

Воронков Роман Анатольевич

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

Специальность: 01.04.02

«Теоретическая физика»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020

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

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

Официальные оппоненты: **Рогожкин Сергей Васильевич**, доктор физико-математических наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение «Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», начальник отдела.

Дмитриенко Владимир Евгеньевич, доктор физико-математических наук. Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, главный научный сотрудник.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Защита диссертации состоится « 7 » декабря 2020 г. в 12 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д **002.023.02** при Физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

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

Автореферат разослан « » _____ 20 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Вагин К.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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

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

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

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

Развитие вычислительной техники позволило создать модели, свободные от макроскопических предположений [14]. Для исчерпывающего описания кинетики возбужденного вещества эти модели предполагают учет многочисленных эффектов, часто требующих ресурсоемких квантовомеханических расчетов. Например, рассматриваемое в данной работе изменение межатомного потенциала под дей-

ствием сильного электронного возбуждения может приводить к атермическому плавлению – деструктуризации решетки облученной мишени за субпикосекундные времена без ее существенного нагрева [15].

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

Цели и задачи работы

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

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

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

Результаты работы, выносимые на защиту

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

2. Демонстрация возможности существования ранее не наблюдавшихся фаз в диэлектриках, облучаемых фемтосекундными лазерами. В частности, для Al_2O_3 показана возможность возникновения суперионного состояния, при котором подрешетка алюминия остается стабильной, а подрешетка кислорода атермически плавится за ~ 300 фс. В оксиде титана описана кинетика появления новой метаста-

бильной фазы, остающейся устойчивой даже после релаксации электронного возбуждения.

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

Научная новизна работы

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

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

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

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

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

Достоверность

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость работы

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

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

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

Методология и методы исследования

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

Расчеты проводились на современных высокопроизводительных вычислительных компьютерных системах (кластерах) НИЦ Курчатовский институт и

Центра по изучению тяжелых ионов имени Гельмгольца (GSI, Дармштадт, Германия).

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

Апробация работы

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

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

Личный вклад автора

1. Определен уровень электронного возбуждения в MgO и ZnO в нанометрической окрестности траекторий быстрых тяжелых ионов, что позволило оценить значимость эффектов, вызванных изменением межатомного потенциала для кинетики формирования треков БТИ.
2. При помощи программного пакета Quantum Espresso на основе теории функционала плотности предсказаны пороговые уровни электронного возбуждения, приводящие к атермическим фазовым переходам в Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , NaCl. Исследована кинетика этих переходов.
3. Показана возможность существования суперионного состояния Al_2O_3 – состояния одновременно проявляющего свойства твердого тела и жидкости в одном материале.
4. Показана зависимость стабильности запрещенной зоны от степени ионности межатомных связей в диэлектриках и уровня возбуждения электронной подсистемы материала.

Публикации автора

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

Структура и объем работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

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

Рассмотрены возможные физические процессы в треках БТИ и пятнах ЛСЭ, а также их характерные пространственно-временные масштабы. Приведены примеры прикладного применения.

Дан обзор современного состояния теоретических моделей описывающих кинетику треков БТИ и пятен ЛСЭ. Рассмотрены достоинства и недостатки существующих моделей и определены ключевые физические процессы, которые зачастую не учитываются или недостаточно хорошо изучены, но могут оказывать существенное влияние на кинетику мишени, облучаемой пучками БТИ и фемтосекундными лазерами.

Проведен анализ эффекта изменения межатомного потенциала под действием экстремальных электронных возбуждений, суть которого приведена ниже.

При облучении материала БТИ или ЛСЭ внесенная начальная избыточная энергия аккумулируется в электронной подсистеме вещества [3]. В результате релаксации, часть этой энергии передаётся в решётку, что в конечном итоге может приводить к структурным изменениям в материале мишени [4,5].

Однако, структурные изменения в решётке могут произойти еще на ранних стадиях кинетики электронной подсистемы, когда ее возбуждение характеризуется прежде всего изменением электронной плотности. Это, в свою очередь, может кратковременно изменить межатомный потенциал, который формируется в значительной степени и электронной подсистемой.

При достаточном уровне электронного возбуждения и времени его воздействия, измененный потенциал может стимулировать структурно-фазовые изменения в материале, вплоть до полной деструктуризации его решетки, вызывая атермическое плавление: плавление вещества без существенного повышения температуры ионной подсистемы [15]. Возможны и переходы между различными структурно-фазовыми и аллотропными модификациями вещества, в том числе неравновесными при обычных условиях [17].

Явление атермического плавления известно в задачах взаимодействия фемтосекундных лазеров с веществом около трех десятилетий. Однако, до сих пор оно остается относительно плохо изученным в силу высоких требований к экспериментальному оборудованию и вычислительным ресурсам. На сегодняшний день исследовано лишь несколько материалов (в основном вещества с ковалентной связью: кремний, алмаз, полупроводники III-V групп; и металлы). Общие закономерности, связанные с атермическим плавлением, до сих пор не установлены. Возможность изучения фундаментальных закономерностей и необычных эффектов, вызываемых сильным электронным возбуждением, стимулируют интерес к расширению круга изучаемых материалов.

На основании анализа основных нерешённых проблем атермических изменений материалов под действием сильного электронного возбуждения определены и сформулированы задачи, обоснован выбор тематики и методов представленных в работе исследований.

Во второй главе использование Монте-Карло (МК) программы TREKIS [18] позволило получить характерные параметры электронного возбуждения в треках БТИ в MgO и ZnO.

