

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

На правах рукописи

Горбунов Сергей Александрович

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

Специальность: 01.04.02

«Теоретическая физика»

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Волков А.Е.

Москва – 2016

## Содержание

Введение.....	4
<b>Глава 1. Модели треков быстрых тяжёлых ионов.....</b>	<b>12</b>
1.1. Основы представлений о формировании треков тяжёлых ионов.....	12
1.2. Базовые модели формирования треков быстрых тяжёлых ионов.....	16
1.3. Компьютерное моделирование при описании треков БТИ.....	20
1.4. Современные модели травления треков БТИ.....	23
Заключение по Главе 1.....	25
Выводы из Главы 1.....	26
<b>Глава 2. Применение динамического структурного фактора для описания электрон-решётчного обмена энергией .....</b>	<b>27</b>
2.1. Рассеяние на динамически связанной системе частиц .....	27
2.2. Скорость электрон-решётчного обмена энергией в рамках формализма ДСФ.....	29
2.3. Предельные случаи динамики системы рассеивателей в формализме ДСФ.....	30
2.4. Молекулярно-динамическая модель расчёта ДСФ.....	33
2.5. Тестирование модели расчёта ДСФ и модели электрон-решётчного обмена энергией .....	36
Заключение по Главе 2.....	44
Выводы из Главы 2.....	45
<b>Глава 3. Микроскопическая количественная модель электрон-решётчного обмена энергией в треках БТИ .....</b>	<b>46</b>
3.1. Постановка задачи .....	46
3.2. Монте-Карло модель возбуждения электронной подсистемы материала в треках БТИ .....	47
3.3. Кинетический метод моделирования релаксации подсистемы делокализованных электронов в треках БТИ .....	49

3.4. Передача энергии в решётку мишени в результате ее взаимодействия с релаксирующими горячими электронами в треке БТИ.....	53
Заключение по Главе 3.....	61
Выводы из Главы 3.....	62
<b>Глава 4. Влияние энергии ансамбля валентных дырок на формирование треков БТИ.....</b>	<b>63</b>
4.1. Постановка задачи .....	63
4.2. Монте-Карло модель возбуждения электронной подсистемы материала в треках БТИ (валентные дырки).....	64
4.3. Структурные изменения материалов в треках БТИ .....	66
Заключение по Главе 4.....	69
Выводы из Главы 4.....	70
<b>Глава 5. Количественная модель химической активации материалов в треках БТИ (оливин).....</b>	<b>71</b>
5.1. Теория активированного комплекса и закон действующих масс.....	71
5.2. Активация оливина в нано- и микрометрической окрестности БТИ .....	73
Заключение по Главе 5.....	80
Выводы из Главы 5.....	80
<b>Заключение.....</b>	<b>81</b>
<b>Благодарности.....</b>	<b>84</b>
<b>Обозначения.....</b>	<b>85</b>
<b>Список использованной литературы.....</b>	<b>86</b>

## Введение

### Актуальность темы исследования

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

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

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

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

### **Цели и задачи работы**

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

### **Результаты работы, выносимые на защиту**

1. Определены пределы применимости электрон-фононного механизма передачи энергии от электронов в решётку в релаксирующем треке БТИ.
2. Получена оценка нагрева решёток диэлектриков ( $\text{LiF}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) в треках различных БТИ генерируемыми в результате ионизационных процессов электронами.
3. Показана определяющая роль избыточной энергии ансамбля валентных дырок в процессах возбуждения решётки в треке БТИ. Результаты прошли экспериментальную проверку на системах  $\text{LiF}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .
4. Построена модель химической активации материала (оливин,  $(\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2\text{SiO}_4$ ) в треке БТИ, которая не использует подгоночных подкалибровочные эксперименты параметров.

### **Научная новизна работы состоит в:**

- разработке оригинальной модели передачи энергии от возбуждённой подсистемы электронов в решётку, автоматически учитывающей в сечениях электрон-решёточного взаимодействия реализацию различных предельных случаев коллективной динамической реакции атомов.
- демонстрации влияния энергии, сосредоточенной в ансамбле валентных дырок, на структурные изменения в треках БТИ. На основании разработанной

модели без использования подгоночных под калибровочные эксперименты параметров было оценено возбуждение решётки в треках БТИ в LiF, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Продемонстрировано, что энергии, передаваемой в решётку только от генерируемых в треке делокализованных электронов недостаточно для формирования наблюдаемых структурных изменений.

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

### Достоверность

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

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

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

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

4. Диаметр области структурных изменений, получаемых в МД моделировании релаксации решётки в треках БТИ в LiF, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> согласуется с экспериментальными данными.

5. Оценка радиуса химически активированной области в оливине ((Mg<sub>0.88</sub>Fe<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) после пролёта БТИ основывается на фундаментальной

химической теории активированного комплекса и в области брегговского пика электронных потерь энергии БТИ совпадает с экспериментально наблюдаемой величиной.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

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

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

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

### **Методология и методы исследования**

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

### **Апробация работы**

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

- 16-я Международная Конференция по Физике высоко заряженных ионов (НСИ-2012) (2 – 7 сентября 2012 г., г. Гейдельберг, Германия);
- Конференция Европейского Общества по Исследованию Материалов (E-MRS 2012) (17 – 21 сентября 2012 г., г. Варшава, Польша);
- 25-я Международная Конференция по атомным столкновениям в твердых телах (ICACS-25), (21 – 25 октября 2012 г., г. Киото, Япония);
- 17-я Международная Конференция по радиационным эффектам в диэлектриках (REI-2013) (30 июня – 5 июля 2013 г., г. Хельсинки, Финляндия);
- 28-я Международная Конференция по физике фотонных, электронных и атомных столкновений (ICPEAS-28) (24 – 30 июля 2013 г., г. Ланчжоу, Китай);
- 26-я Международная Конференция по атомным столкновениям в твердых телах (ICACS-26), (2014 г., г. Дебрецен, Венгрия);
- 17-я Международная Конференция по Физике высоко заряженных ионов (НСИ-2014) (30 августа – 5 сентября 2014 г., г. Барилока, Аргентина);
- 9-я Международная Конференция по Физике быстрых тяжёлых ионов в материалах (SHIM-2014) (18 – 21 мая 2015 г., г. Дармштадт, Германия);

### **Личный вклад автора**

- Принимал участие в разработке мультимасштабной количественной модели возбуждения и релаксации различных материалов в треках БТИ. Проведены работы по построению молекулярно-динамической модели, описывающей коллективную реакцию решётки на вносимое электронное возбуждение в рамках формализма динамического структурного фактора.
- Проведена необходимая аналитическая проработка и модификация численного алгоритма, позволяющие определить нагрев решёток диэлектриков ( $\text{LiF}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) электронами, возникающими в треках различных БТИ.



- С использованием данных Монте-Карло моделирования (программа TREKIS) показано определяющее влияние релаксации избыточной энергии валентных дырок на кинетику структурных изменений в треках БТИ в диэлектриках ( $\text{LiF}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ).

- Построена модель химической активации железосодержащего оливина ( $(\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2\text{SiO}_4$ ), основанная на теории активированного комплекса, и оценён размер области этой активации в треках БТИ, реализующих брегговский пик электронных потерь энергии. Определены основные механизмы этой активации в центральной ( $<10\text{нм}$ , структурные изменения) и периферийной ( $\sim 1\text{мкм}$ , восстановление атомов железа генерируемыми электронами) областях трека БТИ в этом материале.

### **Структура и объем работы**

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

В первой главе дается обзор основных представлений об образовании треков БТИ, показано современное состояние исследований динамики травления треков БТИ, приведены примеры и краткие описания моделей.

Во второй главе описывается применение формализма динамического структурного фактора для построения сечений взаимодействия релаксирующей электронной подсистемы с динамически и пространственно коррелированными атомами решетки.

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

В четвертой главе описывается моделирование структурных изменений в треках БТИ с учётом влияния избыточной энергии генерируемых в треке валентных дырок.

В пятой главе представлена модель химической активации материала в треках БТИ на примере модельной системы (трек Au 2.1 ГэВ в оливине).

### **Публикации автора**

По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ в рецензируемых журналах, индексируемых в системе Web of Science, и рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

1. Gorbunov, S.A. The microscopic model of material excitation in swift heavy ion tracks / S.A. Gorbunov, N.A. Medvedev, P.N. Terekhin et al. // *Physica Status Solidi C*. – 2013. – № 10. – P. 697.
2. Gorbunov, S.A. Combined model of the material excitation and relaxation in swift heavy ion tracks / S.A. Gorbunov, P.N. Terekhin, N.A. Medvedev et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2013. – № 315. – P. 173.
3. Gorbunov, S.A. Excitation and relaxation of olivine after swift heavy ion impact / S.A. Gorbunov, N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2014. – № 326. – P. 163.
4. Gorbunov, S.A. Electron-lattice coupling after high-energy deposition in aluminium / S.A. Gorbunov, N.A. Medvedev, P.N. Terekhin et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2015. – № 354. – P. 220.
5. Terekhin, P.N. Effect of valence holes on swift heavy ion track formation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / P.N. Terekhin, R.A. Rymzhanov, S.A. Gorbunov et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2015. – № 354. – P. 200.
6. Gorbunov, S.A. A model of chemical etching of olivine in the vicinity of the trajectory of a swift heavy ion / S.A. Gorbunov, R.A. Rymzhanov, N.I. Starkov et al. //

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2015. – № 365. – P. 656.

7. Bagulya, A. V. Charge Spectrum of Superheavy Nuclei of Galactic Cosmic Rays Obtained in the OLIMPIA Experiment / A. V. Bagulya, M. S. Vladimirov, A. E. Volkov et al. // Bulletin of the Lebedev Physics Institute – 2015. – № 42. – P. 152.

## Глава 1. Модели треков быстрых тяжёлых ионов

### 1.1. Основы представлений о формировании треков тяжёлых ионов

Более ста лет назад в камере Вильсона впервые был зарегистрирован трек альфа-частицы [11]. Это стало первым свидетельством того, что заряженная частица вблизи своей траектории может изменять физические и химические свойства среды.

Модели формирования ионных треков появились в работах, исследующих радиационно-стимулируемые изменения воды и водных растворов. Первую подобную модель формирования трека в воде предложил Яффе в 1913 году [2]. В ней трек частицы представлялся в виде ионной колонны. Начальное радиальное распределение ионов каждого знака в такой колонне предполагалось гауссовым, диффузия ионов от оси трека рассматривалась с учётом их рекомбинации. Одновременная диффузия и рекомбинация описывалась нелинейным дифференциальным уравнением. Использовалось приближённое решение этого уравнения, предполагающее малый вклад процессов рекомбинации по сравнению с процессами диффузии. В этом приближении в каждый момент времени форму радиального распределения ионов можно полагать гауссовой, даже если концентрация ионов уменьшается со временем. Эта модель «предписанной диффузии» долгое время использовалась для вычисления параметров, определяющих химические превращения в облучаемой среде.

Ли (1934 г.) [2] предположил, что ионизационные каскады, возникающие после пролёта быстрой заряженной частицы, приводят к образованию локализованных областей сильно ионизированного состояния вещества (содержащих две или более ионных пары). Такие области он назвал роями. В «рое» положительно заряженные ионы разнесены на расстояние 3 нм, а ионы разного знака – на расстояние 15 нм. Подобное разделение ионов разного знака обусловлено тем, что отрицательные ионы образовывались из атома вещества и выбитого из

центральной области трека дельта-электрона, пролетающего значительное расстояние от оси трека.

Платцман [12] развил эти представления, полагая, что некоторые выбиваемые электроны удаляются на значительное расстояние от трека, и нейтрализуется не сразу, а оказываются в окружении поляризованных молекул воды. Эта модель предсказала существование наблюдавшегося впоследствии экспериментально гидратированного электрона.

В основу более поздних моделей взаимодействия ионов с веществом [2] были положены линейные потери энергии (ЛПЭ) налетающей частицы - энергии, передаваемой материалу мишени, на единице длины траектории частицы. С ЛПЭ связывали также характер процессов, происходящих в материале [2].

ЛПЭ ионов можно разделить на высокие ( $> 100$  эВ/нм), характерные для тяжёлых многозарядных ионов, средние (1-100 эВ/нм), характерные для лёгких ионов, например, альфа-частиц, и низкие ( $< 1$  эВ/нм), которыми обладают, как правило, более лёгкие частицы.

Описание ионных треков со средними ЛПЭ предложили Мозумдер, Четтержи и Маги [2,13]. Возбужденную область в воде вокруг траектории иона они разделяли на цилиндрически симметричное сплошное ядро (сердцевину), расположенное вблизи от траектории пролетающего иона (около 1 нм) и образующее «ионную колонну», и оболочку (пинамбру) радиусом около 5 нм, расположенную вокруг этого ядра.

В кинетике образования трека заряженной частицы в веществе одну из важнейших ролей играет спектр образуемых первично выбитых электронов. В своей модели Мозумдер и Четтержи полагали, что энергия и импульс каждого из электронов зависят от прицельного параметра налетающей частицы. В расчётах они получили, что концентрация выбитых электронов в ионных треках со средними ЛПЭ достаточно велика лишь в ядре трека, а в «пинамбре» траектории электронов практически не перекрываются.

Отличие же тяжёлых ионов (с высокими ЛПЭ) заключается в том, что они генерируют большое число высокоэнергетичных электронов, и траектории этих электронов перекрываются не только в ядре трека, но и в оболочке [13]. Таким образом, в этом случае оболочка так же, как и ядро, становится гомогенной, что не выполнялось для ионов со средними ЛПЭ.

Реализующие такого рода электронное возбуждение ионы с высокими ЛПЭ в настоящее время называют быстрыми тяжёлыми ионами (БТИ). Это ионы с энергией  $E > 1$  МэВ/нуклон и массой  $M > 20$  а.е.м., где а.е.м. – атомная единица массы. Электронные потери таких ионов в материалах формируют так называемый брегговский пик и составляют в этом районе 5 - 40 КэВ/нм, и  $> 95\%$  упругих потерь.

Экспериментально интерес к трекам БТИ в значительной степени стимулировался проблемами ядерной энергетики. Радиационная стойкость различных материалов к облучению БТИ / осколками деления (ОД), тормозящимися в режиме электронных потерь энергии играет важную роль для технологий ядерной энергетики [3].

В твёрдых телах передача даже небольшой части избыточной энергии электронного возбуждения в решётку материала в треке БТИ может приводить к структурно-фазовым изменениям в облучаемом материале.

Впервые такие изменения наблюдали в слюде 1959 году Силк и Барнес [1]. Это были тонкие протяжённые дефектные участки диаметром  $\sim 3$  нм. При последующих исследованиях оказалось, что часто, в облучённых материалах под действием пучка электронов из электронного микроскопа такие треки исчезают. Поэтому они получили название «латентных» (скрытых) треков.

Для выявления этих треков в 1962 году Прайс и Уокер применили метод химического травления [14]. Область латентного трека обладает иной химической активностью, по сравнению с неповреждёнными участками материала, в силу наличия в этой области других фаз вещества, дефектов, полей упругих напряжений, оборванных химических связей. Поэтому скорость травления трека отличается от скорости травления окружающей матрицы. После травления треки

становились видны в оптический микроскоп. Эта основанная на химическом травлении методика, широко используется для выявления треков БТИ, микромодификации материалов [15] и исследования явлений, сопутствующих прохождению БТИ, например, для определения зарядов тяжёлых и сверхтяжёлых ядер космического излучения в искусственных и природных детекторах [16].

Фундаментальный интерес к процессам, происходящим в треках БТИ, связан с самой кинетикой возбуждения и релаксации области сильно неравновесного материала, необычной с «макроскопической» точки зрения. Эта кинетика стартует с состояния, в котором электронная подсистема материала достигает экстремальных уровней возбуждения в нанометрической окрестности траектории иона, а атомная подсистема при этом остаётся невозмущенной. Такое состояние материала существует очень короткое время ( $\sim 10 - 100$  фс) и не наблюдается при иных способах воздействия на материалы. Пространственные ( $\sim 10$  нм) и временные ( $\sim 0.1$  фс -  $10$  пс) масштабы кинетики возбуждения и релаксации материала в треке БТИ настолько малы, а интенсивность возбуждения настолько велика, что применение привычных макроскопических моделей для описания этой кинетики затруднительно.

Экстремальность интенсивности и пространственно-временных масштабов кинетики возбуждения трека БТИ приводит к резкой зависимости этой кинетики от реализующихся начальных параметров возбуждения. Типичными наблюдаемыми проявлениями этого эффекта являются: (а) пороговые по  $Se$  (электронные потери энергии) явления [1,3], (б) резкая зависимость структурных изменений в треке БТИ от температуры облучения (щелочно-галоидные кристаллы) [1,17], (в) «эффект скорости», когда при одинаковых по абсолютной величине электронных потерях, производимые ионом структурные изменения резко зависят от скорости налетающей частицы. Особенно ярко этот эффект проявляется для энергий иона симметрично расположенных относительно Брэгговского пика электронных потерь энергии налетающего иона [3,18].

## 1.2. Базовые модели формирования треков быстрых тяжёлых ионов

К настоящему времени сформировались «устойчивые» группы моделей возникновения треков БТИ.

К первой группе относятся так называемые модели «кулоновского взрыва». Быстрый тяжёлый ион при прохождении производит многочисленные ионизации и создаёт в ядре трека область с высокой концентрацией положительно заряженных ионов. Предполагается, что под действием сил кулоновского расталкивания ионы ускоряются, и, разлетаясь, могут производить изменения в окружающем материале. Одним из следствий такого подхода стал критерий образования треков по величине сил кулоновского расталкивания, которое должно быть больше механической прочности материала.

Критика модели «кулоновского взрыва» основывается на том, что в металлах экранировка положительно заряженной области происходит за времена порядка характерного плазмонного времени  $\omega_p^{-1} \approx 10^{-16}$  с [19,20,21]. В диэлектриках же оказывается, что ионизованные электроны под действием кулоновского притяжения возвращаются в центральную положительно заряженную область значительно быстрее, чем ионы успеют набрать энергию, необходимую для разлета [21].

Во второй группе моделей структурные изменения, стимулируемые пролётом БТИ связываются с возникновением ударной волны [22,23]: из-за резкого нагрева трековой области образуется граница разрыва значений термодинамических величин в среде. Если набираемая при этом скорость атомов превышает скорость звука в материале, то образуется ударная волна.

Проблемой применимости этой модели является использование макроскопических приближений. Например, критическим является использование закона Фурье для описания потока тепла, который применим в случае, если пространственный масштаб неоднородностей значительно превышает длину свободного пробега частиц, обеспечивающих перенос тепла, а масштаб



неоднородности по времени превышает время столкновения между частицами. Эти условия могут не выполняться в наноразмерном треке БТИ.

Для описания формирования треков в широкощелевых диэлектриках применяют также экситонную модель (Ито и Стоунхэм [1,24,25]). После пролёта иона в треке создаётся плотная среда электрон-дырочных пар, стимулирующая возникновение экситонов. Можно указать следующие кинетические пути релаксации ансамбля экситонов: а) рекомбинация, б) диффузия экситонов от центра трека, обеспечивающая перенос энергии из его центра, в) автолокализация и распад экситонов с образованием дефектов в решётке, если энергия автолокализованного экситона превосходит энергию создания этих дефектов в материале (например, LiF, NaCl).

Экситонная модель была применена для описания формирования треков в диэлектриках Явлинским [26]. Он предполагал, что отличие между металлами и диэлектриками в процессах трекообразования заключается в том, что в последних электронное возбуждение может распространяться из центра трека только в составе электрон-дырочной пары. Это один из немногих примеров моделей, в которых учитывается избыточная энергия системы валентных дырок в треке БТИ.

Наиболее популярной моделью формирования трека БТИ в настоящее время остаётся модель двухтемпературной термической вспышки (ТВ) [27-31]. В ней предполагается, что передача избыточной энергии электронной подсистемы в атомную происходит из-за различия в температурах образовавшегося ансамбля делокализованных электронов и решётки материала, а возникающий в результате нагрев решётки является причиной структурно-фазовых изменений в треке БТИ. Как правило, этот обмен энергией описывается в рамках электрон-фононного взаимодействия [32]. Считается, что пространственное распространение тепла в подсистемах подчиняется законам термодиффузии.

Модель ТВ используют и при описании образования треков БТИ в диэлектриках [31-33], поскольку из-за ионизации мишени в области трека возникает значительная концентрация делокализованных электронов.

Аналитическая формулировка модели имеет вид системы параболических уравнений термодиффузии с источником, описывающих распространение тепла в электронной и атомной подсистемах материала, а также обмен энергией между делокализованными электронами и решёткой [1]:

$$c_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \chi_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right) - g(T_e - T_i) + A(r, t), \quad (1.1)$$

$$c_i(T_i) \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \chi_i(T_i) \frac{\partial T_i}{\partial r} \right) + g(T_e - T_i). \quad (1.2)$$

Здесь  $c_e$ ,  $c_i$  - удельные теплоёмкости электронной и ионной подсистем соответственно,  $T_e$ ,  $T_i$  - температуры электронной и ионной подсистем,  $\chi_e$ ,  $\chi_i$  - удельные теплопроводности,  $g$  - константа электрон-фононного взаимодействия,  $A(r, t)$  - пространственно-временной источник энергии передаваемой в электронную подсистему налетающим БТИ.

