

## ОТЗЫВ

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

В диссертационной работе А.Е. Волкова проведены исследования закономерностей кинетики формирования структурно-изменённых треков быстрых тяжёлых ионов (БТИ), тормозящихся в диэлектриках в режиме электронных потерь энергии.

Экстремальное возбуждение электронной подсистемы, нанометрическая пространственная и субпикосекундная временная шкала вовлечённых процессов, пробег ионов в режиме электронного торможения до сотен микрометров делают облучение пучками БТИ уникальным инструментом наноструктурирования объёма и поверхности материалов, создания ансамблей нанокластеров, нанотрубок и нанофильтров. Облучение пучками БТИ применяется для модификации генетического материала и в лучевой терапии раковых опухолей.

Разработка новых технологических методов, основанных на БТИ-облучении остро нуждается в модели, позволяющей на количественном уровне предсказывать результаты облучения различными ионами. Наличие такой модели принципиально облегчит формулировку целей и выбор эффективной методики проведения дорогостоящих экспериментов в условиях острого дефицита пучкового времени на небольшом количестве ускорителей тяжёлых ионов. Модели, основанные на привычных макроскопических предположениях, не могут реализовать это желание, ввиду экстремальности возбуждения и его пространственно-временных масштабов. Требуется построение новой модели, основывающейся на методах, способных описать совместную фемтосекундную кинетику возбуждения и релаксации сильно неравновесных электронного и атомного ансамблей мишени в нанометрической окрестности траектории БТИ. Решение этой задачи формирует **мотивацию** представленных и диссертации исследований, и **актуальность** их тематики.

Построение, тестирование и применение количественной, не использующей подгоночных параметров модели формирования треков БТИ в диэлектриках является главной **целью** диссертации А.Е.Волкова.

Кинетика возбуждения и структурных изменений материалов в треках БТИ делится на хорошо разделённых во времени стадии. Эта фундаментальная особенность определяет поставленные в диссертации **задачи** и используемые **методы**, которые обеспечивают результативное достижение заявленной цели. Для

построения модели используется гибридной мультимасштабная схема. На временах до 100 фс после пролёта иона для описания возбуждения мишени в нанометрической окрестности траектории налетающего иона используется оригинальный Монте-Карло код TREKIS. Затем, молекулярно-динамический код LAMMPS использует плотность энергии, переданную атомам, как начальное условие для описания реакции атомной системы, на вносимое возбуждение. Для моделирования изменения электронной структуры материала в условиях экстремального электронного возбуждения и связанным с этим изменением межатомного потенциала используются *ab-initio* методы. Теоретическая работа и моделирование поддержаны экспериментальными исследованиями ведущих научными групп, работающих на ускорителях тяжёлых ионов (ОИЯИ; GSI, Дармштадт; IMP, Ланчжоу).

В диссертации показывается, что модель и результаты, полученные на её основе, могут быть использованы в других задачах, связанных с экстремальным электронным возбуждением материалов.

**Фундаментальную значимость** работы определяется, как самим фактом успешной реализацией концепции гибридной мультимасштабной модели микроскопической модели, способной без использования подгоночных параметров описать реакцию материала на экстремальное электронное возбуждение, так и выделением, детальной проработкой и анализом фундаментальных механизмов управляющих реакцией материалов на это возбуждение.

**Практическая значимость** работы связана со способностью количественно предсказывать результаты экспериментов по тяжёлоионному облучению и, следовательно, ставить задачи для этих экспериментов, определять наиболее эффективную стратегию их проведения, а также выделять наиболее интересные для приложений эффекты облучения диэлектриков пучками БТИ.

**Научная новизна и приоритет** полученных в диссертации фундаментальных результатов закрепляет ведущие позиции созданной А.Е.Волковым научной школой в сообществе, занимающемся изучением эффектов БТИ-облучения. Впервые представлена работоспособная модель, способная на микроскопическом уровне без использования подгоночных параметров количественно описывать возникновение наблюдаемых треков БТИ. Это позволяет заранее обосновывать и тестировать цели и методики предполагаемых экспериментальных исследований, проводить поиск новых интересных для приложений эффектов, используя минимальное количество дефицитного пучкового времени ускорителей тяжёлых ионов. Ни одна вовлечённая в исследования эффектов БТИ группа, не обладает подобным инструментом.

