. 131.
77. Medvedev N., Milov I. Electron-phonon coupling in metals at high electronic temperatures // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2020. Vol. 102, № 6. P. 064302.
78. Medvedev N. Nonthermal phase transitions in irradiated oxides // *J. Phys. Condens. Matter.* 2020. Vol. 32, № 43. P. 435401.

79. Keski-Rahkonen O., Krause M.O. Total and partial atomic-level widths // *At. Data Nucl. Data Tables*. 1974. Vol. 14, № 2. P. 139–146.
80. 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*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 365. P. 437–446.
81. Rymzhanov R.A. et al. Recrystallization as the governing mechanism of ion track formation // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 3837.
82. Sickafus K.E., Kotomin E.A., Uberuaga B.P. *Radiation Effects in Solids* / ed. Sickafus K.E., Kotomin E.A., Uberuaga B.P. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007. Vol. 235. 592 p.
83. Nikjoo H. et al. Radiation track, DNA damage and response—a review // *Reports Prog. Phys.* IOP Publishing, 2016. Vol. 79, № 11. P. 116601.
84. Krashennnikov A. V, Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107, № 7. P. 71301.
85. *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory* / ed. Marques M.A.L. et al. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. Vol. 837.
86. Kadanoff L.P., Baym G. Quantum statistical mechanics: Green's function methods in equilibrium and nonequilibrium problems // *Quantum Statistical Mechanics: Green's Function Methods in Equilibrium and Nonequilibrium Problems*. Boca Raton: CRC Press, 1962. 1–203 p.
87. Keldysh L.V. Diagram Technique for Nonequilibrium Processes // *J. Exp. Theor. Phys.* 1965. Vol. 20, № 4. P. 1018.
88. Boltzmann L. *Lectures on gas theory*. Berkeley: University of California Press, 1964.
89. Risken H. *Fokker-Planck Equation* // *The Fokker-Planck Equation*. Springer Series in Synergetics. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996. Vol. 18. P. 63–95.
90. Jenkins T.M., Nelson W.R., Rindi A. *Monte Carlo Transport of Electrons and Photons*. Boston, MA: Springer US, 1988. 656 p.
91. Salvat F., Fern M. *PENELOPE-2014 – A code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport* // *PENELOPE, a code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport*. 2015th ed. Barcelona, Spain: NUCLEAR ENERGY AGENCY, Organisation for Economic Co-operation and Development, 2015. № July.
92. Tully J.C. Molecular dynamics with electronic transitions // *J. Chem. Phys.* AIP

- Publishing, 1990. Vol. 93, № 2. P. 1061.
93. Hammes-Schiffer S., Tully J.C. Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing, 1994. Vol. 101, № 6. P. 4657.
 94. Horsfield A.P. et al. Correlated electron–ion dynamics: the excitation of atomic motion by energetic electrons // *J. Phys. Condens. Matter.* IOP Publishing, 2005. Vol. 17, № 30. P. 4793–4812.
 95. Bringa E.M., Johnson R.E., Papaléo R.M. Crater formation by single ions in the electronic stopping regime: Comparison of molecular dynamics simulations with experiments on organic films // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65, № 9. P. 94113.
 96. Nordlund K. Historical review of computer simulation of radiation effects in materials // *J. Nucl. Mater.* North-Holland, 2019. Vol. 520. P. 273–295.
 97. Kirschner A. et al. Modelling of plasma-wall interaction and impurity transport in fusion devices and prompt deposition of tungsten as application // *Plasma Phys. Control. Fusion.* IOP Publishing, 2017. Vol. 60, № 1. P. 014041.
 98. Solov'yov A. V. *Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy.* 1st ed. / ed. Solov'yov A. V. Cham: Springer International Publishing, 2017. 498 p.
 99. Nordlund K. et al. Multiscale modelling of plasma–wall interactions in fusion reactor conditions // *J. Phys. D. Appl. Phys.* IOP Publishing, 2014. Vol. 47, № 22. P. 224018.
 100. Gorbunov S.A. et al. Combined model of the material excitation and relaxation in swift heavy ion tracks // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2013. Vol. 315. P. 173–178.
 101. Vázquez H. et al. Electron cascades and secondary electron emission in graphene under energetic ion irradiation // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2021. Vol. 103, № 22. P. 224306.
 102. Boscolo D. et al. TRAX-CHEM: A pre-chemical and chemical stage extension of the particle track structure code TRAX in water targets // *Chem. Phys. Lett.* North-Holland, 2018. Vol. 698. P. 11–18.
 103. Verkhovtsev A. V., Solov'yov I.A., Solov'yov A. V. Advances in multiscale modeling for novel and emerging technologies // *Eur. Phys. J. D.* Springer, 2021. Vol. 75, № 7. P. 207.
 104. Rymzhanov R., Medvedev N.A., Volkov A.E. Damage threshold and structure of swift heavy ion tracks in Al₂O₃ // *J. Phys. D. Appl. Phys.* IOP Publishing, 2017. Vol. 50. P.

- 475301.
105. 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. Vol. 48, № 35. P. 355303.
 106. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Effects of model approximations for electron, hole, and photon transport in swift heavy ion tracks // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2016. Vol. 388. P. 41–52.
 107. Ferrari A. et al. Fluka: a multi-particle transport code:
<http://www.fluka.org/content/manuals/FM.pdf>. Geneva, 2005.
 108. Agostinelli S. et al. Geant4—a simulation toolkit // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2003. Vol. 506, № 3. P. 250–303.
 109. Deffner S., Campbell S. Quantum speed limits: from Heisenberg’s uncertainty principle to optimal quantum control // *J. Phys. A Math. Theor.* IOP Publishing, 2017. Vol. 50, № 45. P. 453001.
 110. Medvedev N. et al. Electron-ion coupling in semiconductors beyond Fermi’s golden rule // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2017. Vol. 95, № 1. P. 014309.
 111. Medvedev N. et al. Modeling time-resolved kinetics in solids induced by extreme electronic excitation // *Adv. Theory Simulations.* John Wiley & Sons, Ltd, 2022. Vol. 5, № 8. P. 2200091.
 112. Tolstikhina I.Y., Shevelko V.P. Influence of atomic processes on charge states and fractions of fast heavy ions passing through gaseous, solid, and plasma targets // *Physics-Uspekhi.* IOP Publishing, 2018. Vol. 61, № 3. P. 247.
 113. Medvedev N.A. et al. Early stage of the electron kinetics in swift heavy ion tracks in dielectrics // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82, № 12. P. 125425.
 114. Peacock P.W., Robertson J. Band offsets and Schottky barrier heights of high dielectric constant oxides // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92, № 8. P. 4712.
 115. Jacoboni C., Reggiani L. The Monte Carlo method for the solution of charge transport in semiconductors with applications to covalent materials // *Rev. Mod. Phys. American Physical Society*, 1983. Vol. 55, № 3. P. 645–705.
 116. Akkerman A. et al. Inelastic electron interactions in the energy range 50 eV to 10 keV in insulators: Alkali halides and metal oxides // *Phys. Status Solidi Basic Res.* Wiley-VCH