Параметры электронной подсистемы в модели ТВ задаются в приближении газа свободных электронов. Теплоёмкость и теплопроводность решётки обычно определяют из «макроскопических» экспериментов.

Главным преимуществом модели ТВ является ее простота, возможность получения аналитического решения и использование при описании структурно-фазовых изменений отработанных методов, основанных на температурном подходе.

Принципиальные ограничения на применимость модели термической вспышки к описанию характеризуемой нанометрическими и фемто-пикосекундными масштабами кинетики возбуждения трека БТИ связаны с рядом макроскопических предположений, вводимых в модели [34-38].

Характерным примером является проблема использования электрон-фононного механизма для описания передачи энергии и импульса от электронной подсистемы материала в решётку. Время остывания электронной подсистемы трека за счёт пространственной диссипации электронов по порядку величины

составляет  $\sim 10^{-14}$  сек [34]. Это время меньше характерного времени атомных осцилляций, следовательно, образования фононов.

Другой пример связан с применимостью параболического уравнения термодиффузии в описании релаксации решётки атомной подсистемы материала. В работе [38] было показано, что адекватное описание возбуждения решётки материала в треке БТИ требует учета конечной скорости пространственного распространения этого возбуждения. Это невозможно сделать в рамках модели термодиффузии, обычно используемого в модели ТВ [27-30].

Модель ТВ не учитывает и баллистического характера разлёта быстрых первично выбитых электронов.

Более того, для описания возбуждения решётки слабо применимо само понятие температуры (концепции локального теплового равновесия), так как время термализации возбужденной решётки в треке БТИ больше (сравнимо) времени ее возбуждения. [38].

Результаты недавних работ [10,39-40] указывают и на то, что значительная часть энергии БТИ (50 - 80 %) находится в подсистеме валентных дырок материала, что также неоправданно не учитывается в «классической» модели ТВ.

В частности, в представленной работе показана принципиальная роль энергии ансамбля валентных дырок в формировании треков БТИ.

Используя, таким образом, целый ряд приближений, модель ТВ с необходимостью использует большое число подгоночных параметров. В качестве таких параметров выступают характеристики наблюдаемых в экспериментах треков.

Яркой экспериментальной демонстрацией проблем применимости модели ТВ является наблюдение возникновения стабильных только при криогенных температурах центров окраски при низкотемпературных облучениях БТИ щелочно-галогидных кристаллов [17]. Наличие данных центров окраски указывает на низкий кратковременный нагрев решётки этих кристаллов в наноразмерной окрестности траектории БТИ, что не согласуется с выводами модели ТВ [32] о возможном достижении температур плавления-испарения в треках LiF.

Большое количество предлагаемых моделей трекообразования связано как с разнообразием процессов, происходящих в треке, так и с особенностями формирования трека в конкретных материалах. В [41] отмечается, что в подходах, образующих каждую из групп моделей, нет противоречия, и стадии ионизации, кулоновского взрыва и последующей термической релаксации должны следовать друг за другом. Однако обобщающей модели, основанной на последовательном объединении этих стадий и оценке эффективности этих механизмов, до сих пор предложено не было.

### **1.3. Компьютерное моделирование при описании треков БТИ**

До появления и широкого распространения высокопроизводительных вычислительных средств получение количественных результатов при помощи описанных выше моделей ограничивалось приближениями, в которых возможны аналитические решения или численные расчёты, доступные выполнению вручную.

Использование средств компьютерного моделирования переводит описание кинетики экстремального возбуждения и релаксации материала на качественно новый уровень, позволяя обходиться минимальным числом приближений, и опираясь лишь на базовые физические механизмы.

Так, численное решение уравнений термической вспышки в треках БТИ позволяет задавать более сложные зависимости входящих в уравнение величин. В частности, зависимость коэффициента электрон-решётчного обмена энергией от температуры электронного ансамбля, учёт изменения концентрации релаксирующих электронов и соответствующего изменения параметров теплопроводности и теплоёмкости.

Получаемые в модели ТВ параметры источника энергии в решётку используют как начальные данные для молекулярно-динамического моделирования структурных изменений в треках БТИ [33]. Как уже отмечалось, основываясь на

модели термической вспышки, такая процедура использует подгоночные параметры.

С использованием МД моделирования также исследовалось испарение материала с поверхности облучаемого БТИ мишени, происходящее за счёт процессов интенсивной перезарядки иона в процессе приобретения им равновесного заряда [42].

В 2009 году была представлена компьютерная модель образования центральной области трека БТИ, представляющей собой сильно ионизированное состояние материала [43]. Для демонстрации ее реализации в качестве модельной системы был выбран алюминий. В этой работе были рассчитаны и учтены сечения множественной ионизации, что невозможно без использования компьютерного моделирования.

Вероятно, наиболее полное описание релаксации электронного возбуждения, сопровождающегося передачей избыточной энергии в решётку в треке БТИ, могло бы быть сделано с использованием теории функционала плотности, или *ab-initio* молекулярной динамики. Такое моделирование действительно позволяет описывать перестройку электронных орбиталей возбуждённой электронной подсистемы твёрдого тела в процессе её релаксации, и соответствующее изменение потенциала взаимодействия между атомами.

Однако, время таких расчётов существенно зависит от числа моделируемых атомов (от  $N^4$  до  $N^7$  в зависимости от используемых приближений). Если учесть, что моделирование поведения системы из 500 атомов в течение характерного времени релаксации первичного возбуждения материала в треке (нескольких пикосекунд) на 64-ёх процессорном вычислительном кластере требует более одной недели, а даже плоская нанометрическая область трека образуется ~100000 атомами, то становится понятным, что использование этого метода для описания всех стадий образования трека с нынешним уровнем развития вычислительных средств, оказывается невозможным.

Эти вычислительные трудности можно обойти, разделяя количественную модель на блоки, соответствующие характерным масштабам процессов.

Так, кинетику стохастического поведения достаточно быстрых слабо связанных электронов, генерируемых в треке БТИ, удобно описывать при помощи Монте-Карло [10,39-40] моделирования ( $\sim 10^{-13}$  сек). Такой расчёт на выходе даёт распределения пространственной плотности и плотности энергии электронов и дырок. Проводить такой расчёт можно и с использованием стандартных программных средств [44,45]. Однако, в этих стандартных программах учитывается лишь небольшой ограниченный набор процессов и факторов, влияющих на кинетику релаксации неравновесного электронного ансамбля. В частности, не учитывается принципиальное для твёрдых тел влияние коллективной реакции электронной и ионной подсистем на сечения рассеяние электронов и вносимое возбуждение.

Поведение значительно более медленной и упорядоченной атомной подсистемы трека БТИ ( $\sim 10^{-10}$  сек) удобнее проводить методами молекулярной динамики, позволяющей также описывать формирование устойчивых структурных изменений в материале. Однако, как уже упоминалось, для описания даже небольшого среза цилиндрически симметричного трека БТИ необходимо моделировать поведение  $\sim 10^5$  атомов решётки, что ограничивает набор методов классической молекулярной динамикой.

Разработанная в 2010-2016 годах количественная модель возбуждения и релаксации материала в треке быстрых тяжёлых ионов [35-37, 46-48] представлена в диссертации. В ней применяется соединение разработанной и оттестированной на экспериментах оригинальной Монте-Карло модели возбуждения электронной подсистемы трека (TREKIS) [10,39-40] и модели, описывающей кинетику возбуждения и релаксации атомов мишени, основанной на классическом молекулярно-динамическом подходе. Модель учитывает особенности коллективной реакции как электронной так и ионной подсистем в процессе их взаимодействия и обмена энергией в релаксирующем треке БТИ.

#### 1.4. Современные модели травления треков БТИ

Все существующие на данный момент модели, описывающие динамику травления треков БТИ, основываются в своей реализации на использовании подгоночных под калибровочные эксперименты параметров [49-53].

Эти модели можно разделить на геометрические и молекулярно-динамические.

МД модели травления используются для определения геометрической формы трека, отражающей кристаллическую структуру травимого материала в перпендикулярной оси трека плоскости [50]. В таких моделях травление описывается последовательным удалением атомных слоёв с поверхности материала, взаимодействующей с травителем. Время удаления каждого слоя определяется из калибровочных параметров (скорости травления). В качестве начальных данных используются параметры области нанометрических структурных изменений, полученные с использованием электронного микроскопа [50].

Состав травящего раствора и время травления, как правило, подбирается таким образом, чтобы протравленные треки возможно было наблюдать в оптический микроскоп [16,49]. На таких микронных масштабах треки БТИ, травимые без использования поверхностно-активных веществ (ПАВ), как правило, имеют форму конуса. Поэтому, в геометрических моделях предполагается, что химически активная область материала вокруг траектории иона составляет в диаметре  $\sim 1-10$  нм, и существенно меньше диаметра наблюдаемых микрометрических травимых каналов [49,52,53]. Скорость травления этой активной области полагается отличной от скорости травления неповреждённого материала - то есть, скорости травления «конуса» в ширину. Комбинируя величину скорости травления вдоль трека, время травления и скорость травления неповреждённого материала оказывается возможным вычислить параметры наблюдаемого «конуса».

Эти параметры затем могут экстраполироваться на произвольный диапазон ионов и их энергий [16].

Обычно, на микронных масштабах, наблюдаемая скорость травления трека в длину не превышает более чем в  $\sim 100$  раз скорость травления необлучённого материала. Однако, детальное исследование начальных стадий травления треков БТИ с нанометрическим разрешением показывает, что скорость травления в нанометрической области вокруг траектории иона может более, чем в 7000 раз превышать скорость травления необлучённого материала [54]. Это указывает на то, что химическая активность латентного трека может на много порядков превышать активность окружающей матрицы. Такое различие скоростей травления на микронных и нанометрических масштабах показывает, что травление может контролироваться скоростью диффузии травителя и продуктов реакции [48] в нанометрическом канале. Необходимость учёта такой диффузионной поправки создаёт дополнительные трудности в применении калибровочных параметров и экстраполяции параметров для детектирования произвольных ионов методом травления. Отметим, что в макроскопических моделях травления треков БТИ такая поправка не вводится [49,50,52].

Исследования изменения геометрии травимых треков действительно демонстрируют зависимость результатов травления от изменяющегося коэффициента диффузии травителя [55,56]. Однако, даже в этих работах использовались макроскопические диффузионные модели, не отражающие особенностей, связанных с размерами треков БТИ. Современные же исследования процессов переноса жидкостей и газов на нанометрических масштабах (например, в нанотрубках) показывают существенное различие коэффициентов вязкости и диффузии в зависимости от геометрических параметров задачи [57,58]. Этот эффект связан с тем, что в нанометрических масштабах средняя длина свободного пробега молекул жидкостей и газов уже сравнима с масштабами объектов. Так, коэффициент диффузии воды в зависимости от диаметра нанотрубки может варьироваться более, чем на порядок [59].



Другой проблемой, с которой сталкиваются макроскопические модели травления, является «эффект скорости» налетающего иона, влияющий на параметры химически активированной пролётом БТИ области.

За величины, определяющие порог детектирования частицы традиционно принимают ЛПЭ энергии иона и функцию отклика детектора, зависящую от вида детектирующего материала. С ЛПЭ, в частности, связывают скорость травления трека в длину [16].

В противоречии с этой практикой, эксперименты по травлению треков БТИ, имеющих одинаковые ЛПЭ, но двигающихся с разной скоростью (например, находящихся по разные стороны брегговского пика), демонстрируют существенное различие в результатах травления [18].

Кроме того, детальное изучение показывает, что химическая активность материалов в области высоких потерь энергии БТИ может наблюдаться и на микронных масштабах вокруг траектории иона [16,18,48,54,61].

Всё это создаёт необходимость в построении модели химической активации материала, учитывающей как особенности кинетики возбуждения и релаксации электронной подсистемы и решётки материала в треках БТИ, так и конкретные механизмы этой активации.

### **Заключение по Главе 1**

В главе 1 сделан обзор различных этапов в развитии представлений об образовании треков БТИ, и показано современное состояние исследований по этой тематике, приведены примеры и краткие описания моделей. Определены ключевые проблемы, требующие решения.

Указана принципиальная необходимость построения адекватной количественной модели обмена энергией между возбуждённой электронной подсистемой и решёткой в треке БТИ, моделей структурно-фазовых изменений, и моделей химической активации в треках БТИ.

## Выводы из Главы 1

1. Макроскопические модели испытывают принципиальные трудности в описании кинетики релаксации экстремального возбуждения материалов в треках БТИ, и динамики травления треков.
2. Компьютерное моделирование позволяет рассматривать процессы, происходящие в треках БТИ на качественно новом уровне, используя минимальное количество приближение и базовых физических механизмов.
3. Характерные масштабы времени процессов возбуждения и релаксации подсистем материала в треках БТИ позволяют разделить модель на блоки и использовать многомасштабный подход.

## Глава 2. Применение динамического структурного фактора для описания электрон-решётчного обмена энергией

### 2.1. Рассеяние на динамически связанной системе частиц

Формализм динамического структурного фактора (ДСФ) для описания рассеяния частицы на динамически связанной системе рассеивателей был введён Ван-Ховом в 1954 году [62]. Предполагая (а) потенциал взаимодействия между налетающей частицей и каждой из рассеивающих частиц парным, то есть, независимым от положений остальных частиц, и в первом борновском приближении, когда (б) волновая функция налетающей частицы имеет вид плоской волны, а (в) квантовые переходы описываются в первом порядке теории возмущений, он показал, что сечение рассеяния на динамически связанной системе рассеивателей факторизуется на множитель, описывающий рассеяние на отдельном рассеивателе и множитель, описывающий коллективную динамику системы рассеивателей:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E_{k_f}} = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^5} \frac{k_f}{k_i} |U(\mathbf{k})|^2 S(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.1)$$

Это дважды дифференциальное сечение по энергии рассеившейся частицы  $E_{k_f}$  и телесному углу  $\Omega$ , в который она рассеялась,  $\hbar\omega = E_{k_i} - E_{k_f}$  изменение энергии налетающей частицы,  $U(\mathbf{k})$  - пространственный фурье образ потенциальной энергии взаимодействия электрона и иона решетки,  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$  - изменение волнового вектора налетающей частицы,  $m$  - масса налетающей частицы. Множитель  $S(\mathbf{k}, \omega)$  называется динамическим структурным фактором системы рассеивателей, и является Фурье-образом её парной пространственно-временной корреляционной функции [62]:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int dt d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t), \quad (2.2)$$

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

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j(t)) \right\rangle. \quad (2.3)$$

Треугольные скобки означают квантовомеханическое и статистическое усреднение по ансамблю собственных состояний невозмущённого гамильтониана рассеивающей системы  $|\psi_\xi\rangle$ , то есть  $\langle(\dots)\rangle = \sum_\xi \gamma_\xi \cdot \langle\psi_\xi |(\dots)|\psi_\xi\rangle$ , где  $\gamma_\xi$  - статистический вес  $|\psi_\xi\rangle$ -того состояния.  $\mathbf{R}_j(t)$  - операторы координат рассеивателей в Гейзенберговском представлении.

Применение такого усреднения связано с тем, что интерес представляют лишь переходы между начальным и конечным состоянием рассеивающей частицы. Кроме того, это позволяет при описании не задумываться о конкретном начальном состоянии рассеивающей системы, а рассматривать рассеяние, по сути, на статистически «усреднённом» состоянии системы рассеивателей.

В классическом приближении корреляционная функция  $G(\mathbf{r}, t)$  приводится к простому виду [63]:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_j(t)) \right\rangle, \quad (2.4)$$

где  $\mathbf{R}_i(0)$  - координата  $i$ -го атома в нулевой момент времени,  $\mathbf{R}_j(t)$  - координата  $j$ -го атома в момент времени  $t$ ,  $\langle\dots\rangle$  - статистическое усреднение.

ДСФ можно выразить и через корреляционную функцию скоростей

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \left\langle \exp\{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_j(t))\} \right\rangle, \quad (2.5)$$

которая связана с корреляцией плотности рассеивателей.

Действительно, если плотность рассеивателей

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)), \quad (2.6)$$

а пространственная фурье-компонента (2.6):

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \int \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_i(t)), \quad (2.7)$$

то:

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}, t) \rho(-\mathbf{k}, 0) \rangle. \quad (2.8)$$

Функция (2.8) связана с динамическим структурным фактором соотношением:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int F(\mathbf{k}, t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.9)$$

## 2.2. Скорость электрон-решётчного обмена энергией в рамках формализма ДСФ

Формализм ДСФ изначально вводился для описания рассеяния нейтронов на динамически связанной системе атомов (при рассеянии нейтронов хорошо работают вышеописанные приближения) и использовался для исследования структурных и динамических свойств различных атомных систем по результатам нейтронных экспериментов.

Одним из первых, кто предложил использовать эту информацию для описания электрон-решётчного обмена энергией в твёрдых телах был Гордон Байм [64] 1964 г.

Он использовал кинетическое уравнение на одночастичную функцию распределения электронов [65]:

$$\frac{df_{\mathbf{k}_i}}{dt} = \sum_{\mathbf{k}_f} W_{\mathbf{k}_f \rightarrow \mathbf{k}_i} f_{\mathbf{k}_f} (1 - f_{\mathbf{k}_i}) - W_{\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f} f_{\mathbf{k}_i} (1 - f_{\mathbf{k}_f}). \quad (2.10)$$

где  $W_{\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f}$  - вероятность перехода электрона из начального состояния в конечное.

В (2.10) учтено, что на электроны действует запрет Паули, поэтому на вероятности перехода наложено дополнительное условие  $W_{\mathbf{k}_f \rightarrow \mathbf{k}_i} \rightarrow W_{\mathbf{k}_f \rightarrow \mathbf{k}_i} (1 - f_{\mathbf{k}_i})$ .

Не сложно показать, что вероятность перехода электрона за счёт взаимодействия с динамически связанной системой атомов будет определяться в рамках формализма ДСФ как [66]:

$$W_{\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f} = \frac{2\pi}{\hbar^2 V^2} |U(\mathbf{k})|^2 S(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.11)$$

где  $V$  – характерный объем, в котором определена волновая функция электрона и рассматривается взаимодействие с атомной системой, описываемой в этом объёме при помощи  $S(\mathbf{k}, \omega)$ .

Одночастичное уравнение на функцию распределения электронов в итоге имеет вид:

$$\frac{df_{\mathbf{k}_i}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar^2 V^2} \sum_{\mathbf{k}_f} |U(\mathbf{k})|^2 \left\{ f_{\mathbf{k}_f} (1 - f_{\mathbf{k}_i}) S(-\mathbf{k}, -\omega) - f_{\mathbf{k}_i} (1 - f_{\mathbf{k}_f}) S(\mathbf{k}, \omega) \right\}. \quad (2.12)$$

Скорость же электрон-решётчного обмена энергией  $Q_{e-i} = -\frac{dE}{dt}$  будет иметь вид:

$$Q_{e-i} = -\sum_{\mathbf{k}_i} E_{\mathbf{k}_i} \frac{df_{\mathbf{k}_i}}{dt} = -\frac{2\pi}{\hbar^2 V^2} \sum_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f} E_{\mathbf{k}_i} |U(\mathbf{k})|^2 \left\{ f_{\mathbf{k}_f} (1 - f_{\mathbf{k}_i}) S(-\mathbf{k}, -\omega) - f_{\mathbf{k}_i} (1 - f_{\mathbf{k}_f}) S(\mathbf{k}, \omega) \right\}. \quad (2.13)$$

Или, в интегральной форме:

$$Q_{e-i} = -\frac{4}{(2\pi)^5 \hbar^2} \int d\mathbf{k}_i d\mathbf{k}_f E_{\mathbf{k}_i} |U(\mathbf{k})|^2 \left[ f_{\mathbf{k}_f} (1 - f_{\mathbf{k}_i}) S(-\mathbf{k}, -\omega) - f_{\mathbf{k}_i} (1 - f_{\mathbf{k}_f}) S(\mathbf{k}, \omega) \right], \quad (2.14)$$

### 2.3. Предельные случаи динамики системы рассеивателей в формализме ДСФ

Ключевым преимуществом формализма ДСФ в описании экстремальной кинетики трека БТИ является тот факт, что в рамках этого формализма могут быть описаны различные предельные случаи динамической реакции системы рассеивателей на вносимое возбуждение.

В результате пролёта БТИ в твёрдом теле генерируется широкий спектр электронов, энергии которых варьируются от долей эВ до десятков кэВ.

Если время взаимодействия налетающего электрона на длине динамической корреляции системы атомов много меньше времени характерного времени атомных колебаний, то, очевидно, динамическая реакция системы атомов на вносимое возмущение будет отлична от фононной и механизм электрон-решётчного взаимодействия будет отличен от электрон-фононного механизма.

При этом реализуется мгновенное приближение электрон-решётчного взаимодействия, когда атомы решётки заморожены в своих текущих положениях и динамически независимы. Пространственно-временная корреляционная функция в этом приближении, имеет вид [62]:

$$G_{inst}(\mathbf{r}, t) = G(\mathbf{r}, 0) - G_{id}(\mathbf{r}, 0) + G_{id}(\mathbf{r}, t), \quad (2.15)$$

где  $G_{id}(\mathbf{r}, t)$  - парная корреляционная функция идеального газа.

