

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи



ПИЛЯК ФЕДОР СЕРГЕЕВИЧ

ДИНАМИКА ПЬЕЗОФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА
В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ

Специальность 1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор, член-корреспондент РАН
Ковальчук Михаил Валентинович

Москва

2026

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Обзор литературы	12
1.1. Методы рентгеновской дифрактометрии.....	12
1.2. Времяразрешающая рентгеновская дифрактометрия	23
1.3. Метод накачка-зондирование	27
1.4. Существующие аппаратно-методические подходы для реализации исследований класса оптическая накачка – рентгеновское зондирование	32
1.5. Кристалл ниобата лития и его физические свойства.....	37
Глава 2. Анализ фотоиндуцированных деформационных процессов	44
2.1. Основные механизмы формирования фотоиндуцированных деформаций в кристалле ниобата лития	44
2.2. Выводы к главе 2.....	49
Глава 3. Разработка комплексного аппаратно-методического подхода для исследования динамики фотоиндуцированных процессов в функциональных кристаллических материалах	51
3.1. Методика лабораторной времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии для изучения обратимых процессов, вызванных повторяющимся воздействием лазерного излучения	51
3.2. Наносекундная рентгенодифракционная методика регистрации динамики обратимых лазерно-индуцированных деформационных процессов.....	58
3.3. Выводы к главе 3.....	65
Глава 4. Реализация комплексной методики на лабораторном дифрактометре, пьезофотovoltaический эффект.....	67
4.1. Регистрация электрофизических характеристик	68
4.2. Рентгенодифракционные измерения в условиях воздействия внешнего электрического поля.....	72
4.3. Рентгенодифракционные измерения при воздействии лазерного излучения.	74
4.4. Динамика фотоиндуцированных эффектов в кристалле ниобата лития. ..	76
4.5. Анализ полученных результатов	79
4.6. Выводы к главе 4.....	84
Глава 5. Регистрация динамики процесса миграции фотоэлектронов	86
5.1. Результаты эксперимента.....	86
5.2. Обсуждение результатов	93
5.3. Выводы к главе 5.....	97
Заключение.....	99
Выводы и основные результаты работы	102
Список цитируемой литературы.....	109

Введение

Деформации могут использоваться в качестве инструмента для управления функциональными свойствами кристаллических материалов. Данный подход лежит в основе направления стрейнтроники, в рамках которого осуществляется разработка нового поколения устройств информационных, сенсорных и энергосберегающих технологий [1, 2].

В настоящее время активно разрабатываются и апробируются различные способы создания деформаций, основанные на воздействии магнитного [3] и внешних электрических полей [4]. Лазерное излучение как инструмент формирования деформаций представляется одним из наиболее перспективных, поскольку такой способ является бесконтактным и позволяет управлять параметрами создаваемых деформаций (время формирования, амплитуда, степень локализации, топология). Помимо этого, воздействие лазерного излучения способно активировать комплекс деформационных процессов различной природы, отличающихся эффективностью и временем протекания. Отдельный интерес представляет возможность формирования деформаций за счет комбинации пьезоэлектрического и объемного фотовольтаического эффектов за счет высокой напряженности индуцируемых полей [5].

Одним из наиболее перспективных объектов для исследования фотоиндуцированных деформационных процессов является кристалл ниобата лития, в котором наблюдаются сильный пьезоэлектрический и фотовольтаический эффекты, последний из которых проявляется ярче при наличии в кристалле примеси железа.

Существует ряд работ, в рамках которых рентгенодифракционными методами исследовались фотоиндуцированные деформационные процессы в ниобате лития. В работах [6, 7] по изменению рентгеновских дифракционных картин при воздействии лазерного излучения наблюдалась деформация кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ величиной до $\sim 3 \times 10^{-4}$ со временем формирования в

несколько десятков минут. Имеющиеся на тот момент методические и инструментальные ограничения не позволили провести детальный анализ механизмов формирования деформаций. В [8] исследовалось пространственное распределение фотоиндуцированных деформаций с минутным временным разрешением в том же кристалле с помощью метода рентгеновской топографии, реализованного на синхротронном источнике рентгеновского излучения.

В работе [9] была зарегистрирована быстрая деформация в монокристалле LiNbO_3 при воздействии высокоинтенсивного фемтосекундного лазерного импульса. К сожалению, воздействие лазерных импульсов высоких энергий способно приводить к возникновению дополнительных нелинейных процессов, вклад которых сложно разделить между собой.

В связи с этим требуется разработка комплексного подхода, основанного на времяразрешающем методе с высокой чувствительностью к изменениям реальной структуры кристаллических материалов, который позволит разделить вклады отдельных фотоиндуцированных эффектов.

Подобная задача может быть решена за счет применения методов рентгеновской дифрактометрии в экспериментальной схеме накачка–зондирование, при которой в качестве импульса накачки используется лазерное излучение с относительно малой энергией, а чувствительность и временное разрешение достигается посредством применения специализированных схем накопления дифрагированного сигнала и систем синхронизации. Применение дополнительных комплементарных методик для регистрации параметров, характеризующих проявление различных фотоиндуцированных явлений в кристалле, позволит оценить их вклады и упростить интерпретацию результатов рентгенодифракционного эксперимента.

Цель работы

Разработка комплексного аппаратно-методического подхода для изучения обратимых фотоиндуцированных явлений в кристаллических материалах, основанного на методах рентгеновской дифрактометрии, и его применение для исследования фотоиндуцированных процессов в кристалле ниобата лития, в частности обусловленных комбинацией объемного фотовольтаического и обратного пьезоэлектрического эффектов.

В соответствии с поставленной целью **в работе решались следующие задачи:**

1. Определение комплекса фотоиндуцированных явлений, характерных для кристалла ниобата лития в условиях воздействия лазерного излучения относительно малой интенсивности, а также оценка временных параметров каждого из них с целью выделения вкладов в амплитуду и скорость создаваемых ими деформационных процессов.

2. Разработка комплексного подхода, основанного на методах рентгеновской дифрактометрии, для регистрации динамики фотоиндуцированных процессов в широком диапазоне времен, реализуемого в схеме «оптическая накачка – рентгеновское зондирование» на лабораторном и синхротронном источниках рентгеновского излучения.

3. Проведение серии экспериментальных работ по исследованию динамики фотоиндуцированных процессов в кристаллах ниобата лития и ниобата лития с примесью железа на лабораторном источнике рентгеновского излучения, а также выявление процессов, обусловленных суперпозицией объемного фотовольтаического и обратного пьезоэлектрического эффектов.

4. Исследование быстрых фотоиндуцированных процессов в кристаллах ниобата лития и ниобата лития с примесью железа посредством регистрации динамики рентгенодифракционных картин в экспериментальной схеме «оптическая накачка – рентгеновское зондирование» с временным разрешением в 1 нс.

Научная новизна

1. Предложена комплексная методика исследования фотоиндуцированных процессов в сегнетоэлектрических кристаллах, позволяющая разделять вклады отдельных явлений по параметрам формируемых ими деформаций, основанная на применении методов рентгеновской дифрактометрии, комплементарных методов и численных оценок.

2. Реализован новый класс времяразрешающих рентгенодифракционных экспериментов в схеме «оптическая накачка – рентгеновское зондирование» на лабораторном дифрактометре, позволяющий регистрировать временные развертки рентгенодифракционных картин в условиях воздействия лазерного излучения для исследования повторяемых фотоиндуцированных процессов.

3. Впервые методами рентгеновской дифрактометрии выявлены различные временные стадии протекания фотоиндуцированных процессов в кристалле ниобата лития с примесью железа за счет регистрации процесса формирования деформаций кристалла при воздействии лазерного излучения, разделены вклады пьезофотовольтаического и пироэлектрического эффектов, а также теплового расширения по амплитудам деформаций и временам их формирования.

4. Впервые в ниобате лития с примесью железа зарегистрировано задержанное во времени изменение рентгенодифракционных параметров, проявляющееся в обратимом смещении центра масс кривой дифракционного отражения и падении интегральной интенсивности, наблюдаемое в течение ~ 35 нс после воздействия лазерного импульса. Показано, что наблюдаемая динамика обусловлена процессом формирования и последующего распада двойного электрического слоя, вызванным направленной миграцией фотоэлектронов вследствие объемного фотовольтаического эффекта.

Практическая значимость

Комплексный подход для *in-situ* и *in-operando* контроля функциональных кристаллических материалов в условиях воздействия лазерного излучения для их последующего применения в лазерной физике, фотонике и микроэлектронике. Разработанный комплексный подход представляет собой гибкий инструмент, который может применяться на лабораторных источниках рентгеновского излучения в качестве доступного способа проведения экспресс-контроля функциональных кристаллических материалов, а также на синхротронных источниках для реализации углубленных исследований с большим временным и пространственным разрешением.

Бесконтактный способ формирования и *in-situ* рентгенодифракционной диагностики быстропротекающих деформационных процессов, представляющий интерес с точки зрения фотовольтаики и стрейнтроники.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальное обнаружение в кристалле ниобата лития с примесью железа пьезофотовольтаического эффекта – комбинации объемного фотовольтаического и обратного пьезоэлектрического эффектов – и его идентификация за счет сепарации от иных фотоиндуцированных процессов по параметрам формируемых ими деформаций (амплитудам и временам формирования), проведенная исходя из динамики изменения рентгенодифракционных картин и численных оценок.

2. Комплексная рентгенодифракционная методика исследования функциональных кристаллических материалов в условиях воздействия лазерного излучения для изучения обратимых фотоиндуцированных процессов.

3. Задержанный во времени эффект в кристаллах ниобата лития и ниобата лития с примесью железа, проявляющийся в изменении положения центра масс и падении интегральной интенсивности кривой дифракционного

отражения, зарегистрированный в схеме «оптическая накачка – рентгеновское зондирование» при воздействии наносекундного лазерного импульса с временным разрешением в 1 нс на синхротронном источнике.

4. Механизм формирования и распада двойного электрического слоя в монокристалле ниобата лития, вызванный направленной миграцией фотоэлектронов вследствие объемного фотовольтаического эффекта.

Личный вклад автора

В основу диссертационной работы легли результаты исследований, проведенных автором в 2018-2025 годах в Институте Кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (в настоящий момент Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»).

Личный вклад автора включает подбор экспериментальных методик и проработку стратегии исследования. Разработка и реализация комплексного аппаратно-методического подхода, а также обработка и анализ полученных с его помощью результатов проводилась автором лично. Реализация подхода на синхротронном источнике с последующей обработкой и интерпретацией полученных результатов экспериментов проводилась автором в тесном взаимодействии с участниками научной группы и соавторами публикаций. Подготовка результатов исследований к публикации проводилась автором лично при активном участии соавторов работ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных в работе результатов подтверждается использованием современного экспериментального оборудования и программного обеспечения, применением ряда комплементарных методик, а также наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях и докладами на различных национальных и международных конференциях.

Апробация результатов работы

Материалы диссертационной работы докладывались более чем на 17 международных и национальных конференциях, в том числе на VII Международной летней школе для молодых ученых RACIRI-2019, молодежном конкурсе научных работ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в 2021 г., Девятой международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» в 2021 г., IX Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» в 2022 г., а также международном симпозиуме «XIV International Symposium "Radiation from Relativistic Electrons in Periodic Structures" & VIII International Conference "Electron, Positron, Neutron and X-ray Scattering under the External Influences» в 2023 г.

Публикации

В диссертацию включены результаты, представленные в 22 публикациях, из которых 5 статей в рецензируемых научных изданиях из списка Scopus, WoS и РИНЦ (см. [A1-A5] в списке авторских работ).

Содержание работы

Во **Введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулирована цель и определены основные задачи исследования, кратко изложены научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 представляет собой обзор литературы по теме исследования. В первом разделе рассмотрены методы рентгеновской дифрактометрии, реализуемые на лабораторных и синхротронных источниках рентгеновского излучения, а также рентгенодифракционные методики, применяемые для исследования кристаллических материалов. Отдельное внимание уделено методу накачка-зондирование, широко используемому для изучения сверхбыстрых процессов, который показал свою высокую эффективность в

спектроскопических и оптических экспериментах, а также исследованиях, проводимых с помощью дифракции электронов и рентгеновского излучения, характеризующихся высоким пространственным и временным разрешением. Второй раздел посвящен физическим свойствам кристалла ниобата лития (НЛ), используемому в качестве экспериментального образца, а также объемному фотовольтаическому эффекту (ОФЭ) в этом кристалле.

В главе 2 на примере кристалла НЛ приводится анализ фотоиндуцированных явлений в кристаллах без центра симметрии, способных приводить к существенным деформациям кристаллической решетки, а также механизмы их формирования. Рассматривается случай, при котором интенсивность освещения много меньше порогового значения, характеризующего лучевую прочность материала. Проводится оценка амплитуд и времен формирования деформаций, образующихся в результате различных фотоиндуцированных эффектов, исходя из литературных данных о физических свойствах экспериментального образца.

Глава 3 посвящена разработке комплексного аппаратно-методического подхода, основанного на методах рентгеновской дифрактометрии, для исследования динамики фотоиндуцированных процессов в функциональных кристаллических материалах, в частности обусловленных ОФЭ. Приводятся общие принципы, легшие в основу предлагаемого подхода, описание экспериментальных установок, собранных на базе лабораторного дифрактометра и синхротронной рентгенодифракционной экспериментальной станции, описывается используемое оборудование и методический подход, с помощью которого исследования были реализованы на практике.

В главе 4 представлены результаты реализации разработанного комплексного аппаратно-методического подхода на лабораторном источнике рентгеновского излучения и приводятся результаты анализа полученных экспериментальных данных. Продемонстрировано сложное деформационное поведение кристалла НЛ в условиях освещения лазерным излучением на примере динамики положения рентгенодифракционного пика,

зарегистрированного для трех кратных порядков отражения. Проведено разделение фотоиндуцированных эффектов – пьезофотовольтаического эффекта, пирозлектрического эффекта и теплового расширения – исходя из зарегистрированной динамики. Приводится сравнение результатов оценок амплитуд и времен формирования деформаций, полученных исходя из экспериментальных и литературных данных, подтверждающее справедливость предложенной интерпретации результатов эксперимента.