- Verlag, 1996. Vol. 198, № 2. P. 769–784.
117. Kuhr J.-C., Fitting H.-J. Monte Carlo simulation of electron emission from solids // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 1999. Vol. 105, № 2–3. P. 257–273.
 118. 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. Vol. 48, № 35. P. 355303.
 119. Rethfeld B. et al. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65, № 21. P. 214303.
 120. Van Hove L. Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles // *Phys. Rev. American Physical Society*, 1954. Vol. 95, № 1. P. 249–262.
 121. Fano U. Penetration of Protons, Alpha Particles, and Mesons // *Annu. Rev. Nucl. Sci. Annual Reviews* 4139 El Camino Way, P.O. Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, 1963. Vol. 13, № 1. P. 1–66.
 122. Ashcroft N.W., Mermin N.D. *Solid States Physics*. New York: Rinehart and Winston Holt, 1976.
 123. Ritchie R.H., Howie A. Electron excitation and the optical potential in electron microscopy // *Philos. Mag. Taylor & Francis*, 1977. Vol. 36, № 2. P. 463–481.
 124. Pines D., Nozières P. *The theory of quantum liquids: normal fermi liquids* // *The Theory of Quantum Liquids Normal Fermi Liquids*. Boca Raton: CRC Press, 1966. Vol. 1. 380 p.
 125. Aamodt R. et al. *Quasi-Classical Treatment of Neutron Scattering* // *Phys. Rev. American Physical Society*, 1962. Vol. 126, № 3. P. 1165.
 126. Kneller G.R. *Inelastic neutron scattering from classical systems* // *Mol. Phys. Taylor & Francis Group*, 1994. Vol. 83, № 1. P. 63–87.
 127. Hansen J.-P.P., McDonald I.R. (Ian R. (Ian R. *Theory of simple liquids : with applications to soft matter*. 4th-th ed. Academic Press, 2013. 636 p.
 128. Ambrosch-Draxl C., Sofo J.O. Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method // *Comput. Phys. Commun.* 2006. Vol. 175, № 1. P. 1–14.
 129. Norman G. et al. Ab initio calculation of shocked xenon reflectivity // *Phys. Rev. E*. 2015. Vol. 91, № 2. P. 023105.
 130. Trani F. et al. Tight-binding calculation of the optical absorption cross section of

- spherical and ellipsoidal silicon nanocrystals // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72, № 7. P. 075423.
131. Ding Z.-J., Shimizu R. Inelastic collisions of kV electrons in solids // *Surf. Sci.* 1989. Vol. 222. P. 313–331.
 132. Ashley J.C. Interaction of low-energy electrons with condensed matter: stopping powers and inelastic mean free paths from optical data // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 1988. Vol. 46, № 1. P. 199–214.
 133. Penn D.R. Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function // *Phys. Rev. B*. 1987. Vol. 35, № 2. P. 482–486.
 134. Mermin N.D. Lindhard Dielectric Function in the Relaxation-Time Approximation // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 1970. Vol. 1, № 5. P. 2362–2363.
 135. Barriga-Carrasco M.D. Full conserving dielectric function for plasmas at any degeneracy // *Laser Part. Beams*. Cambridge University Press, 2010. Vol. 28, № 02. P. 307–311.
 136. Palik E.D. Handbook of optical constants of solids. San Diego: Academic Press, 1998. Vol. 1–3. 900 p.
 137. Adachi S. The Handbook on Optical Constants of Semiconductors: In Tables and Figures. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2012. 632 p.
 138. Abril I. et al. Dielectric description of wakes and stopping powers in solids // *Phys. Rev. A*. American Physical Society, 1998. Vol. 58, № 1. P. 357–366.
 139. Handbook of Optical Constants of Solids - Knovel [Electronic resource]. URL: http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1669 (accessed: 01.08.2013).
 140. 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. Vol. 54, № 2. P. 181–342.
 141. Akkerman A., Barak J., Emfietzoglou D. Ion and electron track-structure and its effects in silicon: model and calculations // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. North-Holland, 2005. Vol. 227, № 3. P. 319–336.
 142. Fano U., Cooper J.W. Spectral distribution of atomic oscillator strengths // *Rev. Mod. Phys.* 1968. Vol. 40, № 3. P. 441–507.
 143. de Vera P., Abril I., Garcia-Molina R. Excitation and ionisation cross-sections in condensed-phase biomaterials by electrons down to very low energy: application to

- liquid water and genetic building blocks // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23. P. 5079–5095.
144. Emfietzoglou D., Nikjoo H. The effect of model approximations on single-collision distributions of low-energy electrons in liquid water. // *Radiat. Res.* 2005. Vol. 163, № 1. P. 98–111.
 145. HJPDOC [Electronic resource]. URL: <https://www2.mpia-hd.mpg.de/HJPDOC/> (accessed: 18.01.2022).
 146. RefractiveIndex.INFO - Refractive index database [Electronic resource]. URL: <https://refractiveindex.info/> (accessed: 18.01.2022).
 147. Medvedev N. Modeling ultrafast electronic processes in solids excited by femtosecond VUV-XUV laser Pulse // *AIP Conf. Proc.* 2012. Vol. 582, № 1. P. 582–592.
 148. Bearden J., Burr A. Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels // *Rev. Mod. Phys.* American Physical Society, 1967. Vol. 39, № 1. P. 125–142.
 149. Pines D. *Elementary Excitations in Solids: Lectures on Protons, Electrons and Plasmons* // *Condensed Matter Physics*. 1999. 299 p.
 150. Mahan G.D. *Homogeneous Electron Gas* // *Many-Particle Phys.* Boston: Springer US, 2000. P. 295–374.
 151. 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. Vol. 315. P. 85–89.
 152. Vos M., Grande P.L. How the choice of model dielectric function affects the calculated observables // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2017. Vol. 407. P. 97–109.
 153. Rozet J.P., Stéphan C., Vernhet D. ETACHA: a program for calculating charge states at GANIL energies // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 1996. Vol. 107, № 1. P. 67–70.
 154. Schiwietz G. et al. Femtosecond dynamics – snapshots of the early ion-track evolution // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* North-Holland, 2004. Vol. 226, № 4. P. 683–704.
 155. Betz H.-D. Charge States and Charge-Changing Cross Sections of Fast Heavy Ions Penetrating Through Gaseous and Solid Media // *Rev. Mod. Phys.* American Physical