Выражение для  $G_{id}(\mathbf{r}, t)$  в классическом случае имеет вид [66]:

$$G_{id}^{cl}(\mathbf{r}, t) = \left( \frac{\beta M}{2\pi t^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{\beta M r^2}{2t^2} \right), \quad (2.16)$$

где  $\beta = 1/(k_B T_i)$ .

Подставляя (2.15) в определение ДСФ (2.2), получим выражение для ДСФ в мгновенном приближении:

$$S_{inst}(\mathbf{k}, \omega) = S(\mathbf{k})\delta(\omega) - S_{id}(\mathbf{k})\delta(\omega) + S_{id}(\mathbf{k}, \omega). \quad (2.17)$$

Здесь  $S(\mathbf{k})$  - геометрический структурный фактор, который является усреднением (суммированием) ДСФ по всем частотам системы  $S(\mathbf{k}) = \int S(\mathbf{k}, \omega) d\omega$ .  $\delta(\omega)$  - дельта-функция Дирака,  $S_{id}(\mathbf{k}, \omega)$  - ДСФ идеального газа. Поскольку в идеальном газе движение различных атомов не скоррелировано, то его ДСФ учитывает только динамическую корреляцию положений атома со своими же положениями в предыдущие моменты времени.

ДСФ идеального термализованного газа в классическом приближении записывается в виде [67]:

$$S_{id}(k, \omega) = \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T_i k^2}} \exp\left[ -\frac{M\omega^2}{2k_B T_i k^2} \right], \quad (2.18)$$

где  $M$  - масса атома.

Если время взаимодействия электрона на характерной длине корреляции атомов много больше характерного времени атомных колебаний, то реализуется «гармоническое» приближение электрон-решётчного взаимодействия.

В гармоническом приближении динамики решётки её атомы колеблются вблизи положений равновесия, и операторы атомных положений могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_i(t) &= \mathbf{R}_{n_i} + \mathbf{r}_{\mu_i} + \mathbf{u}(n_i, \mu_i, t) \\ \mathbf{R}_j(0) &= \mathbf{R}_{n_j} + \mathbf{r}_{\mu_j} + \mathbf{u}(n_j, \mu_j, 0)\end{aligned}\quad (2.19)$$

где  $\mathbf{R}_{n_i}$  - радиус-вектор  $n_i$ -й элементарной ячейки,  $\mathbf{r}_{\mu_i}$  - радиус-вектор равновесного положения  $\mu_i$ -го атома в данной ячейке,  $\mathbf{u}(n_i, \mu_i, t)$  - смещение из положения равновесия  $\mu_i$ -го атома в ячейке  $n_i$  в момент времени  $t$ . Индексы  $n_i$  и  $n_j$  изменяются от 1 до  $N_{cell}$  ( $N_{cell}$  - число элементарных ячеек), индексы  $\mu_i$  и  $\mu_j$  изменяются от 1 до  $p$  ( $p$  - число атомов в элементарной ячейке).

Оператор смещения атомов  $\mathbf{u}$  из положения равновесия в фоновом приближении имеет вид [68]:

$$\begin{aligned}\mathbf{u}(n, \mu, t) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2M_\mu N_{cell}}} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{1}{\sqrt{\omega_\lambda(\mathbf{q})}} \times \\ &\left\{ b_{\mathbf{q}, \lambda} \mathbf{e}_\mu^{(\lambda)}(\mathbf{q}) e^{i[\mathbf{q}\mathbf{R}_n - \omega_\lambda(\mathbf{q})t]} + b_{\mathbf{q}, \lambda}^+ \mathbf{e}_\mu^{(\lambda)*}(\mathbf{q}) e^{-i[\mathbf{q}\mathbf{R}_n - \omega_\lambda(\mathbf{q})t]} \right\},\end{aligned}\quad (2.20)$$

где  $M_\mu$  - масса атома с индексом  $\mu$ , индекс  $\lambda$  указывает на номер ветви колебаний в фоновом спектре и принимает значения от 1 до  $3p$ ,  $b_{\mathbf{q}, \lambda}^+$  и  $b_{\mathbf{q}, \lambda}$  - операторы рождения и уничтожения фононов, соответственно,  $\mathbf{e}_\mu^{(\lambda)}$  - вектор поляризации фонона,  $\omega_\lambda(\mathbf{q})$  - частота фонона,  $\mathbf{q}$  - волновой вектор фонона.

Таким образом, при рассеянии медленных электронов ДСФ в гармоническом приближении описывает реакцию атомной системы твёрдого тела на внесённое возмущение через рождение и уничтожения фононов. В разложении до однофононного вклада ДСФ имеет вид [68]:



$$S^{ph}(\mathbf{k}, \omega) = e^{-2W_{DW}} \sum_{\mathbf{G}} \left\{ \delta(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \delta(\omega) + \frac{\hbar}{2N_{cell}M} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{|\mathbf{k}\mathbf{e}^{(\lambda)}(\mathbf{q})|^2}{\omega_{\lambda}(\mathbf{q})} \times \left[ n_{\lambda}(\mathbf{q}) \delta(\omega + \omega_{\lambda}(\mathbf{q})) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{G}) + (n_{\lambda}(\mathbf{q}) + 1) \delta(\omega + \omega_{\lambda}(\mathbf{q})) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right] \right\}, \quad (2.21)$$

где  $n_q$  - средние числа заполнения фононами состояний с волновым вектором  $\mathbf{q}$ . Суммирование производится по векторам обратной решётки  $\mathbf{G}$ . Первое слагаемое отвечает упругому бесфононному рассеянию (дифракция), второе – однофононному. В выражении (2.21) предполагается независимость вектора поляризации фононов от индекса  $\mu$ , и только один тип атомов в решетке.

Фактор Дебая-Уоллера  $W_{DW}$  имеет вид:

$$W_{DW} = \frac{\hbar}{2N_{cell}M} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{|\mathbf{k}\mathbf{e}^{(\lambda)}(\mathbf{q})|^2}{\omega_{\lambda}(\mathbf{q})} (n_{\lambda}(\mathbf{q}) + 1). \quad (2.22)$$

#### 2.4. Молекулярно-динамическая модель расчёта ДСФ

Избежать приведённых выше модельных предположений о динамике атомов решётки в течение акта рассеяния, очевидно, возможно в случае, если знать точные координаты всех атомов решётки в любой момент времени.

Современные методы компьютерного моделирования позволяют сделать качественный скачок в этом направлении, в частности, позволяя точно рассчитывать функцию  $G(\mathbf{r}, t)$  и численно определять её Фурье-образ.

Методы моделирования, определяющие точные координаты атомов во времени называются методами молекулярной динамики. В настоящее время существуют как методы классической молекулярной динамики, рассматривающей материал как систему классических взаимодействующих частиц, так и методы квантовой молекулярной динамики (*ab-initio*), учитывающие и эволюцию подсистемы валентных электронов [69,70].

Для расчётов ДСФ материалов в работе использовалась классическая МД. Это было сделано для согласованности подходов к расчёту ДСФ и моделированию возбуждения решётки материала в треке БТИ: как уже отмечалось, реализация квантовой МД для описания треков БТИ, невозможна из-за большого числа формирующих трек атомов, даже в тонком слое.

В работе была разработана оригинальная МД программа. Разработка собственной программы была связана с тем, что: (1) в своей программе, в отличие от стандартных кодов, возможно полностью контролировать все условия, в которых находится моделируемая система, (2) возможно легко реализовать описание передачи избыточной энергии от электронов в решётку на разных расстояния от оси трека в разные моменты времени (большинство стандартных МД пакетов не позволяют реализовать такую схему), (3) использование только минимального набора необходимых процедур в своей программе позволяет проводить расчёты значительно быстрее (приведённые в главах 2 и 3 результаты были получены на обычном персональном компьютере).

Реализация классической МД модели позволяет следить за положением и скоростью каждой частицы в любой момент времени, решая уравнения Ньютона. Для решения этих уравнений движения в работе использовался численный алгоритм Верле [70]:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \\
 \mathbf{a}(t) &= -\frac{1}{M}\nabla U(\mathbf{r}(t)) \\
 \mathbf{a}(t + \Delta t) &= -\frac{1}{M}\nabla U(\mathbf{r}(t + \Delta t)) \\
 \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t(\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t))
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Здесь  $\mathbf{r}(t)$  и  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ ,  $\mathbf{v}(t)$  и  $\mathbf{v}(t + \Delta t)$ ,  $\mathbf{a}(t)$  и  $\mathbf{a}(t + \Delta t)$  – вектор положения, скорости и ускорения частицы в моменты времени  $t$  и  $t + \Delta t$ ,  $M$  – масса частицы. Ускорения определяются через градиенты межатомного потенциала, задаваемого заранее.

Схема Верле проста в реализации, при расчёте занимает немного памяти компьютера и работает достаточно быстро.

В схеме Верле координаты частиц определяются с точностью до  $\Delta t^2$ . Для сравнения, в схеме предиктор-корректор Нордсика-Гира их можно определить с точностью до  $\Delta t^6$  [70]. Однако, для количества шагов моделирования, необходимого в данной работе ( $\sim 10^4$ , величина шага по времени  $1.0 \cdot 10^{-15}$  сек), точность схемы Верле является вполне достаточной.

Основной проблемой при использовании метода классической МД для описания реальных систем является выбор потенциала взаимодействия между атомами вещества. Обычно для описания межатомного взаимодействия используют полуфеноменологические потенциалы. В частности, потенциал взаимодействия частиц подбирается таким образом, чтобы термодинамические и структурные параметры материала, рассчитанные с помощью этого потенциала, максимально совпадали с реальными значениями параметров этих материалов. При этом учитываются и особенности строения материала и химических связей в нём (ковалентные, ионные или металлические межатомные связи).

При МД расчёте корреляционной функции использовались периодические граничные условия и производилось стандартное для МД расчёта усреднение [70]:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N\eta_T} \sum_{\chi=1}^{\eta_T} \sum_{i,j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{R}_i(t_\chi) - \mathbf{R}_j(t_\chi + t)], \quad (2.24)$$

где  $\eta_T$  - число временных шагов, по которым производится усреднение ( $\eta_T \approx 10^3$ ). При расчетах в выражении (2.24) расстояние  $r$  изменялось от 0 до  $\sim 2 \cdot 10^2$  Å, а время  $t$  изменялось в диапазоне от минус 10 до 10 пс.

Следует отметить, что функция (2.24) вычислялась в классическом пределе (2.4). ДСФ, определяемый в классическом приближении как Фурье-образ от такой функции, оказывается симметричным относительно обращения времени,  $S_{cl}(\mathbf{k}, \omega) = S_{cl}(-\mathbf{k}, -\omega)$ . Однако ДСФ системы рассеивателей в общем случае несимметричен. Это хорошо видно в равновесном случае ( $T_e = T_i$ ), когда для

удовлетворения принципа детального баланса (см. кинетическое уравнение 2.12) требуется выполнение условия [71 – 74]:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_i}\right) S(-\mathbf{k}, -\omega), \quad (2.25)$$

где  $T_i$  - температура ионной подсистемы. В классическом приближении  $\hbar \rightarrow 0$  и множитель  $\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_i}\right) \rightarrow 1$ . Это же условие (2.25) следует и непосредственно из квантового выражения (2.3) для корреляционной функции [75].

Поэтому для учёта асимметрии (2.9) для классического приближения ДСФ вводится поправочный множитель [71 – 74]:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\frac{\hbar\omega}{k_B T_i}}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_i}\right)} S_{classic}(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.26)$$

## 2.5. Тестирование модели расчёта ДСФ и модели электрон-решётчного обмена энергией

Для тестирования разработанной МД программы расчёта ДСФ был выбран жидкий алюминий, поскольку для него существует широкий набор экспериментальных данных по определению ДСФ [71 – 73, 76].

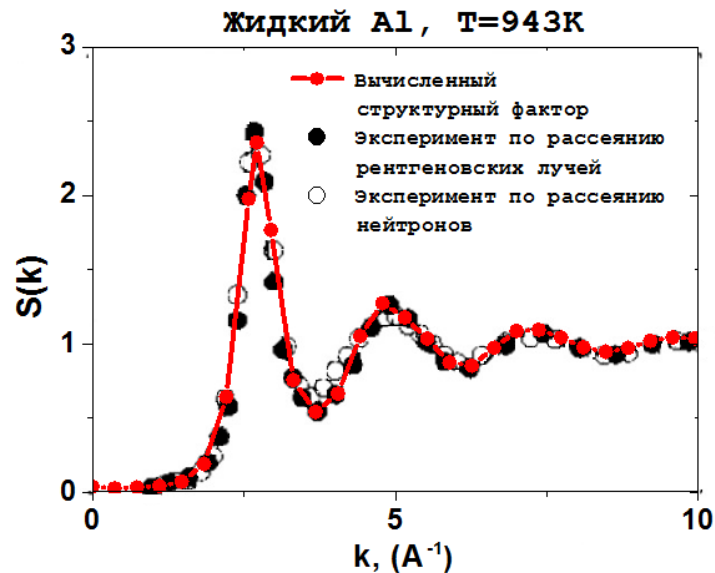
Для МД моделирования алюминия в работе использовался многочастичный межатомный потенциал, полученный методом совпадения сил (force-matching method) [77].

Для расчёта ДСФ жидкого алюминия моделировалась система, состоящая из 500 атомов в термодинамическом равновесии. Момент равновесия фиксировался по совпадению распределения энергий атомов с максвеловским распределением (прим. 2000 МД шагов) [70].

В силу изотропности жидкости её геометрический структурный фактор зависит лишь от модуля вектора  $\mathbf{k}$  и не зависит от его направления:

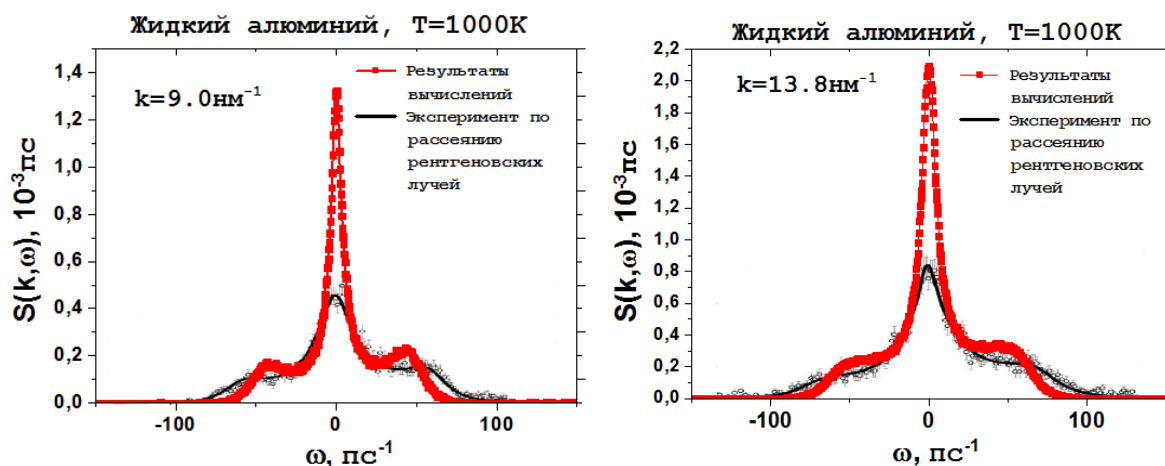
$$S(\mathbf{k}) = S(k). \quad (2.27)$$

Рис. 1. демонстрирует совпадение рассчитанного геометрического структурного фактора жидкого алюминия с результатами эксперимента [72].



**Рисунок 1.** Геометрический структурный фактор жидкого алюминия. Красными кружками показаны результаты расчёта в данной работе, белыми кружками - данные из эксперимента по рассеянию нейтронов [72], чёрными - по рассеянию рентгеновских лучей [72].

Зависимости ДСФ жидкого алюминия от частоты  $\omega$  при фиксированном значении величины волнового вектора  $k$  сравниваются с экспериментом [71] на рис. 2.



**Рисунок 2.** Динамический структурный фактор жидкого алюминия. Красными квадратами показаны результаты расчёта в данной работе, чёрной линией - данные эксперимента по рассеянию рентгеновских лучей [71].

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

Кристаллический алюминий наилучшим образом подходит для тестирования расчёта скорости электрон-решётчного обмена энергией, поскольку дисперсионный закон для электронов в зоне проводимости и плотность состояний электронов в алюминии практически совпадает с таковыми для состояний свободного электронного газа [4]. Кроме того, для алюминия существует серия расчётов скорости обмена энергией между электронами и решёткой [4-6], что позволяет соотнести результаты данной работы с этими расчётами. Также существуют экспериментальные данные для электрон-решётчного фактора скорости передачи энергии в алюминии [7-9].

В представленном расчёте предполагалось, что валентные электроны алюминия имеют равновесное распределение с температурой, отличной от температуры решётки, и передают энергию в решётку, взаимодействуя с ионными

остовами, вследствие разности температур. Расчёт проводился с использованием выражения (2.14).

При выполнении расчётов концентрация электронов принималась равной концентрации электронов в зоне проводимости алюминия при нулевом давлении. С учётом того, что на каждый атом алюминия в зоне проводимости приходится 3 электрона и учётом концентрации атомов алюминия, эта величина равна  $n_e = 1.8 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . Заряд ионов в узлах решётки алюминия считался равным 3 элементарных заряда.

Для описания взаимодействия налетающего электрона с отдельным ионом решётки был выбран экранированный кулоновский потенциал. Потенциальная энергия иона в поле такого потенциала электрона имеет вид:

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} e^{-\frac{r}{L_s}} \quad (2.28)$$

Здесь  $e$  - заряд электрона,  $Z$  - заряд иона,  $L_s$  - длина экранировки согласно [78]:

$$L_s^{-2} = 4\pi e^2 \frac{\partial}{\partial \mu} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f_{\mathbf{k}} \quad (2.29)$$

где  $\mu$  - химический потенциал.

Используемое выражение (2.14) для расчёта скорости электрон-решёточного обмена энергией основано на (а) одночастичном приближении для рассеивающейся частицы и (б) предположении о слабости электрон-ионного взаимодействия по сравнению с кинетической энергией налетающей частицы (первое Борновское приближение).

Из-за сильного различия в массах электрона и атомов решетки ( $m_e/M_a \sim 10^{-5} \ll 1$ ) энергия, передаваемая решетке в течение одного акта столкновения, оказывается мала по сравнению с энергией налетающего электрона. Это оправдывает применение теории возмущений.

Одноэлектронное же приближение применимо, очевидно, когда средняя кинетическая энергия электронов много больше потенциальной энергии их взаимодействия. Приведённой концентрации соответствует среднее расстояние между электронами  $\sim 1.77 \text{ \AA}$ . На таком расстоянии потенциальная энергия

экранированного электрон-электронного взаимодействия не превосходит 1.4 эВ (см. (2.28), средняя длина экранировки  $\sim 1 \text{ \AA}$ ). Таким образом, одноэлектронное приближение применимо при средних энергиях электронов в несколько эВ.

Стоит отметить, что одноэлектронное приближение при описании электрон-решётчного обмена энергией применяют и при меньших энергиях электронов: для этого систему электронов заменяют системой квазичастиц, имеющей дисперсионный закон отличный от дисперсионного закона свободных электронов. Этот дисперсионный закон возможно определить *ab-initio* методами [4]. Как уже отмечалось, в кристаллическом алюминии этот закон практически совпадает с таковым для идеального газа [4].

В каждом индивидуальном акте рассеяния существуют ограничения на передаваемые в решётку энергию  $\hbar\omega$  и импульс  $\hbar\mathbf{k}$ . Например, в фононном приближении электрон-решётчного взаимодействия, когда энергии электронов небольшие, максимальная энергия  $\hbar\omega$  и импульс  $\hbar\mathbf{k}$ , которые могут быть переданы в решётку в одном акте рассеяния, ограничены максимальной энергией  $\hbar\omega_{ph}^{\max}$  и максимальным волновым вектором фонона  $\mathbf{k}_{ph}^{\max}$ .

Если же время рассеяния настолько мало, что динамическая реакция атомов не отличается от реакции идеального газа (мгновенное приближение), то ограничения задаются в виде, аналогичном приближению парного столкновения электрона с атомом решётки (см. (5.6)).

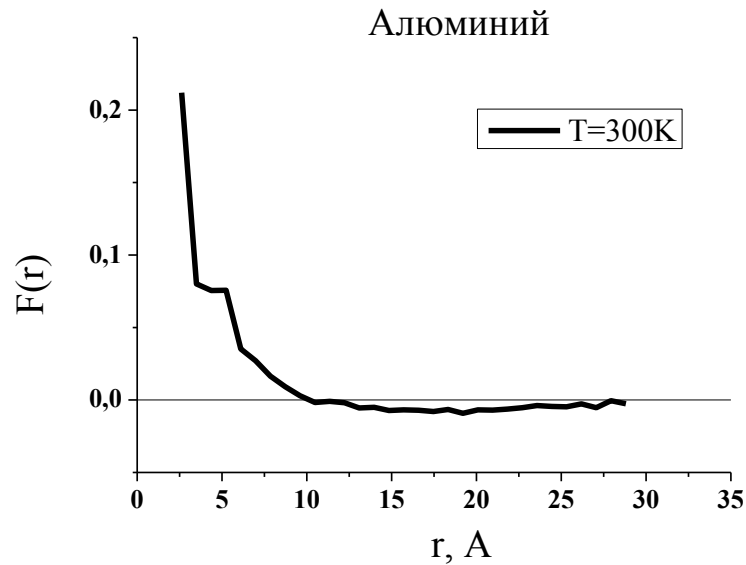
Критерием, по которому можно различать такие «быстрые» и «медленные» налетающие электроны может являться время пролёта электроном длины динамической корреляции атомов решётки.