В главе 5 представлены результаты, полученные с помощью разработанного комплексного подхода на источнике синхротронного излучения КИСИ-Курчатов. Проводится анализ зарегистрированной быстрой динамики изменения рентгенодифракционных картин кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, на основании которого выделяются ее основные особенности и приводится интерпретация наблюдаемого фотоиндуцированного процесса. Обнаруженный эффект характеризуется задержанным во времени откликом на импульс накачки и наблюдается в течение ~ 35 нс после оптического воздействия. Анализ экспериментальных данных позволил определить, что наблюдаемый эффект обусловлен процессом формирования и последующего распада двойного экранирующего слоя, вызванного инжекцией, направленной миграцией и последующей рекомбинацией фотоэлектронов.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Методы рентгеновской дифрактометрии

Методы рентгеновской дифрактометрии хорошо зарекомендовали себя в качестве эффективного инструмента для неразрушающей диагностики кристаллических материалов. Среди преимуществ применения дифракции рентгеновского излучения в качестве инструмента исследования конденсированных сред следует выделить неразрушающий характер воздействия, возможность управления областью регистрации, в том числе и глубиной проникновения пучка, а также высокую чувствительность к относительному положению атомов кристаллической решетки. Благодаря этому методы рентгеновской дифрактометрии получили широкое распространение, на их основе было создано множество методик, предназначенных для решения широкого спектра экспериментальных задач. Их используют для оценки характеристик выращенных кристаллов, в частности степени их дефектности, изучения физических свойств, а также исследования особенностей протекания физических явлений путем регистрации динамики реальной структуры материалов в условиях внешних воздействий. Отдельно стоит отметить времяразрешающие рентгенодифракционные методики класса «накачка – зондирование», которые активно применяются на современных источниках синхротронного излучения для регистрации и исследования динамики быстропротекающих физических процессов.

Любое излучение при взаимодействии с веществом частично поглощается и частично рассеивается. Явление дифракции рентгеновского излучения как правило рассматривается для случая падения плоской электромагнитной волны – распространяющейся синфазно в любой точке плоскости, перпендикулярной направлению ее распространения. При взаимодействии такой волны с трехмерной кристаллической решеткой каждый рассеивающий центр становится источником вторичных волн с

фронтом, расположенным на сфере с центром в точке рассеяния. Поскольку длина волны рентгеновского излучения сопоставима с характерным межатомным расстоянием, результат сложения амплитуд всех рассеянных волн приведет к интерференционному гашению волн по большинству направлений их распространения, а в отдельных направлениях – к возникновению конструктивной интерференции.

Таким образом, наблюдение дифракции рентгеновского излучения возможно при возникновении конструктивной интерференции вторичных волн. Условие дифракции рентгеновского излучения можно вывести из геометрического представления, при котором вместо отдельных рассеивающих центров рассматривается взаимодействие с кристаллическими плоскостями [11] (рисунок 1.1).

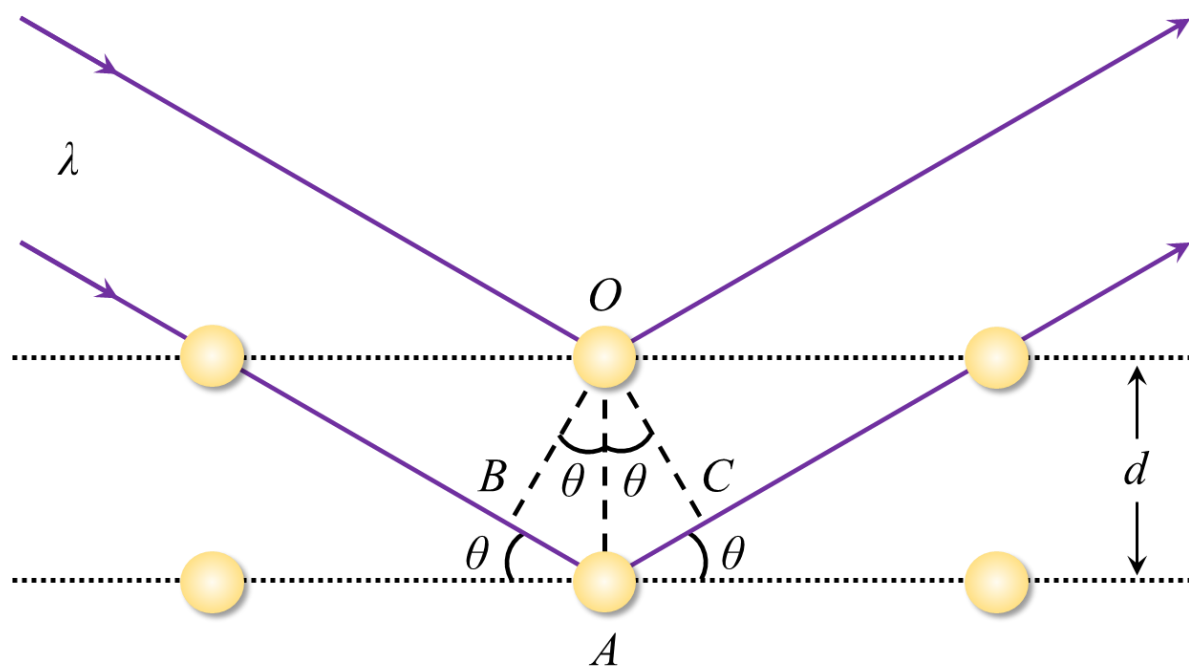


Рисунок 1.1 – Схема возникновения дифракционных максимумов при отражении рентгеновского излучения с длиной волны λ от кристаллических плоскостей. $BA + AC$ – оптическая разность хода, возникающая в результате отражения от двух кристаллических плоскостей. Решетка представлена в виде системы равноудаленных друг от друга параллельных плоскостей, проходящих через атомы кристалла.

Конструктивная интерференция будет наблюдаться в случае равенства фаз вторичных волн, что равносильно условию равенства их оптической разности хода целому числу длин волн, что описывается условием Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta_B = m\lambda, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние кристаллической решетки, λ – длина падающей рентгеновской волны, m – целое число, описывающее порядок дифракционного отражения, а θ_B – угол падения рентгеновского пучка, при котором наблюдается конструктивная интерференция, получивший название угла Брэгга.

Зависимость интенсивности дифрагированного излучения от угла падения рентгеновского пучка, построенная в окрестности угла Брэгга, называется собственной кривой дифракционного отражения (рис. 1.2).

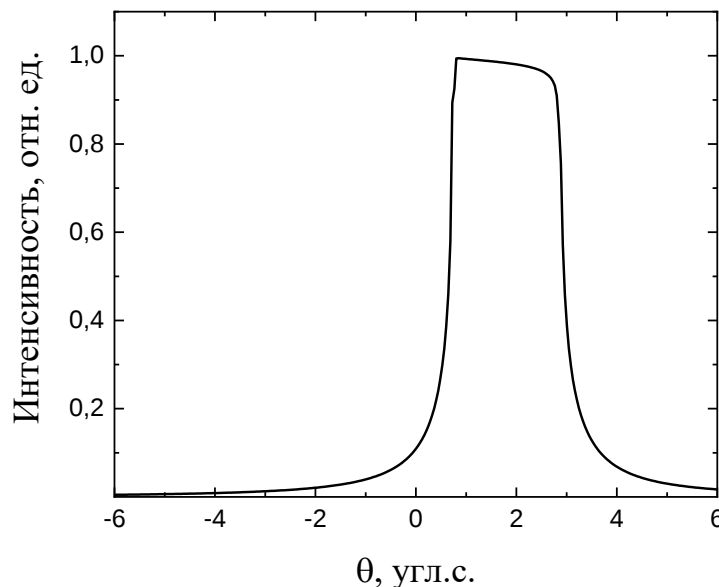


Рисунок 1.2 – Теоретический профиль собственной (однокристалльной) КДО совершенного монокристалла Si 220, имеющий вид дарвиновского «столика», в случае излучения $K\alpha_1$ -линии молибдена.

В идеальном случае она должна иметь вид δ -функции в связи с дискретностью значения угла Брэгга. В действительности дифрагированное излучение распределено в некотором конечном угловом интервале $\Delta\theta$, что в

частности обусловлено процессами многократного перерасеяния из падающей волны в дифрагированную и наоборот. Исходя из теории динамической дифракции в некоторой области углов падения вблизи угла Брэгга коэффициент отражения рентгеновского излучения кристалла практически равен единице [12], а при выходе из нее быстро спадает. Соответствующая кривая имеет вид так называемого дарвиновского «столика» или кривой Дарвина.

Для наблюдения отчетливой дифракционной картины необходимо использовать излучение с фиксированной длиной волны. Рентгеновская трубка (наиболее распространенный источник рентгеновского излучения) имеет широкий спектральный диапазон, включающий в себя как компоненту тормозного излучения, так и высокоинтенсивные характеристические линии. Для того чтобы выделить квазимонохроматическую составляющую используется кристалл-монокроматор, обладающий высокой степенью структурного совершенства (рис. 1.3).

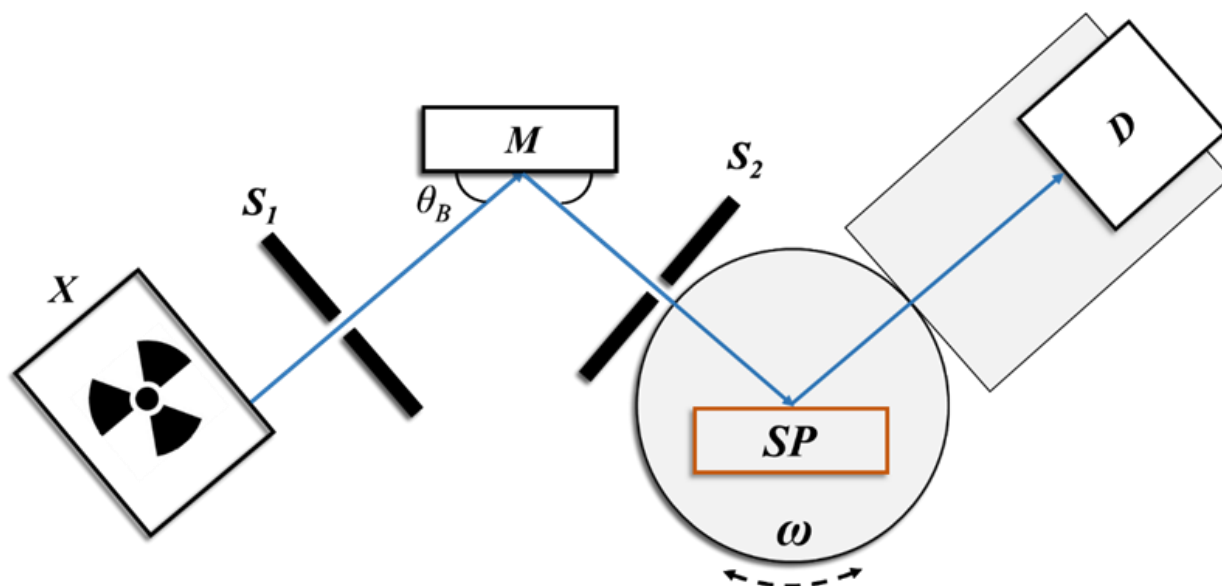


Рисунок 1.3 – Двухкристальная схема измерений. X – источник рентгеновского излучения, M – кристалл-монокроматор, SP – исследуемый образец, D – детектор, S₁ и S₂ – коллимирующие щели.

Кристалл-монокроматор устанавливается на пути рентгеновского пучка в угловом положении, удовлетворяющем условию Вульфа-Брэгга. Падающий

на кристалл полихроматический расходящийся рентгеновский пучок дифрагирует и разделяется в пространстве. Последующая подстройка коллимирующей щели, устанавливаемой после кристалла-монокроматора, позволяет выделить из всего спектра трубки требуемую квазимонохроматическую составляющую, как правило характеристическую линию $K_{\alpha 1}$ анода, имеющую наибольшую интенсивность. Помимо этого, изменение поперечных размеров коллимирующей щели позволяет управлять размерами проекции рентгеновского пучка на поверхности образца.

Вышеописанная схема измерений, при которой помимо исследуемого кристалла-образца используется кристалл-монокроматор, называют двухкристальной схемой. Поскольку в ней используются два кристалла, результирующая кривая дифракционного отражения (КДО) будет представлять собой свертку собственных кривых кристалла-монокроматора и исследуемого объекта. По этой причине кривая будет иметь симметричный вид и в идеальном случае описываться функцией псевдо-Фойгта, представляющей собой сумму аналитических функций Гаусса и Лоренца с некоторыми весовыми коэффициентами (рис. 1.4).

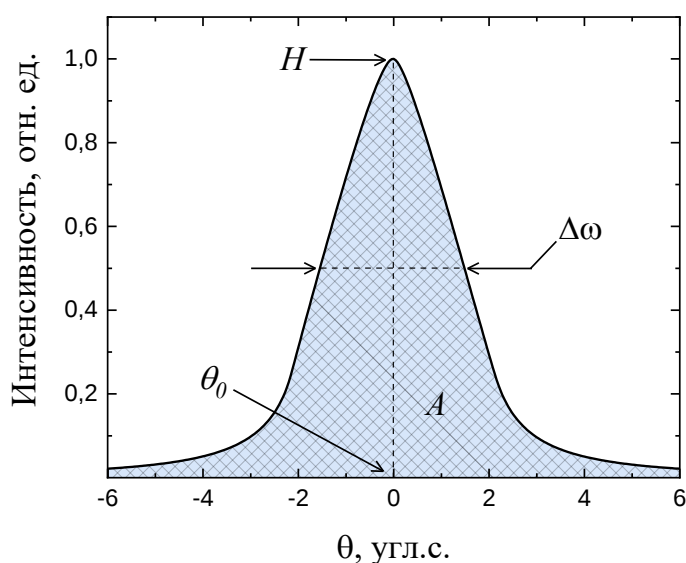


Рисунок 1.4 – Теоретический профиль двухкристальной КДО, построенный для монохроматического излучения $K_{\alpha 1}$ -линии молибдена. Оба кристалла (образец и кристалл-монокроматор) являются совершенными монокристаллами кремния Si 220.

Один из классических методов, применяемых для проведения измерений в двухкристальной схеме в геометрии Брэгга (на отражение), носит название высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии [13]. Метод заключается в измерении двухкристалльных КДО в угловом диапазоне, сопоставимом с шириной рентгенодифракционного пика. Прецизионное исследование параметров КДО, полученных таким методом, позволяет получить количественную информацию о структурном совершенстве кристалла. При этом тонкая структура двухкристалльных КДО крайне чувствительна к деформациям и градиентам деформаций в образце.

В качестве основных можно выделить следующие параметры КДО:

- профиль кривой.
- положение максимума пика - θ_0 .
- ширина кривой на половине высоты (полуширина) – $\Delta\omega$.
- интегральную интенсивность - A .
- максимальную интенсивность в пике – H .

Каждый из перечисленных параметров несет в себе информацию о реальной структуре кристалла. Отклонения от теоретического профиля или асимметрия кривой указывает на наличие различного рода дефектов. Положение максимума пика θ_0 определяется законом Вульфа-Брэгга (1) и напрямую связано с параметром кристаллической решетки и межплоскостным расстоянием. Смещение положения пика в область больших углов указывает на относительное уменьшение межплоскостного расстояния кристаллической решетки, в то время как смещение в область меньших углов – на увеличение. В случае наличия структурных особенностей и дефектов решетки, которые способны значительно исказить форму кривой в сравнении с ее теоретическим профилем, параметр положения пика удобно заменить центром масс кривой θ_c .

