

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора физико-математических наук Бондаренко Геннадия Германовича на диссертацию Волкова Александра Евгеньевича «Моделирование структурно-фазовых изменений, инициированных релаксацией экстремального возбуждения электронной подсистемы диэлектриков в треках быстрых тяжёлых ионов», представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.3. – теоретическая физика

Актуальность темы диссертации

В диссертации А.Е. Волкова исследуются фундаментальные механизмы, управляющие изменениями в атомной и электронной структурах материалов, в результате экстремального возбуждения электронной системы мишени вдоль траекторий быстрых тяжёлых ионов (БТИ), тормозящихся в режиме электронных потерь энергии.

Практическая значимость эффектов облучения БТИ определяется тем, что, комбинируя различные режимы БТИ-облучения и послерадиационного воздействия, например, травления, можно создавать уникальные наноструктурированные материалы: модифицированные поверхности, ансамбли нанокластеров, объёмные структуры, наночастицы, нанотрубки. Кроме этого, облучение пучками БТИ является инструментом модификации генетического материала и лучевой терапии раковых опухолей.

Фундаментальный интерес определяется тем, что ввиду экстремальности возбуждения и его пространственно-временных масштабов, инициированные БТИ процессы не описываются традиционными макроскопическими подходами и требуют разработки новых моделей и методов для исследования механизмов, управляющих кинетикой формируемой экстремально неравновесной системы.

В настоящее время существует острая необходимость в модели, позволяющей на количественном уровне предсказывать результаты облучения различными БТИ, облегчая формулировку целей и выбор методики проведения дорогостоящих экспериментов на ускорителях тяжёлых ионов в условиях острого дефицита пучкового времени. Модели, основанные на привычных макроскопических предположениях, не могут реализовать это желание.

Вышеуказанное аргументирует **мотивацию** представленных в диссертации исследований, и **актуальность** ее тематики.

Целью диссертации А.Е.Волкова декларируется построение, тестирование и применение количественной, не использующей подгоночных параметров модели формирования треков БТИ в диэлектриках.

Поставленные в диссертации задачи и используемые методы обеспечивают результативное достижение названной цели. Поскольку кинетика возбуждения и структурных изменений материалов в треках БТИ состоит из хорошо разделённых

во времени стадий, модель строится по гибридной мультимасштабной схеме. Разработанный Монте-Карло код TREKIS описывает возбуждение электронной и атомной подсистем мишени в нанометрической окрестности траектории налетающего иона. Плотность энергии, переданная атомам, используется, как начальное условие для молекулярно-динамического описания (код LAMMPS) структурно-фазовых изменений в атомной системе, инициированных вносимым возбуждением. В модели активно используются и *ab-initio* методы для описания изменения электронной структуры материала в условиях экстремального электронного возбуждения и связанной с этим изменением потенциальной поверхности атомов. Демонстрируется, что полученные фундаментальные результаты могут служить основой для построения моделей в других задачах, связанных с экстремальным электронным возбуждением, например, реакции диэлектриков на облучение фемтосекундными импульсами лазеров на свободных электронах, и в задачах послерадиационной обработки материалов – модель жидкостного травления треков БТИ в оливине.

Важно, что теоретическая работа поддержана экспериментальными исследованиями в рамках сотрудничества с ведущими научными группами, работающими на ускорителях тяжёлых ионов.

Фундаментальная значимость работы определяется детальной проработкой и анализом механизмов релаксации сильно локализованного электронного возбуждения в конденсированной среде и успешной реализацией концепции гибридной мультимасштабной модели.

Практическая значимость работы связана со способностью модели количественно предсказывать результаты экспериментов по тяжёлоионному облучению и в её возможности, как выделять наиболее интересные для приложений эффекты облучения диэлектриков пучками БТИ, так и обосновывать методику их реализации.

Научная новизна диссертации

Научная новизна исследований полученных результатов очевидна.

Прежде всего, впервые представлена работоспособная модель, способная на микроскопическом уровне количественно и без использования подгоночных параметров описывать возникновение структурно-изменённых треков БТИ. Это позволяет заранее обосновывать реальные цели и планировать методики поиска новых интересных для приложений эффектов БТИ-облучения, используя минимальное количество дефицитного пучкового времени ускорителей тяжёлых ионов. Ни одна научная группа, вовлечённая в исследование эффектов БТИ, не обладает подобным инструментом.