- Society, 1972. Vol. 44, № 3. P. 465–539.
156. Schiwietz G., Grande P.L. On the treatment of light-ion electronic stopping in dense matter // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 1994. Vol. 90, № 1–4. P. 10–19.
 157. Grande P.L., Schiwietz G. Convolution approximation for the energy loss, ionization probability and straggling of fast ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2009. Vol. 267. P. 859–863.
 158. Nikolaev V.S., Dmitriev I.S. On the equilibrium charge distribution in heavy element ion beams // *Phys. Lett.* 1968. Vol. 28, № 4. P. 277–278.
 159. Shima K. et al. Equilibrium charge-state distributions of 35–146-MeV Cu ions behind carbon foils // *Phys. Rev. A.* 1983. Vol. 28, № 4. P. 2162–2168.
 160. Son S.-K., Young L., Santra R. Impact of hollow-atom formation on coherent x-ray scattering at high intensity // *Phys. Rev. A.* 2011. Vol. 83, № 3. P. 33402.
 161. Medvedev N., Volkov A.E. Femto-clock for the electron kinetics in swift heavy ion tracks // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2017. Vol. 50, № 44.
 162. Barkas W.H. Nuclear research emulsions. New York: Academic Press, 1963.
 163. Brandt W., Kitagawa M. Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 1982. Vol. 25, № 9. P. 5631–5637.
 164. Volkov A.E., Borodin V.A. Heating of metals on fast heavy ion tracks by electron-ion energy exchange // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B.* 1998. Vol. 146. P. 137–141.
 165. Plante I., Cucinotta F.A. Cross sections for the interactions of 1 eV–100 MeV electrons in liquid water and application to Monte-Carlo simulation of HZE radiation tracks // *New J. Phys.* 2009. Vol. 11, № 6. P. 63047.
 166. Dolenko G.N., Poleshchuk O.K., Latošinska J.N. X-ray Emission Spectroscopy, Applications // *Encycl. Spectrosc. Spectrom.* Elsevier, 1999. P. 2455–2462.
 167. 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. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 326. P. 238–242.
 168. Powell C.J., Jablonsky A. NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2014. P. <http://www.nist.gov/srd/nist71.cfm>.

169. Powell C.J., Jablonski A. Evaluation of Calculated and Measured Electron Inelastic Mean Free Paths Near Solid Surfaces // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. AIP Publishing, 1999. Vol. 28, № 1. P. 19.
170. Grande P.L., Schiwietz G. Convolution approximation for the energy loss, ionization probability and straggling of fast ions: 4 // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 2009. Vol. 267. P. 859–863.
171. Grande P.L., Schiwietz G. The unitary convolution approximation for heavy ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 2002. Vol. 195. P. 55–63.
172. Weaver B.A., Westphal A.J. Energy loss of relativistic heavy ions in matter // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. North-Holland, 2002. Vol. 187, № 3. P. 285–301.
173. Porter L.E., Bryan S.R. Bethe-Bloch Stopping Power Parameters for Al, Cu, and Ag Extracted from Recent Accurate Measurements // *Radiat. Res.* JSTOR, 1984. Vol. 97, № 1. P. 25.
174. Chadderton L.T. Nuclear tracks in solids: registration physics and the compound spike // *Radiat. Meas.* 2003. Vol. 36, № 1–6. P. 13–34.
175. Medvedev N., Volkov A.E. Corrigendum: Analytically solvable model of scattering of relativistic charged particles in solids (2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 53 235302) // *J. Phys. D: Appl. Phys.* IOP Publishing, 2021. Vol. 55, № 1. P. 019501.
176. Bethe H. Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie // *Ann. Phys.* John Wiley & Sons, Ltd, 1930. Vol. 397, № 3. P. 325–400.
177. Bloch F. Zur Bremsung rasch bewegter Teilchen beim Durchgang durch Materie // *Ann. Phys.* John Wiley & Sons, Ltd, 1933. Vol. 408, № 3. P. 285–320.
178. Fernández-Varea J.M., Llovet X., Salvat F. Cross sections for electron interactions in condensed matter // *Surf. Interface Anal.* 2005. Vol. 37, № 11. P. 824–832.
179. Schinner A., Sigmund P. Expanded PASS stopping code // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. North-Holland, 2019. Vol. 460. P. 19–26.
180. Sigmund P., Schinner A. Progress in understanding heavy-ion stopping // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 2016. Vol. 382. P. 15–25.

181. Ziegler J.P., Biersack U., Littmark J.F. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon Press, 1985.
182. Schinner A., Sigmund P. Expanded PASS stopping code // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. North-Holland, 2019. Vol. 460. P. 19–26.
183. Ziaja B., London R.A., Hajdu J. Unified model of secondary electron cascades in diamond // J. Appl. Phys. AIP Publishing, 2005. Vol. 97, № 6. P. 064905.
184. Kanungo B., Gavini V. Large-scale all-electron density functional theory calculations using an enriched finite-element basis // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 95, № 3. P. 035112.
185. Kühne T.D. et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package -Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152, № 19. P. 194103.
186. Lehtovaara L., Havu V., Puska M. All-electron density functional theory and time-dependent density functional theory with high-order finite elements // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131, № 5. P. 054103.
187. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Electron emission from silicon and germanium after swift heavy ion impact // Phys. Status Solidi B. 2015. Vol. 252, № 1. P. 159–164.
188. Landau L.D., Lifshitz L.M. Statistical Physics. Part 1. 3 edition,. Institute of Physical Problems, USSR Academy of Sciences, Moscow: Butterworth-Heinemann, 1980. Vol. 5. 544 p.
189. Nikjoo H., Uehara S., Emfietzoglou D. Interaction of Radiation with Matter. Boca Raton: CRC Press, 2016. 348 p.
190. Abril I., Garcia-Molina R., Arista N.R. Proton energy loss in allotropic forms of carbon // Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B. 1994. Vol. 90, № 1–4. P. 72–75.
191. Rymzhanov R.A. et al. Insights into different stages of formation of swift heavy ion tracks // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. Elsevier B.V., 2020. Vol. 473. P. 27–42.
192. Efremov V.P. et al. Study of the energy release region of a heavy-ion flux in nanomaterials by X-ray spectroscopy of multicharged ions // JETP Lett. Springer, 2005. Vol. 81, № 8. P. 378–382.
193. Rzadkiewicz J. et al. Studies of the $K\alpha$ X-ray spectra of low-density SiO₂ aerogel