Полуширина КДО $\Delta\omega$ является параметром, характеризующим степень структурного совершенства кристалла. Из динамической теории дифракции [14] полуширина определяется как:

$$\Delta\omega = \frac{c|\chi_h|}{\sqrt{b} \sin 2\theta_B}, \quad (2)$$

где C – поляризационный множитель, χ_h – Фурье-компонента тензора поляризуемости кристалла, разложенного по векторам обратной решетки $\mathbf{h}$, b – зависимость фазы отражения от угловой отстройке.

Полуширина экспериментальной КДО, с учетом приборной функции в первом приближении определяется формулой:

$$\Delta\omega_3 = \sqrt{\omega_0^2 + \omega_M^2 + \left[\frac{\delta\lambda}{\lambda}\right]^2 (\operatorname{tg} \theta_M - \operatorname{tg} \theta_0)^2}, \quad (3)$$

где ω_0 – собственная полуширина КДО исследуемого образца, ω_M – угловая расходимость пучка при выходе из монохроматора – непосредственно является полушириной его собственной КДО, $\frac{\delta\lambda}{\lambda}$ – ширина спектральной линии – параметр, отвечающий за степень монохроматизации излучения, θ_0 – угол Брэгга образца, θ_M – угол Брэгга монохроматора.

Интегральная интенсивность A и максимальная интенсивность в пике H являются взаимосвязанными параметрами, определяемыми рассеивающей способностью элементарного объема кристалла. Рассеивающая способность элементарного объема кристалла связана со структурным фактором [15], который определяется как:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)], \quad (4)$$

где f_i – атомные факторы рассеяния, а (u, v, w) – долевые координаты вектора $\mathbf{r}$, определяющего положение атома в кристаллической решетке.

Трехкристальная дифрактометрия является дальнейшим развитием метода высокоразрешающей двухкристальной дифрактометрии. Третий кристалл устанавливается в отражающее положение перед детектором и выполняет роль анализатора – щели с апертурой, сопоставимой с шириной собственной кривой кристалла (в случае высокосоввершенного кристалла апертура составляет несколько угловых секунд). Его применение в

значительной степени уменьшает угловой диапазон, в котором возможна регистрация дифрагированного рентгеновского излучения, в результате чего получаемые таким образом КДО являются почти собственными кривыми, не искаженными инструментальной ошибкой.

Трехкристальная рентгеновская дифрактометрия дает возможность регистрировать карты обратного пространства [13, 16], анализ которых позволяет определить не только степень дефектности исследуемых образцов, но и природу возникновения наблюдаемых дефектов, разделяя вклады в картину рассеяния от точечных дефектов и деформаций. Исследование сечений карт обратного пространства позволяет из общей картины деформации выделить вклады компонент растяжения-сжатия и скручивания, что значительно повышает информативность измерений.

Измерение сечений осуществляется посредством сканирования θ - 2θ , когда система, состоящая из детектора и кристалла-анализатора, смещается на удвоенный угол относительно образца. На рис. 1.5 представлена принципиальная схема реализации подобных измерений.

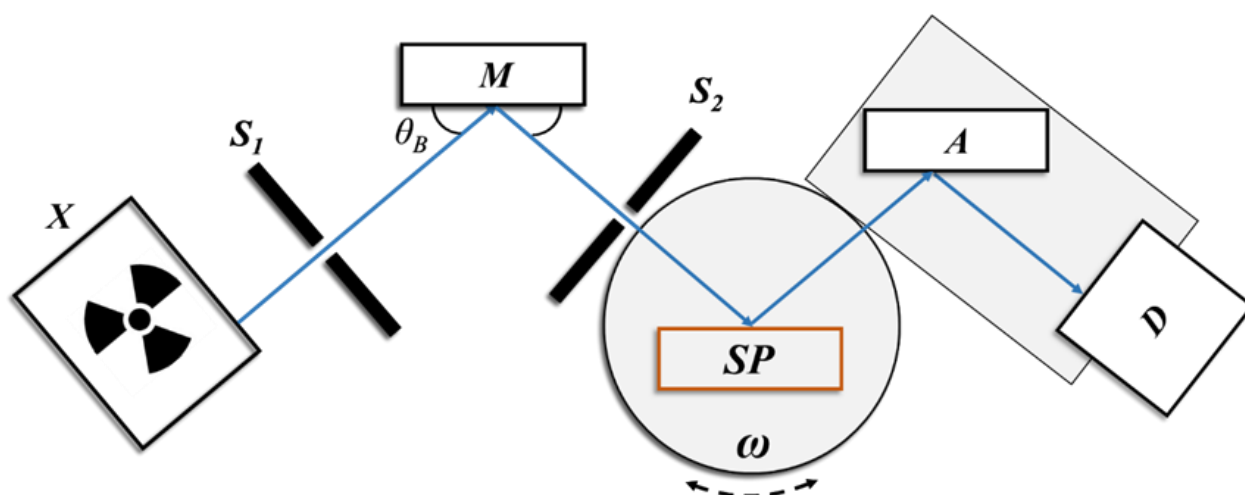


Рисунок 1.5 – Трехкристальная схема измерений. X – источник рентгеновского излучения, M – кристалл-монохроматор, SP – исследуемый образец, D – детектор, S_1 и S_2 – коллимирующие щели.

Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия представляет собой эффективный инструмент для исследования динамики формирования деформаций в кристаллических материалах в условиях внешних воздействий за счет высокой чувствительности к смещению атомов кристаллической решетки, неразрушающего и бесконтактного способа получения информации об объекте. Ранее методы двух- и трехкристальной рентгеновской дифрактометрии хорошо зарекомендовали себя при изучении пьезоэлектрических свойств функциональных кристаллов [17, 18], процессов, вызванных миграцией носителей заряда ионного типа в перспективных материалах [19–21], ультразвуковых нагрузок [22–24], статических и динамических механических воздействий [25, 26].

Метод рентгеновской дифракционной топографии (рентгеновской топографии) основан на регистрации картины пространственного распределения интенсивности отраженного излучения от определенного семейства кристаллических плоскостей и позволяет получить информацию о природе и распределении дефектов, расположенных в объеме монокристаллов. С помощью этого метода возможна неразрушающая диагностика кристаллических материалов, в том числе крупногабаритных, с высокой чувствительностью к изменению межплоскостных расстояний (до 10^{-6}) и наклонов плоскостей (до 0,1 угл.с.) [27]. Помимо этого, метод рентгеновской топографии является уникальным высокочувствительным инструментом визуализации динамических деформаций в кристаллах, возникающих, в частности, при активации пьезоэлектрического эффекта и ультразвуковых воздействиях.

В стандартной экспериментальной схеме реализации метода рентгеновской топографии образец, выставленный под углом Брэгга, соответствующим системе исследуемых кристаллических плоскостей, засвечивается широким равномерным рентгеновским пучком. За кристаллом расположен двумерный детектор с широкой апертурой. Дифрагированное излучение, попадающее в приемное окно детектора, установленного на

двойном угле Брэгга образца, формирует на нем изображение засвеченной области исследуемого образца. Деформированные области кристалла (в частности области локализации дефектов) искажают исходный волновой фронт падающего слаборасходящегося пучка, за счет чего достигается контраст дифракционных топограмм (рисунок 1.6).

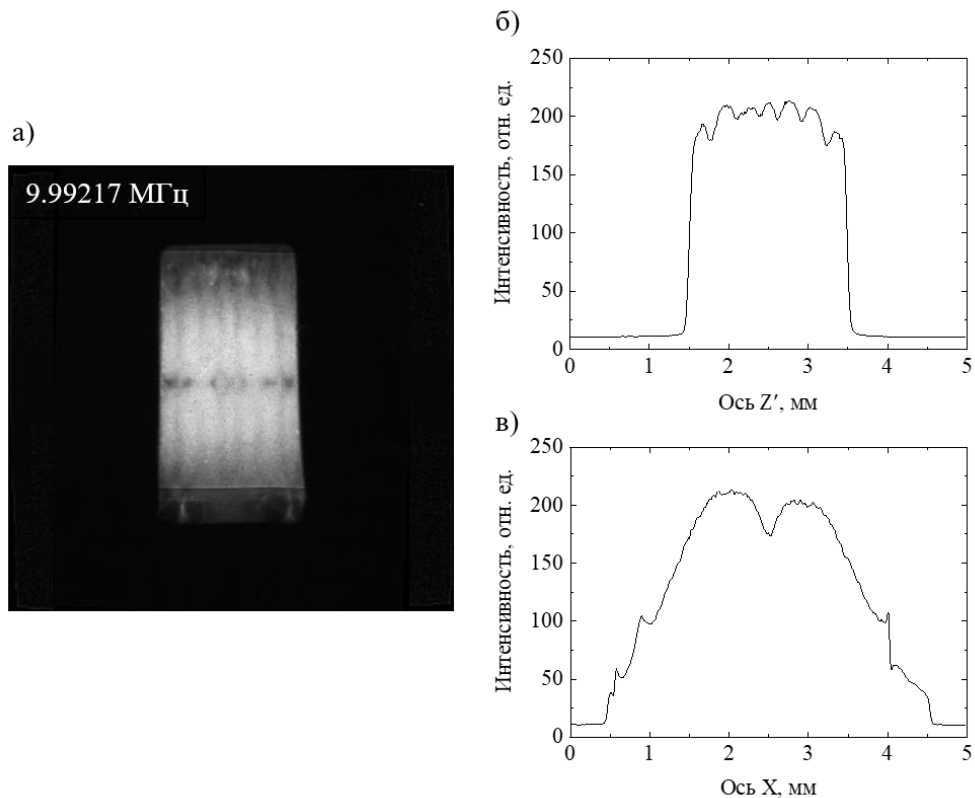


Рисунок 1.6 – Рентгеновская топограмма (а) и графики распределения по двум направлениям амплитуды деформаций (б и в, соответственно) пьезоэлемента, функционирующего на резонансной частоте 9,99217 МГц, соответствующей первой гармонике [28].

Рентгеновские топограммы являются наглядным способом получения информации о распределении дефектов и напряжений в кристаллических материалах. Полученные таким образом результаты могут носить как качественный, так и количественный характер. Существует множество экспериментальных рентгенооптических схем топографии кристаллических объектов с чувствительностью к разным особенностям реальной структуры и различной разрешающей способностью [29].

Частной вариацией метода рентгеновской дифракционной топографии является методика визуализации кривой качания. Это уникальный высокочувствительный инструмент визуализации в функциональных кристаллических материалах деформаций, возникающих за счет активации различных физических процессов: обратного пьезоэлектрического эффекта, ультразвуковых нагрузок, лазерной накачки, механических воздействия и др. В ее основе лежит регистрация интенсивности рентгеновского излучения, дифрагированного от выбранного семейства кристаллических плоскостей образца, с помощью двумерного рентгеновского детектора, сопровождаемой угловым сканированием положения образца в окрестности угла Брэгга. В такой экспериментальной схеме каждый пиксель двумерного детектора прописывает отдельную кривую качания, соответствующую определенной области кристалла (рисунок 1.7).

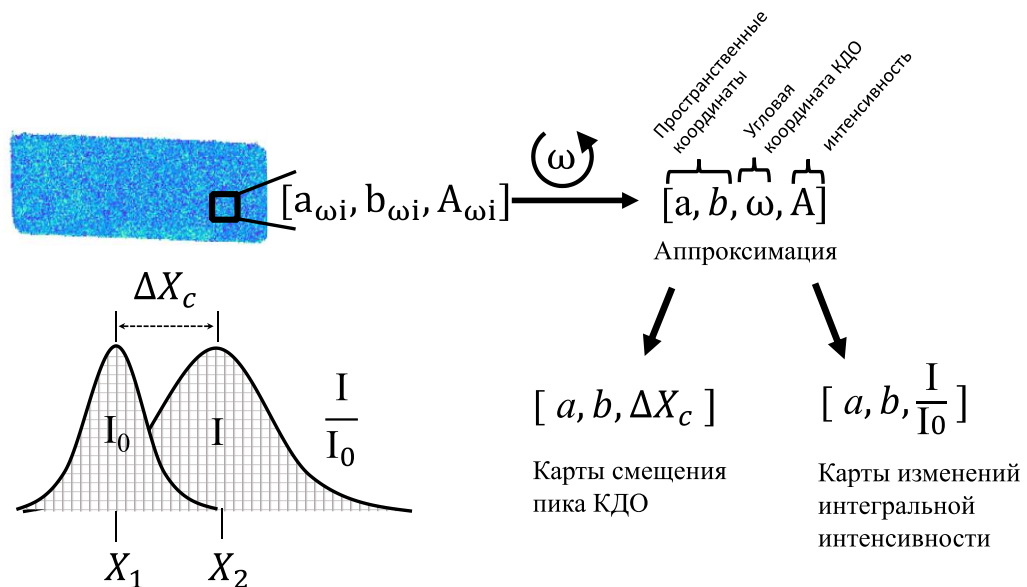


Рисунок 1.7 – Схема определения вариации параметров КДО с отдельной области кристалла, реализуемая в методике визуализации кривой качания.

Таким образом, методика визуализации кривой дифракционного отражения позволяет не только определять первичные структурные особенности кристалла, в том числе связанные с его дефектной структурой, но и регистрировать пространственное распределение относительных изменений

отдельных параметров КДО, которое отражает специфику исследуемого процесса [30]

1.2. Времяразрешающая рентгеновская дифрактометрия

Регистрация динамики физических явлений позволяет получить данные об их временных характеристиках и поэтапно исследовать механизмы проявления различных эффектов в функциональных материалах. Времяразрешающие измерения имеют ключевое значение в изучении физических процессов и являются одним из важнейших инструментов развития фундаментальной науки.

Каждая времяразрешающая методика обладает своими особенностями и условиями применения. Временное разрешение методики является одной из ее важнейших характеристик. Подбор конкретной методики осуществляется исходя из специфики изучаемого процесса и характерных для него времен протекания.

Временное разрешение стандартного рентгенодифракционного эксперимента определяется скоростью регистрации одной КДО. Она зависит от углового диапазона и шага сканирования, времени экспозиции в точке, а также от быстродействия гониометрической системы. В свою очередь, диапазон углового сканирования подбирается исходя из КДО конкретного образца. Он должен включать по крайней мере три его полуширины. Такое условие гарантирует, что в случае изменения параметров КДО в ходе эксперимента кривая не выйдет из условий дифракции и будет зарегистрирована целиком.

Как правило регистрация одной КДО занимает от одной до нескольких минут. Такое временное разрешение является достаточным для реализации стандартных экспериментов по оценке качества структурного совершенства кристаллов и изучения динамики медленных процессов в условиях внешних воздействий. Однако в некоторых случаях требуется реализация более быстрых измерений на лабораторных источниках рентгеновского излучения,

что зачастую ограничено быстродействием механики гониометрической системы.