Особенностью применяемой МК TREKIS является учет коллективной реакции электронной и ионной подсистемы мишени на вносимое возбуждение. Сечения взаимодействия налетающей частицы (электрона, валентной дырки, генерирующего каскад электронов иона) с электронной и ионной подсистемами материала, определяющие вероятности рассеяния на атомах и электронных оболочках, а также переданную при рассеянии энергию, строятся в рамках формализма дина-

мического структурного фактора (ДСФ) – комплексной диэлектрической функции (КДФ) материала.

В первом борновском приближении, сечение рассеяния частицы на системе взаимодействующих рассеивателей факторизуется на два множителя [19].

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = A \cdot S(\mathbf{q}, \omega) \quad (1)$$

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

В случае налетающей заряженной частицы, ДСФ мишени связан с ее комплексной диэлектрической функцией $\varepsilon(\omega, \mathbf{q})$ (КДФ) флуктуационно-диссипационной теоремой [20]. В этом случае, сечение приобретает следующий вид:

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

Здесь, σ - это сечение рассеяния (дважды дифференцированное по переданной энергии $\hbar\omega$ и импульсу $\hbar\mathbf{q}$); $Z_e(v)$ – это равновесный заряд частицы, проходящей через материал, как функция скорости v этой частицы; e – элементарный заряд; v – скорость налетающей частицы.

Реализуемые на данный момент построения аналитической КДФ либо слишком сложны, либо не дают достаточной точности при вычислениях. Но существует способ построения мнимой части обратной КДФ из данных оптических экспериментов [21]. Способ основан на ее представлении в виде суммы осцилляторных слагаемых, соответствующих пикам в экспериментально наблюдаемой энергетической зависимости КДФ:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, q)} \right] = \sum_i \frac{A_i \gamma_i \hbar \omega}{\left[\hbar^2 \omega^2 - (E_{0i} + \hbar^2 q^2 / (2m))^2 \right]^2 + (\gamma_i \hbar \omega)^2} \quad (3)$$

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

Автоматически учитывая коллективную реакцию частиц мишени, описанный формализм позволяет вычислять парциальные сечения рассеяния заряженных частиц на валентной зоне и глубоких оболочках (неупругие процессы), а также на оптических фононах твердого тела (упругие процессы).

Выбор материалов (MgO и ZnO) был связан с тем, что ZnO и MgO чрезвычайно устойчивы к радиационному повреждению, вызванному осколками деления ядер и быстрыми тяжелыми ионами, замедляющимися в режиме электронных потерь энергии, что делает эти материалы перспективными для применения в ядерных и космических технологиях (например, MgO является кандидатом для использования в качестве инертной матрицы композитного ядерного топлива [22]).

Результаты моделирования показали, что электронные возбуждения в треках ионов Bi с энергией 700 МэВ в MgO и ZnO быстро затухают за ~50-100 фс [23]. За это время в центральной области трека концентрация возбужденных электронов уменьшается в два раза: через 50 фс после пролета иона, в 20-нм области вокруг траектории иона возбужденными остаётся примерно 5-6% от количества валентных электронов, в то время как на временах 1-10 фс их было порядка 10% (Рис. 1). Кинетическая электронная температура падает с ~30 эВ на 1 фс до ~2-3 эВ на 50 фс после пролёта иона.

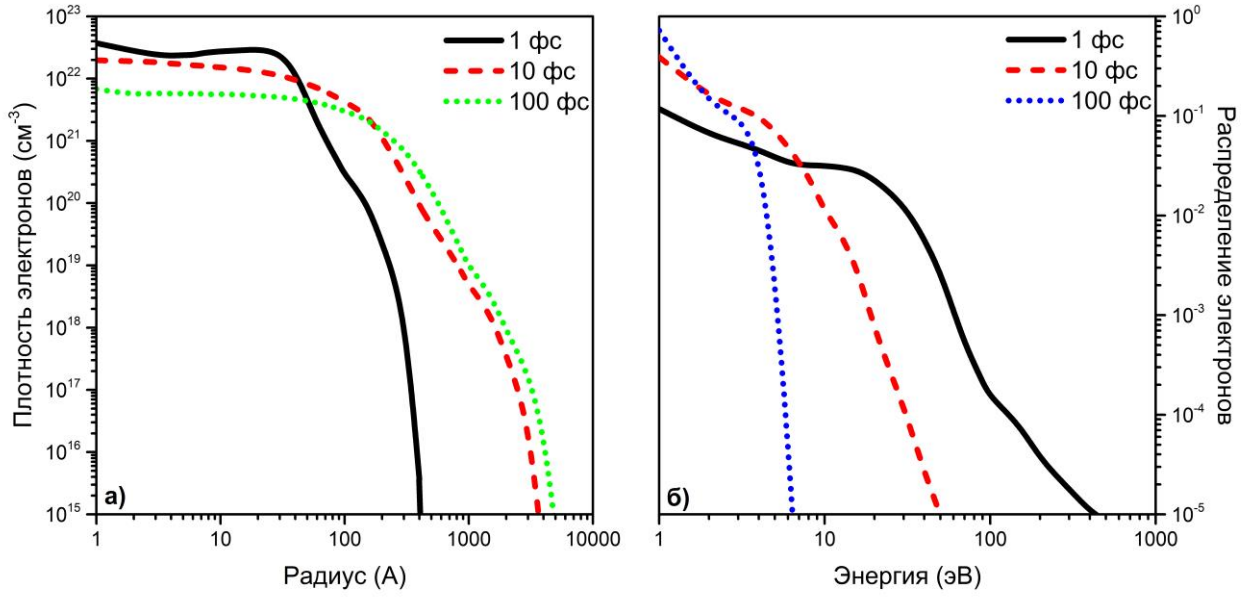


Рисунок 1. (а) Плотность электронов и (б) нормализованное распределение электронов по энергиям в разные моменты времени после пролета иона Vi с энергией 700 МэВ в ZnO .