Для определения меры корреляции атомов на различных расстояниях подходит среднее по времени скалярное произведение смещений атомов из своих положений равновесия [70]. Удобно также нормировать это произведение на средний по решётке квадрат смещения. Количественную оценку длины корреляции можно сделать, вводя функцию, равную нормированному среднему скалярному произведению смещений  $i$  и  $j$  атомов, которые находятся на расстоянии  $(r, r + dr)$ :



$$F(r) = \frac{\langle (\mathbf{u}_i \mathbf{u}_j) \rangle}{\langle \mathbf{u}^2 \rangle} \quad (2.30)$$

Когда эта функция зануляется, можно сказать, что динамическая корреляция между атомам мала. На рис. 3 представлены графики функции  $F(r)$  в Al при температуре решётки 300К. При расчёте усреднение производилось по всем парам атомов  $i$  и  $j$  и по времени.



**Рисунок 3.** График функции  $F(r)$  для алюминия при температуре решётки 300К.

Из рис. 3 видно, что при  $r > 30 \text{ \AA}$  корреляциями в движении атомов в Al можно пренебречь.

Мгновенное приближение должно, очевидно, работать только при времени пролёта электроном корреляционной длины существенно меньшем, чем время динамических корреляций в объёме (период атомных осцилляций). Это время  $t_{id}$  определяется минимальным периодом  $t_{min}$ , отвечающим максимальной фононной частоте  $\omega_{max} = 6.26 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  в Al [79]:

$$t_{id} \ll t_{min} = \frac{2\pi}{\omega_{max}} \approx 10^{-13} \text{ sec} . \quad (2.31)$$

В работе это время принималось равным  $t_{id}=1$  fs. Для этого времени и  $l_{corr}=30\text{\AA}$  мгновенное приближение реализуется для энергии электронов  $E_{k_i} > 10\text{eV}$ .

Таким образом, при интегрировании выражения (2.14) для скорости передачи энергии, принимались ограничения на переданные энергию и импульс, накладываемые фононным приближением, когда энергия налетающего электрона была меньше  $E_{k_i} < 10\text{eV}$ , и кинематические ограничения, аналогичные упругому рассеянию, при  $E_{k_i} > 10\text{eV}$ .

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

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

$$g_{e-i} = -\frac{\partial E_e}{\partial t} \cdot \frac{1}{T_e - T_i}. \quad (2.32)$$

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

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

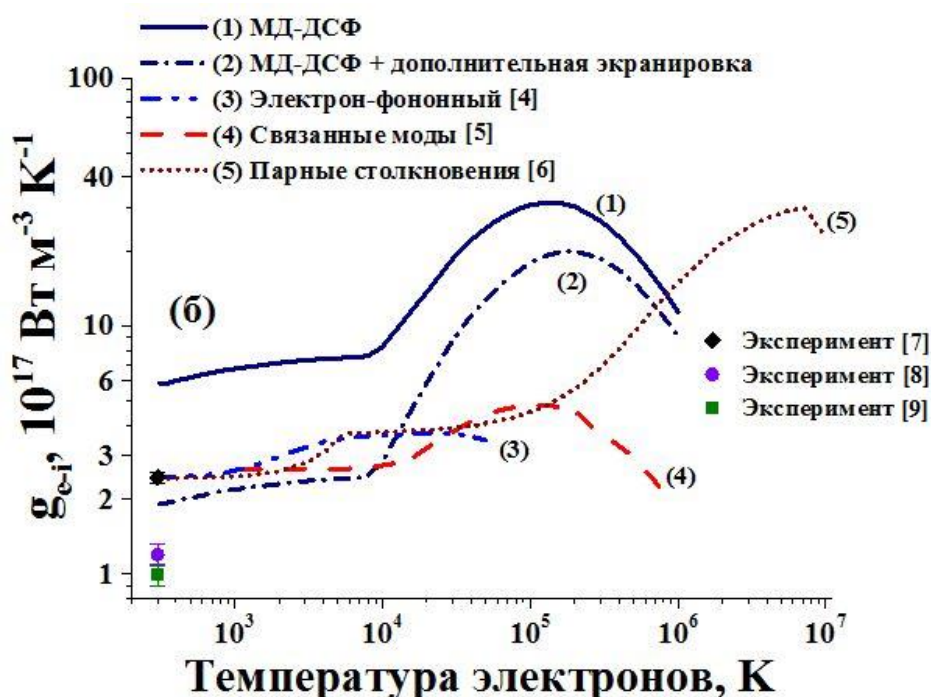
Разброс экспериментальных величин в [7-9] на рис. 4 связан с различием в технике экспериментов и параметрах используемых лазерных источников.

Важно, что в экспериментах [7-9] для извлечения величины  $g_{e-i}$  – фактора использовалась двухтемпературная модель термической вспышки, применение которой, как уже отмечалось, проблематично для описания релаксации электронного возбуждения в подобных системах.

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

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

В итоге оказалось, что одним из таких механизмов является эффект связанных мод (взаимодействие коллективных электронных мод с коллективными атомными модами), который может приводить к дополнительной экранировке индивидуального электрон-атомного взаимодействия [5,80]. Кривая (2) на рис. 4, учитывающая этот эффект путем удвоения квадрата обратной длины экранировки, указывает на то, что дополнительная экранировка смещает изначальную МД-ДСФ кривую (1) в область экспериментальных точек.



**Рисунок 4.** Рассчитанный электрон-решёточный фактор скорости передачи энергии от электронной в атомную подсистему Al и его сравнение с данными других групп, при температуре решётки  $T_i=300\text{K}$ .

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

## Заключение по Главе 2

В Главе 2 описано применение формализма ДСФ для построения сечений взаимодействия налетающей частицы с динамически и пространственно коррелированными атомами решетки материала.

Проанализированы пределы применимости одноэлектронного кинетического уравнения для описания взаимодействия релаксирующей электронной подсистемы материала с решёткой, использующего в своей реализации ДСФ.

Проанализированы различные предельные случаи динамической реакции атомов решётки на вносимое возбуждение. Представлены аналитические выражения ДСФ для предельных случаев динамической реакции конденсированной среды: (а) мгновенное приближение (модель динамически не связанных атомов) и (б) гармоническое приближение, соответствующее гармоническим колебаниям атомов вблизи положений равновесия (фононы).

Проведено тестирование расчётов ДСФ на примере модельной системы (жидкий алюминий).

Представлена модель расчёта передачи энергии от возбуждённой электронной подсистемы в решётку в рамках формализма ДСФ. Приведены результаты расчёта на модельной системе (кристаллический алюминий). Проведено сравнение этих результатов с экспериментальными данными и расчётами других групп.

Проведена оценка влияния дополнительной экранировки, обусловленной эффектом связанных мод, на  $g_{e-i}$  – фактор электрон-решёточного обмена энергией,

которая указывает на важность этого эффекта, требующего дополнительных исследований.

## Выводы из Главы 2

1. В рамках одноэлектронного приближения и первого борновского приближения обмен энергией между электронами и решёткой может быть описан в рамках формализма ДСФ.
2. Формализм ДСФ позволяет описывать различные предельные случаи коллективной динамики атомов на вносимое возбуждение в зависимости от скорости налетающей частицы.
3. ДСФ системы атомов может быть рассчитан в рамках молекулярно-динамической модели.
4. Электрон-решёточный фактор скорости передачи энергии, рассчитанный без использования подгоночных параметров при помощи такой МД-ДСФ модели, для Al с температурой решётки  $T=300\text{K}$  показывает хорошее совпадение с расчетами других авторов и экспериментальными данными.
5. Дополнительная экранировка, обусловленная эффектом связанных мод, может существенно влиять на величину  $g_{e-i}$  – фактора, что указывает на необходимость дополнительных исследований этого эффекта.

## Глава 3. Микроскопическая количественная модель электрон-решётчного обмена энергией в треках БТИ

### 3.1. Постановка задачи

В данной главе представлено решение задачи построения модели возбуждения решётки при её взаимодействии с релаксирующей подсистемой электронов в треке БТИ. За основу была взята модель электрон-решётчного обмена энергией, основывающаяся на формализме ДСФ, описанная в предыдущей главе.

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

Для определения начальных параметров ансамбля делокализованных электронов в работе использовалась Монте-Карло (МК) программа TREKIS [10], специально разработанная для моделирования возбуждения электронной подсистемы материалов в треках БТИ.

Такая постановка задачи актуальна для сравнения результатов применения построенной модели с результатами, получаемыми в рамках модели термической вспышки, а также для исследования роли энергии ансамбля валентных дырок в формировании треков БТИ. Как отмечалось ранее, более 50% энергии возбуждённой электронной подсистемы материала в треке БТИ принадлежит системе валентных дырок. Эта энергия учитывается лишь в экситонных моделях формирования треков БТИ в широкощелевых диэлектриках [25,26], где существует прямой механизм конвертации энергии распадающихся автолокализованных экситонов в энергию точечных дефектов. В наиболее распространённой модели термической вспышки учитывается лишь энергия генерируемых в треке электронов.

### 3.2. Монте-Карло модель возбуждения электронной подсистемы материала в треках БТИ

В использованной Монте-Карло модели TREKIS [10] возбуждения электронной подсистемы налетающим БТИ учитываются следующие процессы.

На начальной стадии описывается пролет БТИ, производящий ионизацию мишени и генерацию высокоэнергетичных делокализованных  $\delta$ -электронов и плазмонов. При последующем моделировании распространения этих электронов учитываются вторичные ионизаций, распад дырок на глубоких электронных оболочках, упругое рассеяние этих электронов на атомах решетки и межатомные Оже-процессы.

Упругим рассеянием БТИ на ионных остовах пренебрегается. Траектория налетающего БТИ предполагается прямой. Пролет иона моделируется в тонком слое материала (10 нм) с периодическими граничными условиями на плоскостях, перпендикулярных траектории БТИ.

Важно, что при описании рассеяния БТИ и быстрых электронов на электронной подсистеме материала учитывается коллективная реакция электронной подсистемы на вносимое возбуждение. Этот учёт производится в рамках формализма комплексной диэлектрической функции (КДФ) [10], зависящей от характера пространственно-временных (парных) корреляций в электронной подсистеме. Следует отметить, что формализм КДФ эквивалентен формализму динамического структурного фактора (ДСФ) [81], который использовался в представленной работе для описания возбуждения ионной подсистемы в треке БТИ. Эту эквивалентность утверждает флуктуационно-диссипативная теорема: в случае локального равновесия:  $S(\mathbf{k}, \omega) = -(\hbar k^2 / 4\pi^2 e^2 n) \text{Im} \varepsilon^{-1}(\mathbf{k}, \omega)$ . Здесь  $S(\mathbf{k}, \omega)$  - ДСФ электронной подсистемы материала. Эта эквивалентность обеспечивает фундаментальное единство подходов, используемых при описании электронной и ионной подсистем мишени в представляемой обобщённой микроскопической модели возбуждения трека.

Сечение рассеяния налетающего иона и быстрых электронов в рамках формализма КДФ имеет вид [82]:

$$\frac{\partial^2 \sigma_{elec}}{\partial(\hbar\omega)\partial k} = \frac{2Z_{eff}^2(v)e^2}{n_e \pi \hbar^2 v^2 k} \text{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)} \right), \quad (3.1)$$

где  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$  - изменение волнового вектора налетающей частицы;  $k = |\mathbf{k}|$ ;  $\mathbf{k}_i$  и  $\mathbf{k}_f$  - начальный и конечный волновые вектора налетающей частицы;  $\hbar\omega = E_i - E_f$  - изменение энергии этой частицы;  $E_i$  и  $E_f$  - начальная и конечная энергии рассеиваемой частицы;  $n_e$  и  $m_e$  - концентрация и масса электронов рассеиваемой системы, соответственно.  $Z_{eff}$  - равновесный заряд частицы, взаимодействующей с зарядовой плотностью мишени (в случае налетающего электрона  $Z_{eff} = 1$ , для БТИ зависимость  $Z_{eff}(v)$  от скорости иона определялась с помощью формулы Баркаса [83];  $e$  - заряд электрона.

Сечение (3.1) может быть использовано для вычисления длины свободного пробега электрона ( $\lambda = (n_e \sigma)^{-1}$ ) и энергетических потерь БТИ ( $-dE/dx$ ) [82-84].

Функция отклика материала  $\text{Im}[-1/\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)]$  формируется в модели в виде суммы осцилляторных функций Друде, параметры которых определяются из экспериментальных данных для оптических коэффициентов конкретного материала [83,84]:

$$\text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)} \right] = \sum_{i=1}^{n_{os}} \frac{A_i \gamma_i \hbar \omega}{[\hbar^2 \omega^2 - (E_{0i} + \hbar^2 k^2 / (2m_e))^2]^2 + (\gamma_i \hbar \omega)^2}. \quad (3.2)$$

Здесь  $E_{0i}$  - характерная энергия осциллятора  $i$ ;  $A_i$  - доля электронов с энергией  $E_{0i}$ ;  $\gamma_i$  - коэффициент затухания энергии  $i$ -го осциллятора. Суммирование производится по всем осцилляторам  $n_{os}$ . Процедура определения этих коэффициентов описана в работах [83,84].

Для описания Оже-распадов дырок, возникающих на глубоких атомных оболочках, использовалось распределение Пуассона для времен распада. Средние времена распадов разных оболочек в этом распределении представлены в [85].



МК моделирование проводилось до времени 10 фс после пролета иона. К этому времени прекращается основная часть вторичных ионизаций и возникает термализованное состояние электронного ансамбля.

В результате моделирования получаются радиальные распределения концентрации и плотностей энергии электронов в треке БТИ. Они используются как начальные данные на следующем шаге моделирования при описании релаксации электронного ансамбля, сопровождающейся передачей части избыточной энергии в решётку материала.

Следует отметить, что кинетику релаксации ансамбля делокализованных электронов позволяет описывать и сама Монте-Карло программа. Однако, в ней не учитывается всё многообразие процессов делокализованных электронов с решёткой. Например, не учитываются акустические фононные ветви решётки и ангармонические поправки. Взаимодействие с решёткой ограничивается лишь узкой частью спектра оптических фононов, доступной для восстановления из оптических коэффициентов.

### **3.3. Кинетический метод моделирования релаксации подсистемы делокализованных электронов в треках БТИ**

Моделирование кинетики делокализованных электронов в треке БТИ стартует со времени окончания основной части ионизационных каскадов в треке (~10 фс после пролёта БТИ). Как уже отмечалось ранее, макроскопические модели испытывают принципиальные трудности в описании релаксации такой неравновесной системы. Простейшим примером является невозможно учесть фронт пространственного распространения электронов.

Термин «делокализованные электроны» употребляется в том смысле, что средняя энергия электронов, генерируемых в треке БТИ, существенно превышает энергию их взаимодействия с решёткой и поэтому, очевидно, они уже не могут быть валентными и принадлежать зоне проводимости материала. Но при этом они также и не находятся в каких-либо равновесных положениях.

Взаимодействие таких электронов с решёткой наиболее целесообразно описывать в рамках теории возмущений, что и будет показано далее.

Наиболее общим способом описания такой системы было бы решение многочастичного кинетического уравнения на функцию распределения электронов. Однако, решение такого уравнения даже в одноэлектронном приближении, с учётом электрон-электронного интеграла столкновений и электрон-решёточной составляющей, описываемой уравнением (2.14), представляет слишком сложную с точки зрения вычислений задачу.

Для упрощенного решения этой проблемы использовался тот факт, что характерное время локальной (на расстоянии в несколько длин свободного пробега) термализации электронной подсистемы составляет  $\sim 10^{-15}$  сек при возникающих в треке БТИ плотностях электронов, что много меньше времени её остывания ( $\sim 10^{-13}$  сек) [34].

Быстрая локальная термализация ансамбля делокализованных электронов в треке приводит к занулению электрон-электронного интеграла столкновений. Это позволяет избежать решения общего кинетического уравнения и для описания пространственного распространения электронов в окрестности траектории БТИ использовать простой подход, основанный на предположении локального теплового равновесия внутри электронной подсистемы на каждом шаге моделирования.

В реализуемых в треке БТИ начальных параметрах электронного ансамбля среднее расстояние между электронами примерно равно длинам их волн ( $\sim 0.5$  нм), а значит, эти электроны будут подчиняться квантовой статистике. С другой стороны, энергия взаимодействия между ними с учётом экранировки потенциала не превышает 1 эВ, что значительно меньше их средней кинетической энергии  $\sim 5$  эВ, что позволяет для этих электронов использовать приближение идеального газа (функция распределения Ферми-Дирака).

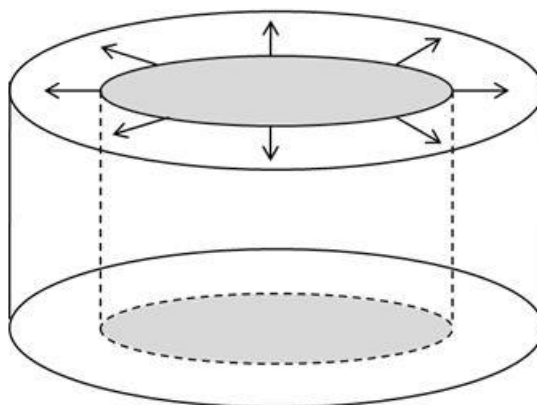
Реализация модели пространственного распространения делокализованных электронов, сопровождающегося передачей части избыточной энергии в решётку, осуществлялась по следующей схеме:

(1) область трека разделялась на цилиндрические слои толщиной больше длины свободного пробега электронов, в которых предполагалось термализованное состояние электронного ансамбля. Толщина цилиндрических радиальных слоёв выбиралась в зависимости от расстояния до центра трека и в среднем была равна 0,5 нм.

(2) равновесная функция распределения электронов по скоростям определялась текущей плотностью энергии и концентрацией электронов в каждом слое (рис. 5 и формулы 3.5).

(3) на каждом шаге моделирования определялись изменения концентрации и плотности энергии электронов в каждом цилиндрическом слое в результате обмена электронами между слоями. Передача части избыточной энергии электронного ансамбля в решетку определялась также на каждом шаге моделирования с использованием равновесных функций распределения (Ферми) электронов согласно выражению (2.14).

(4) после этого плотности энергии и концентрации электронов обновлялись и шаги (2-4) повторялись.



**Рисунок 5.** Схема моделирования пространственного распространения делокализованных электронов в треке БТИ.

Пространственные градиенты концентрации и плотности энергии возбужденных электронов в различных слоях, таким образом, регулировали процесс движения электронов и их энергии между слоями.

Поток электронов и общее число электронов, переходящих из слоя  $l$  в слой  $l+1$ , через цилиндрическую поверхность  $S_{l \rightarrow l+1}$  за время  $\Delta t$  в предположении равномерного распределения электронов по степеням свободы и с учетом цилиндрической симметрии задачи вычислялся в виде:

$$\Delta N_{l \rightarrow l+1} = \Delta t \cdot \Phi_{l \rightarrow l+1} = \Delta t \cdot \int_{V_{\mathbf{k}_e}} \int_{S_{l \rightarrow l+1}} n_e^l \varphi(\mathbf{k}_e) \frac{\hbar \mathbf{k}_e}{m_e} dS d\mathbf{k}_e, \quad (3.3)$$

где

$$\varphi(\mathbf{k}_e) = \frac{1}{n_e^l} \frac{2}{(2\pi)^3} \left[ \exp\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_e^2 / 2m_e - \mu(T_e^l, n_e^l)}{k_B T_e^l}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (3.4)$$

Здесь  $(\hbar \mathbf{k}_e) / m_e$  - скорость электрона,  $\varphi(\mathbf{k}_e)$  - нормированная функция распределения по импульсам электронов (нормированная функция Ферми). Временной шаг  $\Delta t$  ( $\sim 0.2$  фс) выбирался таким образом, чтобы величина  $\langle (\hbar \mathbf{k}_e) / m_e \rangle \Delta t$  была много меньше, чем толщина слоя.

Для восстановления электронной температуры  $T_e^{(l)}$  и химического потенциала  $\mu^{(l)}(T_e^{(l)})$ , задающих текущий вид равновесной функции электронов в каждом цилиндрическом слое, использовались выражения для концентрации и плотности энергии электронного газа [86]:

$$\begin{aligned} n_e^l &= \frac{2m_e^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon_e - \mu_l}{k_B T_e^l}\right) + 1 \right]^{-1} \times \sqrt{\varepsilon_e} d\varepsilon_e \\ E_e^l &= \frac{2m_e^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon_e - \mu_l}{k_B T_e^l}\right) + 1 \right]^{-1} \times \varepsilon_e^{3/2} d\varepsilon_e \end{aligned}, \quad (3.5)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана.