Существуют способы преодоления данного ограничения. Один из них связан с применением изгибных элементов на основе пьезоактивных кристаллов [31]. Образец закрепляется на изгибном элементе и устанавливается в центре гониометрической системы под углом Брэгга для заданного рефлекса. Подача на элемент электрического сигнала приводит к его изгибу вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта, направление которого зависит от полярности сигнала, что позволяет управлять угловым положением образца относительно рентгеновского пучка. Такой подход не только уменьшает время регистрации КДО, но и существенно повышает точность измерения за счет непрерывного характера изменения углового положения образца [32]. Также на изгибный элемент может быть установлен кристалл-монохроматор. Такая схема позволяет регистрировать КДО за счет изменения угла падения на образец рентгеновских лучей, а также осуществлять сканирование по энергии.

Применение изгибных элементов дает возможность существенно уменьшить время измерения одной КДО (до нескольких секунд), а в случае подачи периодического переменного сигнала осуществлять непрерывную регистрацию серии КДО для изучения динамики физических процессов по изменению рентгенодифракционных картин. Помимо этого, изгибные элементы могут применяться в паре для управления угловым положением образца и кристалла-анализатора, что позволяет сократить длительные измерения карт обратного пространства до 10 минут, хотя их первые ключевые особенности выявляются уже спустя первую минуту измерений. Стоит отметить, что наибольшую эффективность изгибные элементы показывают при работе в низкочастотном режиме [33].

Существуют методики, позволяющие добиться высокого временного разрешения эксперимента на лабораторных дифрактометрах и при использовании стандартных гониометрических систем. В основе методики

поточечной времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии лежит регистрация временных разверток интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения в различных угловых положениях в окрестности угла Брэгга, синхронизированное с актом воздействия на образец [34, 35]. Методика применима для изучения обратимых физических явлений.

Для ее реализации необходимо применение быстрой системы синхронизации внешнего воздействия, гониометрической системы и детектора, что может быть сделано за счет применения TTL-импульсов. Дискретизация сигнала с детектора может быть осуществлена за счет применения многоканального анализатора, длительность канала которого определяет предельное временное разрешение эксперимента (рисунок 1.8).

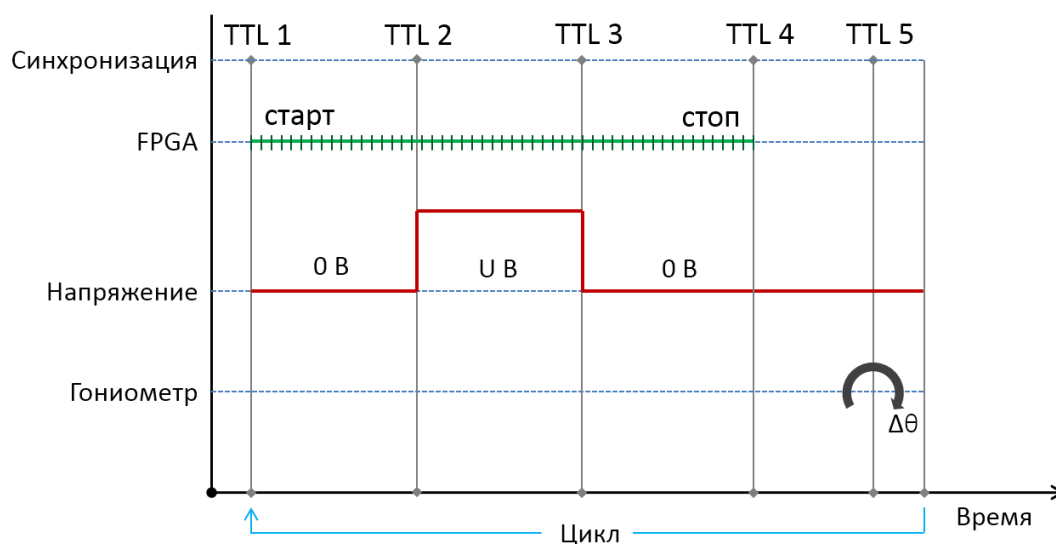


Рисунок 1.8 – Схема синхронизации многоканального анализатора, гониометрической системы и источника внешнего электрического поля для реализации методики поточечной времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии в условиях воздействия электрического поля на образец, реализованной с помощью TTL-импульсов. В промежутке между 1-м и 4-м TTL-импульсом образец находится в фиксированном угловом положении, осуществляется непрерывная регистрация дифрагированного сигнала. TTL 1-2 демонстрирует стабильность КДО образца, TTL 2-3 воздействие внешнего электрического поля, TTL 3-4 релаксация кристалла, TTL 5 изменение углового положения [34].

Частная вариация методики поточечной времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии – измерение интенсивности в одной заданной точке на склоне дифракционного пика [36]. Условием применимости такого подхода является стабильность профиля КДО в ходе воздействия. По первоначально измеренной КДО и динамике интенсивности дифрагированного излучения, измеренной в заданной точке на склоне кривой, восстанавливается положение пика в процессе воздействия (рисунок 1.9). Данная методика удобна для исследования явлений, характеризующихся длительными релаксационными процессами. Ее максимальное временное разрешение задается мощностью источника рентгеновского излучения и быстродействием используемого детектора.

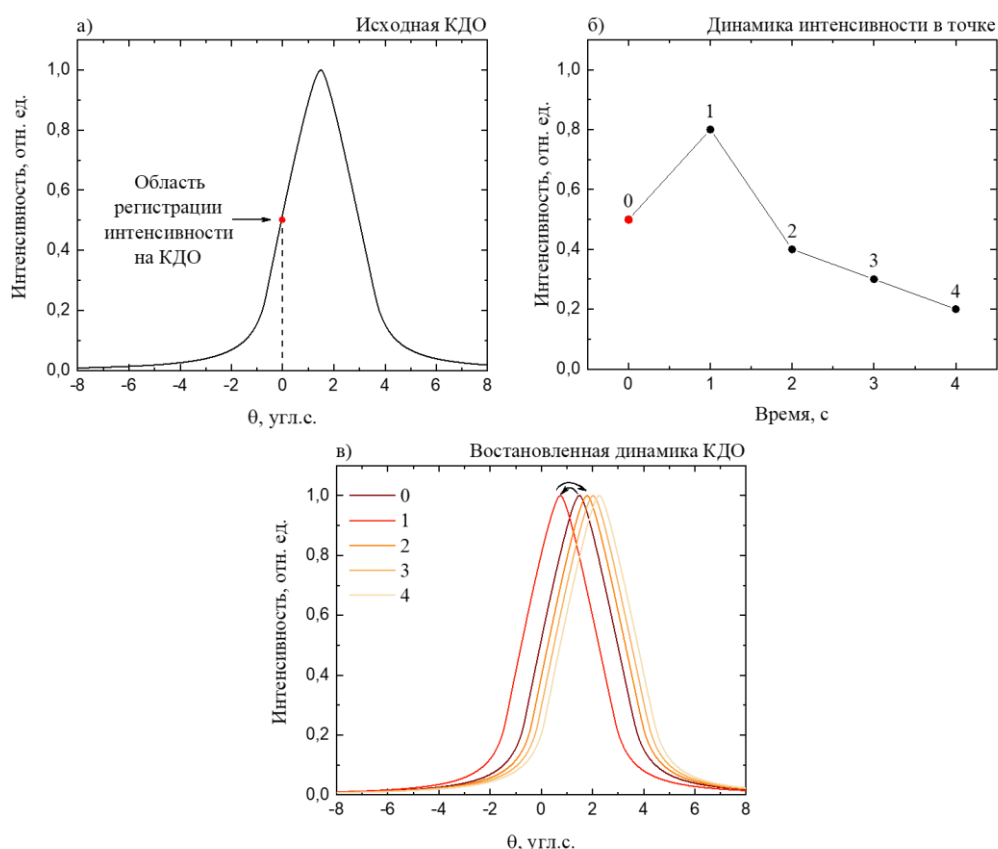


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема реализации методики измерения на склоне дифракционного пика: (а) регистрируется исходная КДО, определяется область на ее склоне для регистрации интенсивности дифрагированного излучения; (б) осуществляется регистрация сигнала в условиях внешнего воздействия на образец; (в) по первоначальному профилю и полученной временной зависимости интенсивности восстанавливается динамика КДО.

Вышеперечисленные методики являются удобным и функциональным прикладным инструментом исследования поведения кристаллических материалов в условиях внешних нагрузок. Отдельным их преимуществом является применимость как на лабораторных источниках рентгеновского излучения, так и на синхротронных станциях. При этом используемое для их реализации оборудование позволяет интегрировать в схему широкий спектр устройств, позволяющих оказывать на образец внешние воздействия различных типов (лазеры, источники внешнего электрического поля, одноосные прессы с шаговыми двигателями и др.), что значительно расширяет перечень эффектов, которые можно исследовать с их помощью.

1.3.Метод накачка-зондирование

Проявлению разнообразных явлений предшествует последовательность процессов и взаимодействий в веществе, протекающих за малые времена. Изучение их динамики является нетривиальной задачей, решение которой требует особого методического подхода и высокого технологического уровня используемого оборудования [37].

Существенный прорыв в этой области произошел с появлением метода накачка-зондирование [38], ставшего основой для множества экспериментальных работ в области сверхбыстрой лазерной спектроскопии. В общем случае данный подход изучения фотоиндуцированных процессов в веществе можно описать следующим образом. Лазерный импульс накачки переводит вещество в возбужденное состояние, в котором его физические свойства отличаются от таковых в стационарном состоянии. За время жизни индуцированного процесса осуществляется зондирование вторым импульсом, следующим за импульсом накачки с некоторой временной задержкой. Последовательные акты возбуждения образца с последующим его зондированием при различных временных задержках между двумя импульсами позволяют получить дискретный набор состояний среды, отражающий динамику исследуемого процесса (рисунок 1.10) [39].

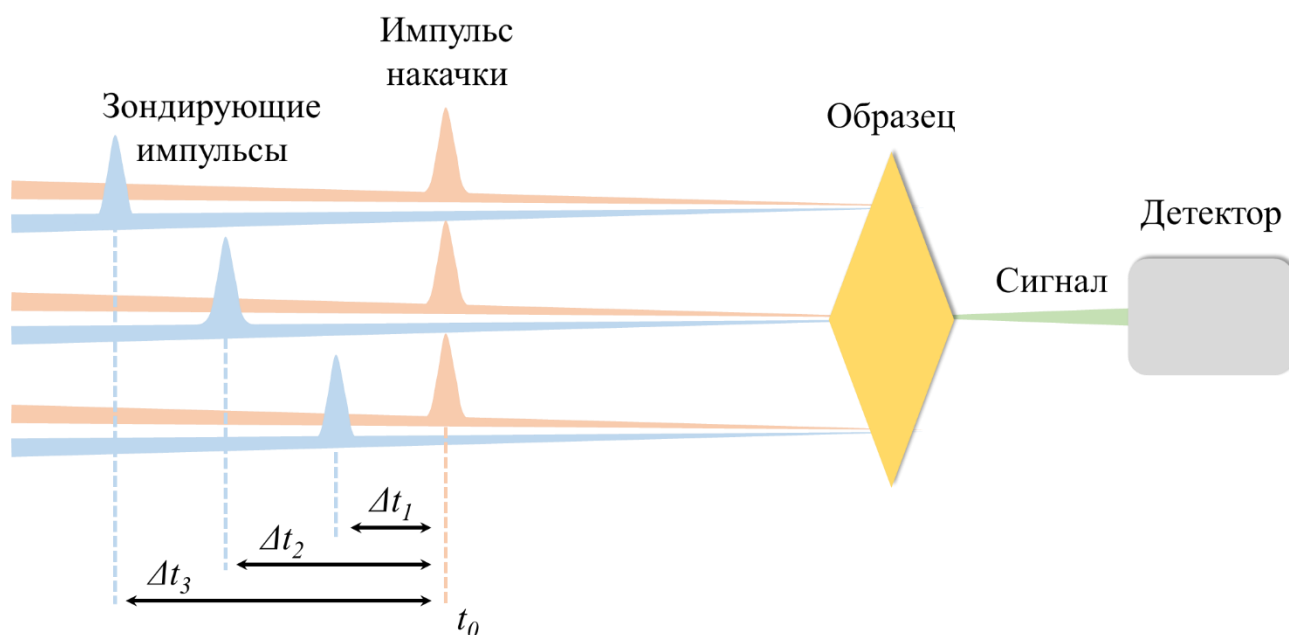


Рисунок 1.10 – Принципиальная схема реализации метода накачка-зондирование: исследуемый физический процесс последовательно возбуждается в образце импульсом накачки ($t = 0$), после которого с варьируемой временной задержкой Δt_i следует зондирующий импульс, регистрирующий его состояние в заданный момент времени.

Стоит отметить, что при изучении с помощью данной методики полностью обратимых процессов их можно повторно инициировать с высокой частотой повторения и исследовать стробоскопически. Однако в случае необратимых процессов ситуация существенно меняется. Для их изучения требуется проводить измерения на наборе идентичных образцов [40], или, в случае с крупными монокристаллами, каждый раз менять область, в которой осуществляется накачка и зондирование, при условии однородности кристаллической структуры образца.

Первоначально метод подразумевал применение двух жестко синхронизированных друг относительно друга оптических импульсов, а регистрация динамики фотоиндуцированного процесса осуществлялась по изменению оптических свойств образца. При такой экспериментальной схеме оба импульса генерируются одной лазерной системой, что автоматически обеспечивает их синхронизацию. Это реализуется за счет применения

светоделительной пластины, разделяющей оптический импульс на два. Зондирующий импульс, прежде чем попасть в образец, проходит через систему зеркал с варьируемой длиной оптического пути. Длина пути изменяется парой зеркал, положение которых может смещаться с помощью шаговых двигателей. Принципиальная схема такого эксперимента представлена на рисунке 1.11.