Кроме этого, в рамках решения поставленных в диссертации задач были:

- впервые получены новые фундаментальные результаты: определены, описаны и проанализированы механизмы пространственно-временной эволюции

электронной и атомной системы в нанометрической окрестности траектории (треке) БТИ;

- продемонстрировано принципиальное значение нетермического возбуждения атомной подсистемы в результате резкого изменения межатомного потенциала, инициированного экстремальным возбуждением электронной подсистемы в треке и проведено подробное описание этого эффекта;

- показана возможность нетермического возникновения суперионного состояния в оксиде алюминия в условиях экстремального возбуждения электронной подсистемы;

- построено аналитическое сечение рассеяния релятивистских частиц в конденсированной среде, позволяющее на два порядка сократить время Монте-Карло моделирования;

- построена модель жидкостного травления треков БТИ в оливине и на основе её применения откалибрована экспериментальная методика детектирования тяжёлой компоненты галактических космических лучей в метеоритном оливине.

Важно, что полученные результаты создают необходимый модельный базис для разработки новых методов наноразмерной модификации материалов пучками БТИ.

Мировой приоритет полученных в диссертации фундаментальных результатов закрепляет ведущие позиции за созданной А.Е. Волковым научной школой в области теоретического изучения эффектов облучения тяжёлыми ионами.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, опираются на подробный анализ работ в рамках предметной области, вытекают из результатов проведенных исследований, научно обоснованы и являются следствием полученных новых экспериментальных данных. Обоснованность выводов подкрепляется согласием экспериментальных результатов с теорией.

Наряду с непротиворечивостью, самосогласованностью и экспериментальным подтверждением численных и аналитических результатов, а также грамотным применением в работе проверенных аналитических и численных методов, **достоверность и высокий научный уровень** полученных результатов подтверждается их публикацией в ведущих международных журналах. 66 статей автора из 83 представленных в диссертации, опубликованы в журналах 1-го и 2-го квартилей списка SJR 2023 года. Эти работы активно цитируются. Все полученные результаты прошли апробацию на многочисленных профильных международных конференциях, где они представлялись в основном в виде устных докладов.

Общая характеристика работы. Диссертация А.Е. Волкова изложена на 255 страницах. В ней содержится введение, пять глав, заключение, список из 83 публикаций автора по теме диссертации из перечня ВАК и список цитируемой

литературы из 400 наименований. Изложенный в диссертации материал иллюстрируется 11 таблицами и 100 рисунками. Это системный законченный труд, в котором последовательно решаются поставленные задачи и результативно подтверждается продуктивность выбранного автором подхода.

Во введении производится обзор наблюдаемых эффектов БТИ-облучения и анализируются проблемы существующих моделей этих эффектов. Проводится исчерпывающий анализ научной литературы по теме диссертации, ясно показывающий место и объём вклада представленного исследования в изучаемую проблематику. Обосновывается актуальность работы, и формулируются её цели, задачи и положения, выносимые на защиту, которые последовательно раскрываются в главах 1-5. Обсуждается и обосновывается предлагаемая мультимасштабная методика исследования кинетики формирования треков БТИ. Введение убедительно показывает научную новизну, фундаментальную и практическую значимость полученных результатов. Из введения также следует, что работа достаточно апробирована в экспертном сообществе на профильных международных и отечественных высокорейтинговых конференциях. Указывается, что результаты работы опубликованы в 83 статьях, опубликованных в ведущих международных рецензируемых журналах. Во всех перечисленных работах вклад автора был определяющим (в теоретической части в совместных работах с экспериментальными группами).

В первой главе на основании подробного анализа сделан вывод о том, что предположения, лежащие в основе существующих макроскопических моделей формирования треков БТИ, не применимы на ультракоротких пространственно-временных масштабах трека и реализуемом экстремальном уровне возбуждения материала. Поэтому, подобные модели вынужденно используют процедуры подгонки, т.е. не обладают предсказательной силой.

Указывается, что проблема построения адекватной явлению модели может быть решена, основываясь на мультимасштабном характере кинетики возбуждения и структурных изменений в треках БТИ. Построение, тестирование и применение подобной мультимасштабной модели формирования структурно-изменённых треков БТИ в диэлектриках декларируется, как главная цель диссертации. В конце главы формулируются задачи, решаемые в представленной работе и обосновывается выбор методов исследования.