В результате моделирования было показано, что остывание ансамбля делокализованных электронов происходит за времена  $\sim 50$  фс. При этом, основное падение плотности энергии электронов в нанометрической окрестности трека БТИ происходит за счёт пространственной диссипации.

### 3.4. Передача энергии в решётку мишени в результате ее взаимодействия с релаксирующими горячими электронами в треке БТИ

Нагрев решётки, моделировался путём увеличения скоростей атомов на каждом шаге в каждом моделируемом слое таким образом, чтобы изменение энергии электронов (3.6, см. ниже), в точности соответствовало изменению кинетической энергии атомов в это слое.

Для моделирования кинетики возбуждения решётки в работе было выбрано три системы: трек иона 2,1 ГэВ Au в  $Mg_2SiO_4$ , иона 167 МэВ Хе в  $Al_2O_3$  и иона 2,1 ГэВ Au в LiF. Первые две системы допускают экспериментальную проверку по диаметру области структурных изменений [87,88], а последняя - проверку по температуре нагрева решётки [17].

Действительно, в LiF существует механизм конвертации релаксации энергии электронной подсистемы с образованием точечных дефектов (центров окраски) [89]. Кристаллы LiF имеют широкую запрещённую зону (14,6 эВ), поэтому энергии электрон-дырочных пар ( $> 14,6$  эВ) и автолокализованных экситонов (4,8 эВ) превышают энергию (3,63 эВ) создания стабильных электронейтральных пар Френкеля в анионной подсистеме: F- и H- центров окраски. Отличия в термической стабильности различных центров окраски позволяет выстроить температурную шкалу, что дает информацию о достигнутом уровне возбуждения материала в решётке [17].

Передача энергии от делокализованных электронов в решётку материалов рассчитывалась в рамках формализма ДСФ (3.6).

Характерное время остывания электронной подсистемы в треке БТИ составляет  $\sim 100$  фс. На этом масштабе характер корреляций в динамике атомов решётки существенным образом не меняется. Поэтому на каждом шаге моделирования на этих временах использовался один и тот же заранее МД-рассчитанный ДСФ, соответствующий начальному состоянию решётки. Энергии же генерируемых в треке электронов варьируются, достигая 20кэВ, и рассматривать их в составе валентной зоны материала уже некорректно.

Поэтому, в расчёте предполагалось, что распространяющиеся из центральной области трека электроны можно рассматривать как внешние по отношению к решётке, а потенциал взаимодействия электрона с отдельным атомом решётки определять равновесным модельным зарядом атома. Модельные заряды атомов разных типов в решётках материалов брались равными их зарядам, используемым в молекулярной динамике (они приведены ниже).

Стоит отметить разницу проведённого в этой главе расчёта электрон-решёточного обмена энергией по сравнению с расчётом скорости электрон-решёточного обмена, описанным в предыдущей главе (для алюминия). В алюминии рассматривалась передача энергии от самих валентных электронов материала в подсистему валентных остовов в условии постоянной концентрации электронов и отсутствии пространственных градиентов электронных температур и концентраций. В треках БТИ же основным процессом является распространение электронов из центра трека как внешних по отношению к решётке и передача части избыточной энергии в невозбуждённую решётку материала.

Все рассматриваемые материалы содержат атомы разных типов внутри одной кристаллической ячейки, и индивидуальное взаимодействие налетающего электрона с каждым отдельным атомом зависит от типа атома.

Передача энергии от релаксирующей электронной подсистемы в решётку при таком рассеянии на многокомпонентной системе атомов по-прежнему может быть выражена при помощи кинетического уравнения аналогично выражению (2.14)

$$Q_{e-i} = -\frac{4}{(2\pi)^5 \hbar^2} \int d\mathbf{k}_i d\mathbf{k}_f E_{\mathbf{k}_i} |U_{e-e}(\mathbf{k})|^2 \left[ f_{\mathbf{k}_f}^{eq} (1 - f_{\mathbf{k}_i}^{eq}) S(-\mathbf{k}, -\omega) - f_{\mathbf{k}_i}^{eq} (1 - f_{\mathbf{k}_f}^{eq}) S(\mathbf{k}, \omega) \right], \quad (3.6)$$

с той лишь разницей, что теперь  $U_{e-e}(\mathbf{k})$ - пространственный Фурье-образ потенциальной энергии взаимодействия элементарных зарядов, а ДСФ «заряд-заряд» учитывает парциальные корреляционные функции [90]:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int dt d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \left\{ \sum_{\alpha=1}^Z \sum_{\beta=1}^Z q_{\alpha} q_{\beta} G_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}, t) \right\}. \quad (3.7)$$

Здесь  $q_\alpha$  – модельные заряды ионов решётки,  $Z$  – число типов атомов, а функции  $G_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}, t)$  описывают парные пространственно-временные корреляции атомов разных сортов  $\alpha$  и  $\beta$ :

$$G_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i^\alpha(0) - \mathbf{R}_j^\beta(t)) \right\rangle, \quad (3.8)$$

где  $N = N_\alpha + N_\beta + \dots$ ,  $\alpha, \beta = 1, 2, \dots$ ,  $N_\alpha$  – число атомов каждого типа в объеме.

Характерное время остывания электронной подсистемы в треке БТИ (~100 фс) существенно меньше времени установления теплового равновесия в ионной системе (~200 фс - 1 пс [38]). Поэтому для описания возбуждения решётки была выбрана кинетическая температура [38,70], соответствующая средней кинетической энергии атомов решётки. В равновесии она совпадает с термодинамической температурой.

Для многокомпонентной системы кинетическая температура определяется как:

$$T_{kin}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha=1}^Z T_{kin-\alpha}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha=1}^Z \frac{M_\alpha}{3k_B(N_\alpha - 1)} \sum_{n=1}^{N_\alpha} (\mathbf{v}_n - \langle \mathbf{v}_\alpha \rangle)^2, \quad (3.9)$$

где,  $M_\alpha$  и  $\langle \mathbf{v}_\alpha \rangle$  – массы и средние скорости этих атомов, соответственно.

Таким образом, нагревание решётки производилось непосредственно в процессе МД моделирования, что позволило учесть пространственное распространение возмущения в ионной подсистеме в процессе нагрева и его влияние на изменение распределений кинетической температуры.

Для моделирования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiF}$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (семейство оливинов) использовались межатомные потенциалы из [91], [92] и [93], соответственно. Ортогональные ячейки периодичности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiF}$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  содержат 20, 8 и 28 атомов и в равновесии имеют размеры  $4,671 \times 5,133 \times 6,959 \text{ \AA}^3$ ,  $4,072 \times 4,072 \times 4,072 \text{ \AA}^3$  и  $4,75 \times 10,19 \times 5,98 \text{ \AA}^3$ .

МД модельные заряды атомов в этих решётках для расчёта ДСФ с использованием парциальных корреляционных функций (3.8) брались соответствующим значениям в межатомных потенциалах согласно [91-93]

равными: в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $q_{\text{Al}}=1,5237$  и  $q_{\text{O}}=-1,0158$ ; в  $\text{LiF}$ :  $q_{\text{Li}}=1$  и  $q_{\text{F}}=-1$ ; в  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ :  $q_{\text{Mg}}=1,37$ ,  $q_{\text{Si}}=2,74$  и  $q_{\text{O}}=-1,37$ .

Для расчёта ДСФ этих материалов моделировался NVE ансамбль, состоящий из 540 атомов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 512 атомов  $\text{LiF}$  и 504 атомов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и находящийся в термодинамическом равновесии при температуре  $T=300\text{K}$  ( $3 \times 3 \times 3$  ортогональные ячейки для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4 \times 4 \times 4$  ячейки для  $\text{LiF}$ , и  $3 \times 2 \times 3$  для  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ).

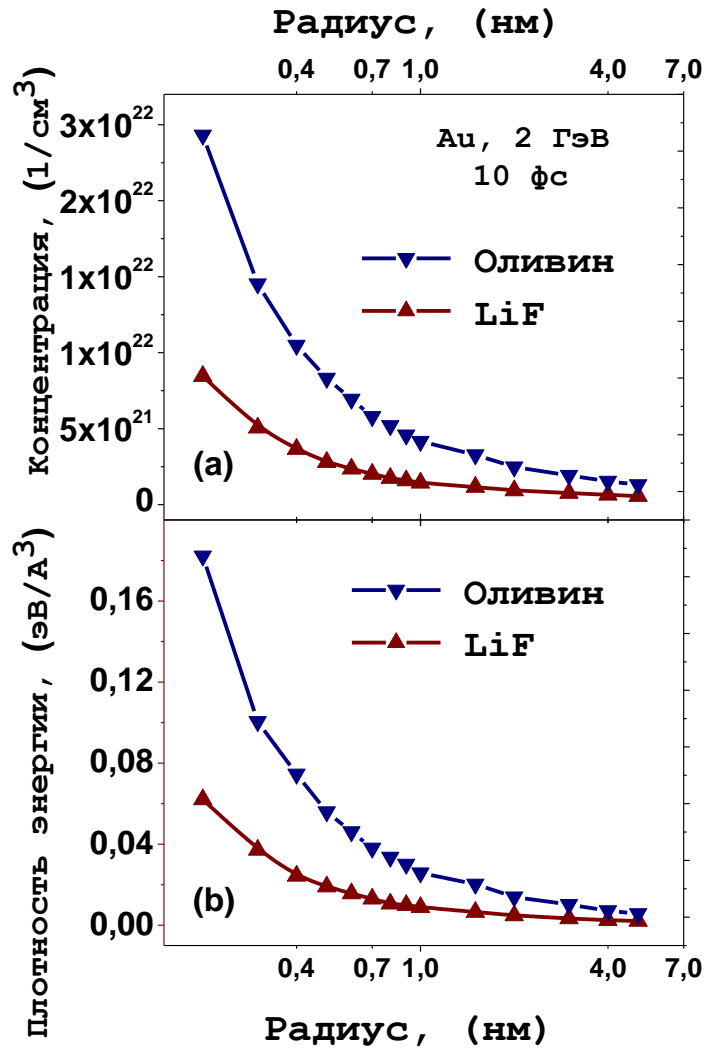
Для исследования нагрева решеток в треке моделировалось  $40 \times 40 \times 6$  ячеек  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $42 \times 42 \times 4$  элементарных ячеек для  $\text{LiF}$  и  $40 \times 20 \times 5$  для  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

Следует также отметить, что для исследований интерес представляет железосодержащий оливин  $(\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_2\text{SiO}_4$ . И Монте-Карло моделирование проводилось именно для такого состава оливина.

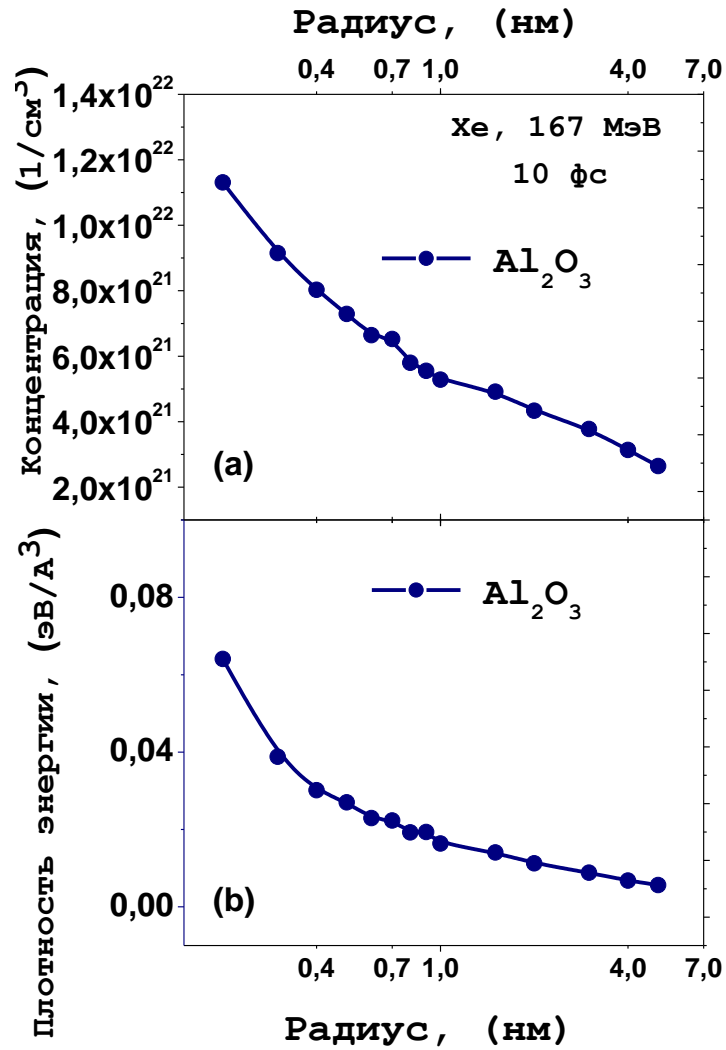
Однако, в настоящее время, межатомные потенциалы, позволяющие корректно описывать оливин с примесями железа в классической МД, не представлены. К тому же, концентрация атомов железа в таком оливине мала, а поведение их в классическом приближении молекулярной динамики не будет сильно отличаться от поведения атомов магния. Поэтому, в работе использовалось приближение, в котором в классической МД атомы железа в моделируемом оливине заменены атомами магния.

Начальные концентрации электронов и плотности их энергий, полученные в модели TREKIS [10] и использованные при моделировании, приведены на рисунках 6 и 7.





**Рисунок 6.** Концентрации и плотности энергий электронов через 10фс после пролёта 2,1 ГэВ Au в LiF и в оливине, полученные в МК модели и использованные как начальные данные для моделирования нагрева решёток.

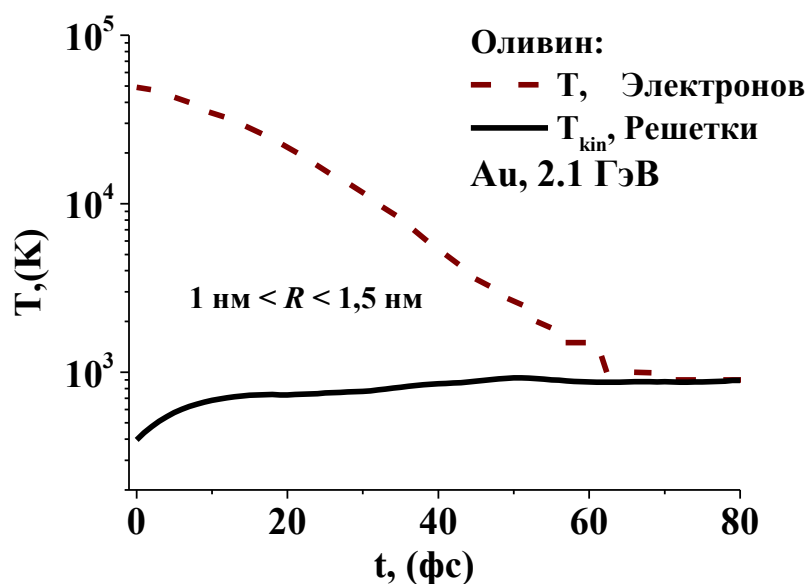


**Рисунок 7.** Концентрации и плотности энергий электронов через 10фс после пролёта 167 МэВ Хе в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные в МК модели и использованные как начальные данные для моделирования нагрева решётки.

На рис. 6 приведены концентрации и плотности энергий электронов, получаемые в LiF и оливине при моделировании одного и того же иона. Такое сравнение показывает, что уровни достигаемого электронного возбуждения существенным образом зависят от конкретного материала.

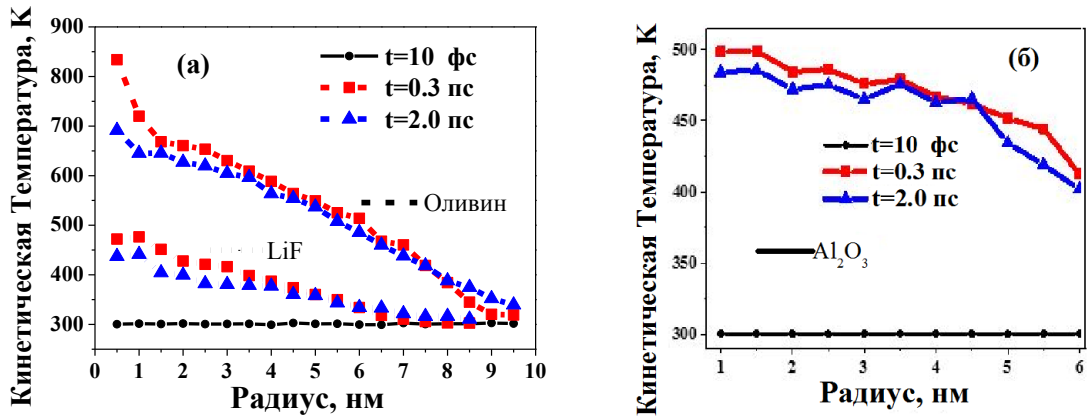
Как уже отмечалось, на каждом шаге кинетического моделирования релаксации ансамбля делокализованных электронов часть их энергии передавалась в решётку материала.

Для иллюстрации эволюции параметров релаксации материала в треке БТИ, полученных в модели, на рис. 8 приведены зависимость от времени температуры электронов и кинетической температуры решётки материала в одном из цилиндрических слоёв после пролёта иона 2,1 ГэВ Au в оливине.



**Рисунок 8.** Зависимости температуры электронов и кинетической температуры атомов Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в треке 2 ГэВ Au (в цилиндрическом слое на расстоянии 1 нм < R < 1.5 нм от траектории БТИ).

Характеризующие уровень возбуждения решётки материалов в треках БТИ кинетические температуры в различные времена после пролёта ионов представлены на рис. 9.



**Рисунок 9.** (а) радиальное распределение кинетической температуры решётки LiF и  $Mg_2SiO_4$  в треке 2,1 ГэВ Au (б) радиальное распределение кинетической температуры решётки  $Al_2O_3$  в треке 167 МэВ Хе в различные моменты времени после пролета иона.

Сравнивая уровни начального электронного возбуждения материалов (рис. 6) и уровни возбуждения решётки (рис. 9) можно заметить, что в треках одних и тех же ионов в разных материалах эти уровни существенно различаются. Более того, уровень возбуждения решётки находится в прямой зависимости от уровня электронного возбуждения, однако, эта зависимость нелинейная.

Кинетическая температура на рис. 9 показана в моменты времени, в которые она достигает максимального значения ( $\sim 0.1$  пс) и в момент времени установления локального теплового равновесия в решётке ( $\sim 1$  пс). Как видно, во всех рассматриваемых случаях, только за счёт нагрева делокализованными электронами, температуры плавления исследуемых материалов (2317К для  $Al_2O_3$ , 1121К для LiF и  $\sim 2173$ К  $Mg_2SiO_4$ ) в треках ионов не достигается.

Небольшое ( $\Delta T \sim 100$ К) изменение кинетической температуры решётки LiF в треке БТИ вследствие взаимодействия с релаксирующей электронной подсистемой подтверждается, в том числе, результатами эксперимента [17] и не согласуется с выводами модели термической вспышки [30] о возможном достижении температур плавления-испарения в треках БТИ в LiF.

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

Результаты, приведённые в главах 2 и 3, получены в совместной работе с П. Н. Терёхиным.

### **Заключение по Главе 3**

Построена оригинальная модель возбуждения решётки материала за счёт взаимодействия с релаксирующей подсистемой делокализованных электронов в треках БТИ.

Модель состоит из трёх блоков:

(1) на начальной стадии (до 10фс) Монте-Карло программа [10] моделирует пролёт БТИ, первичную ионизацию и вторичные ионизационные каскады, формируя начальные параметры ансамбля горячих делокализованных электронов.

(2) при помощи кинетического метода, в предположении локального равновесия электронов, моделируется релаксация электронной подсистемы, сопровождающаяся пространственным распространением электронов и передачей части избыточной энергии в решётку материала.

(3) возбуждение атомной подсистемы материала моделируется при помощи оригинальной классической МД. Важно, что нагрев решётки моделируется в процессе релаксации электронной подсистемы материала.

Обоснована применимость одноэлектронного кинетического уравнения и первого борновского приближения в треках БТИ для описания электрон-решёточного взаимодействия в рамках формализма ДСФ.

Модель не использует подгоночные параметры треков БТИ, а формализм ДСФ позволяет учитывать различные предельные случаи динамической реакции атомов на вносимое возбуждение.

### Выводы из Главы 3

1. Достижимые уровни возбуждения электронной подсистемы и решётки в треке БТИ существенным образом зависят от конкретного материала и находятся в прямой, но не линейной зависимости друг от друга.
2. Оценка нагрева решётки LiF в треке согласуется с экспериментальной оценкой [17], основанной на наблюдении в треке центров окраски, стабильных только при низких температурах, и не согласуется с моделью термической вспышки [30].
3. Энергии, передаваемой в электронную подсистему материала только от делокализованных электронов в треке БТИ недостаточно для достижения температур плавления и формирования структурных изменений в решётке материала (на примере трёх исследованных материалов).