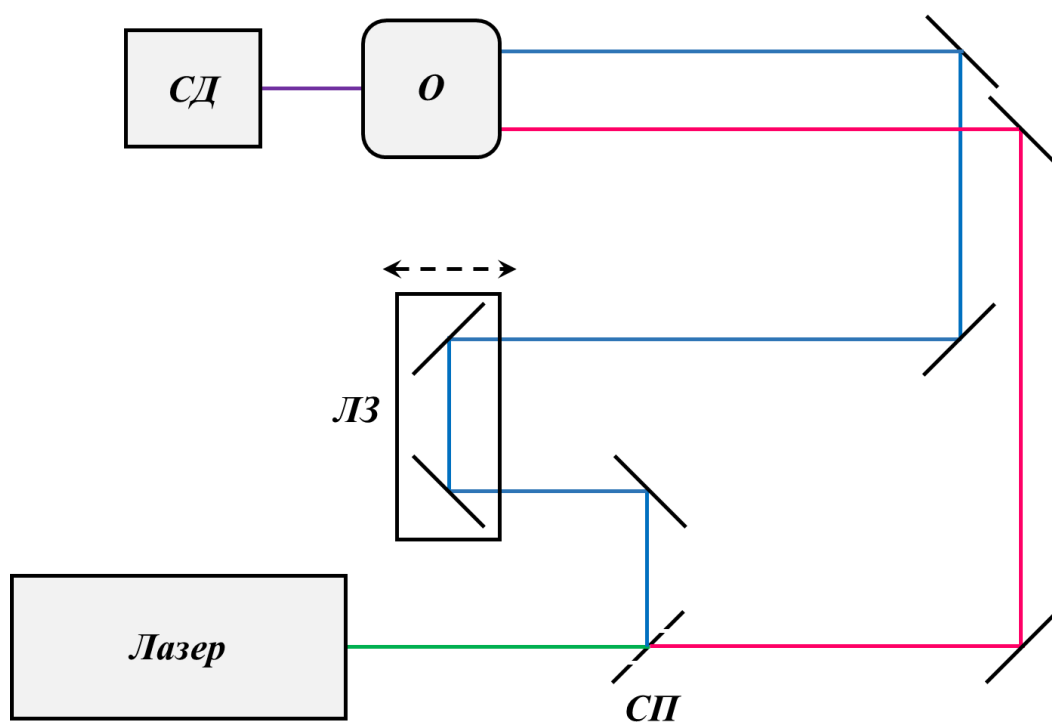


Рисунок 1.11 – Принципиальная схема реализации метода оптическая накачка – оптическое зондирование. СП – светоделительная пластина, ЛЗ – линия задержки, О – исследуемый образец, СД – система детектирования.

Дальнейшее развитие данного подхода связано с появлением газофазного дифрактометра и объединением временного разрешения импульсного лазера с субатомным пространственным разрешением за счет зондирования образца электронным пучком. Результаты первого стробоскопического эксперимента с использованием субмикросекундных электронных пучков были продемонстрированы в работе [41]. В качестве источника электронов использовалась электронная пушка, оснащенная

высоковольтным источником питания. В ходе эксперимента была зарегистрирована молекулярная структура короткоживущего свободного радикала, образующегося в реакции многофотонной диссоциации CF_3I . Измерения осуществлялись с временным разрешением 50 пс и 100 пс.

Вскоре в работе [42] при исследовании структурной динамики процесса плавления алюминия было достигнуто временное разрешение ~ 20 пс при зондировании электронным пучком. Это была первая работа, в которой использовался фотокатод для генерации короткого электронного импульса для стробоскопического исследования структурной динамики. Продемонстрированный в ней подход стал основой для дальнейшего развития данной методологии.

Разработка более интенсивных и стабильных фемтосекундных лазерных систем, а также создание на их основе импульсных фотоэлектронных источников, стали следующим значительным шагом в развитии сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии [43-47]. Это очень чувствительный инструмент исследования, однако его успешная реализация подразумевает компенсацию отталкивания электронов в импульсе, вызванного кулоновским взаимодействием, а также устранение несоответствия групповой скорости между электронами и светом, которые ухудшают временное разрешение эксперимента.

Применение дифракции рентгеновского излучения позволяет преодолеть эти недостатки [48-51]. Временноразрешающая рентгеновская дифрактометрия [52-57] дает возможность напрямую регистрировать электронные и ядерные движения в ходе химических реакций и физических процессов, не прибегая к дополнительной часто неизвестной информации. За счет меньшего рассеяния рентгеновского излучения в сравнении с электронным пучком, реализация стандартного рентгенодифракционного эксперимента не требует вакуума, а также позволяет проводить исследования с различными типами образцов, типичные размеры которых могут варьироваться от десятков нанометров и до нескольких миллиметров [58].

В настоящий момент существует множество вариаций метода накачка-зондирование. Отдельное внимание следует уделить применению метода накачка-зондирование для исследования динамики процессов в сегнетоэлектриках. Для возбуждения физических процессов в сегнетоэлектрических материалах в качестве импульса накачки как правило применяются короткие оптические импульсы или терагерцовое излучение (излучение в диапазоне от 0,3 до 30 ТГц, энергия фотона ≈ 4 мэВ на частоте 1 ТГц) [59]. Воздействие сверхкоротких оптических импульсов накачки позволяет влиять на структурные, электронные и магнитные свойства материала [60-62], в то время как терагерцовое излучение способно возбуждать низкоэнергетические колебательные моды [63, 64-67].

Наблюдение индуцированных в сегнетоэлектриках процессов в основном осуществляется с помощью оптических импульсов, терагерцового излучения и дифракции рентгеновского излучения [68-70].

При зондировании оптическим пучком как правило регистрируются параметры прошедшего или отраженного излучения [68, 57]. Поскольку процесс генерации второй гармоники (ГВГ) чувствителен к направлению поляризации, доменным структурам и асимметричным структурам кристаллической решетки [72-76], сигнал второй гармоники также активно используется для зондирования сегнетоэлектриков.

В случае зондирования терагерцовым излучением обычно реализуются методы терагерцовой эмиссионной спектроскопии [70, 77] или спектроскопии с разрешением по времени [78, 79].

Применение дифракции рентгеновского излучения в рамках метода накачка-зондирование подразумевает регистрацию интенсивности дифрагированного излучения как функции временной задержки или различных параметров накачки [66, 80].

Временное разрешение вышеописанных вариаций метода накачка-зондирование может варьироваться от фемтосекунд до десятков пикосекунд

или наносекунд. Однако в случае применения терагерцового излучения и его производных в качестве зондирующего временное разрешение эксперимента будет составлять около 1 пс, поскольку частота 1 ТГц эквивалента 1 пс во временном диапазоне [81].

1.4. Существующие аппаратно-методические подходы для реализации исследований класса оптическая накачка – рентгеновское зондирование

За счет стремительного развития источников рентгеновского излучения (лазерно-плазменных источников, синхротронов, лазеров на свободных электронах) существенно выросли возможности проведения рентгенооптических экспериментов в схеме накачка–зондирование, в рамках которой ультракороткий оптический лазерный импульс, воздействуя на кристаллическую решетку твердого тела, вызывает такие процессы, как фотоиндуцированный пьезоэлектрический эффект, фазовые переходы, ударные волны [82, 83, 85]. Это позволяет проводить измерения с высоким пространственным и временным разрешением. Реализация таких экспериментов требует синхронизации обоих импульсов, т.е. возможности фиксировать и управлять относительной временной задержкой [86, 87]. Изменение задержки между оптическим и рентгеновским импульсами дает возможность регистрировать динамику лазерно-индуцированных процессов в широком временном диапазоне с высоким разрешением. Такой подход развивает методику зондирования пробным импульсом, которая широко используется для анализа сверхбыстрых процессов [88, 89]. Но в отличие от оптического излучения рентгеновский диапазон длин волн является уникальным инструментом для структурного анализа конденсированного вещества (в том числе непрозрачного для видимого излучения) за счет многократно меньшей длины волны, что позволяет непосредственно исследовать динамику кристаллической решетки [90].

Воздействие лазерного излучения способно активировать множество различных физических процессов, каждый из которых обладает характерными

временами (рисунок 1.12). Сегодня для реализации времяразрешающих рентгеновских экспериментов в широком диапазоне времен в основном используются следующие источники рентгеновского излучения: аттосекундные рентгеновские импульсы (генерация гармоник высокого порядка) [92], лазеры на свободных электронах, лазерно-плазменный источник, а также синхротроны.

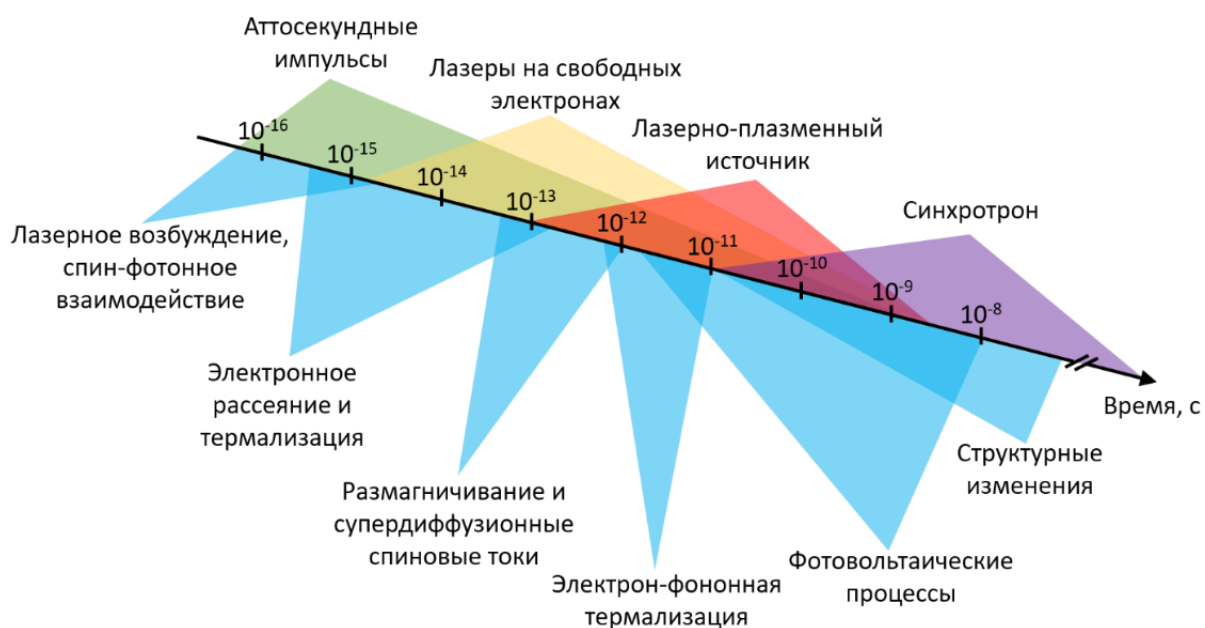


Рисунок 1.12 – Временной диапазон некоторых физических процессов, которые могут быть зарегистрированы на различных источниках рентгеновского излучения.

В основе получения аттосекундных рентгеновских импульсов лежит принцип генерации высоких гармоник лазерного излучения. Этот процесс включает в себя динамику электронов (генерация за счет туннельного эффекта, ускорения квазисвободного электрона во внешнем поле лазерного импульса, рекомбинация) в сильном поле, возникающем при фокусировке мощного фемтосекундного лазерного импульса на мишень (твёрдая среда/газовая струя) [93–95]. Обычно при таком подходе аттосекундные импульсы имеют длительность порядка нескольких десятков–сотен аттосекунд и энергию ~ 10 – 1000 эВ [92, 96, 97]. С точки зрения времяразрешающих экспериментов аттосекундные импульсы используются

для исследования динамики электронов при воздействии сильных световых полей, а также исследования динамики фотоионизации [97]. Несмотря на всю привлекательность сверхкоротких импульсов, которые на данный момент невозможно получить другими способами, аттосекундные эксперименты требуют применения вакуумного тракта, а малая энергия рентгеновских фотонов значительно затрудняет исследование процессов в объеме вещества. Применение длинноволнового ($\lambda > 2$ мкм) интенсивного фемтосекундного лазерного излучения вместе с мощным терагерцевым излучением и методов фазового согласования [98] или альтернативного подхода генерации аттосекундных импульсов от поверхности твердотельных мишеней по механизму релятивистского осциллирующего зеркала позволяет повысить энергию рентгеновских фотонов и упростить проведение таких экспериментов. Так или иначе времяразрешающие эксперименты с использованием аттосекундных импульсов открывают новую эру для исследования электронной структуры [97, 99]. Временное разрешение достигается в классическом эксперименте зондирования пробным импульсом, когда физически меняется расстояние, которое проходит пробный импульс в оптической схеме.

Лазерно-плазменные источники используются как в промышленном производстве микросхем, так и в науке в качестве источников коротких (порядка пикосекунд) рентгеновских импульсов [100, 101]. Рентгеновское излучение в данном случае генерируется при фокусировке интенсивных лазерных импульсов на поверхность мишени. За счет формирования плотной электронной плазмы возникают излучение характеристических рентгеновских фотонов и тормозное излучение. Путем выбора необходимой мишени можно управлять длиной волны генерируемого рентгеновского импульса от нескольких электронвольт (олово – 13.5 эВ) до десятков килоэлектронвольт (медь – 8.04 кэВ). Существующие лазерно-плазменные источники позволяют добиться потока рентгеновских фотонов $\sim 1.5 \cdot 10^9$ фот/с/2 π [102]. Однако рентгеновское излучение в таких источниках не является направленным,

поэтому в большинстве случаев требует дополнительной фокусирующей/коллимирующей оптики, что значительно (на несколько порядков, 10^{-3} – 10^{-4}) сокращает эффективный поток фотонов [103]. В то же время за счет применения мощных нано- и фемтосекундных лазеров данные источники рентгеновского излучения нашли свое применение для времяразрешающих экспериментов [9]. При этом и накачка, и зондирование осуществляются с помощью одного лазерного импульса, одна часть его энергии направляется на образец, а другая – на мишень для генерации рентгеновского излучения. Меняя оптический путь лазерного импульса, используемого для генерации рентгена, можно управлять временной задержкой между импульсами, тем самым добиваясь пикосекундного временного разрешения эксперимента [9].

Рентгеновские лазеры на свободных электронах (РЛСЭ) обладают рекордными параметрами яркости и когерентности [104], что в совокупности с временной структурой пучка делает его удобным инструментом для времяразрешающих исследований. Эксперименты, проводимые на РЛСЭ с помощью техники накачка–зондирование, позволяют регистрировать динамику физических процессов с временным разрешением до фемтосекунд, в том числе процессов формирования наноплазмы [100] или разрушения материала при воздействии интенсивного рентгеновского излучения [105, 106]. Такие исследования возможны за счет малой длительности и высокой яркости импульса РЛСЭ. Однако частота следования импульсов РЛСЭ сравнительно мала (~ 100 Гц), что осложняет процесс накопления достаточной статистики экспериментальных данных. Синхронизация лазерного и рентгеновского импульсов может осуществляться за счет регистрации среднего времени прибытия электронного пучка, измеряемого в ондуляторном зале, и передачи сигнала с помощью стабилизированной волоконно-оптической системы на источник лазерного излучения [107]. Иной способ синхронизации основан на модуляции электронного пучка в ондуляторной

системе РЛСЭ ультракоротким лазерным импульсом, что непосредственно связывает фазы рентгеновского и оптического импульсов [109].