Таким образом, зная температуру и количество электронов в зоне проводимости, необходимые для существенных атермических изменений атомной и электронной структуры за 50 фс, и сравнив их с результатами, полученными в этой главе, можно оценить существенность этих эффектов для треков БТИ.

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

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

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}. \quad (4)$$

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

Так как масса ядра значительно превышает массу электрона, ядра значительно медленнее изменяют скорость и свое местоположение, чем электроны. В этом случае можно применить адиабатическое приближение, предполагая, что электроны находятся в электростатическом поле ядер и мгновенно подстраиваются к любым изменениям их координат. При этом ядра можно с большой степенью точности считать классическими объектами и моделировать их движение с помощью классической молекулярной динамики. В таком случае сила, действующая на i -ый атом, в соответствии с теоремой Геллмана-Фейнмана [24] дается выражением

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U_{II}}{\partial \vec{R}_i} - \int n(\vec{r}) \frac{\partial U_{Ie}}{\partial \vec{R}_i} d^3r, \quad (5)$$

где U_{II} и U_{Ie} – кулоновские потенциалы ион-ионного и электрон-ионного взаимодействия соответственно, а $n(\vec{r})$ – микроскопическая электронная плотность, учитывающая неоднородности порядка межатомного расстояния:

$$n(\vec{r}) = \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_2 d^3r_3 \dots d^3r_N. \quad (6)$$

Рассчитать такую плотность и, следовательно, силу, действующую на атом, возможно решив уравнение Шредингера для электронной подсистемы (*ab-initio* расчеты).

Поскольку необходимое для моделирования число электронов исчисляется сотнями, решение точного многочастичного уравнения Шредингера не представляется возможным, в связи с чем используется одночастичное приближение. На основании анализа имеющихся подобных моделей [25], для решения поставленных задач была выбрана теория функционала плотности (ТФП) [26], позволяющая наиболее точно моделировать сотни частиц за адекватное вычислительное время.

Теория функционала плотности не позволяет использовать неравновесные распределения электронов, которые возникают в треках БТИ и пятнах ЛСЭ. Однако эти распределения становятся близки к равновесным за времена меньше 10 фс и могут с хорошей точностью аппроксимироваться температурными распределениями [3]. При этом ТФП хорошо воспроизводит зонную структуру вещества и плотность электронов, что обеспечивает установление общих закономерностей и эффектов при изменении межатомного потенциала.

В основе ТФП лежит уравнение Кона-Шэма:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) - \varepsilon_i \right) \phi_i = 0. \quad (7)$$

Здесь, функции $\phi_i(\vec{r})$ являются волновыми функциями квазичастиц, с помощью которых можно воспроизвести электронную плотность $n(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2$, а $v_{xc}(\vec{r})$ - зависящий от электронной плотности обменно-корреляционный потенциал, точное выражение для которого не известно, но существует несколько моделей его аппроксимации [27].

На практике зачастую требуется учет только валентных электронов. Для того, чтобы исключить электроны глубоких оболочек, используют псевдопотенциалы – усредненные потенциалы, содержащие в себе эффект воздействия как со стороны ядер, так и со стороны глубоких электронов.

В **четвертой главе** представлены результаты моделирования атермических превращений в различных диэлектриках и полупроводниках при условиях, типичных для электронного возбуждения в треках БТИ и пятнах ЛСЭ.

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

Начальная температура решетки была установлена равной комнатной ($T_i = 300$ K) путем уравнивания кинетической и конфигурационной температур с помощью МД моделирования в течение 500 фс при невозмущенной электронной подсистеме. После чего температура электронов повышалась.

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

В случае лазерных пятен передача значительного количества энергии в решетку обычно занимает несколько пикосекунд [28], поэтому она не принималась во внимание в течение короткого времени моделирования, что обычно предполагается при моделировании атермического плавления в облученных лазером твердых телах [29].

В случае треков БТИ, на интересующем нас временном масштабе до 100 фс, атомы в возбужденной области еще не успевают набрать существенную скорость, хотя атомная система уже и содержит избыточную энергию.

При моделировании использовались сохраняющие норму псевдопотенциалы (norm-conserving pseudopotentials) из библиотеки Quantum Espresso и обменно-корреляционный функционал Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [30].

Моделируемая ячейка во всех случаях представляла собой конфигурацию из $2 \times 2 \times 2$ кристаллографических примитивных ячеек, геометрия которых была предварительно оптимизирована с целью соответствия минимуму свободной энергии.

Параметр энергии обрезания, управляющий размером базиса плоских волн, используемого в расчетах ТФП, был выставлен на $E_{cut} \approx 816$ эВ (60 Ry). Для всех МД расчетов использовалась одна гамма-точка для интегрирования по обратному пространству, что обычно достаточно для ячеек с числом атомов выше ~ 60 [31].

После облучения ионами или лазером объем мишени заметно увеличивается только на временах, значительно превышающих представленных в этой диссертации.