Во второй главе обсуждается построенная Монте-Карло модель TREKIS возбуждения электронной и атомной подсистем материала - ключевая часть представляемой мультимасштабной модели формирования трека. В основанном на методе индивидуальных соударений коде учитываются все основные процессы: ионизация атомов мишени налетающим БТИ, кинетика всех возникающих поколений электронов и дырок и их упругое и неупругое взаимодействие со средой, Оже-процессы и радиационные распады дырок на глубоких оболочках,

образование и поглощение фотонов. Сечения рассеяния, используемые в TREKIS, основываются на формализме динамического структурного фактора – функции потерь, что позволяет учесть коллективную реакцию электронного и атомного ансамблей мишени на вносимое возбуждение. Функции потерь материалов восстанавливаются из оптических данных по алгоритму Ричи-Хауи. На основе алгоритма Ричи и Хоуи разработан метод построения аналитического вида сечения рассеяния релятивистских частиц в конденсированной среде, что является новым фундаментальным результатом, позволяющим на два порядка сократить время Монте-Карло расчётов.

В главе, с учётом всех вышеупомянутых процессов, представлены результаты моделирования кинетики формирования возбуждённого состояния электронной системы мишени вокруг траектории БТИ. Показывается, что уже на временах, порядка 1 фс после пролёта иона, формируется бимодальное распределение возбуждённых электронов, в основной своей массе состоящее из термализованных электронов с энергией $\sim 10-100$ эВ и небольшого количества баллистических электронов высоких энергий, формирующих фронт возбуждения на периферии возбуждённой области. Показано, что к моменту остывания электронной подсистемы (100 фс) около 60% энергии, потерянной БТИ, аккумулируется в виде потенциальной энергии электрон-дырочных пар.

В третьей главе анализируется обмен энергией между релаксирующей электронной и ионной подсистемами диэлектриков. Демонстрируется, что ввиду быстрого остывания электронной подсистемы ($\sim 50-100$ фс) производство наблюдаемых структурных изменений в треках БТИ требует экстремально высокой скорости передачи энергии в решётку, которая не может быть обеспечена только рассеянием электронов и дырок на атомном ансамбле.

В рамках решения этой проблемы, указывается на существование отличного от рассеяния адиабатического канала передачи энергии от возбуждённой электронной к ионной подсистеме мишени. Этот канал инициируется мгновенным, по сравнению с характерным динамическим временем атомного ансамбля, изменением межатомного потенциала и ускорением атомов («нетермический нагрев»), инициируемых резким экстремальным возбуждением электронной подсистемы. Учёт этого канала в дополнение к рассеянию электронов и дырок даёт поток энергии в атомную систему, обеспечивающий наблюдаемые структурные изменения в треках БТИ в рассматриваемых диэлектриках.

Обнаруженный нетермический эффект схлопывания запрещённой зоны диэлектриков на временах остывания электронной подсистемы (~ 100 фс) позволил учесть «нетермический нагрев» атомов в треке БТИ, конвертируя потенциальную энергию образовавшихся электрон-дырочных пар в кинетическую энергию атомов.

Четвёртая глава представляет результаты молекулярно-динамического моделирования (LAMMPS) структурных изменений в треках БТИ в диэлектриках

(MgO, Al₂O₃, YAG (Y₃Al₅O₁₂), Mg₂SiO₄) с использованием полученных с помощью TREKIS профилей выделенной в атомную систему энергии к моменту релаксации электронного возбуждения. Определялись пороговые для формирования треков в различных материалах электронные потери энергии ионов. Изучалась пространственно-временная эволюция плотности материала и возникающих упругих полей около траектории иона. Полученные результаты сравнивались с экспериментальными данными.

Были определены параметры и морфология начального, обычно разупорядоченного, повреждения решётки в горячем треке. Впервые детально изучен эффект релаксации (рекристаллизации) этого повреждения и его влияние на окончательную структуру треков в различных диэлектриках в зависимости от сложности атомной структуры и параметров подвижности атомов: полная рекристаллизация первичного повреждения (MgO), возникновение прерывистой цепочки дефектных областей вдоль траектории иона (Al₂O₃), стабилизация аморфной цилиндрической области (YAG).

Впервые реализована возможность описания структурных изменений (в Mg₂SiO₄) вдоль всей траектории налетающего иона (10-100 мкм). Показано, что положение области максимальных повреждений на траектории иона не совпадает с положением Брегговского пика его электронных потерь энергии. Показано и различие в пороговых значениях высаживаемой энергии, стимулирующей начало структурных изменений в начале и в конце траектории. Эти эффекты являются проявлением «эффекта скорости» – различного спектра электронов, генерируемых ионами различных энергий. Количественный прогноз структурных изменений вдоль всей траектории налетающего иона чрезвычайно важен для разработки методов объёмного наноструктурирования материалов пучками БТИ.

Обнаружен и экспериментально подтверждён эффект формирования дефектной области, соединяющей повреждённые ядра близко расположенных треков. Отжиг повреждённых треков объясняет эффект насыщения количества треков при увеличении дозы облучения, до величины 10^{12} см⁻² (Al₂O₃).