В источниках синхротронного излучения (СИ) отдельные электронные пучки следуют по орбите кольца с заданной частотой повторения. Для их жесткой синхронизации с короткими лазерными импульсами необходимо синхронизировать частоту следования импульсов в резонаторе лазера с частотой следования электронных пучков в кольце [110]. Традиционным для достижения этой цели подходом является фазовая автоподстройка частоты, когда одно из зеркал в резонаторе устанавливается на пьезоподвижку, амплитуда смещения которой пропорциональна разнице частоты резонатора и частоты следования лазерных импульсов в синхротроне [111, 83]. Другим подходом является применение наносекундных лазерных систем с активной модуляцией добротности – в этом случае необходимо проредить частоту повторения лазерных импульсов до нескольких герц–килогерц, т.е. до частот, на которых работает большая часть наносекундных лазерных систем. В любом из этих случаев задержка между лазерным и рентгеновским импульсами меняется с помощью электроники, что ограничивает предельное временное разрешение субнаносекундным временным интервалом [90]. С другой стороны, из-за периодичности следования рентгеновских импульсов формально будет перекрыт весь временной диапазон, если изменять временную задержку равномерно в интервале, соответствующем периоду накопительного кольца [112]. Это дает возможность записи полной временной развертки изучаемого процесса за счет неограниченной статистики накопления данных, а максимальное временное разрешение будет определяться возможностями измерительной аппаратуры.

Таким образом, с точки зрения диагностики процессов, инициированных короткими лазерными импульсами, необходимо грамотно выбирать источник рентгеновского излучения – для диагностики процессов с аттосекундным разрешением могут быть использованы лишь аттосекундные лазерные импульсы, с другой стороны, для исследования процессов,

протекающих более чем за десятки наносекунд, нерационально использовать источники, отличные от синхротронных.

1.5. Кристалл ниобата лития и его физические свойства

Ниобат лития (LiNbO_3) представляет собой синтетический сегнетоэлектрический кристалл, принадлежащий к тригональной сингонии (пространственная группа $R3c$) [113], выращиваемый из расплава по методу Чохральского [10]. Он широко используется в оптике, микро- и оптоэлектронике, а также в нанофотонике, в частности для создания волноводов. Высокая практическая значимость ниобата лития обусловлена его уникальными электрооптическими, пьезоэлектрическими и нелинейными свойствами [114].

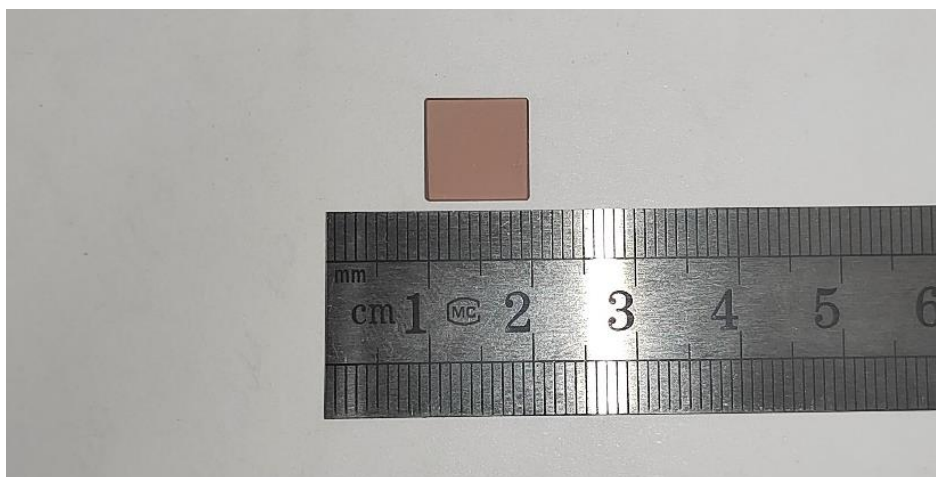


Рисунок 1.13 – Внешний вид одного из экспериментальных образцов, кристалла ниобата лития, легированного железом.

Кристалл LiNbO_3 обладает ярко выраженными пьезоэлектрическими свойствами. Значения пьезоэлектрических констант, ответственные за деформации по $[001]$: $d_{33} = 6,0$ пКл/Н, $d_{15} = d_{24} = 69,2$ пКл/Н [116]. Диэлектрическая проницаемость кристалла составляет $\epsilon_{33} = 28,5$ [117]. При комнатных температурах для кристалла LiNbO_3 характерен поляронный механизм проводимости [118], в результате чего процесс зарядопереноса может сопровождаться деформацией кристаллической решетки. Температура

Кюри для данного кристалла составляет $T_c \approx 1157^\circ\text{C}$ [119]. Удельная электропроводность чистого кристалла лежит в диапазоне 10^{-13} - 10^{-12} (Ом·м)⁻¹, а теплоемкость равна $c_t = 628$ Дж/К [10]. Величина пьезоэлектрического коэффициента составляет $p = -95.4$ мкКл/м²·К [129]. Ниобат лития прозрачен для длин волн в диапазоне от 400 до 5000 нм, его коэффициент теплового расширения $\alpha_{33} = 4 \times 10^{-6}$ К⁻¹ [130]. Нелинейная восприимчивость второго порядка для направления [001], равная электрооптическому коэффициенту r_{33} , имеет значение $\chi(0) = r_{33} = 31,4$ пм/В [131].

Ниобат лития за счет своих фоторефрактивных свойств представляет значительный интерес в качестве материала для создания голографических систем хранения данных [115]. В то же время чистый конгруэнтный ниобат лития малочувствителен к оптическому воздействию, что привело к развитию технологий роста кристалла с добавлением различных примесей, в частности железа Fe.

Добавление примеси железа Fe незначительно влияет на электропроводность ниобата лития при комнатных температурах [120]. При этом, наличие железа Fe приводит к возникновению поглощения оптического излучения с максимум в области зеленого диапазона длин волн [121]. Коэффициент поглощения $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ (с концентрацией Fe 0,02%) для излучения с длиной волны 520 нм составляет $\mu = 92,5$ м⁻¹ [122]. Также известно, что в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ наблюдается сильный объемный фотовольтаический эффект (ОФЭ), способный в условиях «разомкнутой цепи» приводить к возникновению электрического поля высокой напряженности (до нескольких кВ/мм) [123].

Обнаружению ОФЭ предшествовали исследования сегнетоэлектрических кристаллов, в ходе которых наблюдалось формирование фотонапряжения, значительно превосходящего ширину запрещенной зоны. В [124] в кристалле теллура Te был зарегистрирован фотоиндуцированный стационарный электрический ток, характеристики которого демонстрировали необычную зависимость от поляризации лазерного

излучения, что первоначально интерпретировалось как особенность проявления эффекта оптического выпрямления. В дальнейших исследованиях, в частности в работе [125], эти особенности были определены как часть отдельного явления – объемного фотовольтаического эффекта.

ОФЭ обладает рядом особенностей, которые отличают его от других схожих процессов, например, эффекта Дембера. ОФЭ наблюдается как при локальном воздействии (размер пучка много меньше размера кристалла), так и при равномерном освещении однородного образца. В случае «замкнутой цепи» в кристалле формируется устойчивый фототок, а в условиях «разомкнутой цепи» – электрическое поле, напряженность которого может достигать значения от единиц до десятка кВ/мм (на несколько порядков превышать ширину запрещенной зоны). При этом величина эффекта зависит от поляризации излучения. ОФЭ наблюдается в кристаллах без центра симметрии – в пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических кристаллах [126].

Исследованию ОФЭ в кристалле LiNbO_3 посвящено большое количество работ, что в частности обусловлено активным изучением фоторефрактивного эффекта. Было выявлено, что одной из наиболее эффективных примесей, для усиления ОФЭ в данном кристалле является железо Fe.

Механизм ОФЭ в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ может быть описан следующим образом. В результате поглощения оптических фотонов на примесных уровнях происходит инжекция фотоэлектронов в зону проводимости. Фотоэлектроны мигрируют вдоль вектора спонтанной поляризации P_0 сегнетоэлектрического кристалла, который в случае LiNbO_3 сонаправлен с кристаллографическим направлением $[001]$, по направлению к его положительной полярности. Миграция фотоэлектронов является причиной возникновения в материале электрического тока, в условиях «разомкнутой цепи» в результате миграции наблюдается скопление заряда в приповерхностной области и возникновение электрического поля высокой напряженности.

Выражение для фототока имеет вид:

$$I = \alpha G J, \quad (5)$$

где α – коэффициент поглощения света, J – интенсивность возбуждающего эффект лазерного излучения, а G – коэффициент, характеризующий эффективность возбуждения токов, связанный со структурными особенностями материала, получивший название константы Гласса. В случае $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ константа Гласса равна $G = 1,1 \cdot 10^{-11}$ м/В [132].

Также стоит отметить, что процесс формирования электрического поля в рамках ОФЭ характеризуется проводимостью кристалла, которая складывается из темновой и добавочной фотопроводимости, зависящей от интенсивности освещения:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_{ph}(J), \quad (6)$$

где σ_d и $\sigma_{ph}(J)$ – темновая проводимость и фотопроводимость соответственно. Добавочная компонента проводимости в случае относительно малых концентраций примеси железа зависит от освещения как $\sigma_{ph}(J) = 2,0 \cdot 10^{-16} \cdot J$ [127].

Первоначально фотоэлектроны находятся в нетермализованном состоянии, характеризующимся крайне высокой подвижностью и малым временем жизни [128]. За время их жизни происходит первичное пространственное разделение заряда. Последующая миграция фотоэлектронов за счет взаимодействия с кристаллической решеткой приводит к потере их энергии и формированию малых поляронов (термализованных электронов). Пространственное разделение носителей заряда (фотоэлектронов и дырок), а также миграция и скопление термализованных электронов вблизи поверхности кристалла обуславливает формирование электрического поля в рамках ОФЭ (рисунок 1.14).

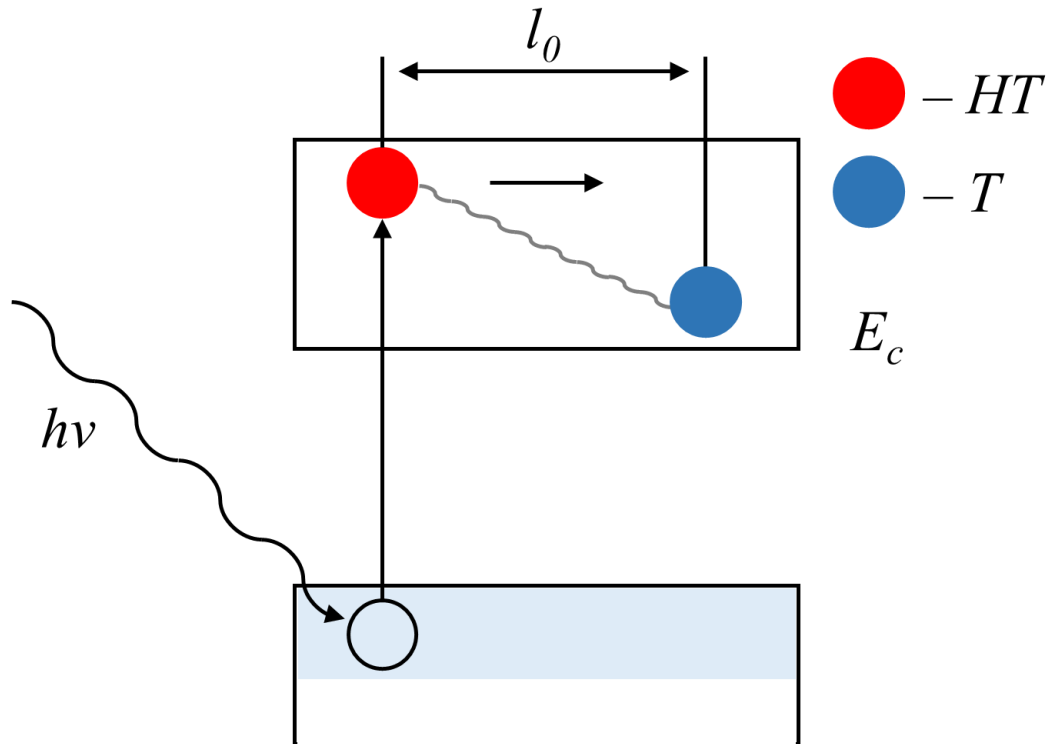


Рисунок 1.14 – Схематическое представление общего случая механизма ОФЭ. При поглощении электромагнитного излучения электрон переходит в зону проводимости и мигрирует в выделенном направлении (анизотропное неравновесное распределение импульсов носителей заряда). В момент инжекции он находится в нетермализованном состоянии НТ с высокой подвижностью и малым временем жизни, за которое происходит первичное разделение электрического заряда. По прохождению пути l_0 за счет взаимодействия с кристаллической решеткой электрон становится термализованным Т и теряет подвижность, однако продолжает участвовать в процессе зарядопереноса (скачковый механизм проводимости).

Выводы к обзору литературы

Методы рентгеновской дифрактометрии представляют собой мощный инструмент исследования функциональных кристаллических материалов, обладающий высокой чувствительностью к относительному положению атомов кристаллической решетки и не вносящий в нее дополнительных искажений за счет бесконтактного характера воздействия.

Существует большое разнообразие времяразрешающих рентгенодифракционных методик, покрывающих временной интервал от

наносекунд до секунд, которые позволяют исследовать динамику различных физических процессов, проявляющихся в кристаллических материалах в условиях внешних воздействий, по изменению рентгенодифракционных картин. Анализ особенностей поведения отдельных параметров кривой дифракционного отражения дает возможность идентифицировать наблюдаемые в кристаллах процессы и изучать механизмы их проявления.

Метод накачка-зондирование – один из наиболее широко распространенных и востребованных методов исследования сверхбыстрых фотоиндуцированных явлений в веществе. Его отличают высокое временное разрешение и значительное количество вариаций, позволяющих индуцировать и исследовать широкий спектр физических явлений. Основным условием реализации данного метода является наличие жесткой синхронизации зондирующего импульса и импульса накачки, которая в ряде случаев, в частности в экспериментальной схеме оптическая накачка – оптическое зондирование, достигается автоматически.

Применение рентгеновского излучения в рамках метода накачка-зондирование в качестве зондирующего позволяет исследовать динамику реальной структуры кристаллических материалов, обусловленную проявлением фотоиндуцированных процессов, с высоким пространственным и временным разрешением. Подобные эксперименты могут быть реализованы как на установках класса мега-сайнс (синхротроны, рентгеновские лазеры на свободных электронах), так и в лабораторных условиях на лазерно-плазменных источниках рентгеновского излучения. Выбор конкретной установки напрямую зависит от особенностей исследуемого физического явления, в частности от характерных времен его протекания. Для исследования процессов, связанных с изменением структурной организации, характерен временной диапазон от пико- до наносекунд, с связи с чем наиболее подходящим для их исследования источником рентгеновского излучения является синхротрон.