ции [32]. Поэтому, для электронной подсистемы, как правило, использовался ансамбль с постоянным числом частиц, и постоянными объемом и температурой (NVT), а для атомной подсистемы ансамбль с постоянным числом частиц, постоянными объемом и энергией (NVE). В отдельных случаях производились расчеты с аналогичными ансамблями, но с постоянным давлением вместо объёма (NPT и NPH). Результаты этих расчетов могут быть использованы для оценки кинетики облученной поверхности и приповерхностного слоя мишени.

Применимость модели была протестирована на примере алмаза, для которого проводились эксперименты по атермической графитизации в пятне лазера на свободных электронах, в которых алмаз графитизировался за $\sim 150\text{-}200$ фс при поглощенной дозе облучения в $\sim 0.7\text{-}0.8$ эВ/атом [33,34]. Результаты моделирования с использованием теории функционала плотности оказалось в хорошем соответствии с экспериментом (по всей видимости, в пределах экспериментальной погрешности): графитизация алмаза (Рис.2) происходила за $\sim 150\text{-}200$ фс, но при большей дозе – 0.9 эВ/атом (что эквивалентно электронной температуре $T_e = 2.325$ эВ или 4.6% электронам, возбужденным в зону проводимости), что по всей видимости связано с тем, что ТФП может немного переоценивать ширину запрещенной зоны при высоких электронных температурах [35].

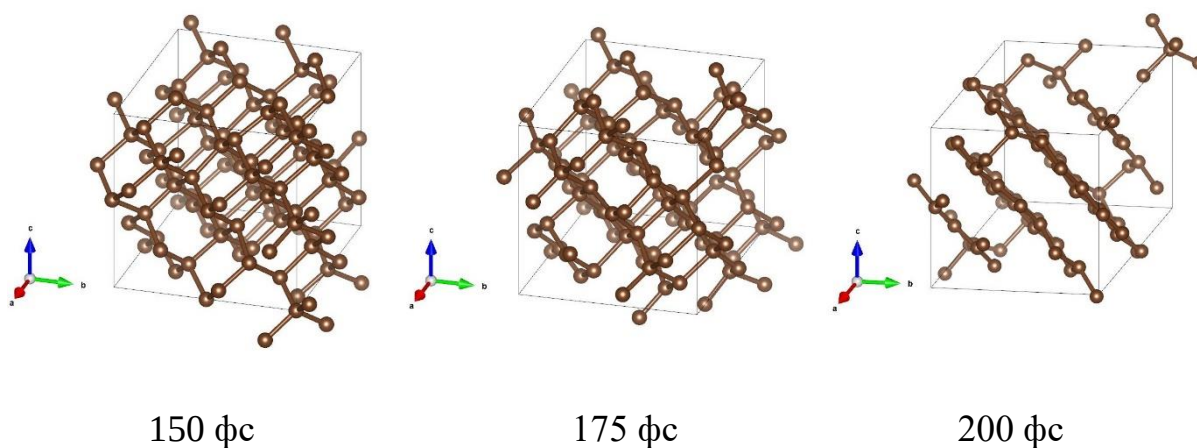


Рисунок 2. Графитизация алмаза при поглощенной дозе в 0.9 эВ/атом.

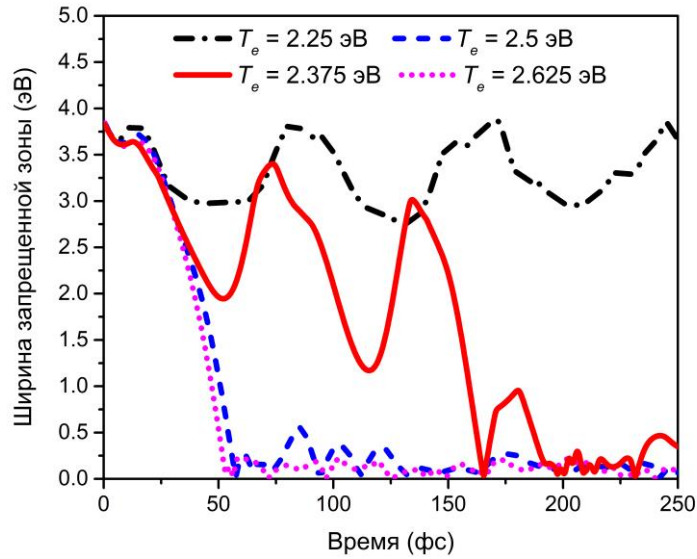


Рисунок 3. Эволюция ширины запрещенной зоны алмаза во время атермического фазового перехода при повышенных электронных температурах

В отличие от моделирования с помощью метода сильной связи [36], которое предсказывает графитизацию алмаза при постоянном объеме, данный ТФП-МД расчет указывает на необходимость быстрого расширения материала, что возможно в приповерхностном слое лазерного пятна. В противном случае алмаз остается стабильным в течение 500 фс по крайней мере до электронной температуры $T_e = 4.625$ эВ.

Графитизация алмаза при пороговой электронной температуре сопровождается коллапсом запрещенной зоны за ~ 150 -200 фс. При больших температурах коллапс происходит значительно быстрее — за 50 фс (Рис. 3).

К сожалению, экспериментальные данные не содержат информации, проясняющей необходимость расширения алмаза при атермической графитизации, однако хорошее соответствие порога и времени графитизации с экспериментом говорит о том, что теория функционала плотности воспроизводит атермические эффекты с достаточной точностью и может быть использована для моделирования эффектов изменения межатомного потенциала в лазерных пятнах и треках БТИ.

После проверки применимости модели в диссертации продемонстрирована возможность получения не наблюдавшихся ранее новых суперионной и полуморфной фаз в оксиде алюминия.