- induced by Ca projectiles for different penetration depths // High Energy Density Phys. 2007. Vol. 3, № 1. P. 233–236.
194. Knotek M.L., Feibelman P.J. Stability of ionically bonded surfaces in ionizing environments // Surf. Sci. 1979. Vol. 90, № 1. P. 78–90.
195. Coster D., L. Kronig R. De. New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum // Physica. North-Holland, 1935. Vol. 2, № 1–12. P. 13–24.
196. Medvedev N. et al. Modeling Time-Resolved Kinetics in Solids Induced by Extreme Electronic Excitation // Adv. Theory Simulations. John Wiley & Sons, Ltd, 2022. Vol. 5, № 8. P. 2200091.
197. Cullen D.E. EPICS2017: Electron Photon Interaction Cross Sections: nds.iaea.org/epics/. Vienna, 2018. 1–60 p.
198. Matthew J.A.D., Komninos Y. Transition rates for interatomic Auger processes // Surf. Sci. North-Holland, 1975. Vol. 53, № 1. P. 716–725.
199. Cederbaum L.S., Zobeley J., Tarantelli F. Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 1997. Vol. 79, № 24. P. 4778–4781.
200. Gokhberg K. et al. Ionization of metal atoms following valence-excitation of neighbouring molecules // Europhys. Lett. IOP Publishing, 2005. Vol. 72, № 2. P. 228–234.
201. Medvedev N.A. et al. Effect of inter-atomic Auger processes on relaxation of electronic vacancies at deep levels of highly ionized atoms in swift heavy ion tracks // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. Elsevier B.V., 2010. Vol. 268, № 19. P. 2870–2873.
202. X-5 Monte Carlo Team. MCNP — A General Monte Carlo N-Particle Transport Code, Version 5 Volume I: Overview and Theory. Revised 10. University of California: Los Alamos National Laboratory, 2003. Vol. 1. 836 p.
203. Mueller B.Y., Rethfeld B. Relaxation dynamics in laser-excited metals under nonequilibrium conditions // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87, № 3. P. 35139.
204. Medvedev N., Rethfeld B. Transient dynamics of the electronic subsystem of semiconductors irradiated with an ultrashort vacuum ultraviolet laser pulse // New J. Phys. 2010. Vol. 12, № 7. P. 73037.
205. Lushchik A. et al. Radiation creation of cation defects in alkali halide crystals: Review

- and today's concept (Review Article) // *Low Temp. Phys.* AIP Publishing LLC, 2018. Vol. 44, № 4. P. 269–277.
206. Schwartz K. et al. Damage creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions at 8 and 300 K // *Phys. status solidi.* 2007. Vol. 4, № 3. P. 1105–1109.
 207. Medvedev N., Volkov A.E. Nonthermal acceleration of atoms as a mechanism of fast lattice heating in ion tracks // *J. Appl. Phys.* AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2022. Vol. 131, № 22. P. 225903.
 208. Chapman D.A., Gericke D.O. Analysis of Thomson scattering from nonequilibrium plasmas // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2011. Vol. 107, № 16. P. 165004.
 209. Siders C.W. et al. Detection of nonthermal melting by ultrafast X-ray diffraction // *Science.* 1999. Vol. 286, № 5443. P. 1340–1342.
 210. Rouse A. et al. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. // *Nature.* Macmillan Magazines Ltd., 2001. Vol. 410, № 6824. P. 65–68.
 211. Fauster T., Weinelt M., Höfer U. Quasi-elastic scattering of electrons in image-potential states // *Prog. Surf. Sci.* Pergamon, 2007. Vol. 82, № 4–6. P. 224–243.
 212. Sigmund P., Schinner A. Electronic stopping in oxides beyond Bragg additivity // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 415. P. 110–116.
 213. L. Van Hove. Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 95. P. 249–262.
 214. Sturm K. Dynamic Structure Factor: An Introduction // *Zeitschrift für Naturforsch. A.* Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, 1993. Vol. 48, № 1–2. P. 233–242.
 215. 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. Vol. 107, № 1–4. P. 172–174.
 216. Medvedev N. et al. Various damage mechanisms in carbon and silicon materials under femtosecond x-ray irradiation // *4open.* EDP Sciences, 2018. Vol. 1. P. 3.
 217. 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. B.* 2015. Vol. 365. P. 462–467.
 218. Terekhin P.N. et al. Effect of valence holes on swift heavy ion track formation in Al₂O₃

- // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2015. Vol. 354. P. 200–204.
219. Ramer A., Osmani O., Rethfeld B. Laser damage in silicon: Energy absorption, relaxation, and transport // J. Appl. Phys. AIP Publishing, 2014. Vol. 116, № 5. P. 053508.
220. Surdutovich E. et al. Mechanisms of radiation damage of biomolecules // Latest Advances in Atomic Cluster Collisions / ed. Connerade J.-P., Solov'yov A. 2008. P. 411–425.
221. 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. Vol. 146, № 1–4. P. 137–141.
222. Rymzhanov R.A., Volkov A.E., Ibrayeva A.D. ELECTRON KINETICS OF YTTRIUM IRON GARNET AFTER SWIFT HEAVY ION IMPACT // Eurasian Phys. Tech. J. E.A.Buketov Karaganda State University Publish House, 2022. Vol. 19, № 3(41). P. 23–28.
223. Mott N.F., Massey H.S.W. The Theory of Atomic Collisions. 2nd ed. London: Oxford University Press, 1949.
224. Akkerman A.F. (Abram F. Modelirovanie traektorii zarizhennykh chastits v veshchestve. nergoatomizdat, 1991.
225. Salvat F., Jablonski A., Powell C.J. elsepa—Dirac partial-wave calculation of elastic scattering of electrons and positrons by atoms, positive ions and molecules // Comput. Phys. Commun. North-Holland, 2005. Vol. 165, № 2. P. 157–190.
226. Gorbunov S.A. et al. Dependence of the kinetics of Al₂O₃ excitation in tracks of swift heavy ions on lattice temperature // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2018. Vol. 435. P. 83–86.
227. Egorov S.A., Everitt K.F., Skinner J.L. Quantum Dynamics and Vibrational Relaxation // J. Phys. Chem. A. American Chemical Society, 1999. Vol. 103, № 47. P. 9494–9499.
228. Scopigno T., Ruocco G., Sette F. Microscopic dynamics in liquid metals: The experimental point of view // Rev. Mod. Phys. American Physical Society, 2005. Vol. 77, № 3. P. 881–933.
229. Witte B.B.L. et al. Ab initio simulations of the dynamic ion structure factor of warm dense lithium // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2017. Vol. 95, № 14. P.