Впервые: определены, количественно описаны и проанализированы механизмы эволюции электронной и атомной систем в нанометрической окрестности траектории (треке) БТИ; показано принципиальное значение инициированного экстремальным возбуждением электронной подсистемы нетермического возбуждения атомной подсистемы в треке БТИ в результате резкого



изменения межатомного потенциала и проведено подробное описание этого эффекта; показана возможность возникновения суперионного состояния в  $Al_2O_3$ , инициированного экстремальным электронным возбуждением; предложен и реализован метод построения аналитического сечения рассеяния релятивистских частиц в конденсированной среде, позволившего на два порядка сократить время Монте-Карло моделирования; построена и оттестирована модель жидкостного травления треков БТИ в оливине и на основе её применения откалибрована экспериментальная методика детектирования тяжёлой компоненты галактических космических лучей в метеоритном оливине. В результате проведённых работ создан необходимый модельный базис для разработки и тестирования новых методик наноразмерной модификации материалов пучками БТИ.

Для всех представленных в диссертации результатов **личный вклад** автора в их получении и анализе являлся определяющим.

**Достоверность** полученных результатов, их **высокий научный уровень** подтверждается непротиворечивостью и самосогласованностью полученных численных и аналитических результатов, их экспериментальным подтверждением, а также профессиональным применением в работе проверенных аналитических и численных методов. Достоверность результатов подтверждается и их публикацией в ведущих международных журналах высокого рейтинга. 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 представленные в диссертации результаты прошли **апробацию** в виде устных докладов на многочисленных профильных международных конференциях.

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа А.Е. Волкова изложена на 255 страницах и содержит введение, пять глав, заключение, список из 83 публикаций автора из перечня ВАК по теме диссертации и список цитируемой литературы из 400 наименований. Работа иллюстрируется 11 таблицами и 100 рисунками. В системной и законченной работе последовательно решаются все поставленные задачи. Полученные результаты подтверждают продуктивность выбранного автором подхода.

**Во введении** производится обзор моделей формирования треков БТИ и анализируются фундаментальные проблемы этих моделей, проводится подробный анализ научной литературы по теме диссертации. Обосновывается актуальность работы. Формулируются цели, задачи и положения, выносимые на защиту. Обосновывается мультимасштабная методика исследования кинетики формирования треков БТИ. Введение убедительно показывает научную новизну, место и вклад представленного исследования в БТИ-проблематику, а также фундаментальную и практическую значимость полученных результатов. Указано, что работа апробирована в экспертном сообществе на профильных

высокорейтинговых конференциях и что результаты работы опубликованы в 83 статьях в ведущих международных рецензируемых журналах.

**В первой главе** на основании подробного анализа показывается, что основные предположения существующих моделей формирования треков БТИ не применимы при экстремальном уровне возбуждения материала в треках. Подобные модели вынужденно используют процедуры подгонки и не обладают предсказательной силой.

Делается вывод о том, что проблема построения реалистической модели может быть решена, основываясь на мультимасштабном характере кинетики возбуждения и структурных изменений в треках БТИ. Главная цель диссертации формулируется, как построение подобной модели, её тестирование и применение к исследованию формирования структурно-изменённых треков БТИ в диэлектриках. Формулируются задачи, решаемые в представленной работе и обосновывается выбор методов исследования.

**Во второй главе** обсуждается структура и приближения построенной Монте-Карло модели TREKIS возбуждения материала - основной части представляемой мультимасштабной модели формирования трека БТИ. Код базируется на методе индивидуальных соударений и учитывает все основные процессы: ионизацию атомов мишени налетающим БТИ, кинетику 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. TREKIS использует сечения рассеяния, основанные на функции потерь (ФП), восстановленной из оптических данных по алгоритму Ричи-Хауи. Это позволяет учесть коллективную реакцию мишени на вносимое возбуждение. Для описания рассеяния частиц высоких энергий, на основе алгоритма Ричи-Хауи построен аналитический вид сечения рассеяния релятивистских частиц в конденсированной среде. При построении не производится обычное деление столкновений на близкие и далёкие. Этот новый фундаментальный результат, позволяет на два порядка сократить время Монте-Карло расчётов, описывающих эволюцию электронного ансамбля в треках БТИ высоких энергий.