В частности, продемонстрировано возникновение в Al_2O_3 твердотельного суперионного состояния с высокой ионной проводимостью [37]. Обычно подобное состояние возникает из-за наличия точечных дефектов в решетке, способствующих диффузии ионов. Однако существует и другая потенциально интересная для приложений реализация суперионного состояния, в котором одна из подрешеток сложного вещества находится в жидком состоянии, а другая в твердом. Подобные фазы наблюдаются в воде и некоторых соединений на основе воды при высоком давлении [38,39].

В диссертационной работе показано, что в оксиде алюминия, при электронной температуре выше $T_e = 2.75$ эВ (поглощенная доза 1.4 эВ/атом, 4.8% электронов находятся в зоне проводимости), возникает полупроводниковая суперионная фаза с жидким кислородом, но кристаллической алюминиевой подрешеткой (Рис. 4). Охлаждение электронной подсистемы с одновременным приложением высокого давления выше 400 ГПа замораживает эту фазу в состоянии смешанного аморфно-кристаллического диэлектрика с неупорядоченной кислородной и упорядоченной алюминиевой подсистемами.

При $T_e \sim 3.25$ эВ (доза 2.3 эВ/атом, 6.8% возбужденных электронов) запрещенная зона Al_2O_3 разрушается, что указывает на переход в металлическое суперионное состояние оксида алюминия (Рис. 5).

Когда электронная температура достигает $T_e \sim 3.75$ эВ (доза 3.5 эВ / атом, 8.8% возбужденных электронов), разрушается и алюминиевая подрешетка, т.е. Al_2O_3 полностью аморфизуется и становится электрон-проводящей жидкостью [40].

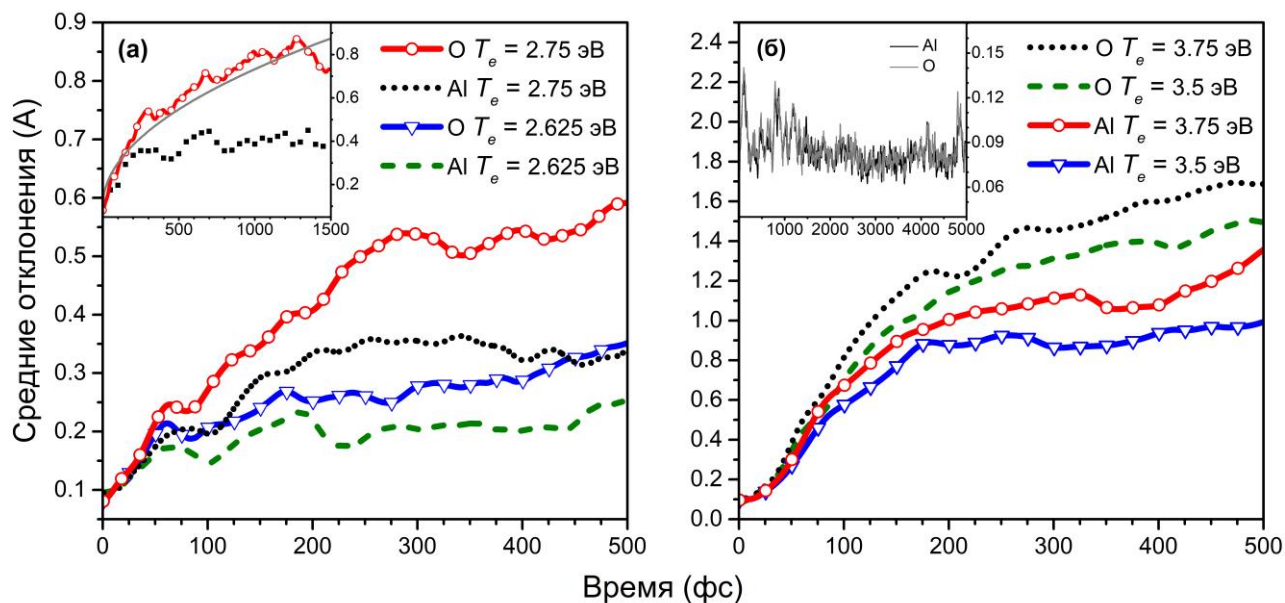


Рисунок 4. Средние отклонения атомов алюминия и кислорода при разных электронных температурах. Вставка на панели (а) демонстрирует диффузионное поведение подрешетки кислорода на больших временах. На вставке панели (b) показаны средние отклонения для полуморфной фазы Al_2O_3 при давлении 400 ГПа.

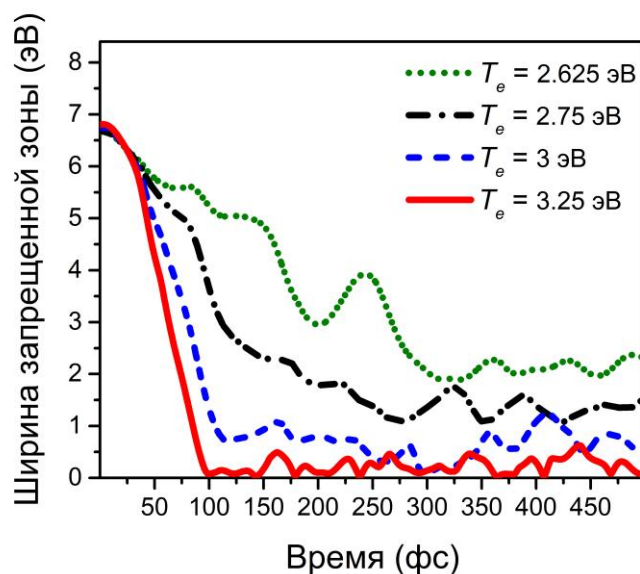


Рисунок 5. Эволюция ширины запрещенной зоны Al_2O_3 во время атермического фазового перехода при повышенных электронных температурах.