- 144105.
230. Gorbunov S.A. et al. Electron–lattice coupling after high-energy deposition in aluminum // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 354, № in press. P. 220–225.
 231. Lin Z., Zhigilei L., Celli V. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 7. P. 075133.
 232. McMillan W.L. Transition temperature of strong-coupled superconductors // *Phys. Rev.* 1968. Vol. 167, № 2. P. 331–344.
 233. Allen P.B., Cohen M.L. Pseudopotential calculation of the mass enhancement and superconducting transition temperature of simple metals // *Phys. Rev.* 1969. Vol. 187, № 2. P. 525–538.
 234. Brown A.M. et al. Ab initio phonon coupling and optical response of hot electrons in plasmonic metals // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2016. Vol. 94, № 7. P. 075120.
 235. Petrov Y. V, Inogamov N.A., Migdal K.P. Thermal conductivity and the electron-ion heat transfer coefficient in condensed media with a strongly excited electron subsystem // *JETP Lett. SP MAIK Nauka/Interperiodica*, 2013. Vol. 97, № 1. P. 20–27.
 236. Waldecker L. *Electron-Lattice Interactions and Ultrafast Structural Dynamics of Solids* (PhD Thesis). Freie Universität, Berlin, 2016.
 237. Waldecker L. et al. Electron-Phonon Coupling and Energy Flow in a Simple Metal beyond the Two-Temperature Approximation // *Phys. Rev. X. American Physical Society*, 2016. Vol. 6, № 2. P. 021003.
 238. Hüttner B., Rohr G. On the theory of ps and sub-ps laser pulse interaction with metals I. Surface temperature // *Appl. Surf. Sci. Elsevier*, 1996. Vol. 103, № 3. P. 269–274.
 239. Hostetler J.L. et al. Measurement of the Electron-Phonon Coupling Factor Dependence on Film Thickness and Grain Size in Au, Cr, and Al // *Appl. Opt. Optical Society of America*, 1999. Vol. 38, № 16. P. 3614.
 240. Li-Dan Z. et al. Study on ultra fast nonequilibrium heat transfers in nano metal films by femtosecond laser pump and probe method // *Acta Phys. Sin.* 2012. Vol. 61, № 13. P. 134402.
 241. Mo M.Z. et al. Heterogeneous to homogeneous melting transition visualized with

- ultrafast electron diffraction // Science. American Association for the Advancement of Science, 2018. Vol. 360, № 6396. P. 1451–1455.
242. Ng A. Outstanding questions in electron-ion energy relaxation, lattice stability, and dielectric function of warm dense matter // Int. J. Quantum Chem. 2012. Vol. 112, № 1. P. 150–160.
243. Celliers P. et al. Thermal equilibration in a shock wave // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68, № 15. P. 2305–2308.
244. Kluth P. et al. Fine Structure in Swift Heavy Ion Tracks in Amorphous SiO₂ // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101. P. 175503.
245. Backman M. et al. Molecular dynamics simulations of swift heavy ion induced defect recovery in SiC // Comput. Mater. Sci. 2013. Vol. 67. P. 261–265.
246. Koskinen P., Mäkinen V. Density-functional tight-binding for beginners // Comput. Mater. Sci. Elsevier, 2009. Vol. 47, № 1. P. 237–253.
247. Medvedev N., Voronkov R., Volkov A.E. Nonthermal effects in solids after swift heavy ion impact // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. North-Holland, 2024. Vol. 547. P. 165218.
248. Medvedev N., Li Z., Ziaja B. Thermal and nonthermal melting of silicon under femtosecond x-ray irradiation // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 91, № 5. P. 054113.
249. Stampfli P., Bennemann K. Dynamical theory of the laser-induced lattice instability of silicon // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46, № 17. P. 10686–10692.
250. Silvestrelli P. et al. Ab initio Molecular Dynamics Simulation of Laser Melting of Silicon // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, № 15. P. 3149–3152.
251. Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., von der Linde D. Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1995. Vol. 51, № 20. P. 14186–14198.
252. Voronkov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Dependence of nonthermal metallization kinetics on bond ionicity of compounds // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2020. Vol. 10, № 1. P. 13070.
253. Stegailov V.V. Stability of LiF Crystal in the Warm Dense Matter State // Contrib. to Plasma Phys. 2010. Vol. 50, № 1. P. 31–34.
254. Museur L. et al. Surface modification of monocrystalline zinc oxide induced by high-density electronic excitation // J. Appl. Phys. American Institute of Physics AIP, 2011.

- Vol. 110, № 12. P. 124310.
255. Medvedev N. et al. An interplay of various damage channels in polyethylene exposed to ultra-short XUV/x-ray pulse // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23, № 30. P. 16193–16205.
256. Medvedev N., Chalupský J., Juha L. Microscopic kinetics in poly(methyl methacrylate) exposed to a single ultra-short XUV/X-ray laser pulse // *Molecules*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 26, № 21. P. 6701.
257. Medvedev N., Milov I. Nonthermal phase transitions in metals // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2020. Vol. 10. P. 12775.
258. Grigoryan N.S., Zijlstra E.S., Garcia M.E. Electronic origin of bond softening and hardening in femtosecond-laser-excited magnesium // *New J. Phys.* IOP Publishing, 2014. Vol. 16, № 1. P. 13002.
259. 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.* North-Holland, 2015. Vol. 365. P. 437–446.
260. Tully J.C. Perspective: Nonadiabatic dynamics theory // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing, 2012. Vol. 137, № 22. P. 22A301.
261. Zijlstra E.S. et al. Squeezed Thermal Phonons Precursor Nonthermal Melting of Silicon as a Function of Fluence // *Phys. Rev. X*. 2013. Vol. 3, № 1. P. 011005.
262. Voronkov R.A. et al. Ab-initio modeling of Al₂O₃ lattice instability under extreme excitation of the electronic system // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2018. Vol. 435. P. 87–92.
263. Voronkov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Superionic State in Alumina Produced by Nonthermal Melting // *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 14, № 3. P. 1900641.
264. Voronkov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Superionic states formation in group III oxides irradiated with ultrafast lasers // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2022. Vol. 12, № 1. P. 5659.
265. Medvedev N., Voronkov R., Volkov A.E. Metallic water: Transient state under ultrafast electronic excitation // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2023. Vol. 158, № 7. P. 074501.
266. Medvedev N. et al. An interplay of various damage channels in polyethylene exposed to

- ultra-short XUV/X-ray pulses // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23, № 30. P. 16193–16205.
267. Frenzel J. et al. Semi-relativistic, self-consistent charge Slater-Koster tables for density-functional based tight-binding (DFTB) for materials science simulations. Dresden, 2009.
268. Elstner M., Seifert G. Density functional tight binding // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* The Royal Society Publishing, 2014. Vol. 372, № 2011. P. 20120483.
269. Martyna G.J., Tuckerman M.E. Symplectic reversible integrators: Predictor-corrector methods // *J. Chem. Phys.* American Institute of Physics AIP, 1995. Vol. 102, № 20. P. 8071–8077.
270. Medvedev N., Milov I. [DELETE] Electron-phonon coupling in metals at high electronic temperatures // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2020. Vol. 102, № 6. P. 064302.
271. Medvedev N., Voronkov R., Volkov A.E. Nonthermal effects in solids after swift heavy ion impact // 10.48550/arxiv.2207.05711. 2022. Vol. Preprint.
272. Inoue I. et al. Atomic-Scale Visualization of Ultrafast Bond Breaking in X-Ray-Excited Diamond // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2021. Vol. 126, № 11. P. 117403.
273. Inoue I. 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. Vol. 113, № 6. P. 1492–1497.
274. Sciaini G. et al. Electronic acceleration of atomic motions and disordering in bismuth // *Nature.* Nature Publishing Group, 2009. Vol. 458, № 7234. P. 56–59.
275. Faleev S. V et al. Finite-temperature quasiparticle self-consistent GW approximation // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2006. Vol. 74, № 3. P. 33101.
276. Graziani F. et al. *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter.* New York: Springer-Verlag, 2014.
277. Xu C.H. et al. A transferable tight-binding potential for carbon // *J. Phys. Condens. Matter.* 1992. Vol. 4, № 28. P. 6047–6054.
278. Jeschke H.O., Garcia M.E., Bennemann K.H. Microscopic analysis of the laser-induced femtosecond graphitization of diamond // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 60, № 6. P. R3701–R3704.
279. Stampfli P., Bennemann K. Theory for the instability of the diamond structure of Si, Ge,