## Глава 4. Влияние энергии ансамбля валентных дырок на формирование треков БТИ

### 4.1. Постановка задачи

Одним из главных результатов применения описанной в главе 3 модели стала демонстрация того, что, энергии, передаваемой в решётку в треках БТИ только от делокализованных электронов недостаточно для формирования наблюдаемых экспериментально структурных изменений.

МК расчёт показывает, что более 50% всей избыточной энергии электронного возбуждения материала к 100фс после пролёта иона находится в валентных дырках [10].

Аккуратный учёт релаксации этой избыточной энергии потребовал бы, очевидно, точного описания кинетики релаксации ансамбля валентных дырок, сопровождающейся переходом их между энергетическими уровнями за счёт взаимодействия с электронной и атомной подсистемами материала, учёта нескомпенсированного заряда в центральной области трека, различных механизмов рекомбинации.

В настоящее время для треков БТИ такой модели не существует.

Поэтому, в работе была поставлена задача оценить влияние лишь избыточной энергии валентных дырок на формирование треков БТИ, не рассматривая кинетические пути и различные механизмы релаксации этой энергии, опираясь на тот факт, что время релаксации электронной подсистемы в треке БТИ более чем на три порядка меньше времени релаксации атомной подсистемы. В этом приближении учитывается только пространственное распределение валентных дырок и плотности их энергий к моменту остывания электронной подсистемы. Пространственное распространение валентных дырок не учитывалось. Предполагается, что эта энергия мгновенно передаётся в решётку.

## 4.2. Монте-Карло модель возбуждения электронной подсистемы материала в треках БТИ (валентные дырки)

В используемой в работе МК модели TREKIS [10] учитывается рекомбинация дырок на глубоких атомных оболочках, внутриатомные и межатомные Оже-процессы, поскольку происходят они за времена ( $\sim 1$ фс) много меньшие времени характерных процессов изменений в материалах. Рекомбинация валентных дырок не учитывается.

Как было показано, к моменту времени  $\sim 100$ фс в треках БТИ происходит остывание ансамбля делокализованных электронов, которое сопровождается передачей части их энергии в решётку. Основной механизм остывания электронов – быстрая пространственная диссипация, обусловленная их большим импульсом.

Для моделирования были выбраны те же системы, что были описаны в предыдущей главе (трек иона  $2,1$  ГэВ Au в оливине, иона  $167$  МэВ Xe в  $Al_2O_3$  и иона  $2,1$  ГэВ Au в LiF).

В качестве начальных данных, описывающих источник энергии в решётку, были взяты данные МК моделирования, полученные ко времени  $100$ фс после пролёта ионов.

Они включают в себя радиальные распределения (а) энергии остывшего ансамбля делокализованных электронов, (б) энергии, переданную в решётку за время релаксации электронной подсистемы, (в) энергии валентных дырок.

Полученные к этому времени ( $\sim 100$ фс) и использованные в расчёте плотности избыточной энергии валентных дырок представлены на рис. 9,10.



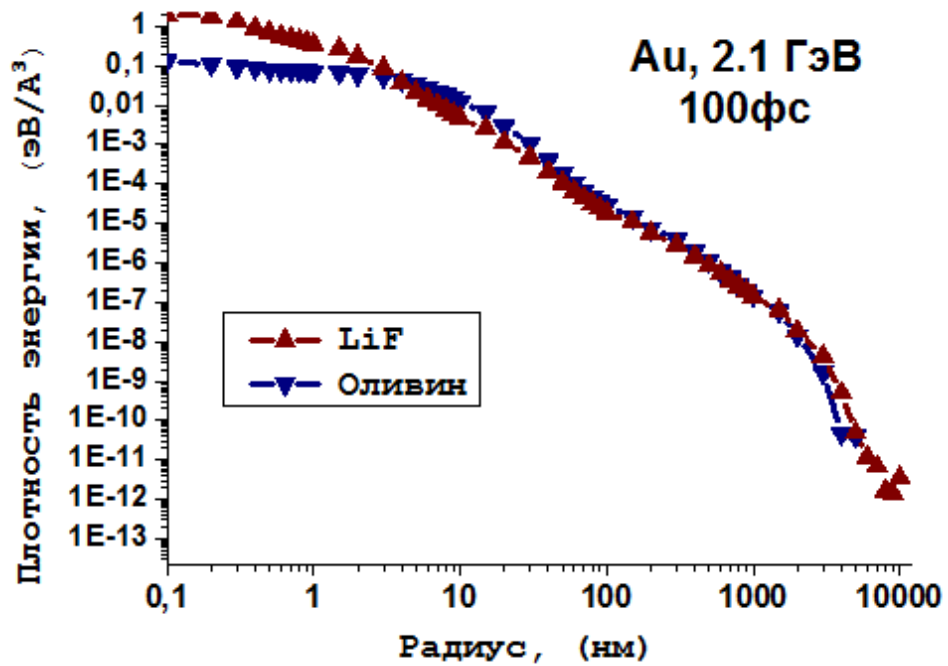


Рисунок 9. Радиальное распределение плотности энергии валентных дырок через 100фс после пролёта 2.1 ГэВ Au в LiF и в оливине, полученные в МК модели TREKIS [10].

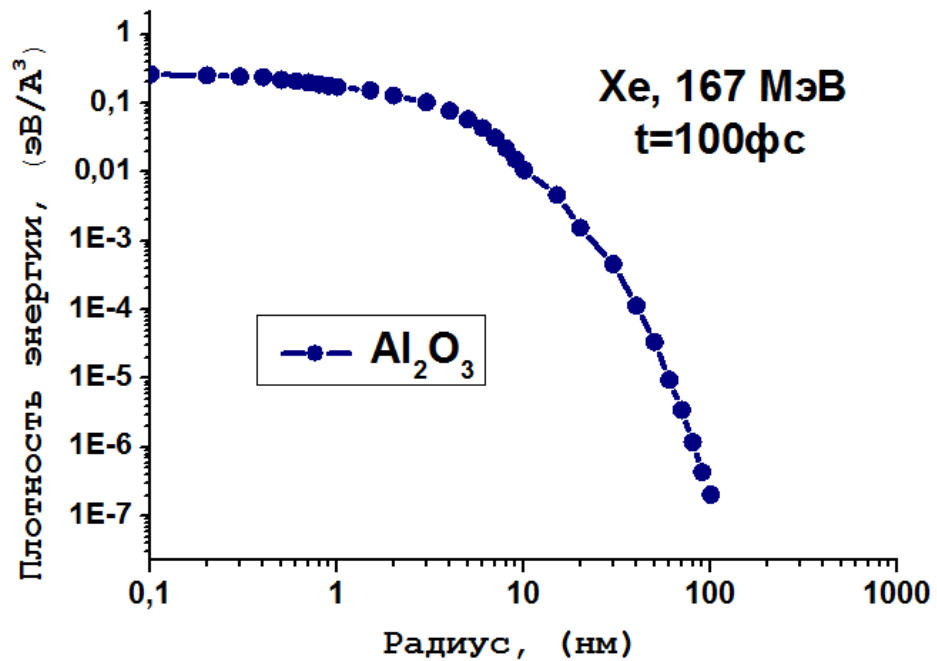


Рисунок 10. Радиальное распределение плотности энергии валентных дырок через 100фс после пролёта 167 МэВ Xe в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные в МК модели TREKIS [10].

### 4.3. Структурные изменения материалов в треках БТИ

Для согласованности расчёта с расчётом предыдущей главы при моделировании структурных изменений в треках БТИ в LiF, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оливине были выбраны те же самые МД межатомные потенциалы. Для оценки влияния энергии валентных дырок моделирование было проведено с учётом многомасштабности процессов по следующей схеме.

Избыточные энергии, переданные от электронов в решётку до 100фс, а также остаточные энергии остывшей электронной подсистемы и избыточные энергии дырочной подсистемы ко времени 100фс после пролёта БТИ, приведённые на рис. 9-10, мгновенно передавались в решётку материала, увеличивая кинетическую энергию атомов.

Этой энергии оказалось достаточно для формирования структурных изменений в треках БТИ. При этом, поскольку согласованный учёт последовательной передачи энергии по шагам по времени не требовался, моделирование релаксации решётки проводилось с использованием стандартного программного МД пакета LAMMPS, более подходящего для описания структурных изменений, чем описанная в предыдущей главе оригинальная программа. На границах моделируемой ячейки использовался термостат: температура на границах моделируемой ячейки поддерживалась постоянной.

Для исследования нагрева решеток в треке моделировалось 40x40x30 ячеек Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 42x42x42 элементарных ячеек для LiF и 40x20x32 для Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

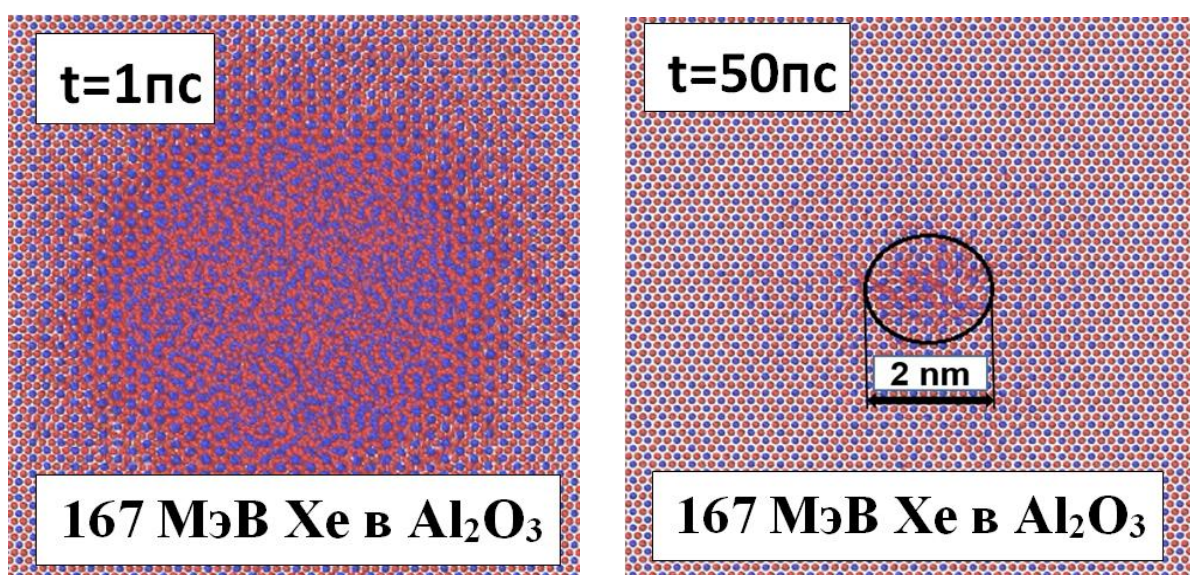
Моделирование показало, что сначала происходит разупорядочение достаточно широкой области кристалла, а затем частичная или полная рекристаллизация (химические связи восстанавливаются). К моменту моделирования 50пс после пролёта иона рекристаллизация разупорядоченной области заканчивается и решётка стабилизируется.

Появление начальной разупорядоченной области большого диаметра, в том числе и в LiF, может быть связано с переоценкой избыточной энергии,

передаваемой в решётку материала, из-за отсутствия точного учёта кинетики релаксации ансамбля валентных дырок.

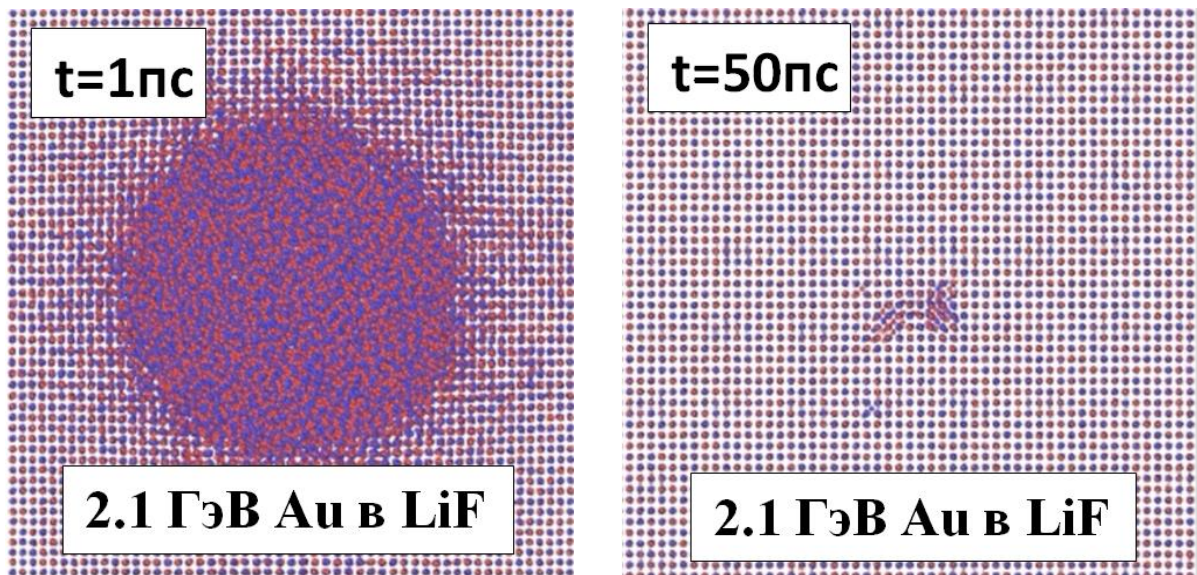
Тем не менее, проведённое моделирование показывает, что особенности строения и межатомного взаимодействия в различных материалах также существенно влияют на кинетику релаксации решётки и на наблюдаемые структурные изменения в решётке.

Результаты моделирования представлены на рис. 11-13.

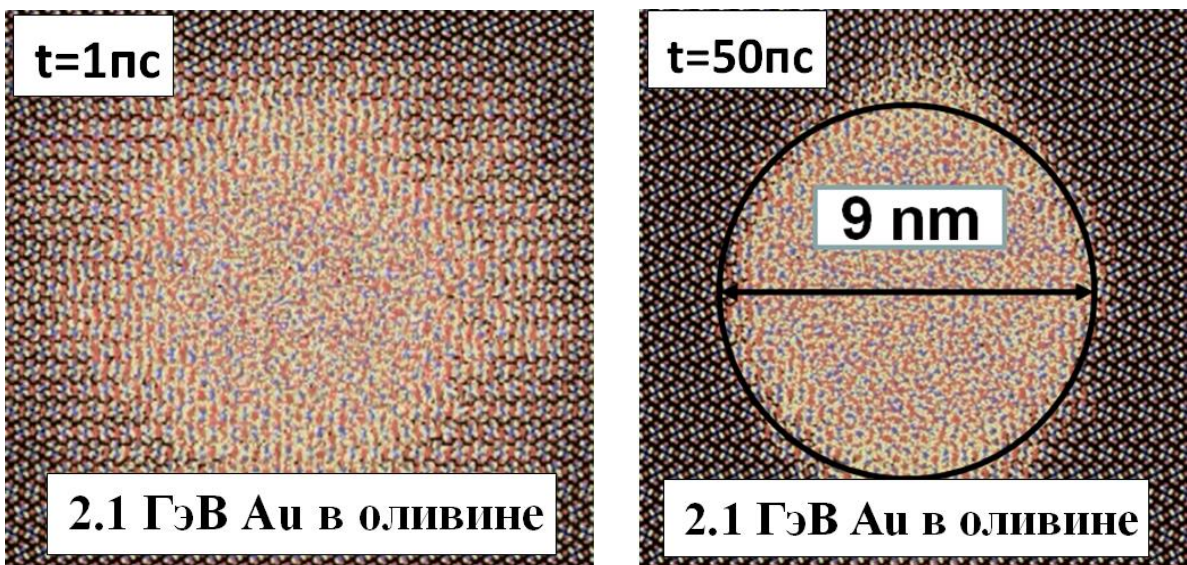


**Рисунок 11.** Начальное (1пс) возбуждение решётки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в треке 167 МэВ Хе и остаточные стабильные структурные изменения (50пс) после частичной рекристаллизации





**Рисунок 12.** Начальное (1пс) возбуждение решётки LiF в треке 2,1 ГэВ Au и остаточные стабильные структурные изменения (50пс) после частичной рекристаллизации



**Рисунок 13.** Начальное (1пс) возбуждение решётки оливина в треке 2,1 ГэВ Au и остаточные стабильные структурные изменения (50пс) после частичной рекристаллизации

Диаметр области структурных изменений в оливине (рис. 13) согласуется с экспериментальным 9,2 нм в пределах погрешности [87].

Остаточное изменение решётки LiF (рис. 12) – дислокация. Даже при переоценке энергии, передаваемой в решётку, возникающей из-за отсутствия пространственного распространения валентных дырок в Монте-Карло модели, это совпадает с экспериментальными данными: в ионных кристаллах структурные изменения решётки в треках БТИ представляют собой набор дефектов, а не аморфизированную область [94].

Диаметр области структурных изменений после пролёта в треке 167 МэВ Хе в  $Al_2O_3$  составляет ~2 нм в результате моделирования и не совпадает с экспериментальной оценкой ~1.3 нм [88] в пределах погрешности.

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

(1) в модели не учитывалось пространственное распространение валентных дырок. То есть, не было пространственной диссипации их энергии. Таким образом, к моменту времени 100 фс, энергия ансамбля валентных дырок, передаваемая в решётку в нанометрической области, может быть завышена, увеличивая диаметр структурных изменений.

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

Результаты, приведённые в главе 4, получены в совместной работе с Р. А. Рымжановым.

#### **Заключение по Главе 4**

Построена модель, позволяющая оценить эффект избыточной энергии валентных дырок на формирование структурных изменений в треках БТИ.

Приведены результаты применения модели для трёх систем: трек иона 2,1 ГэВ Au в оливине, иона 167 МэВ Хе в  $Al_2O_3$  и иона 2,1 ГэВ Au в LiF.

Модель состоит из следующих блоков:

(1) на начальной стадии (до 100фс) в Монте-Карло программа TREKIS [10] моделирует пролёт БТИ, кинетику электронного ансамбля в треке БТИ, и формирует начальные условия для последующего моделирования.

(2) избыточная энергия, включающая в себя энергию остывшего ансамбля делокализованных электронов, энергию, переданную в решётку за время релаксации электронной подсистемы, и энергию валентных дырок, передаётся в моделируемую МД решётку.

(3) релаксация атомной подсистемы материала моделируется при помощи классической МД с использованием стандартного программного пакета LAMMPS.

Параметры трека иона 2,1 ГэВ Au в оливине согласуются с экспериментальными данными.

#### **Выводы из Главы 4**

Несмотря на то, что проведённое моделирование переоценивает эффект передачи части избыточной энергии валентных дырок в решётку, удалось показать, что:

1. Избыточная энергия ансамбля валентных дырок материала играет принципиальную роль в формировании треков БТИ, так как без учёта этой энергии структурные изменения в решётке материалов описать невозможно.

2. Кинетика релаксации ионной подсистемы различных материалов в треках БТИ существенным образом зависит вида конкретного материала. В частности, характер и степень рекристаллизации определяются строением решётки материала и особенностями межатомного взаимодействия.

## Глава 5. Количественная модель химической активации материалов в треках БТИ (оливин)

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

Для количественной оценки величины химической активации в работе использовалась теория активированного комплекса, при помощи которой определяется константа скорости реакции в законе действующих масс.

### 5.1. Теория активированного комплекса и закон действующих масс

Основным уравнением, определяющим скорость химической реакции, является закон действующих масс. Если реакция взаимодействующих веществ, равномерно распределённых в объёме, имеет вид



где  $m$  и  $n$  – стехиометрические коэффициенты реагентов  $X$  и  $Y$ , соответственно, то скорость изменения концентрации реагента будет определяться законом действующих масс [95]:

$$v = -\frac{\partial[X]}{\partial t} = k(T)[X]^m[Y]^n. \quad (5.2)$$

Здесь величина  $k(T)$  – константа скорости химической реакции, а величины  $[X]$  и  $[Y]$  обозначают концентрации реагирующих веществ.

Стоит отметить, что закон действующих масс применим и для описания реакции травления твёрдого тела. В этом случае в качестве реагирующего объёма выступает бесконечно тонкий слой на поверхности материала [96].

В рамках кинетической теории активированного комплекса константа скорости химической реакции определяется через энергию Гиббса промежуточного состояния (активированного комплекса) [95], образующего барьер между начальным и конечным состояниями реагирующих веществ:

$$k(T) = \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{++}}{RT}\right) \quad (5.3)$$

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

$$\Delta G^{++} = G^{++} - G_{\text{reactants}}, \quad (5.4)$$

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

Определение величины  $G^{++}$  – является расчётной задачей квантовой химии. Кроме того, часто реагенты проходят несколько промежуточных состояний, и  $G^{++}$  требуется определять для каждого из них.

В представленной работе стояла задача определить лишь степень химической активации материала после пролёта БТИ, то есть не абсолютную величину константы скорости реакции травления трека (5.3), а её изменение, стимулированное пролётом иона.

В этом случае, предполагая, что реакция химического травления области, повреждённой ионом, и реакция травления необлучённого материала одинаковы, изменение скорости реакции травления трека  $k_T(T)$  относительно скорости реакции травления неповреждённого материала  $k_B(T)$  будет определяться только изменением удельной энергии Гиббса самого облучённого материала  $\Delta G_X$ . Используя (5.3) и (5.4), получим:



$$\frac{k_T(T)}{k_B(T)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_x}{RT}\right). \quad (5.5)$$

где  $\Delta G_x$  изменение удельной энергии Гиббса материала вокруг траектории БТИ.