Кристалл ниобата лития представляет собой хорошо изученный материал, отличающийся богатством полезных физических свойств, который активно применяется в производстве современного высокотехнологического оборудования. Поскольку в нем ярко проявляется пьезоэлектрический эффект и, в случае легирования железом, объемный фотовольтаический эффект, он является одним из лучших модельных кристаллических материалов для изучения динамики пьезофотовольтаического эффекта и отработки практического подхода исследования динамики фотоиндуцированных явлений.

Глава 2. Анализ фотоиндуцированных деформационных процессов

2.1. Основные механизмы формирования фотоиндуцированных деформаций в кристалле ниобата лития

Существует множество фотоиндуцированных явлений, проявление которых может сопровождаться возникновением напряжений и деформаций кристаллической решетки. Поскольку целью настоящего исследования является изучение динамики пьезофотовольтаческого эффекта, это накладывает ряд ограничений на параметры воздействия и существенно сужает спектр возможных сопутствующих эффектов.

В работе рассматривается случай, при котором интенсивность освещения много меньше порогового значения $J \ll J_{\text{порог}}$, характеризующего лучевую прочность материала [133]. На рисунке 2.1 представлен перечень фотоиндуцированных явлений в кристаллах без центра симметрии, способных приводить к возникновению существенных деформаций, на примере кристалла ниобата лития.

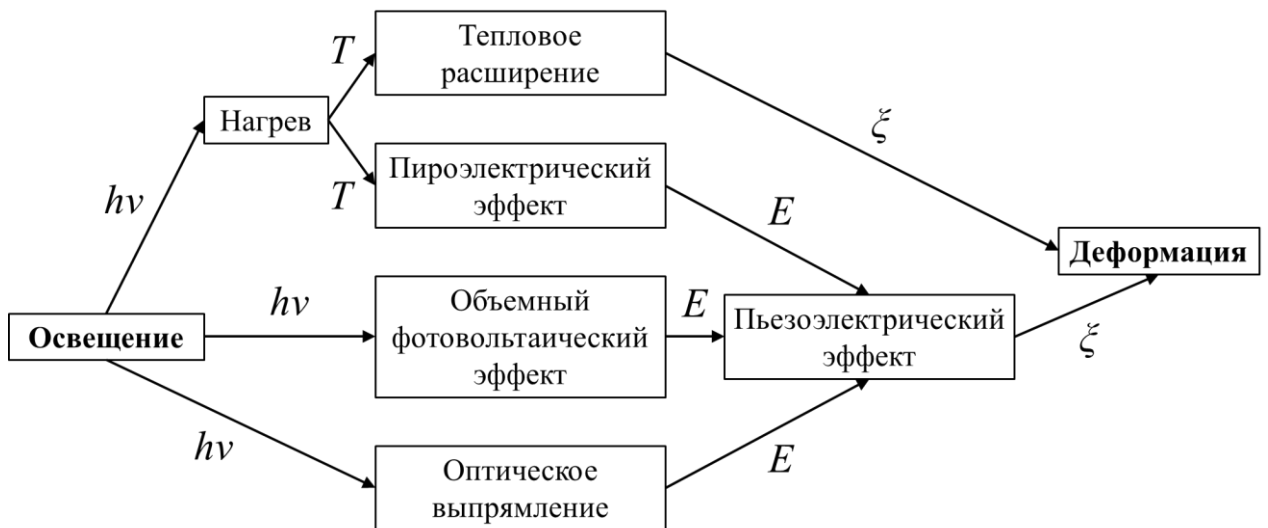


Рисунок 2.1 – Схематическое представление процессов формирования деформаций ξ в нецентросимметричных кристаллах при освещении; $h\nu$ – энергия квантов света, T – температура, E – электрическое поле.

Тепловое расширение кристаллической решетки один из наиболее очевидных фотоиндуцированных процессов, способных приводить к возникновению существенных деформаций. В результате нагрева кристалла на величину ΔT в его объеме возникает поле деформаций, характеризуемое тензором второго ранга ξ_{ij} . Тензорные компоненты деформаций в первом приближении определяются как [134]:

$$\xi_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T = \alpha_{ij} \frac{J}{c_t} (1 - e^{-\mu l}) S t, \quad (7)$$

где α_{ij} – компоненты тензора линейного теплового расширения, J – интенсивность падающего на кристалл лазерного излучения, c_t – удельная теплоемкость кристалла, μ – коэффициент поглощения электромагнитного излучения веществом при данной длине волны освещения, l – толщина кристалла, S – площадь пятна засветки, t – время освещения.

В общем случае возникающее в кристалле электрическое поле E приводит к его деформации посредством обратного пьезоэлектрического эффекта [134]:

$$\xi_{ij} = d_{ijk} E_k, \quad (8)$$

где d_{ijk} – тензор пьезоэлектрических коэффициентов, E_k – напряженность электрического поля.

В результате нагрева и теплового расширения кристаллов без центра симметрии в них возникает добавочное значение поляризации и, как следствие, электрическое поле E_{py} – пироэлектрический эффект (рис. 2.2):

$$E_{py} = -p \frac{\Delta T}{\varepsilon \varepsilon_0} = -p \frac{J (1 - e^{-\mu l}) S t}{c_t \varepsilon \varepsilon_0}, \quad (9)$$

где p – пироэлектрический коэффициент, ε – диэлектрическая проницаемость материала, ε_0 – диэлектрическая постоянная.

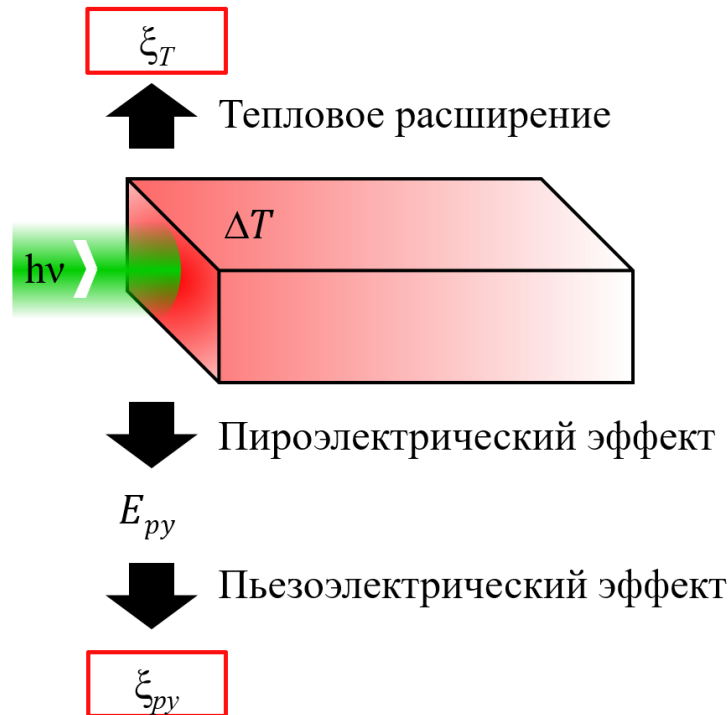


Рисунок 2.2 – Схема эффектов, вызываемых нагревом кристалла на ΔT за счет поглощения излучения. Тепловое расширение решетки вызывает деформацию ξ_T . В результате пирозлектрического эффекта возникает добавочное значение поляризации кристалла, формирующее электрическое поле E_{py} , которое в свою очередь вызывает пьезоэлектрическую деформацию ξ_{py} .

Другой механизм формирования фотоиндуцированных деформаций в нецентросимметричных кристаллах связан с объемным фотовольтаическим эффектом [5]. Данный эффект обусловлен инжекцией носителей заряда (электронов) при поглощении лазерного излучения и формированием электрического поля высокой напряженности (до нескольких кВ/мм) вследствие их миграции вдоль полярного направления (рисунок 2.3). При этом происходит термализация электронов и возникновение поляронной проводимости, приводящей к деформации кристалла, которую также следует учитывать. Время термализации электронов составляет порядка 10^{-14} с [135].

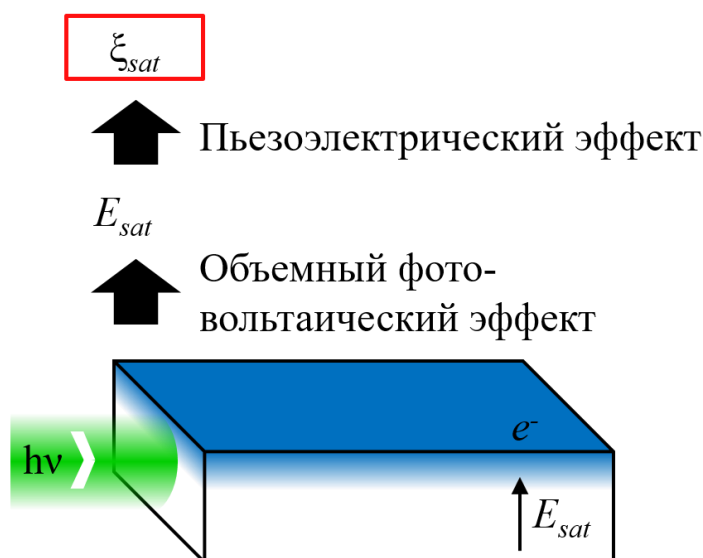


Рисунок 2.3 – Схема пьезофотовольтаического эффекта. В результате миграции инжектированных носителей заряда (термализованных фотоэлектронов e^-), обусловленной объемным фотовольтаическим эффектом, возникает электрическое поле E_{sat} , приводящее к пьезоэлектрической деформации ξ_{sat} .

Напряженность электрического поля, формируемого в результате ОФЭ, определяется как:

$$E_{sat} = \frac{I}{\sigma} = \frac{\mu G J}{\sigma_d + \sigma_{ph}(J)}, \quad (10)$$

где I – плотность фотоиндуцированного тока в кристалле, равная произведению коэффициента поглощения, константы Гласса G [132], и интенсивности освещения; σ – проводимость кристалла, являющаяся суммой темновой проводимости σ_d и фотопроводимости σ_{ph} , линейно зависящей от интенсивности освещения [127]. Из конечного выражения видно, что при последовательном повышении интенсивности лазерного излучения рост напряженности фотоиндуцированного электрического поля будет стремиться к конечному значению [122]. Процесс формирования электрического поля ОФЭ характеризуется временем релаксации Максвелла как $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma$.

Еще один механизм формирования фотоиндуцированных деформаций, наблюдаемый в нелинейных оптических кристаллах, обусловлен эффектом оптического выпрямления (англ. *optical rectification*), являющегося частным случаем эффекта сложения частоты (рисунок 2.4) [136].

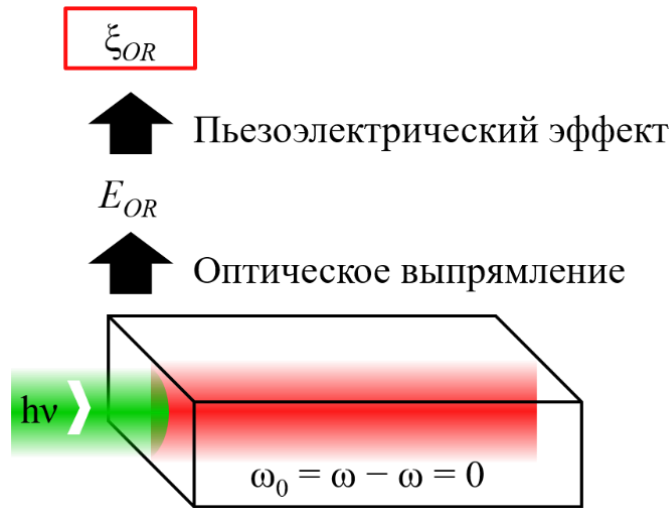


Рисунок 2.4 – Схема эффекта оптического выпрямления. В среде с нелинейным откликом оптическое излучение частотой ω приводит к формированию вторичной волны равной частоты. Взаимодействие этих двух волн приводит к образованию волны разностной частоты ($\omega_0 = 0$), которая представляет собой постоянное электрическое поле E_{OR} . Это поле за счет пьезоэлектрического эффекта вызывает деформацию ξ_{OR} .

Напряженность электрического поля E_{OR} , образованного в результате эффекта оптического выпрямления, зависит от нелинейных свойств среды и интенсивности падающего излучения:

$$E_{OR} = \frac{\chi^{(0)} E^{(\omega)} E^{(\omega)}}{\varepsilon - 1} = \frac{2J\chi^{(0)}}{cn\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}, \quad (11)$$

где $\chi^{(0)}$ – нелинейная восприимчивость второго порядка для нулевой частоты, $E^{(\omega)}$ – напряженность поля электромагнитной волны частотой ω , c – скорость света, n – показатель преломления. Время релаксации электронной поляризуемости, ответственной за оптическое выпрямление, связано с характерным временем взаимодействия световой волны со средой и лежит в диапазоне 10^{-16} - 10^{-14} с [137].

Численный расчет показал, что комбинация оптического выпрямления и обратного пьезоэлектрического эффекта в случае непрерывного воздействия лазерного излучения интенсивностью $3,4 \text{ Вт/см}^2$ приведет к относительному изменению межплоскостного расстояния величиной $7,4 \times 10^{-17}$, формируемого за времена 10^{-16} - 10^{-14} с. Пьезофотовольтаический эффект при тех же

параметрах воздействия дает деформацию величиной $1,3 \times 10^{-5}$, формируемую за времена релаксации Максвелла – 19,8 с. Наибольшие деформации обусловлены температурными эффектами: в случае теплового расширения кристаллической решетки их величина составляет $1,12 \times 10^{-4}$, а комбинация пьезоэлектрического и обратного пьезоэлектрического эффектов дает $6,3 \times 10^{-5}$. Оба температурных эффекта являются связанными, формируемые ими деформации начинают наблюдаться за времена >30 с.

Таким образом видно, что исходя из временных характеристик и амплитуд деформаций можно разделить вклады отдельных эффектов в общую деформационную картину [A1].

2.2. Выводы к главе 2

Воздействие лазерного излучения способно приводить к возникновению ряда физических явлений различной природы, проявление которых может сопровождаться возникновением напряжений и деформаций в кристалле [A1]. Таким образом, изучение динамики пьезофотовольтаического эффекта требует подхода, способного разделить вклады отдельных явлений в общую картину деформаций [A1].

При наблюдении пьезофотовольтаического эффекта наиболее вероятными сопутствующими фотоиндуцированными эффектами являются тепловое расширение кристаллической решетки, пьезоэлектрический эффект и эффект оптического выпрямления [A1].

Исходя из проведенного расчета, наиболее существенные деформации следует ожидать в результате проявления пьезофотовольтаического и пьезоэлектрического эффектов, а также теплового расширения кристаллической решетки. Эффект оптического выпрямления вносит наименьший вклад, которым можно пренебречь [A1].