- and C induced by a dense electron-hole plasma // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 42, № 11. P. 7163–7173.
280. Medvedev N. et al. Thermal and nonthermal melting of III-V compound semiconductors // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2019. Vol. 99, № 14. P. 144101.
281. Medvedev N., Tkachenko V., Ziaja B. Modeling of Nonthermal Solid-to-Solid Phase Transition in Diamond Irradiated with Femtosecond x-ray FEL Pulse // *Contrib. to Plasma Phys.* 2015. Vol. 55. P. 12–34.
282. Duffy D.M., Daraszewicz S.L., Mulroue J. Modelling the effects of electronic excitations in ionic-covalent materials // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2012. Vol. 277, № null. P. 21–27.
283. Bringa E.M., Johnson R.E. Coulomb Explosion and Thermal Spikes // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2002. Vol. 88, № 16. P. 165501.
284. Schiwietz G. et al. Auger electrons from ion tracks // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2000. Vol. 164. P. 353–364.
285. Rymzhanov R.A. et al. Damage along swift heavy ion trajectory // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2019. Vol. 440. P. 25–35.
286. Nilsson O. et al. Determination of the thermal diffusivity and conductivity of monocrystalline silicon carbide (300-2300 K) // *High Temp. Press.* 1997. Vol. 29. P. 73–79.
287. Frenkel, Daan B.S. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Vol. 1. Elsevier. 2001.
288. Rymzhanov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Damage threshold and structure of swift heavy ion tracks in Al₂O₃ // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2017. Vol. 50, № 47. P. 475301 (11pp).
289. Berendsen H.J.C. et al. *Molecular dynamics with coupling to an external bath* // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing, 1984. Vol. 81, № 8. P. 3684–3690.
290. Swope W.C. et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters // *J. Chem. Phys.* 1982. Vol. 76, № 1. P. 637–649.
291. Thompson A.P. et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // *Comput. Phys. Commun.* North-

- Holland, 2022. Vol. 271. P. 108171.
292. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comput. Phys.* 1995. Vol. 117, № 1. P. 1–19.
293. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J Comp Phys.* 1995. Vol. 117. P. 1–19.
294. Alexander J.S. et al. Equilibrium Molecular Dynamics Calculations of Thermal Conductivity: a “How-To” for the Beginners // *CNL Nucl. Rev.* 2020. Vol. 9, № 1. P. 11–25.
295. Stukowski A., Bulatov V. V, Arsenlis A. Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2012. Vol. 20, № 8. P. 85007.
296. Stukowski A. Computational analysis methods in atomistic modeling of crystals // *Jom.* 2014. Vol. 66, № 3. P. 399–407.
297. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* IOP Publishing, 2010. Vol. 18, № 1. P. 15012.
298. Pishchik V., Lytvynov L.A., Dobrovinskaya E.R. *Sapphire*. 1st ed. Boston, MA, MA: Springer US, 2009. 480 p.
299. Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry*. 5th ed. Oxford University Press, 1984. 1414 p.
300. Buckingham R.A. The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1938. Vol. 168, № 933. P. 264–283.
301. Matsui M. Molecular dynamics simulation of structures, bulk moduli, and volume thermal expansivities of silicate liquids in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ // *Geophys. Res. Lett.* 1996. Vol. 23, № 4. P. 395–398.
302. Ishizawa N. et al. A structural investigation of [alpha]-Al₂O₃ at 2170 K // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1980. Vol. 36. P. 228–230.
303. De Vera P. et al. Simulation of the ion-induced shock waves effects on the transport of chemically reactive species in ion tracks // *Eur. Phys. J. D.* 2018. Vol. 72. P. 147.
304. Rymzhanov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Damage kinetics induced by swift heavy ion impacts onto films of different thicknesses // *Appl. Surf. Sci.* North-Holland, 2021. Vol. 566. P. 150640.

305. de Vera P. et al. Molecular dynamics study of accelerated ion-induced shock waves in biological media // *Eur. Phys. J. D* 2016 709. Springer, 2016. Vol. 70, № 9. P. 1–10.
306. Voronkov R.A. et al. 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.
307. Chen Y.F., Kwei C.M., Tung C.J. Optical-constants model for semiconductors and insulators // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48, № 7. P. 4373–4379.
308. AlDosari M.S. Thermal properties of yttrium aluminum garnet from molecular dynamics simulations. Vanderbilt University, 2012.
309. Hockney R.W., Eastwood J.W. *Computer Simulation Using Particles.* Boca Raton: CRC Press, 2021. 540 p.
310. Grygiel C. et al. Online *in situ* x-ray diffraction setup for structural modification studies during swift heavy ion irradiation // *Rev. Sci. Instrum.* 2012. Vol. 83, № 1. P. 013902.
311. Debyer. 2010. P. <https://debyer.readthedocs.org>.
312. Komarov F.F. Defect and track formation in solids irradiated by superhigh-energy ions // *Physics-Uspekhi.* 2003. Vol. 46, № 12. P. 1253–1282.
313. Wang S.X. et al. Ion beam-induced amorphization in MgO–Al₂O₃–SiO₂. I. Experimental and theoretical basis // *J. Non. Cryst. Solids.* North-Holland, 1998. Vol. 238, № 3. P. 198–213.
314. Green M.S. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids // *J. Chem. Phys.* American Institute of Physics, 1954. Vol. 22, № 3. P. 398–413.
315. Kubo R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems // *J. Phys. Soc. Japan.* The Physical Society of Japan, 1957. Vol. 12, № 6. P. 570–586.
316. Zhang J. et al. Nanoscale phase transitions under extreme conditions within an ion track // *J. Mater. Res.* Cambridge University Press, 2010. Vol. 25, № 07. P. 1344–1351.
317. Sachan R. et al. Insights on dramatic radial fluctuations in track formation by energetic ions // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № 1. P. 27196.
318. O’Connell J.H. et al. Latent tracks and associated strain in Al₂O₃ irradiated with swift heavy ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2016. Vol. 374. P. 97–101.