Полученные результаты показали, что подобные суперионные состояния не ограничиваются системами на водной основе – их можно ожидать в более широком классе соединений. Более того, показано, что суперионное состояние может быть диэлектрическим, полупроводниковым или проводящим в смысле электронной проводимости. Также продемонстрировано, что оно может быть вызвано не только давлением, но и электронным возбуждением, вызывающим атермический фазовый переход, открывая, таким образом, новые возможности для исследования и создания этого экзотического состояния.

В работе продемонстрирована возможность получения новой фазы из TiO_2 при электронном возбуждении.

Атермические превращения в оксиде титана начинаются с электронной температуры $T_e = 1.125$ эВ (поглощенная доза 0.3 эВ/атом, 3.25% электронов в зоне проводимости). При температурах выше $T_e = 1.25$ эВ (поглощенная доза 0.5 эВ/атом, 4% электронов в зоне проводимости) оксид титана переходит за ~ 300 фс в новую твердотельную фазу, ранее не наблюдавшуюся в этом материале (Рис. 6). Данная фаза не разрушается после релаксации электронной температуры, однако вероятнее всего является метастабильной при комнатной температуре.

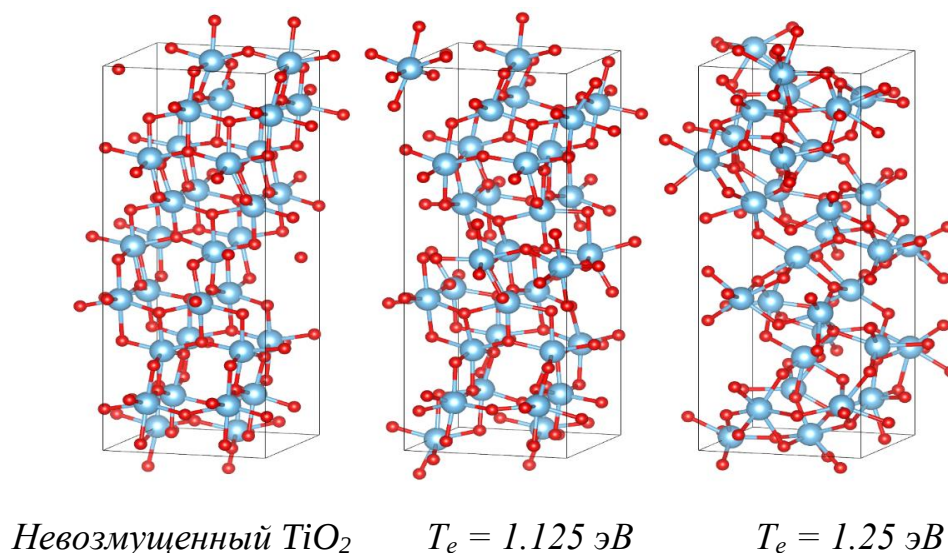


Рисунок 6. Невозмущенная атомная структура TiO_2 , а также структуры, образующиеся из невозмущенного TiO_2 после 500 фс при повышенных электронных температурах

Коллапс запрещенной зоны, как видно из рисунка 7, наступает при электронных температурах выше $T_e = 2$ эВ (поглощенная доза 2.2 эВ/атом, 7.9% электронов в зоне проводимости). В отличие от материалов с ковалентной связью [41,42], как и в случае оксида алюминия, порог коллапса запрещенной зоны не совпадает с порогом атермического фазового перехода.

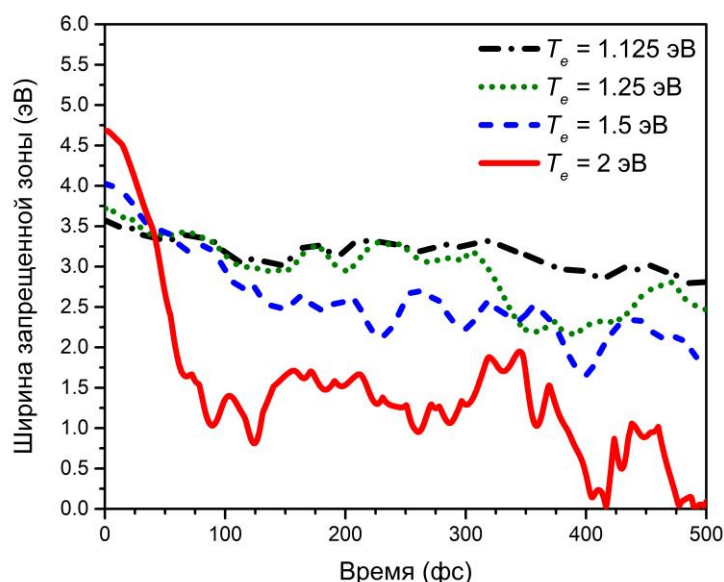


Рисунок 7. Эволюция ширины запрещенной зоны TiO_2 во время атермического фазового перехода при повышенных электронных температурах.

Разница в ширине запрещенной зоны в начальный момент времени связана с тем, что зонная структура зависит в том числе от заселенности электронных состояний [35].

Также были изучены атермические фазовые переходы в Y_2O_3 и NaCl , обладающих с различной степенью ионности связей [43].