Такие аррениусовские зависимости (5.5) уже применялись для описания травления треков БТИ [49,51,53]. Однако, параметр  $\Delta G_x$  в этих моделях определялся из калибровочных экспериментов. Как отмечалось во введении, такая калибровка слабо применима в том числе и потому, что в моделях [49,51,53] не учитывается нанометрические особенности диффузии реагентов и продуктов реакции при травлении треков БТИ.

## 5.2. Активация оливина в нано- и микрометрической окрестности БТИ

В качестве модельной системы был выбран оливин, поскольку для него существует большой объём экспериментальных данных по измерению параметров травимых треков (геометрии треков и скорости травления в длину) [16]. Этот минерал входит в состав метеоритов и используется для исследования зарядового состава тяжёлой компоненты космических лучей и поиска в природе сверхтяжёлых элементов из острова стабильности.

Ещё одна особенность травимых треков ядер космического излучения в оливине из метеоритов состоит в геометрической форме треков. Оливин вокруг траектории тяжёлых ядер демонстрирует увеличение химической активности не только в нанометрической области сильных структурных изменений, но и в микрометрической окрестности траектории, где структурные изменения не возникают (рис. 14).

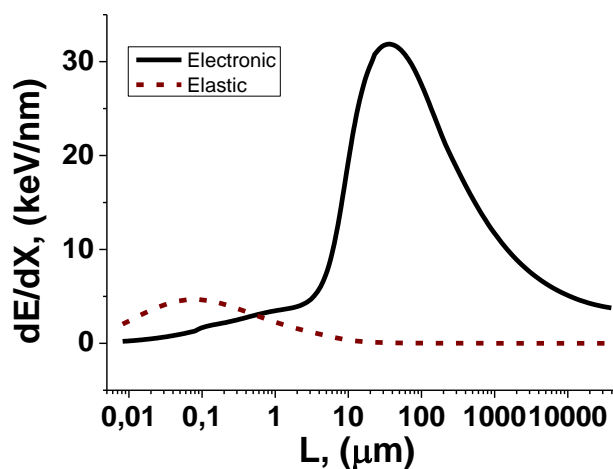


**Рис. 14.** Микрофотографии травимых треков тяжёлых ядер космического излучения в оливине. Размер одного поля зрения  $(60\text{--}100)\times 140$  микрон [16].

В работе было проанализировано три возможных механизма влияния пролетающего иона на химическую активность образца в микрометрической области:

1. Упругие каскады атомных столкновений, генерируемые пролетающим БТИ.
2. Поля упругих напряжений, создаваемые областью структурных изменений (см. рис. 14) вокруг траектории иона.
3. Влияние генерируемых в треке электронов.

Упругие потери пролетающего БТИ в твёрдых телах существенны только на последних  $\sim 1\text{--}10$  мкм траектории [1]. Поэтому, каскады атомных столкновений не могут объяснять широкую область химической активности материала длиной до сотен мкм [16] вдоль траектории ядра. Для проверки этого были также проведены расчёты в программном пакете SRIM [44] (рис. 15).



**Рис. 15.** Упругие и неупругие потери энергии иона золота в оливине (расчёт в SRIM).

Поля упругих напряжений действительно могут создаваться вокруг области сильных структурных изменений. Однако, диаметр такой области составляет  $\sim 10$  нм, а величина этих полей спадает как  $\sim 1/r^2$  [97] в зависимости от расстояния до центра трека.

Таким образом, наиболее вероятно, что широкая часть ( $D_{etch} < 10$  мкм) «шприцеобразных» травимых треков ядер космического излучения в оливине из метеоритов объясняется влиянием электронов, генерируемых при пролёте ядра.

Остаётся выяснить конкретный механизм этого влияния для оценки изменения удельной энергии Гиббса материала в этой области.

Из кинематических соотношений для упругого рассеяния классических частиц можно получить, что энергия, передаваемая от налетающего БТИ к электрону материала, определяется соотношением масс:

$$E_{tr\_max} \approx 4E_{ion} \frac{m_e}{M_i} \approx 20 \text{ keV}, \quad (5.6)$$

где  $E_{tr\_max}$  - переданная электрону мишени энергия,  $m_e$  - масса электрона,  $M_i$  - масса иона,  $E_{ion}$  - энергия налетающего иона 10 МэВ/нуклон в районе брегговского пика электронных потерь энергии. Такие электроны действительно могут пролетать в оливине больше 3 мкм [98]. Однако, аналогичная (5.6) оценка показывает, что передаваемая в упругих столкновениях от такого электрона атому решётки энергия составляет не более  $\sim 0.1$  эВ, что исключает возможность генерации точечных дефектов электронами в треке по механизму упругого рассеяния.

Люмель, Бони и др. в 2003 году провели эксперимент по облучению различных оливинов 30 кэВ электронами [98]. Плотность потока электронов составляла  $3,75 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ . Время варьировали от  $10^{-2}$  сек до 1000 сек. Важным результатом оказался тот факт, что оливин, содержащий примеси железа (11% по отношению к магнию) после облучения демонстрировал сильные изменения структуры вплоть до полного разрушения. В то время, как оливин без примесей железа ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  - форстерит) никаких структурных изменений не обнаруживал.

В химии известно, что свободный электрон является сильнейшим восстановителем [99,100]. И если магний может существовать в химических

соединениях только со степенью окисления +2, то железо может иметь степени окисления +6,+3,+2, 0.

Основываясь на этой информации в представленной работе была предложена гипотеза об изменении химической активности оливина в микрометрической окрестности треков БТИ за счёт нейтрализации генерируемыми в треке электронами входящих в состав кристалла, как примесь замещения, поливалентных катионов железа  $Fe^{2+}$ .

Стоит отметить, что аналогичной нейтрализацией ионов металлов, входящих в состав детектирующих кристаллов галогенидов серебра, объясняют работу фотоэмульсионных детекторов ионизирующих частиц [101].

Таким образом, было выделено две характерные области химической активности вокруг траектории БТИ в оливине: нанометрическая область сильных структурных изменений, и микрометрическая окрестность траектории, в которой предполагалось восстановления катионов железа.

Изменение энергии Гиббса в нанометрической области оливина после пролёта иона Au с энергией 2,1 ГэВ было посчитано при помощи МД координат атомов (рис. 13) с использованием общего выражения:

$$\Delta G_x = E_{Bulk} + (PV)_{Bulk} - (TS)_{Bulk} - E_{Track} - (PV)_{Track} + (TS)_{Track} . \quad (5.7)$$

где  $\Delta G_x$  - изменение удельной энергии Гиббса материала,  $E$  - полная энергия,  $PV$  - произведение давления на объём,  $TS$  - проведение температуры и энтропии. Индексы *Bulk* и *Track* соответствуют необлучённому материалу и материалу в трековой области.

В каждом из слагаемых в (5.7) присутствуют как кинетическая, так и конфигурационная составляющие. Кинетические части этих величин для обеих (трековой и неповреждённой) областей можно считать одинаковыми, поскольку время травления макроскопическое и в процессе травления область структурных изменений находится в термодинамическом равновесии с окружающей неповреждённой решёткой и раствором.

Конфигурационные составляющие величин  $P$  [102],  $S$  [103] и межатомного потенциала [93] могут быть определены с использованием получаемых из МД расчёта координат атомов (к моменту рекристаллизации, см. рис. 13):

$$(PV)_{conf} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i, \quad (5.8)$$

$$S_{conf} = -\frac{1}{2} \rho \int g^{(2)}(\mathbf{r}) \ln(g^{(2)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \rho \int (g^{(2)}(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r}, \quad (5.9)$$

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} + F(B_i + B_j) \exp\left[\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j}\right] - \frac{C_{o-o}}{r_{ij}^6}. \quad (5.10)$$

где  $\mathbf{r}_i$  - радиус-вектор  $i$ -го атома,  $\mathbf{f}_i$  - сила, действующая на него со стороны всех других атомов,  $\rho$  - плотность атомов,  $g^{(2)}(\mathbf{r})$  - их парная корреляционная функция,  $U_{ij}$  - энергия взаимодействия двух атомов,  $r_{ij}$  - расстояние между ними,  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_{o-o}$ ,  $q_i$  - параметры использованного потенциала [93] взаимодействия между атомами.

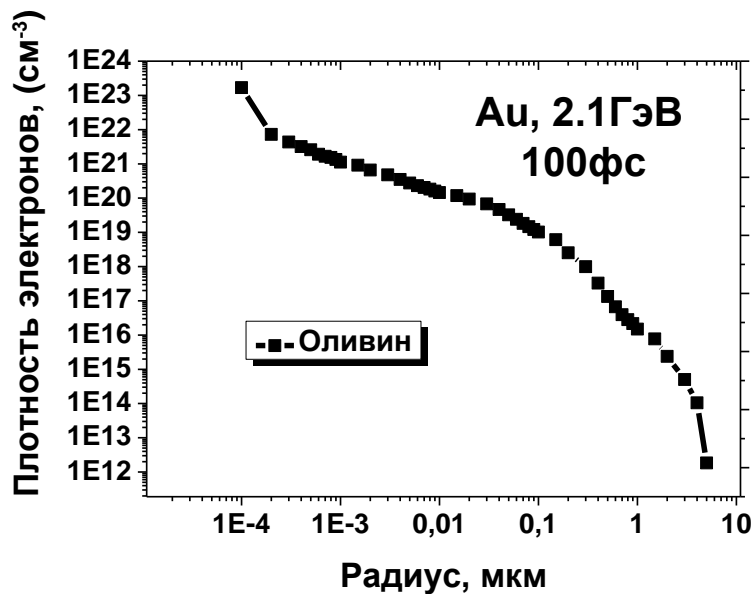
В выражении для конфигурационной энтропии трёхчастичным и многочастичными вкладами пренебрегалось.

Оливин относится к ортосиликатам с изолированным расположением отдельных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ . Кристалл имеет пространственную группу симметрии  $Pbnm$ . В кристаллической структуре оливина ионы кислорода образуют несколько искажённую гексагональную плотнейшую упаковку, половина октаэдрических пустот заполнена катионами  $\text{Mg}^{2+}$ , и 1/8 тетраэдрических пустот – катионами  $\text{Si}^{4+}$ . Химическая связь внутри тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  ковалентная полярная. Между собой тетраэдры соединены посредством ионов металлов более слабой ионной связью.

Поскольку основным компонентом раствора, использованного для травления оливина в эксперименте [16], был дигидрат двунаатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), являющейся хелирующим агентом, связывающим ионы металлов, то можно предполагать, что при травлении

реализуется лишь разрыв химических ионов металла со своим окружением  $(\text{Mg})_2\text{SiO}_4 \rightarrow 2\text{Mg}^{2+} + [\text{SiO}_4]^{-4}$ . Поэтому, при расчёте величины (5.7) с использованием выражений (5.8-5.10) учитывались только связи ионов металлов со своим окружением.

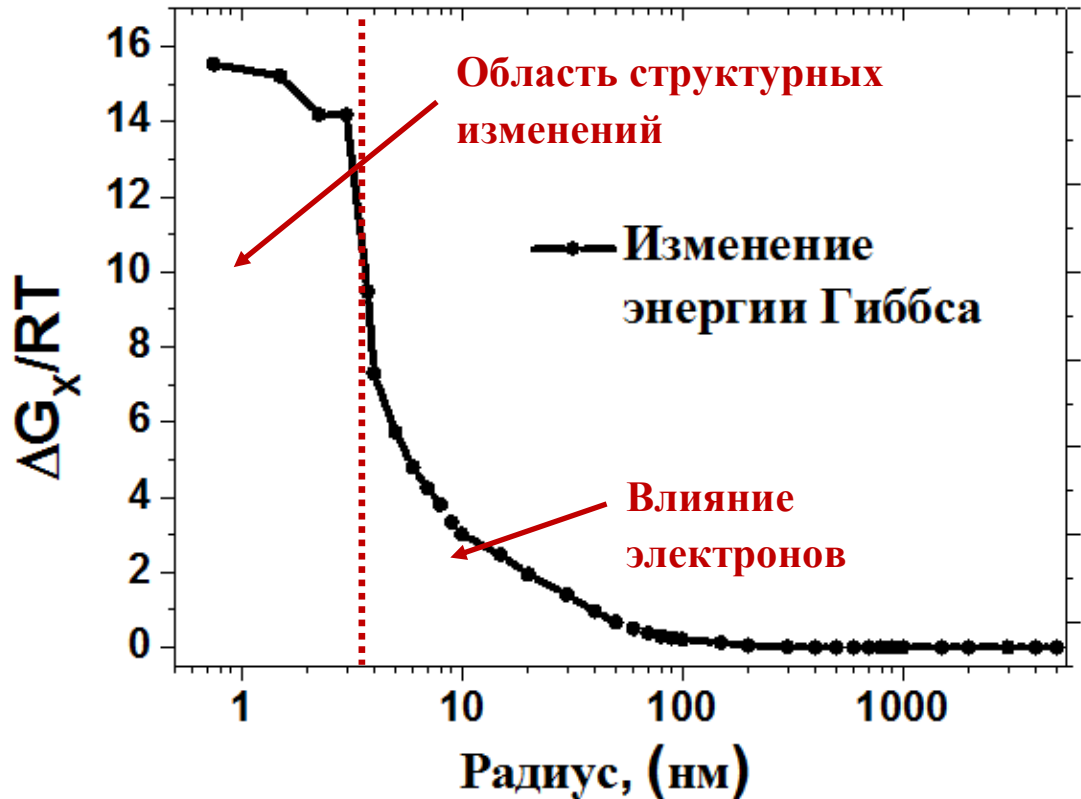
В микрометрической окрестности траектории БТИ в оливине изменение энергии Гиббса за счёт предполагаемой нейтрализации поливалентных катионов железа электронами, генерируемыми в треке, было рассчитано с использованием МК данных о концентрации электронов к моменту времени 100 фс (см. рис.16) после пролёта иона, и известной величины свободной энергии Гиббса вакансии атома железа в железосодержащем оливине [104] (энтальпия  $\Delta H_{Fe}=5.0\text{eV}$ , энтропия  $k_B\Delta S_{Fe}=5.1\text{eV}$ ,  $\Delta G_{Fe} = \Delta H_{Fe} - \Delta TS_{Fe}$ ).



**Рисунок 16.** Радиальное распределение концентрации электронов в треке иона Au с энергией 2.1 ГэВ за счёт.

Результирующее изменение свободной энергии Гиббса оливина после пролёта иона приведено на рис. 17.

## Оливин, Au 2,1 ГэВ



**Рисунок 17.** Изменение свободной энергии Гиббса оливина после пролёта иона золота с энергией 2.1 ГэВ за счёт структурных изменений ( $R < 4$  нм) и предполагаемого восстановления катионов железа ( $5$  нм  $< R < 500$  нм).

Как видно из рис. 17 рост энергии Гиббса в области сильных структурных изменений увеличивает скорости реакции на несколько порядков. Такой рост ( $\sim 0.5$  эВ/молекулу) не является аномальным при переходе в аморфное состояние.

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

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

Как видно из рисунка 17, химическая активация оливина электронами из центра трека (за счёт предполагаемой нейтрализации катионов железа) действительно может играть роль на значительном удалении от центра трека.

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

### **Заключение по Главе 5**

Построена оригинальная количественная модель, позволяющая на основе данных о параметрах возбуждения материала определить степень его химической активации в окрестности траектории БТИ. Модель использует в своей реализации закон действующих масс и теорию активированного комплекса. Количественные оценки приведены для пролёта иона 2,1 ГэВ Au в оливине.

Предложена гипотеза, объясняющая шприцеобразную форму травимых треков ядер космического излучения в оливине из метеоритов восстановлением входящих в кристалл как примесь замещения поливалентных катионов железа генерируемыми в треке электронами.

Модель не использует подгоночные параметры треков БТИ. Параметры трека иона 2,1 ГэВ Au в оливине согласуются с экспериментальными данными.

### **Выводы из Главы 5**

1. Приведённые количественные оценки показывают, что электронное возбуждение действительно может играть существенную роль в химической активации материалов на микронных расстояниях от траектории БТИ.

2. Скорость реакции при травлении центральной области трека может на несколько порядков превышать скорость травления неповреждённого материала. В этой области жидкостное химическое травление треков БТИ будет контролироваться скоростью диффузии травителя и продуктов реакции.



3. Модель травления треков БТИ должна аккуратно описывать как травление, контролируемое скоростью реакции в случае неповреждённого материала, так и автоматический переход к травлению, контролируемому скоростью диффузии в нанометрической области.

### **Заключение**

В работе проведён анализ современного состояния исследований в области формирования треков быстрых тяжёлых ионов, тормозящихся в режиме электронных потерь энергии, и травления этих треков. Показано, что (1) в настоящий момент не существует общей количественной модели, позволяющей описать всё многообразие реализующихся эффектов и процессов в БТИ ионов в различных материалах, (2) макроскопические модели испытывают принципиальные трудности в описании кинетики релаксации экстремального возбуждения материалов в треках БТИ, и динамики травления треков.

Это указывает на необходимость построения количественной модели обмена энергией между возбуждённой электронной подсистемой и решёткой в треке БТИ, моделей структурно-фазовых изменений, и моделей химической активации в треках БТИ, основывающихся на базовых физических принципах и использующих минимальное число приближений.

Обоснована применимость мультимасштабного подхода к описанию процессов возбуждения и релаксации материалов в треках БТИ: количественную модель возбуждения и релаксации материала в треке БТИ можно разделить на блоки, описывающие возбуждение и релаксацию электронной подсистемы материала, и возбуждение и релаксацию решётки.

Построена количественная модель обмена энергией между релаксирующей электронной подсистемой материала и решёткой. Модель основывается на использовании одноэлектронного кинетического уравнения. При построении сечений взаимодействия налетающего электрона с динамически и пространственно коррелированными атомами решетки материала она использует

формализм динамического структурного фактора (ДСФ). ДСФ в модели рассчитывается методом молекулярной динамики (МД-ДСФ), что позволяет учитывать различные предельные случаи динамической реакции атомов на вносимое возбуждение. Показаны пределы применимости модели.

Показано, что в рамках формализма ДСФ автоматически могут быть учтены предельные случаи динамической реакции атомов решётки на вносимое возбуждение: (а) мгновенное приближение (модель динамически не связанных атомов) и (б) гармоническое приближение, соответствующее гармоническим колебаниям атомов вблизи положений равновесия (фононы), в зависимости от энергии налетающего электрона. Этот учёт является принципиальным для описания кинетики релаксации треков БТИ, поскольку энергии генерируемых в треке электронов варьируются в широком диапазоне от долей эВ до десятков кэВ.

Проведено тестирование расчётов ДСФ на примере модельной системы (жидкий алюминий). Проведено тестирование расчёта скорости передачи энергии от электронов в решётку на модельной системе (кристаллический алюминий) и сравнение результатов расчёта с экспериментальными данными и расчётами других групп.

С использованием этой МД-ДСФ модели описано возбуждение решётки материала за счёт взаимодействия с релаксирующей подсистемой делокализованных электронов в треках БТИ. В качестве начальных данных этой модели (до 10фс после пролёта БТИ) использовались параметры ансамбля электронов, полученные в разработанной ранее Монте-Карло программе TREKIS [10]. Дальнейшая релаксация электронной подсистемы моделировалась при помощи кинетического метода, в предположении локального теплового равновесия внутри электронной подсистемы. Атомная подсистема материала моделируется при помощи оригинальной классической МД. Обоснована применимость модели для описания релаксирующих треков БТИ.

Оказалось, что энергии, передаваемой в атомную подсистему материала только от делокализованных электронов в треке БТИ, недостаточно для формирования

структурных изменений в решётке материала (на примере трёх исследованных материалов).

Было показано, что для описания формирования структурных изменений в треке БТИ необходим учёт энергии ансамбля валентных дырок. Для этой демонстрации в моделируемые в стандартном молекулярно-динамическом пакете LAMMPS ячейки кроме части избыточной энергии делокализованных электронов передавалась энергия валентных дырок, полученная в разработанной ранее Монте-Карло программе [10]. Для тех же систем, в которых исследовался нагрев решётки только при взаимодействии с подсистемой делокализованных электронов, наблюдались структурные изменения в треках БТИ. Параметры треков иона 2,1 ГэВ Au в оливине согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, показана определяющая роль энергии валентных дырок в формировании треков БТИ.

Построена оригинальная количественная модель, позволяющая на основе данных о физическом возбуждении материала определить степень его химической активации в окрестности траектории БТИ. Модель не использует подгоночные параметры треков БТИ и использует в своей реализации закон действующих масс и теорию активированного комплекса. Количественные оценки приведены для пролёта иона 2,1 ГэВ Au в оливине.

Предложена гипотеза, объясняющая химическую активацию оливина в треках ядер космического излучения в оливине из метеоритов на расстояниях  $\sim 1$  мкм от траектории ядер восстановлением входящих в кристалл как примесь замещения поливалентных катионов железа генерируемыми в треке электронами.