В главе представлены результаты моделирования кинетики пространственно-временной эволюции возбуждённого состояния электронной системы мишени в нанометрической окрестности траектории БТИ. Демонстрируется, что уже на временах, порядка 1 фс после пролёта иона, формируется бимодальное распределение возбуждённых электронов. Это распределение состоит из большого количества термализованных электронов с энергией  $\sim 10-100$  эВ и немногих баллистических электронов высоких энергий, формирующих фронт возбуждения, распространяющийся от траектории иона. Показано, что к моменту остывания электронной подсистемы и окончания расчёта (100фс) потенциальная энергии



электрон-дырочных пар аккумулирует около 60% энергии, выделенной пролетевшим БТИ.

**В третьей главе** исследуется обмен энергией между релаксирующей электронным и атомным ансамблями диэлектриков в треках БТИ. Отмечается, что производство наблюдаемых структурных изменений в треках БТИ требует экстремально высокой скорости передачи энергии в решётку, ввиду быстрого остывания электронной подсистемы (~50-100 фс). Показывается, что подобная скорость не может быть обеспечена рассеянием генерируемых в треке электронов и дырок на атомном ансамбле. Демонстрируется существование отличного от рассеяния адиабатического механизма передачи энергии в атомную решётку мишени. Этот канал инициируется мгновенным изменением межатомного потенциала и ускорением атомов, из-за резкого экстремального возбуждения электронной подсистемы. Суммарный учёт этого «нетермического нагрева» и рассеяния электронов и валентных дырок обеспечивает поток энергии в атомную систему, необходимый для инициирования наблюдаемых структурных изменений в треках БТИ в рассматриваемых диэлектриках. Обнаружен нетермический эффект схлопывания запрещённой зоны диэлектриков на временах остывания электронной подсистемы (~100 фс) в треке БТИ. Это позволило моделировать «нетермический нагрев» атомов, конвертируя потенциальную энергию образовавшихся в треке электрон-дырочных пар в кинетическую энергию атомов.

**В четвёртой главе** представлены результаты молекулярно-динамического моделирования (LAMMPS) структурных изменений в треках БТИ в MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и др.. В качестве начального условия используется полученный с помощью TREKIS профиль выделенной в атомную систему материала энергии к моменту релаксации электронного возбуждения. Были получены пороговые электронные потери энергии ионов, необходимые для формирования структурно модифицированных треков в этих материалах. Описана пространственно-временная эволюция плотности материала и возникающих упругих полей вблизи траектории иона.

В результате моделирования, были определены параметры начального, обычно разупорядоченного, повреждения атомной решётки в горячем треке. Впервые детально изучено влияние эффекта релаксации первичного повреждения на формирование окончательной структуры треков в различных диэлектриках. Определены зависимости возможности и скорости этой релаксации от сложности атомной структуры и параметров подвижности атомов мишени: полная рекристаллизация первичного повреждения в MgO, образование прерывистой цепочки дефектных кластеров вдоль траектории иона в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и стабилизация аморфной области в YAG.

В рамках диссертационной работы впервые продемонстрирована возможность количественного описания структурных изменений (в Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) вдоль всей

траектории налетающего иона (10-100 мкм), что чрезвычайно важно для разработки методов объёмного наноструктурирования материалов пучками БТИ. Оказалось, что область максимальных повреждений не совпадает на траектории иона с положением максимума (брегговского пика) его электронных потерь энергии. Это свойство является проявлением «эффекта скорости» – различного спектра электронов, генерируемых ионами различных энергий. Проявлением этого эффекта является и различие в полученных пороговых значениях электронных потерь энергии ионов, инициирующих начало структурных изменений в начале и в конце трека.