В оксиде иттрия при электронных температурах выше $T_e = 1.75$ эВ (доза 1.0 эВ/атом, 5.4% электронов в зоне проводимости) происходит атермический переход в жидкое диэлектрическое состояние. Дальнейшее повышение электронной температуры приводит к коллапсу запрещенной зоны при $T_e = 2.75$ эВ (поглощен-

ная доза 3.6 эВ/атом, 11.3% электронов в зоне проводимости) в течение ~ 400 фс (Рис. 8а).

В хлориде натрия сильные искажения решетки возникают, начиная с $T_e = 2$ эВ (поглощенная доза 1.1 эВ/атом, 6.3% возбужденных электронов), однако полная аморфизация не наступает как минимум до $T_e = 6$ эВ (доза 18.2 эВ/атом, возбуждено 30.5% электронов). Ширина запрещенной зоны значительно уменьшается, но не исчезает даже при $T_e = 6$ эВ (Рис. 8b).

Расчеты, проведенные только для одной температуры $T_e = 6$ эВ, так же продемонстрировали стабильность запрещенной зоны в LiF и KBr.

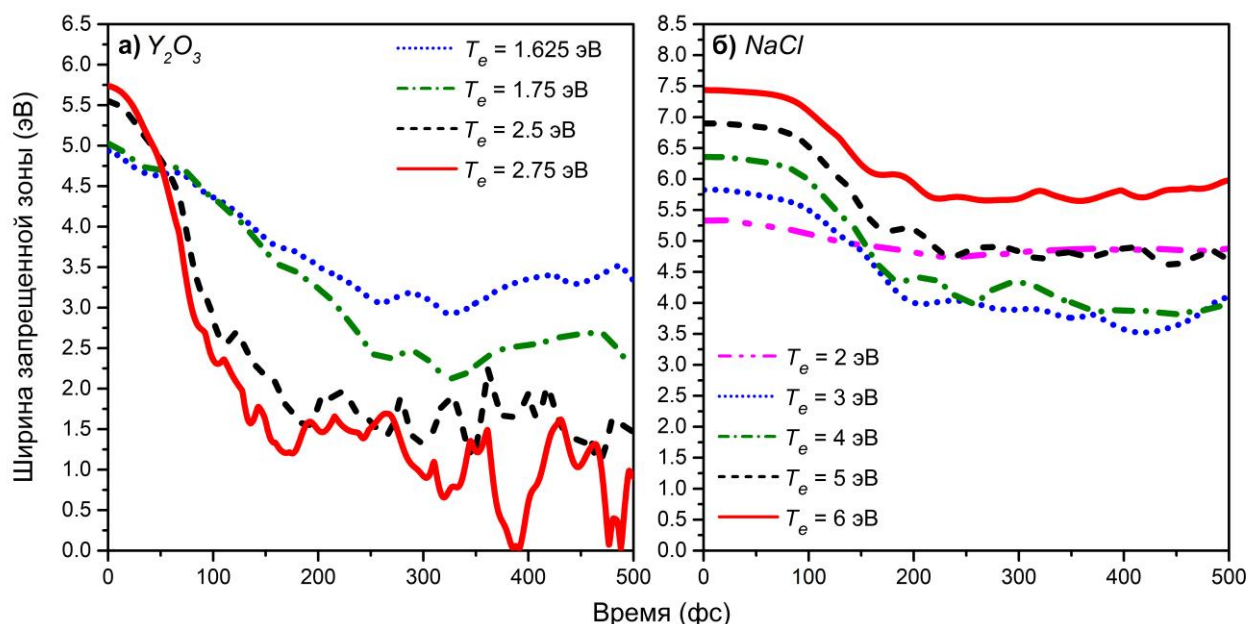


Рисунок 8. Эволюция ширины запрещенной зоны Y_2O_3 (a) и NaCl (b) во время атермических фазовых переходов при повышенных электронных температурах

Таким образом, принимая во внимание аналогичные исследования в ковалентных материалах, по результатам исследования можно сделать вывод, что коллапс запрещенной зоны, вызванный повышенными электронными температурами, зависит от степени ионности связей в материале: кристаллы с более выраженной ионной связью имеют более устойчивую запрещенную зону при электронных возбуждениях.

Проведенное ТФП-МД моделирование показывает, что во всех рассмотренных веществах (Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , NaCl), для существенных нарушений структуры за характерное время существования электронных возбуждений в треках БТИ (~ 50 фс) необходимы электронные температуры $T_e > 6$ эВ ($> 20\%$ валентных электронов в зоне проводимости). Такие возбуждения в треке возможны лишь в центральной области на временах < 1 фс, из чего можно сделать вывод, что атермическое движение атомов не играет существенной роли в образовании треков БТИ в этих материалах.

Тем не менее, даже при небольших дозах небольшие смещения атомов и населённости валентной зоны приводят к значительному сужению запрещенной зоны в исследованных материалах за ~ 50 - 100 фс (Рис. 3,5,7,8), что может влиять на дальнейшую кинетику трека (или лазерного пятна).

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

Выводы

1. Исследованы эффекты, связанные с изменением межатомного потенциала под воздействием экстремального электронного возбуждения (т.н. атермические эффекты) в треках быстрых тяжелых ионов и пятнах фемтосекундных лазеров на свободных электронах.

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

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

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

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

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

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

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

Список цитированной литературы

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

№314. C. 185–190.