Параметры трека иона 2,1 ГэВ Au в оливине согласуются с экспериментальными данными. Показана необходимость построения модели травления треков БТИ, описывающей как травление, контролируемое скоростью реакции в случае неповреждённого материала, так и автоматический переход к травлению, контролируемому скоростью диффузии в нанометрической области сильных структурных изменений.

**Благодарности**

Научному руководителю: А.Е. Волкову.

Лаборатории Элементарных частиц ОЯФА ФИАН.

Руководителю: Н. Г. Полухиной.

Соавторам: Н. А. Медведеву, Р. А. Рымжанову, П. Н. Терёхину

**Обозначения**

ЛПЭ	– линейные потери энергии;
БТИ	– быстрый тяжелый ион;
МК	– Монте-Карло;
МД	– молекулярная динамика;
ДСФ	– динамический структурный фактор;
КДФ	– комплексная диэлектрическая функция;
ТВ	– термическая вспышка;

**Список использованной литературы**

1. Комаров, Ф.Ф. Дефектообразование и трекообразование в твёрдых телах при облучении ионами сверхвысоких энергий / Ф.Ф. Комаров // Успехи Физических Наук. – 2003. – Т. 173. – № 12. – С. 1287.
2. Митерев, А.М. Теоретические представления о формировании и эволюции треков заряженных частиц / А.М. Митерев // Успехи Физических Наук. – 2002. – Т. 172. – № 10. – С. 1131.
3. Chadderton, L.T. Nuclear tracks in solids: registration physics and the compound spike / L.T. Chadderton // Radiation Measurements. – 2003. – № 36. – P. 13.
4. Lin, Z. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium / Z. Lin, L.V. Zhigilei, V. Celli // Physical Review B. – 2008. – № 77. – P. 075133.
5. Vorberger, J. Theory of electron-ion energy transfer applied to laser ablation / J. Vorberger, D.O. Gerike // International Symposium on High Power Laser Ablation, American Institute of Physics Conference Proceedings. – 2012. – № 1464. – P. 572.
6. Povarnitsyn, M.E. A wide-range model for simulation of pump-probe experiments with metals / M.E. Povarnitsyn, N.E. Andreev, E.M. Apfelbaum et al. // Applied Surface Science. – 2012. – № 258. – P. 9480.
7. Hostetler, J.L. Measurement of the electron-phonon coupling factor dependence on film thickness and grain size in Au, Cr, and Al / J.L. Hostetler, A.N. Smith, D.M. Czajkowsky et al. // Applied Optics. – 1999. – V. 38. – № 16. – P. 3614.
8. Li-Dan, Z. Study on ultra fast nonequilibrium heat transfers in nano metal films by

femtosecond laser pump and probe method / Z. Li-Dan, S. Fang-Yuan, Z. Jie et al. // *Acta Physica Sinica*. – 2012. – V. 61. – № 13 – P. 134402.

9. Ma, W. Study of the Electron–Phonon Relaxation in Thin Metal Films Using Transient Thermoreflectance Technique / Z. Li-Dan, H. Wang, X. Zhang et al. // *International Journal of Thermophysics (Special Conference Issue: Selected Papers of the Ninth Asian Thermophysical Properties Conference)*. – 2013. – V. 34. – Issue 12. – P. 2400.

10. Medvedev, N.A. Time-resolved electron kinetics in swift heavy ion irradiated solids/ N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov // *Journal of Physics D: Appl. Phys.* - (2015) - № 48 – 355303.

11. Wilson, C.T.R. On a Method of Making Visible the Paths of Ionising Particles through a Gas / C.T.R. Wilson // *Proceedings of the Royal Society of London A*. – 1911. – № 85. – P. 285.

12. Platzman, R.L. Basic Mechanisms in Radiobiology. Part II: Physical and Chemical Aspects / Platzman, R.L. – USA: Washington, 1953.

13. Magee, J.L. Radiation chemistry of heavy-particle tracks. 1. General considerations / J.L. Magee, A. Chatterjee // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1980. – № 84. – P. 3529.

14. Price, P.B. Electron Microscope Observation of Etched Tracks from Spallation Recoils in Mica / P.B. Price, R.M. Walker // *Physical Review Letters*. – 1962. – № 8. – P. 217.

15. Spohr, R. Ion tracks for micro- and nanofabrication / R. Spohr // Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis Uppsala, 2009.

16. Bagulya, A.V. Search for Superheavy Elements in Galactic Cosmic Rays/ A.V. Bagulya, L.L. Kashkarov, N.S. Konovalova, et al. // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters – 2013 - №97 – P. 708.
17. Schwartz, K. Effect of electronic energy loss and irradiation temperature on color-center creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions / K. Schwartz, A.E. Volkov, M.V. Sorokin et al. // Physical Review B. – 2008. – № 78. – P. 024120.
18. Lang, M. Influence of ion velocity on the track morphology in dark mica / M. Lang, K. Voss, R. Neumann, et al // GSI Scientific Report 2005 – 2006 – № 3. – P. 343.
19. Баранов, Я.А. Неупругое распыление твердых тел ионами / Я.А. Баранов, Ю.В. Мартыненко, С.О. Цепелевич и др. // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 156. – Вып.3. – P. 477.
20. Fleisher, R.L. Ion explosion spike mechanism for formation of charged-particle tracks in solids / R.L. Fleisher, P.B. Price, R.M. Walker // Journal of Applied Physics. – 1965. – Volume. 36. – Issue 11. – P. 3645.
21. Ritchie, R.H. A core plasma model of charged particle track formation in insulators / R.H. Ritchie, C. Claussen // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1982. – Volume. 198. – Issue 1. – P. 133.
22. Гольданский, В.И. О гидродинамическом эффекте при прохождении осколков деления через конденсированное вещество / В.И. Гольданский, Е.Я. Ланцбург, П.А. Ямпольский // Письма в ЖЭТФ. – 1975. – Т. 21. – Вып.6. – С. 365.
23. Thompson, D.A. High density cascade effects / D.A. Thompson // Radiation Effects. – 1981 – Volume. 56. – Issue 3-4. – P. 105.



24. Itoh, N. Bond scission induced by electronic excitation in solids: A tool for nanomanipulation / N. Itoh // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1997. – Volume. 122. – Issue 3. – P. 405.
25. Itoh, N. Excitonic model of track registration of energetic heavy ions in insulators / N. Itoh, A. Marshall Stoneham // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1998. – № 146. – P. 362.
26. Yavlinskii, Yu.N. Electron excitation relaxation in wide-gap single crystal insulators under swift heavy-ion irradiation / Yu.N. Yavlinskii // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2000. – № 166/167. – P. 35.
27. Гинзбург, В.Л. Кинетическая температура электронов в металлах и аномальная электронная эмиссия / В. Л. Гинзбург, В. П. Шабанский // Доклады Академии наук СССР. – 1955. – Т. 100. – № 3. – С. 445.
28. Каганов, М.И. Релаксация между электронами и решёткой / М.И. Каганов, И.М. Лифшиц, Л.В. Танатаров // ЖЭТФ. – 1956. – Т. 31. – Вып. 2(8). – С. 232.
29. Каганов, М.И. Теория релаксационных изменений в металлах / М.И. Каганов, И.М. Лифшиц, Л.В. Танатаров // Атомная Энергия. – 1959. – Т 6. – С. 391.
30. Toulemonde, M. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators / M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2000. – № 166-167. – P. 903.
31. Osmani, O. Energy dissipation in dielectrics after swift heavy-ion impact: A hybrid model / O. Osmani, N. Medvedev, M. Schleberger et al. // Physical Review B. – 2011. – № 84. – P. 214105.

32. Toulemonde, M. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators / M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2000. – № 166-167. – P. 903.
33. Wang, J. Multi-scale simulation of structural heterogeneity of swift-heavy ion tracks in complex oxides / J. Wang, M. Lang, R. C. Ewing et al. // Journal of Physics: Condensed Matter – 2013 – №25 – P. 135001.
34. Volkov, A.E. Heating of metals in swift heavy ion tracks by electron-ion energy exchange / A.E. Volkov, V.A. Borodin // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1998. – № 146. – P. 137.
35. Gorbunov, S.A. The microscopic model of material excitation in swift heavy ion tracks / S.A. Gorbunov, N.A. Medvedev, P.N. Terekhin et al. // Physica Status Solidi C. – 2013. – № 10. – P. 697.
36. Gorbunov, S.A. Combined model of the material excitation and relaxation in swift heavy ion tracks / S.A. Gorbunov, P.N. Terekhin, N.A. Medvedev et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2013. – № 315. – P. 173.
37. Gorbunov, S.A. Excitation and relaxation of olivine after swift heavy ion impact / S.A. Gorbunov, N.A. Medvedev, R. A. Rymzhanov et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2014. – № 326. – P. 163.
38. Lipp, V.P. Kinetics of propagation of the lattice excitation in a swift heavy ion track / V.P. Lipp, A.E. Volkov, M.V. Sorokin et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2011. – № 269. – P. 865.
39. Medvedev, N.A. Effect of spatial redistribution of valence holes on the formation of a defect halo of swift heavy-ion tracks in LiF / N.A. Medvedev, A.E. Volkov, K.

Schwartz et al. // *Physical Review B*. – 2013. – № 87. – P. 104103.

40. Medvedev, N.A. Complex dielectric function formalism for description of the electron kinetics in swift heavy ion tracks in LiF and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2013. – № 315. – P. 85.

41. Young, D.A. On the mechanism of the formation of latent tracks in dielectric solids / D.A. Young // *Radiation Measurements*. – 1997. – № 27. – P. 575.

42. Insepov, Z. Surface erosion and modification by highly charged ions / Z. Insepov, M. Terasawa, K. Takayama // *Physical Review A*. – 2008. – № 77. – P. 062901.

43. Lankin, A.V. Solid-density plasma nanochannel generated by a fast single ion in condensed matter / A.V. Lankin, I.V. Morozov, G.E. Norman et al. // *Physical Review E*. – 2009. – № 79. – P. 036407.

44. Режим доступа: <http://www.srim.org/>

45. Режим доступа: <http://geant4.web.cern.ch/>

46. Gorbunov, S.A. Electron-lattice coupling after high-energy deposition in aluminium / S.A. Gorbunov, N.A. Medvedev, P.N. Terekhin et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2015. – № 354. – P. 220.

47. Terekhin, P.N. Effect of valence holes on swift heavy ion track formation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / P.N. Terekhin, R.A. Rymzhanov, S.A. Gorbunov et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 2015. – № 354. – P. 200.

48. Gorbunov, S.A. A model of chemical etching of olivine in the vicinity of the trajectory of a swift heavy ion / S.A. Gorbunov, R.A. Rymzhanov, N.I. Starkov et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2015. – № 365. – P. 656.
49. Price, P.B. Systematics of annealing of tracks of relativistic nuclei in phosphate glass detectors / P. B. Price, G. Gerbier, H.S. Park et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B – 1987 - №28 – P. 53.
50. Бразовская Н.В. Исследование процессов трекообразования с помощью модели видимых треков / Н.В. Бразовская, В.С.Троицкий // Электронный физико-технический журнал – 2008 - №1 – P. 35.
51. Rana, M. A. A model for annealing of nuclear tracks in solids / M. A. Rana // Radiation Measurements – 2007. – № 42. – P. 317.
52. Dorschel, B. Computation of etched track profiles in CR-39 and comparison with experimental results for light ions of different kinds and energies/ B. Dorschel, D. Hermsdorf, U. Reichelt, et al // Radiation Measurements – 2003 – № 37. – P. 573.
53. Rana, M. A. Mechanisms and kinetics of nuclear track etching and annealing: Free energy analysis of damage in fission fragment tracks / M. A. Rana // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. – 2012. – № 672. – P. 57.
54. Apel, P. Yu. Morphology of latent and etched heavy ion tracks in radiation resistant polymers polyimide and poly(ethylene naphthalate) / P. Yu. Apel, I. V. Blonskya, V. R. Oganessian at al // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2001. – № 185. – P. 216.

55. Villa, F. Calibration and simulation of apatite fission track etching: influence of diffusion and crystal symmetry / F. Villa, M. Grivet, M. Rebetz, et al // *Radiation Measurements* – 1997 – № 28 – P. 543.
56. D. Fink, *Transport Processes in Ion-Irradiated Polymers*, / D. Fink, Heidelberg: Springer-Verlag – 2004.
57. Hsu, S. M. *Nanotribology: critical assessment and research needs* / S. M. Hsu, Z. C. Ying, London : Kluwer Academic Publishers, 2003.
58. H. Akiyoshi, H. K. Koga, Diffusivity of Liquid Argon in Carbon Nanotubes / H. Akiyoshi, K. Koga // *Journal of the Physical Society of Japan* – 2012 – № 81 – P. SA022.
59. Farimani, A.B. Spatial Diffusion of Water in Carbon Nanotubes: From Fickian to Ballistic Motion / A.B. Farimani, N.R. Aluru, // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2011 – № 115 – P. 12145.
60. Hasegawa, H. The Stress Fields Caused by a Circular Cylindrical Inclusion / H. Hasegawa, V.G. Lee, T. Mura // *Journal of Applied Mechanics* – 1992 – № 59. – P. S107.
61. Vazquez-Lopez, C. The effects of the Bragg curve on the nuclear track formation in CR-39 polycarbonate, with the atomic force microscopy approach / C. Vazquez-Lopez, B.E. Zendejas-Leal, R. Fragoso, et al // *Revista Mexicana de Fisica* – 2013 – № 59. – P. 165.

62. Van Hove, L. Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles / L. Van Hove // *Physical Review*. – 1954. – № 95. – P. 249.
63. Aamodt, R. Quasi-Classical Treatment of Neutron Scattering / R. Aamodt, K.M. Case, M. Rosenbaum et al. // *Physical Review*. – 1962. – № 126. – P. 1165.
64. Baym, G. Direct calculation of electronic properties of metals from neutron scattering data / G. Baym // *Physical Review* – 1964 - № 135 – A 1691
65. Лифшиц, Е.М. Физическая кинетика / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. – Москва: Физматлит, 2007.
66. Angst, M. Scattering Methods for Condensed Matter Research: Towards Novel Applications at Future Sources / M. Angst, T. Brückel, D. Richter et al. – Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2012.
67. Montfrooij, W. Approach to ideal-gas behavior in dense classical fluids / W. Montfrooij, P. Verkerk, I. de Schepper // *Physical Review A*. – 1986. – № 33. – P. 540.
68. Jenö, S. Fundamentals of the Physics of Solids. Structure and Dynamics / S. Jenö. – Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2007.
69. Stegailov, V.V. Stability of LiF Crystal in the Warm Dense Matter State / V.V. Stegailov // *Contributions to Plasma Physics*. – 2010. – № 50. – P. 31.
70. Rieth, M. Nano-Engineering in Science and Technology / M. Rieth. – USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.

71. Scopigno, T. Collective dynamics of liquid aluminum probed by inelastic x-ray scattering / T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco et al. // *Physical Review E*. – 2000. – № 63. – P. 011210.
72. González, D.J. Orbital free ab initio molecular dynamics study of liquid Al near melting / D.J. González, L.E. González, J.M. López et al. // *Journal of Chemical Physics*. – 2001. – № 115. – P. 2373.
73. Gerald, R. Molecular-dynamics studies and neutron-scattering experiments on methylene chloride / R. Gerald, A. Geiger // *Molecular Physics*. – 1990. – № 70. – P. 465.
74. Hansen, J.P. *Theory of Simple Fluids* / J.P. Hansen, I.R. McDonald. – New York: Academic, 1986.
75. Kneller, G. R. Inelastic neutron scattering from classical systems. Stationary phase approximation of the scattering law / G. R. Kneller // *Molecular Physics*. – 1994 – № 83. – P. 63.
76. Stallard, J.M. Liquid-Aluminum Structure Factor by Neutron Diffraction / J.M. Stallard, C.M. Davis // *Physical Review A*. – 1973. – № 8. – P. 368.
77. Liu, X.Y. Aluminium interatomic potential from density functional theory calculations with improved stacking fault energy / X.Y. Liu, F. Ercolessi, J.B. Adams // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2004. – № 12. – P. 665.
78. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – Москва: МИР, 1979. – 1 т.

79. Stedman, R. Dispersion Relations for Phonons in Aluminum at 80 and 300 K / R. Stedman, G. Nilsson // *Physical Review*. – 1966. – № 145. – P. 492.
80. Dharma-wardana, M.W.C. Energy relaxation and the quasiequation of state of a dense two-temperature nonequilibrium plasma / M.W.C. Dharma-wardana, F. Perrot // *Physical Review E*. – 1998. – № 58. – P. 3705.
81. Weissker, H. C. Dynamic structure factor and dielectric function of silicon for finite momentum transfer: Inelastic x-ray scattering experiments and ab initio calculations/ H. C. Weissker, J. Serrano, S. Huotari et al. // *Physical Review B*. – 2010. – № 81. – P. 085104.
82. Akkerman A. Ion and electron track-structure and its effects in silicon: model and calculations / A. Akkerman, J. Barak, D. Emfietzoglou // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2005. – № 227. – P. 319.
83. Medvedev, N.A. Early stage of the electron kinetics in swift heavy ion tracks in dielectrics / N.A. Medvedev, A.E. Volkov, N.S. Shcheblanov et al. // *Physical Review B*. – 2010. – № 82. – P. 125425.
84. Ritchie, R.H. Electron excitation and the optical potential in electron microscopy / R.H. Ritchie, A. Howie // *Philosophical Magazine*. – 1977. – № 36. – P. 463.
85. Keski-Rahkonen, O. Total and partial atomic-level widths / O. Keski-Rahkonen, M.O. Krause // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. – 1974. – № 14. – P. 139.
86. Ландау, Л.Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. – Москва: Физматлит, 2005.



87. Afra, B. Annealing behaviour of ion tracks in olivine, apatite and britholite / B. Afra, M. Lang, T. Bierschenk et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B – 2014. – № 326. – P. 126.
88. Skuratov, V.A. On the threshold of damage formation in aluminum oxide via electronic excitations / V.A. Skuratov J. O'Connell, N.S. Kirilkin et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B – 2014 - №326 – P. 223.
89. Лущик, Ч.Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. – Москва: Наука, 1989.
90. Bhatia, A.B. Aspects of the Electrical Resistivity of Binary Alloys / A.B. Bhatia, D.E. Thornton // Physical Review B. – 1970. – № 2. – P. 3004.
91. Vashishta, P. Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina / P. Vashishta, R.K. Kalia, A. Nakano et al. // J. Appl. Phys. – 2008 – №103 - P. 083504.
92. Belonoshko, A.B. Molecular dynamics of LiF melting / A.B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson // Physical Review B. – 2000. – № 61. – P. 11928.
93. Leinenweber, K. A Transferable Interatomic Potential for Crystalline Phases in the System MgO-SiO<sub>2</sub> / K. Leinenweber, A. Navrotsky // Physics and Chemistry of Minerals. – 1988. – № 15. – P. 588.
94. Kotomin, E. A. Modeling of primary defect aggregation in tracks of swift heavy ions in LiF / E. A. Kotomin, V. Kashcheyevs, V. N. Kuzovkov et al. // Phys. Rev. B. – 2001. – № 64. – P. 144108.

95. Connors, K.A. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution* / K.A. Connors // New York: VCH Publishers, 1990
96. Rath, P. A fixed-grid approach for diffusion- and reaction-controlled wet chemical etching, / P. Rath, J.C. Chai, H. Zheng, et al // *International Journal of Heat and Mass Transfer* – 2005 – № 48. – P. 2140.
97. Hasegawa, H. The Stress Fields Caused by a Circular Cylindrical Inclusion / H. Hasegawa, V.G. Lee, T. Mura // *Journal of Applied Mechanics* – 1992 – № 59. – P. S107.
98. Lemelle, L. Destabilization of olivine by 30-keV electron irradiation: A possible mechanism of space weathering affecting interplanetary dust particles and planetary surfaces / L. Lemelle, L. Beaunier, S. Borensztajn, et al // *Geochimica et Cosmochimica Acta* – 2003 – № 67. – P. 1901.
99. Schüring, J. *Redox: Fundamentals, Processes and Applications* / J. Schüring, J. H.D. Schulz, W.R. Fischer, et al, Heidelberg: Springer-Verlag, – 1999.
100. Long, N.J. In-situ electron-beam-induced reduction of CuO: A study of phase transformations in cupric oxide/ N.J. Long, A.K. Petford-Long // *Ultramicroscopy* – 1986 – № 20. – P. 151.
101. Картужанский, А. Л. Механизм фотографического действия ионизирующих частиц / А. Л. Картужанский // *Успехи физических наук* – 1954 – № 54. – P. 341.
102. Аксенова, Е. В. Вычислительные методы исследования молекулярной динамики / Е. В. Аксенова, М. С. Кшевецкий // Санкт-Петербург: СПбГУ, 2009

103. Baranyai A. Direct entropy calculation from computer simulation of liquids / A. Baranyai, D.J. Evans, // *Physical Review A* – 1990 - №42– P. 849.

104. Hirsch L.M. Quantitative olivine-defect chemical model: insights on electrical conduction, diffusion, and the role of Fe content / L.M. Hirsch, T.J. Shankland // *Geophys. J. Int.* – 1993 – №114 – P. 21.