Моделирование продемонстрировало формирование дефектной области, соединяющей повреждённые ядра близко расположенных треков при увеличении флюенса ( $Al_2O_3$ ). Этот эффект был подтверждён экспериментально. Как и в эксперименте, при моделировании наблюдался отжиг повреждённых областей вновь появляющимися треками, что объясняет экспериментальный эффект насыщения количества наблюдаемых треков при увеличении дозы облучения до величины  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

Результаты, приведённые в главе, демонстрируют, что способность разработанной модели предсказывать эффекты БТИ-облучения без использования процедур подгонки уже активно используется при постановке экспериментов и анализе их результатов.

**В пятой главе** автор приводит результативные примеры применения полученного знания для решения задач, связанных с экстремальным возбуждением электронной подсистемы материалов.

Для калибровки трековой методики регистрации в метеоритном оливине ( $(Mg_{0.88}Fe_{0.12})_2SiO_4$ ) треков сверхтяжёлых ядер из состава галактических космических лучей построена модель жидкостного травления структурно изменённых и химически активированных треков БТИ. Моделирование структурных изменений с использованием построенной мультимасштабной модели использовалось для определения химической активации материала вдоль траектории ионов в приближении теории активированного комплекса. Рассчитанные значения скорости травления треков ионов оказалась в хорошем согласии с экспериментальными. Это позволило провести взаимную калибровку модели травления и экспериментальной методики.

Продemonстрировано не только нетермическое плавление, но и возникновение по нетермическому механизму суперионного состояния  $Al_2O_3$  в результате экстремального возбуждения электронной подсистемы материала. В этом состоянии подрешётка кислорода демонстрирует жидкостное поведение, тогда как алюминиевая подрешётка остаётся кристаллической. Показано, что в зависимости от степени электронного возбуждения, различие в нетермическом изменении ширины запрещённой зоны может вызывать возникновение суперионных состояний с разным типом электронной проводимости: диэлектрической, полупроводниковой,



металлической. Возможность создания суперионного состояния диэлектрика в результате экстремального возбуждения его электронной подсистемы никогда ранее не упоминалось. Охлаждение суперионного состояния при давлениях больших 400 ГПа, стабилизирует изменения структуры: кислородная подрешётка замораживается в аморфном состоянии, а алюминиевая остаётся кристаллической. Поскольку время возникновения суперионного состояния меньше времени остывания пятна фемтосекундного рентгеновского лазера на свободных электронах, автор делает вывод об обоснованности поиска условий существования суперионных состояний в диэлектриках с использованием этих лазеров (pump-probe эксперименты).

**В заключении** автор приводит основные результаты выполненной диссертационной работы.

**Автореферат и публикации** полностью соответствует содержанию диссертации. Публикации автора показывают, что им создана научная школа мирового уровня, занимающая ведущие позиции в аналитической проработке и моделировании эффектов облучения материалов пучками быстрых тяжёлых ионов.

Диссертация А.Е. Волкова – это завершённый труд, системно и профессионально описывающий все этапы исследований от постановки задачи до убедительного представления полученных результатов. Ясно продемонстрирована и продуктивность предложенного автором подхода. Автор полностью доказал все защищаемые положения диссертации. Работа хорошо написана и легко читается. Этому способствует тщательно подобранный и наглядный иллюстративный материал. Созданная модель и полученные на её основе оригинальные результаты предоставляют возможности для разработки новых методик создания пространственно-анизотропных структур.

При чтении диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. Недостаточно разъяснено предположение о рассеивании на невозмущённой мишени иона и генерируемых в ионизационных каскадах электронов и валентных дырок.

2. В качестве начального условия для молекулярно-динамического моделирования реакции атомной системы на вносимое возбуждение используется профиль переданной в решётку энергии в виде набора цилиндрических термализированных слоёв. Следовало бы пояснить, почему нет выделенного направления переданного импульса от траектории налетающего иона.

3. В пятой главе не указывается, зависит ли возникновение и стабилизация суперионной фазы в оксиде алюминия от порядка приложения экстремального давления, до или после повышения электронной температуры.

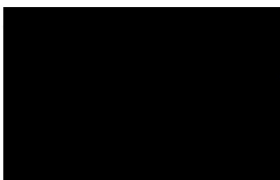
Указанные замечания не снижают общую оценку диссертационной работы А.Е. Волкова и её значимость. Диссертация представляет собой самостоятельное и законченное исследование, на высоком научном уровне решившее серьёзную научную проблему.