Показано, что убедительная демонстрация способности разработанной модели предсказывать эффекты БТИ-облучения в различных диэлектриках без использования подгоночных процедур уже используется при постановке экспериментов и анализе их результатов.

В пятой главе приводятся примеры применения разработанных методов для решения задач, имеющих в своём основании экстремальное возбуждение электронной подсистемы материалов.

Модель жидкостного травления структурно изменённых и химически активированных треков БТИ построена для калибровки трековой экспериментальной методики регистрации в метеоритном оливине ((Mg_{0.88}Fe_{0.12})₂SiO₄) следов тяжёлой компоненты галактических космических лучей.

Химическая активация материала вдоль траектории ионов определялась с использованием результатов моделирования в рамках построенной мультимасштабной модели. Экспериментальные значения скорости травления треков тяжёлых ионов оказалась в хорошем согласии с рассчитанными, что позволило провести взаимную калибровку модели и экспериментальной методики.

Результаты по влиянию нетермического механизма на обмен энергией между электронной и ионной подсистемами дополнились демонстрацией не только нетермического плавления, но и возникновения суперионного состояния окиси алюминия в результате экстремального возбуждения электронной подсистемы. Это суперионное состояние характеризуется жидкостным поведением только подрешётки кислорода. Более того, изменение ширины запрещённой зоны в результате нетермического механизма может вызывать появление суперионных состояний с разным типом электронной проводимости: диэлектрической, полупроводниковой, металлической. Показано, что охлаждение суперионного состояния, производимое при давлениях больших 400 ГПа, стабилизирует изменения: подрешётка кислорода замораживается в аморфном состоянии, а подрешётка алюминия остаётся кристаллической. Возможность создания суперионного состояния экстремальным электронным возбуждением никогда ранее не упоминалось. Возникновение подобного состояния наблюдалось лишь для воды при давлениях, характерных для центров планет-гигантов. Автор отмечает, что время возникновения суперионного состояния меньше, чем время остывания пятна фемтосекундного рентгеновского лазера на свободных электронах, что делает обоснованным экспериментальный поиск суперионных состояний в диэлектриках с использованием этих лазеров (pump-probe эксперименты).

В заключении автор суммирует итоги и основные результаты выполненной диссертационной работы.

Автореферат и публикации полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация А.Е.Волкова – это системный и завершённый труд, описывающий все этапы проведённых исследований от определения цели и постановки задачи до убедительного представления полученных результатов и демонстрации продуктивности предложенного автором подхода. Все защищаемые положения диссертации полностью доказаны автором. Работа легко читается, чему способствует хорошо подобранный и наглядный иллюстративный материал. Оригинальные и очень интересные результаты и разработанные новые методы открывают новые возможности для разработки методик создания пространственно-анизотропных структур.

Из публикаций автора видно, что им создана научная школа мирового уровня занимающая лидирующие позиции в моделировании эффектов облучения материалов пучками быстрых тяжёлых ионов.

По диссертации имеется ряд **вопросов и замечаний**:

1. Возможно ли подробное исследование неравновесных фаз, которые могут последовательно возникать при релаксации первоначально повреждённой области при остывании трековой области?

2. Следует ли вводить характеристики фазовой диаграммы, например, температуру плавления, для фиксации порога образования трека?

3. При определении радиального размера трека не приводится строгого критерия его определения.

4. В списке литературы публикации, вышедшие в оригинальном варианте на русском языке, зачем-то даются в переводной версии на английском языке, например, монография [188] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика, ч.1, 3-е изд., М: Наука; статьи [3], [32], [52], [312] опубликованы в журнале «Успехи физических наук», [53] [87] – в «Журнале экспериментальной и теоретической физики» (ЖЭТФ), [192], [235] – в журнале «Письма в ЖЭТФ».

Указанные замечания не снижают значимость и общую оценку диссертационной работы. Работа А.Е. Волкова представляет собой самостоятельное, законченное и самосогласованное научное исследование, в результате которого на высоком научном уровне решена крупная научная проблема.

Диссертационная работа Волкова Александра Евгеньевича по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора физико-математических наук, а её автор А.Е. Волков несомненно заслуживает присвоения ему учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.3. – теоретическая физика.

Доктор физико-математических наук,
профессор, профессор-исследователь
Московского института электроники
и математики им. А.Н. Тихонова
Национального исследовательского
университета

"Высшая школа экономики"

Бондаренко Геннадий Германович

e-mail: gbondarenko@hse.ru

дата составления отзыва:

«28» 08 2024 г.

Подпись **заведую**

Ведущий специалист
Директор ИИ