11. Graziani F., Desjarlais M.P., Redmer R., Trickey S.B. *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter* // New York: Springer-Verlag New York Inc, 2014.
12. Schwartz K., Volkov A., Sorokin M., Trautmann C., Voss K.-O., et al. Effect of electronic energy loss and irradiation temperature on color-center creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions // *Phys. Rev. B* 2008. №78. C. 024120.
13. Volkov A.E., Borodin V.A. Heating of metals in swift heavy ion tracks by electron–ion energy exchange // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 1998. №146. C. 137–141.
14. Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Effect of valence holes kinetics on material excitation in tracks of swift heavy ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2015. №365. C. 462–467.
15. Stampfli P., Bennemann K. Dynamical theory of the laser-induced lattice instability of silicon // *Phys. Rev. B* 1992. №46. C. 10686–10692.
16. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys. Condens. Matter* 2009. №21. C. 395502.
17. Medvedev N., Tkachenko V., Lipp V., Li Z., Ziaja B. Various damage mechanisms in carbon and silicon materials under femtosecond X-ray irradiation // *4open* 2018. №1. C. 3.
18. Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. Time-Resolved Electron Kinetics in Swift Heavy Ion Irradiated Solids. Electron kinetics. // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2015. C. (accepted).
19. Van Hove L. Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles // *Phys. Rev.* 1954. №95. C. 249–262.
20. Kubo R. The fluctuation-dissipation theorem // *Reports Prog. Phys.* 1966. №29. C. 255–284.
21. Ritchie R.H., Howie A. Electron excitation and the optical potential in electron microscopy // *Philos. Mag.* 1977. №36. C. 463–481.

22. Imaura A., Touran N., Ewing R.C. MgO–pyrochlore composite as an inert matrix fuel: Neutronic and thermal characteristics // J. Nucl. Mater. 2009. №389. C. 341–350.
23. Voronkov R.A., Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Monte-Carlo modeling of excitation of the electron subsystem of ZnO and MgO in tracks of swift heavy ions // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 2015. №365. C. 468–471.
24. Feynman R.P. Forces in Molecules // Phys. Rev. 1939. №56. C. 340–343.
25. Paquet E., Viktor H.L. Computational Methods for Ab Initio Molecular Dynamics // Adv. Chem. 2018. №2018. C. 9839641.
26. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. 1965. №140. C. A1133–A1138.
27. Mardirossian N., Head-Gordon M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals // Mol. Phys. 2017. №115. C. 2315–2372.
28. Medvedev N., Li Z., Tkachenko V., Ziaja B. Electron-ion coupling in semiconductors beyond Fermi’s golden rule // Phys. Rev. B 2017. №95. C. 014309.
29. Zijlstra E., Kalitsov A., Zier T., Garcia M. Squeezed Thermal Phonons Precursor Nonthermal Melting of Silicon as a Function of Fluence // Phys. Rev. X 2013. №3. C. 011005.
30. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. №77. C. 3865–3868.
31. Molteni C., Colombo L., Miglio L. Tight-binding molecular dynamics in liquid III-V compounds. I. Potential generation // J. Phys. Condens. Matter 1994. №6. C. 5243–5254.
32. Zastra U., Burian T., Chalupsky J., Döppner T., Dzelzainis T.W.J., et al. XUV spectroscopic characterization of warm dense aluminum plasmas generated by the free-electron-laser FLASH // Laser Part. Beams 2012. №30. C. 45–56.
33. Gaudin J., Medvedev N., Chalupský J., Burian T., Dastjani-Farahani S., et al.

- Photon energy dependence of graphitization threshold for diamond irradiated with an intense XUV FEL pulse // *Phys. Rev. B* 2013. №88. C. 060101(R).
34. Tavella F., Höppner H., Tkachenko V., Medvedev N., Capotondi F., et al. Soft x-ray induced femtosecond solid-to-solid phase transition // *High Energy Density Phys.* 2017. №24. C. 22–27.
 35. Faleev S. V., van Schilfgaarde M., Kotani T., Léonard F., Desjarlais M.P. Finite-temperature quasiparticle self-consistent GW approximation // *Phys. Rev. B* 2006. №74. C. 033101.
 36. 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 // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2010. №268. C. 2870–2873.
 37. Hull S. Superionics : crystal structures and conduction processes // *Reports Prog. Phys.* 2004. №67. C. 1233–1314.
 38. Cavazzoni C., Chiarotti G.L., Scandolo S., Tosatti E., Bernasconi M., et al. Superionic and metallic states of water and ammonia at giant planet conditions. // *Science* 1999. №283. C. 44–6.
 39. Millot M., Coppari F., Rygg J.R., Correa Barrios A., Hamel S., et al. Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice // *Nature* 2019. №569. C. 251–255.
 40. Voronkov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Superionic State in Alumina Produced by Nonthermal Melting // *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.* 2020. №14. C. 1900641.
 41. Medvedev N., Ziaja B. Multistep transition of diamond to warm dense matter state revealed by femtosecond X-ray diffraction // *Sci. Rep.* 2018. №8. .
 42. Medvedev N., Fang Z., Xia C., Li Z. Thermal and nonthermal melting of III-V compound semiconductors // *Phys. Rev. B* 2019. №89. C. 144101.
 43. Phillips J.C. Ionicity of the Chemical Bond in Crystals // *Rev. Mod. Phys.* 1970. №42. C. 317–356.

Основные публикации автора

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

2. Voronkov R.A., Rymzhanov R.A., Medvedev N.A., Volkov A.E. Ab-initio modeling of Al₂O₃ lattice instability under extreme excitation of the electronic system // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2018. № 435. С. 87.

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