Диссертационная работа Волкова Александра Евгеньевича по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов соответствует всем 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, доцент  
Специальность 1.3.8 физика конденсированного состояния,  
Заведующий лабораторией «Цифровое материаловедение»  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

kancela@misis.ru

<https://misis.ru/>



Сорокин Павел Борисович

ПОДПИС  
Проректор  
и общим во  
НИТУ МИ

ЗАВЕРЯЮ

И.М. Исаев

04.09.2024



Ниже приводится список моих основных работ по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Entani S., Larionov K.V., Popov Z.I., Takizawa M., Mizuguchi M., Watanabe H., Li S., Naramoto H., Sorokin P.B., Sakai S. Non-chemical fluorination of hexagonal boron nitride by high-energy ion irradiation // *Nanotechnology* 2020, V. 31, P. 125705
2. Erohin S.V., Ruan Q., Sorokin P.B., Yakobson B.I. Nano-thermodynamics of chemically induced graphene-diamond transformation // *Small*, 2020, V. 16, № 47, P. 2004782
3. Tang D.M., Erohin S.V., Kvashnin D.G., Demin V.A., Cretu O., Jiang S., Zhang L., Hou P.X., Chen G., Futaba D.N., Zheng Y., Xiang R., Zhou X., Hsia F.C., Kawamoto N., Mitome M., Nemoto Y., Uesugi F., Takeguchi M., Maruyama S., Cheng H.M., Bando Y., Liu C., Sorokin P.B., Golberg D. Semiconductor nanochannels in metallic carbon nanotubes by thermomechanical chirality alteration // *Science* 2021, V.374, № 6575, P. 1616–1620
4. Erohin S.V., Churkin V.D., Vnukov N.G., Visotin M.A., Kovaleva E.A., Zhukov V.V., Antipina L.Yu., Tomashevich Ye.V., Mikhlin Yu.L., Popov M.Yu., Churilov G.N., Sorokin P.B., Fedorov A.S. Insights into fullerene polymerization under the high pressure: The role of endohedral Sc dimer // *Carbon* 2022, V.189, P. 37-45
5. Antonova I.V., Nebogatikova N.A., Erohin S.V., Prenas V.A., Smovzh D.V., Suprun E.A., Volodin V.A., Olejniczak A., Sorokin P.B. Nanostructuring of CVD graphene by high-energy heavy ions // *Diamond and Related Materials* 2022, V. 123, P. 108880
6. Emelin E.V., Cho H.D., Korepanov V.I., Varlamova L.A., Erohin S.V., Kim D.Y., Sorokin P.B., Panin G.N. Formation of diamane nanostructures in bilayer graphene on langasite under irradiation with a focused electron beam // *Nanomaterials* 2022 V. 12, № 24, P. 4408
7. Zhukov V.V., Erohin S.V., Churkin V.D., Vnukova N.G., Antipina L.Yu., Elesina V.I., Visotin M.A., Tomashevich Ye.V., Popov M.Yu., Churilov G.N., Sorokin P.B., Fedorov A.S. Feature of the endohedral metallofullerene  $Y@C_{82}$  and  $Gd@C_{82}$  polymerization under high pressure // *J. Phys. Chem. C* 2022 V. 126, № 40, P. 17366
8. Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Gutakovskii A.K., Smovzh D.V., Volodin V.A., Sorokin P.B. Visualization of swift ion tracks in suspended local diamondized few-layer graphene // *Materials* 2023, V. 16, № 4, P. 1391
9. Emelin E.V., Cho H.D., Korepanov V.I., Varlamova L.A., Klimchuk D.O., Erohin S.V., Larionov K.V., Kim D.Y., Sorokin P.B., Panin G.N. Resistive Switching in Bigraphene/Diamane Nanostructures Formed on a  $La_3Ga_5SiO_{14}$  Substrate Using Electron Beam Irradiation // *Nanomaterials* 2023, 13, 2978
10. Tomilin L.F., Erohin S.V., Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Gutakovskii A.K., Volodin V.A., Korneeva E.A., Sorokin P.B. 2D diamond structures in multilayer graphene: Simulation and experimental observation // *Carbon* 2024, V. 220, P. 118832