319. Skuratov V.A. et al. On the threshold of damage formation in aluminum oxide via electronic excitations // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2014. Vol. 326. P. 223–227.
320. O’Connell J.H., Rymzhanov R.A., Skuratov V.A. Track interference in swift heavy ion irradiated Al₂O₃ // Сборник материалов конференции Взаимодействие излучений с твердым телом-2015. Минск, Беларусь, 2015. P. <http://elib.bsu.by/handle/123456789/120015>.
321. Rycroft C.H. VORO++: a three-dimensional voronoi cell library in C++. // Chaos. AIP Publishing, 2009. Vol. 19, № 4. P. 041111.
322. Rycroft C.H. et al. Analysis of granular flow in a pebble-bed nuclear reactor. // Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter Phys. American Physical Society, 2006. Vol. 74, № 2 Pt 1. P. 021306.
323. Ozuna O., Hirata G.A., McKittrick J. Pressure influenced combustion synthesis of γ - and α -Al₂O₃ nanocrystalline powders // J. Phys. Condens. Matter. IOP Publishing, 2004. Vol. 16, № 15. P. 2585–2591.
324. Das G. Determination of the threshold-displacement energy in α -Al₂O₃ by high-voltage electron microscopy // J. Mater. Sci. Lett. 1983. Vol. 2, № 8. P. 453–456.
325. Alexeev V. et al. CHARGE SPECTRUM OF HEAVY AND SUPERHEAVY COMPONENTS OF GALACTIC COSMIC RAYS: RESULTS OF THE OLIMPIYA EXPERIMENT // Astrophys. J. IOP Publishing, 2016. Vol. 829, № 2. P. 120.
326. Gorbunov S.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. Dependence of track etching kinetics on chemical reactivity around the ion path // Sci. Rep. 2019. Vol. 9, № 1. P. 15325.
327. Gorbunov S.A. et al. Model of wet chemical etching of swift heavy ions tracks // J. Phys. D. Appl. Phys. IOP Publishing, 2017. Vol. 50. P. 395306.
328. Alexandrov A. et al. History of heavy r-process elements in galactic cosmic rays from nuclei tracks in meteorite olivine // Adv. Sp. Res. Pergamon, 2022. Vol. 70, № 9. P. 2674–2684.
329. Gorbunov S.A. et al. Atomistic Model of Wet Chemical Etching of Swift Heavy Ion Tracks // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2022.
330. Steyer T.R. Infrared optical properties of some solids of possible interest in astronomy and atmospheric physics. The University of Arizona, 1945.
331. Scott A., Duley W.W. Ultraviolet and Infrared Refractive Indices of Amorphous

- Silicates // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 1996. Vol. 105. P. 401.
332. Szenes G. et al. The effect of heavy cosmic-ray ions on silicate grains in the interstellar dust // *Astrophys. J.* IOP Publishing, 2010. Vol. 708, № 1. P. 288–292.
333. Schauries D. et al. The shape of ion tracks in natural apatite // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* North-Holland, 2014. Vol. 326. P. 117–120.
334. Tsujii H. Overview of Carbon-ion Radiotherapy // *J. Phys. Conf. Ser.* IOP Publishing, 2017. Vol. 777, № 1. P. 12032.
335. Jensen J. et al. A comparison between tracks created by high energy mono-atomic and cluster ions in Y₃Fe₅O₁₂ // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* North-Holland, 1998. Vol. 146, № 1–4. P. 412–419.
336. Meftah A. et al. Swift heavy ions in magnetic insulators: A damage-cross-section velocity effect // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 1993. Vol. 48, № 2. P. 920–925.
337. Vázquez Muñíos H. Private communication.
338. Yasuda 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. Vol. 314. P. 185–190.
339. Martynenko Y. V., Yavlinskii Y.N. Fission-fragment excitation of metal electrons // *Sov. At. Energy.* 1987. Vol. 62, № 2. P. 93–97.
340. Hoppe R.T. et al. 14 – High Dose Rate Brachytherapy // *Leibel and Phillips Textbook of Radiation Oncology.* 2010. P. 245–278.
341. Rymzhanov R.A. et al. Overlap of swift heavy ion tracks in Al₂O₃ // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2018. Vol. 435. P. 121–125.
342. Müller C. et al. Ion tracks on LiF and CaF₂ single crystals characterized by scanning force microscopy // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* North-Holland, 2002. Vol. 191, № 1–4. P. 246–250.
343. Kubo R. The fluctuation-dissipation theorem // *Reports Prog. Phys.* 1966. Vol. 29, № 1. P. 255–284.
344. Deutsch C., Maynard G. Ion stopping in dense plasmas: A basic physics approach // *Matter Radiat. Extrem.* No longer published by Elsevier, 2016. Vol. 1, № 6. P. 277–307.

345. Medvedev N.A. et al. Formation of the defect halo of swift heavy ion tracks in LiF due to spatial redistribution of valence holes // *Phys. status solidi*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. Vol. 250, № 4. P. 850–857.
346. Weber W.J. et al. Synergy of elastic and inelastic energy loss on ion track formation in SrTiO₃ // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 7726.
347. Schwartz K. 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*. American Physical Society, 2008. Vol. 78, № 2. P. 024120.
348. Sorokin M. V. et al. Distribution of color centers around swift ion trajectories in lithium fluoride crystals // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. North-Holland, 2020. Vol. 485. P. 32–35.
349. Sorokin M. V. et al. Kinetics of lattice defects induced in lithium fluoride crystals during irradiation with swift ions at room temperature // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. North-Holland, 2020. Vol. 466. P. 17–19.
350. Schwartz K. 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. Vol. 245, № 1. P. 204–209.
351. Tracy C.L. et al. Defect accumulation in ThO₂ irradiated with swift heavy ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 2014. Vol. 326. P. 169–173.
352. Kabir A. et al. Structural disorder in sapphire induced by 90.3MeV xenon ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 2010. Vol. 268, № 19. P. 3195–3198.
353. Canut B. et al. Swift-uranium-ion-induced damage in sapphire // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 1995. Vol. 51, № 18. P. 12194–12201.
354. Janse van Vuuren A. et al. The influence of stopping power and temperature on latent track formation in YAP and YAG // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. Elsevier B.V., 2018.
355. Gorbunov S.A. et al. A model of chemical etching of olivine in the vicinity of the trajectory of a swift heavy ion // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 2015. Vol. 365. P. 656–662.
356. Apel P.Y. Fabrication of functional micro- and nanoporous materials from polymers

- modified by swift heavy ions // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. Vol. 159. P. 25–34.
357. Wen C., Zhang S.-L. Fundamentals and potentials of solid-state nanopores: a review // *J. Phys. D. Appl. Phys.* IOP Publishing Ltd, 2021. Vol. 54, № 2. P. 023001.
358. Бразовская Н.В., Троицкий В.С. Исследование процессов трекообразования с помощью модели видимых треков // *Электронный физико-технический журнал.* 2008. Vol. 1. P. 35.
359. Price P.B. et al. Systematics of annealing of tracks of relativistic nuclei in phosphate glass detectors // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* North-Holland, 1987. Vol. 28, № 1. P. 53–55.
360. Dörschel B. et al. Computation of etched track profiles in CR-39 and comparison with experimental results for light ions of different kinds and energies // *Radiat. Meas.* Pergamon, 2003. Vol. 37, № 6. P. 573–582.
361. Rana M.A. Mechanisms and kinetics of nuclear track etching and annealing: Free energy analysis of damage in fission fragment tracks // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2012. Vol. 672. P. 57–63.
362. Apel P.Y. et al. Morphology of latent and etched heavy ion tracks in radiation resistant polymers polyimide and poly(ethylene naphthalate) // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* North-Holland, 2001. Vol. 185, № 1. P. 216–221.
363. Lang M. et al. Influence of ion velocity on the track morphology in dark mica // *GSI Sci. Rep.* 2005. 2006. Vol. 3. P. 343.
364. Vázquez-López C. et al. The effects of the Bragg curve on the nuclear track formation in CR-39 polycarbonate, with the atomic force microscopy approach // *Rev. Mex. física.* Sociedad Mexicana de Física, 2013. Vol. 59, № 2. P. 165–169.
365. V. Alexeev, A. Bagulya M.C. et. al. Charge spectrum of heavy and superheavy components of galactic cosmic rays: results of the olimpiya experiment // *Astrophys. J.* 2016. Vol. 829. P. 120.
366. Spohr R. Ion tracks for micro- and nanofabrication: From Single Channels to Superhydrophobic Surfaces // *Uppsala University*, 2009.
367. *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers* / ed. Fink D. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. 406 p.
368. Hart J.R., Hart, Roger J. Ethylenediaminetetraacetic Acid and Related Chelating Agents

- // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
369. Connors K.A. Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution. Wiley, 1990. 496 p.
370. Rath P. et al. Total concentration approach for three-dimensional diffusion-controlled wet chemical etching // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2006. Vol. 49, № 19. P. 3408–3416.
371. Rath P. et al. A fixed-grid approach for diffusion- and reaction-controlled wet chemical etching // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2005. Vol. 48, № 11. P. 2140–2149.
372. Kuiken H.K. Etching: A Two-Dimensional Mathematical Approach // *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* 1984. Vol. 392, № 1802.
373. J. Berg, J. Tymoczko, L. Stryer. *Biochemistry* // 5th Ed. New York W H Free. 2002.
374. Е. В. Аксенова М.С.К. Вычислительные методы исследования молекулярной динамики // Санкт-Петербург: СПбГУ. 2009.
375. Baranyai A., Evans D.J. Direct entropy calculation from computer simulation of liquids // *Phys. Rev. A.* 1989. Vol. 40, № 7. P. 3817–3822.
376. Leinenweber K., Navrotsky A. Transferable Interatomic Potential for Crystalline Phases in the System MgO-SiO₂ // *Phys. Chem. Miner.* 1988. Vol. 15. P. 588.
377. Birle J.D. et al. Crystal structures of natural olivines | *American Mineralogist* | GeoScienceWorld [Electronic resource] // *American Mineralogist* 53 (5-6). 1968. P. 807–824. URL: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/53/5-6/807/542440/Crystal-structures-of-natural-olivines> (accessed: 03.08.2023).
378. et al L. Lemelle, L. Beaunier, S. Borensztajn. Destabilization of olivine by 30-keV electron irradiation: A possible mechanism of space weathering affecting interplanetary dust particles and planetary surfaces // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. Vol. 67. P. 1901.
379. et al . Schüring, J. H.D. Schulz, W.R. Fischer. *Redox: Fundamentals, Processes and Applications* // Heidelb. Springer-Verlag,. 1999.
380. Long N.J., Petford-Long A.K. *Ultramicroscopy* // *Ultramicroscopy.* 1986. Vol. 20. P. 151.
381. Smith D.J., McCartney M.R., Bursill L.A. The electron-beam-induced reduction of transition metal oxide surfaces to metallic lower oxides // *Ultramicroscopy.* North-Holland, 1987. Vol. 23, № 3–4. P. 299–303.

382. Hirsch L.M., Shankland T.J. Quantitative Olivine-Defect Chemical Model: Insights On Electrical Conduction, Diffusion, and the Role of Fe Content // *Geophys. J. Int.* Oxford University Press, 1993. Vol. 114, № 1. P. 21–35.
383. Leaist D.G., Hao L. Tracer diffusion of some metal ions and Metal–EDTA complexes in aqueous sodium chloride solutions // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. Royal Society of Chemistry*, 1994. Vol. 90, № 1. P. 133–136.
384. Bagulya A. V. et al. Search for superheavy elements in galactic cosmic rays // *JETP Lett.* Springer US, 2013. Vol. 97, № 12. P. 708–719.
385. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
386. Molteni C., Colombo L., Miglio L. Tight-binding molecular dynamics in liquid III-V compounds. II. Simulations for GaAs and GaSb // *J. Phys. Condens. Matter.* IOP Publishing, 1994. Vol. 6, № 28. P. 5255–5271.
387. Graves J.S. Electronic and structural response of semiconductors to ultra-intense laser pulses. Texas A & M University, 1997. № August. 137 p.
388. Zastra U. et al. XUV spectroscopic characterization of warm dense aluminum plasmas generated by the free-electron-laser FLASH // *Laser Part. Beams.* 2012. Vol. 30, № 01. P. 45–56.
389. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal , volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.* International Union of Crystallography, 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
390. Millot M. et al. Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice // *Nature.* Nature Publishing Group, 2019. Vol. 569, № 7755. P. 251–255.
391. Sokolowski-Tinten K. et al. Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58, № 18. P. R11805–R11808.
392. Broyden C.G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms // *J. Inst. Math. Its Appl.* 1970. Vol. 6. P. 76–90.
393. Fletcher R. A new approach to Variable Metric Algorithms // *Comput. J.* 1970. Vol. 13, № 3. P. 317–322.
394. Goldfarb D. A Family of Variable-Metric Methods Derived by Variational Means // *Math. Comput.* 1970. Vol. 24, № 109. P. 23–26.
395. Shanno D.F. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization //

- Math. Comput. 1970. Vol. 24, № 111. P. 647–656.
396. 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. Vol. 102, № 31. P. 10828.
397. 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. Vol. 105, № 18. P. 6526.
398. Briggs R. et al. Measurement of Body-Centered Cubic Gold and Melting under Shock Compression // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2019. Vol. 123, № 4. P. 45701.
399. Glasmacher U. et al. Phase Transitions in Solids Stimulated by Simultaneous Exposure to High Pressure and Relativistic Heavy Ions // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2006. Vol. 96, № 19. P. 195701.
400. 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. Vol. 105, № 18. P. 6526.