Каждый из выявленных фотоиндуцированных процессов обладает характерными особенностями, по которым они могут быть отделены друг от друга. Регистрация динамики рентгенодифракционных картин кристалла в

условиях воздействия лазерного излучения с достаточно высоким временным разрешением позволит разделить вклады эффектов по величине формируемых ими деформаций и временам их формирования [A1].

Глава 3. Разработка комплексного аппаратно-методического подхода для исследования динамики фотоиндуцированных процессов в функциональных кристаллических материалах

За счет многообразия фотоиндуцированных явлений, способных приводить к возникновению существенных деформаций в кристаллических материалах, их исследование является нетривиальной задачей.

Методы рентгеновской дифрактометрии обладают высокой чувствительностью к относительному положению атомов кристаллической решетки, в связи с чем являются одним из наиболее перспективных инструментов для изучения подобных процессов.

В этой главе представлены результаты разработки комплексного аппаратно-методического подхода для исследования динамики фотоиндуцированных процессов в кристаллических материалах, основанного на применении методов времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии, а также ряда комплементарных методов для последующей идентификации вкладов процессов различной природы.

3.1. Методика лабораторной времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии для изучения обратимых процессов, вызванных повторяющимся воздействием лазерного излучения

Экспериментальная установка была реализована на базе трехкристального рентгеновского спектрометра (ТРС-К), разработанного в Институте Кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН [108], представляющего собой уникальный инструмент структурной диагностики материалов. Первоначально ТРС-К разрабатывался для оценки степени структурного совершенства выращенных кристаллов, в связи с чем он обладает высокоточной механикой, позволяющей проводить прецизионное угловое сканирование с точностью до 0,1 угл.с. Его гониометрическая система оснащена шаговыми двигателями, обеспечивающими возможность автоматизированного сканирования в диапазоне $\pm 2^\circ$ с субсекундной точностью углового позиционирования по оси θ . Другой отличительной

чертой ТРС-К является модульная конструкция, которая допускает не только внесение изменений в экспериментальную схему, но и возможность интеграции дополнительного оборудования.

Источником рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка с молибденовым анодом с максимальной мощностью 2,5 кВт. Из всего спектра излучения трубки выделялась наиболее интенсивная $K\alpha_1$ -линия с длиной волны $\lambda[MoK\alpha_1] = 0,70932 \text{ \AA}$. В качестве монохроматора использовался высокосовершенный монокристалл кремния Si среза (110), настраиваемый на рефлекс 220 ($\theta_M = 10,644^\circ$) с расходимостью первичного пучка, определяемого по ширине на полувысоте собственной КДО монохроматора, равной 2,1829 угл.с. Для регистрации дифрагированного излучения применялся сцинтилляционный детектор Radicon SCSD-4 со скоростью счета 5×10^5 имп/с.

Ранее установка проходила многостадийную модернизацию для реализации методики поточечной времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии в условиях воздействия на образец внешних электрических полей [34, 35]. В результате модернизации в ТРС-К были интегрированы источник внешнего электрического поля высокой напряженности Matsusada AU-5P30-L и твердотельный быстродействующий коммутатор Мантигора HVS-10-10, обеспечивающие возможность подачи на образец коротких электрических импульсов высокой напряженности с малым временем нарастания и спада сигнала. Помимо этого, установка была оснащена многоканальным анализатором ORTEC Easy-MCS, с помощью которого реализовывалась дискретизация сигнала с детектора, благодаря чему максимальное временное разрешение эксперимента технически ограничивалось длительностью одного канала, которая составляет 100 нс. Синхронизация систем регистрации и внешнего воздействия была реализована с помощью последовательности TTL-сигналов, задаваемой с помощью двухканального генератора электрических импульсов Tektronix AFG 3022B.

Для реализации исследований динамики фотоиндуцированных процессов в функциональных кристаллах методами времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии была проведена адаптация ранее разработанной методики и проведена дополнительная модернизация экспериментальной установки. В конструкцию установки был интегрирован источник-измеритель напряжения и силы тока Keithley 2636B, позволяющий осуществлять регистрацию электрофизических характеристик образца, а также лазерный модуль LASEVER LSR-520 с длиной волны $\lambda = 520$ нм и регулируемой мощностью до $P_{\max} = 1$ Вт, работающий в режиме длительной генерации излучения. Помимо этого, в экспериментальную установку был добавлен тепловизор Testo 882 с целью регистрации и последующего учета изменений температуры образца в ходе эксперимента (рисунок 3.1).

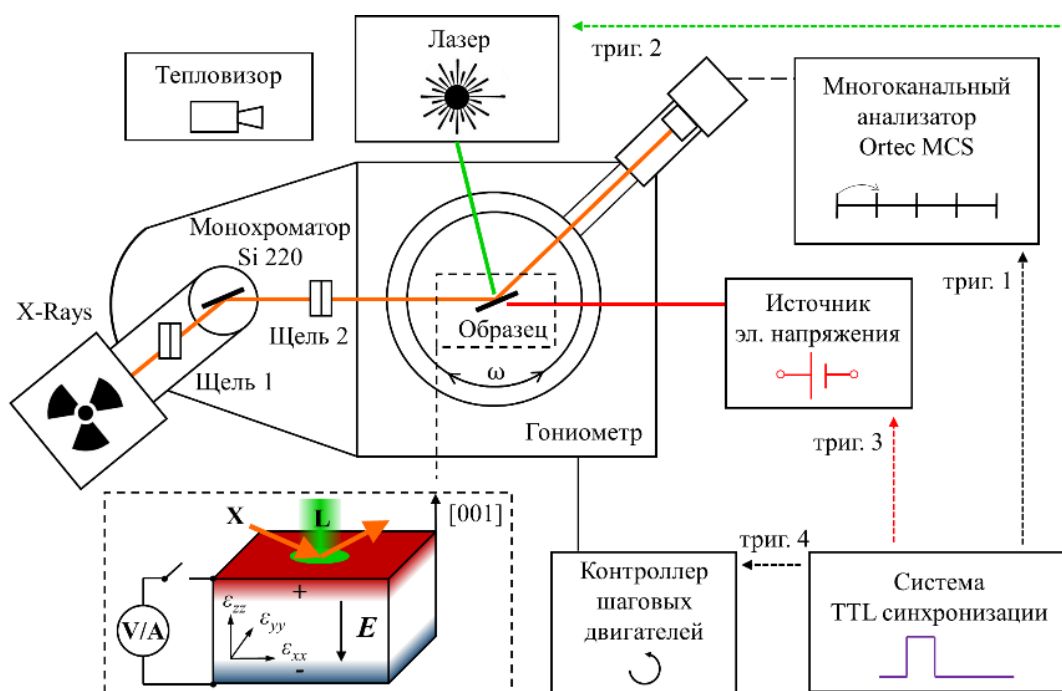


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования процессов формирования фотоиндуцированных деформаций, включающая в себя основные инструменты для реализации времяразрешающей рентгенодифракционной методики и электрофизических измерений.

Излучатель лазера был установлен на плече гониометрической системы на специализированной стойке, оснащенной угловой и латеральными

подвижками на основе червячного механизма. С их помощью настраивалась нормальная геометрия падения лазерного пучка на лицевую поверхность образца в его центральной области, с которой осуществлялась регистрация дифрагированного сигнала. Диаметр лазерного пучка на поверхности кристалла регулировался с помощью стандартной двояковыпуклой линзы и составил $d_{\text{пятна}} \approx 2$ мм. Затем осуществлялась подстройка мощности генерации излучения для достижения целевой интенсивности – $J = 3,4$ Вт/см².



Рисунок 3.2 – Фотография экспериментальной установки ТРС-К на ранних этапах модернизации: (1) – источник рентгеновского излучения с кристаллом-монокроматором и выходной щелью, (2) – кристаллодержатель, установленный на гониометрической системе, (3) – контакты для подведения внешнего электрического поля от высоковольтного источника, (4) – стойка для установки излучателя лазера, (5) – выдвижной кристаллодержатель с высокосовершенным монокристаллом кремния для экспериментов в трехкристальной схеме, (6) – тепловизор, (7) и (8) – сцинтилляционные детекторы.

Возникающие в кристалле деформации могут быть выражены через изменение относительного межплоскостного расстояния $\Delta d/d$, которое, согласно закону Вульфа-Брэгга (1) проявляется в смещении углового положения пика КДО. Таким образом, экспериментально деформации могут быть измерены путем сканирования КДО соответствующего рефлекса по углу

θ и затем количественно определены по смещению дифракционного пика $\Delta\theta$ с учетом известных значений d и длины волны рентгеновского излучения λ [13]:

$$\xi = \frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg}\theta_B \Delta\theta = -\Delta\theta \sqrt{\frac{4d^2}{\lambda^2} - 1}, \quad (12)$$

Рентгенодифракционные измерения осуществлялись с помощью метода высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии в двухкристальной схеме эксперимента в геометрии Брэгга (на отражение). Реализовывалась методика времяразрешающей поточечной рентгеновской дифрактометрии, а также ее вариация – измерение на склоне кривой дифракционного отражения.

Для осуществления времяразрешающих измерений была проведена синхронизация оборудования с помощью последовательности TTL-импульсов с заданным временным профилем, которые задавались с помощью источника электрических сигналов Tektronix AFG 3022B и визуализировались с помощью цифрового осциллографа Tektronix TBS2204B. Принцип работы системы синхронизации схематично представлен на рисунке 3.3.

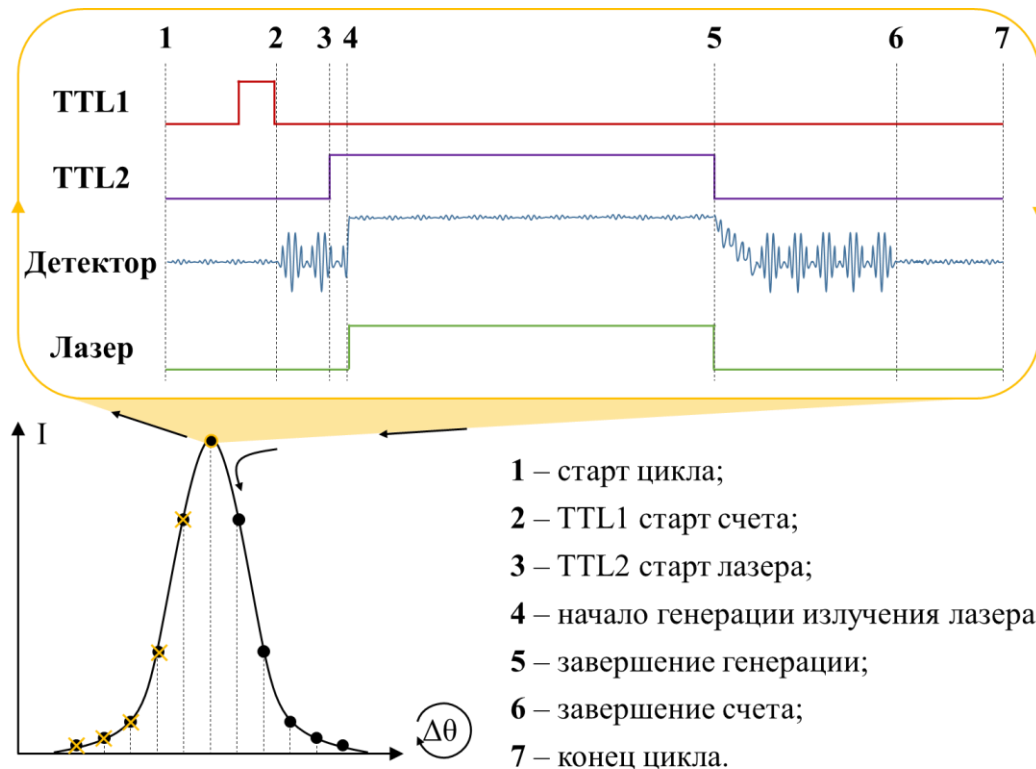


Рисунок 3.3 – Схема TTL-синхронизации для реализации методики поточечной времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии в условиях длительного воздействия лазерного излучения.

КДО образца разбивалось на набор дискретных равноудаленных угловых положений, в которых последовательно осуществлялся цикл измерений. Сначала первый TTL-импульс подавался на детектирующую систему для активации записи дифрагированного сигнала. Запись осуществлялась в заданное число каналов, которое определяло длительность периода регистрации сигнала и временное разрешение эксперимента. Через определенный временной промежуток второй TTL-импульс приходил на лазер, тем самым запуская генерацию излучения накачки. Его длительность подбиралась таким образом, чтобы она соотносилась с общим временем регистрации как 1 к 3. После прекращения воздействия лазерного излучения продолжалась запись дифрагированного сигнала для регистрации релаксационных процессов. В начале и конце цикла задавалось несколько секунд «мертвого времени», наличие которого позволяло избежать нарушения вышеописанного цикла в ходе длительного эксперимента.

Алгоритм проведения исследования обратимых фотоиндуцированных процессов состоит из следующих шагов (рисунок 3.4). В первую очередь проводятся предварительные измерения, предназначенные для определения параметров экспериментального образца и особенностей протекания в нем физических явлений.

Измерение электрофизических характеристик включает в себя регистрацию кинетики тока и электрического поля в условиях воздействия лазерного излучения. Исходя из них можно оценить важные характеристики ОФЭ в образце, в частности время релаксации Максвелла, характеризующее времена формирования электрического поля в кристалле. Измерение вольт-амперной характеристики кристалла позволяет определить значение темновой проводимости, также входящей в выражение для времени релаксации Максвелла.

Далее проводятся измерения методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Измерения в нормальных условиях позволяют провести оценку степени структурного совершенства образца, а

также задать угловой диапазон сканирования КДО для дальнейших измерений. Регистрация последовательности КДО в условиях воздействия внешнего электрического поля высокой напряженности дает возможность определить величину пьезоэлектрической деформации, которую можно ожидать при лазерной накачке, а также убедиться в наличии или отсутствии сопутствующих явлений электрической природы, в частности процессов миграции носителей заряда ионно-вакансионного типа. Измерение серии КДО в условиях воздействия лазерного излучения дает общее представление о фотоиндуцированных процессах в кристалле, а также времени его релаксации после прекращения облучения.

Алгоритм измерений

Предварительные	Измерение электрофизических характеристик	$E/h\nu$
	Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия	$E/h\nu$
	Регистрация кинетики температуры	$h\nu$
Регистрация динамики КДО	Времяразрешающая рентгеновская дифрактометрия	$h\nu$
Анализ и расчет параметров деформаций (время / амплитуда) из экспериментальных и литературных данных		

Рисунок 3.4 – Схематическое представление алгоритма проведения исследования обратимых фотоиндуцированных процессов.

Затем регистрируется кинетика температуры образца в условиях воздействия лазерного излучения с параметрами, при которых будет осуществляться чистовой эксперимент. С ее помощью проводится оценка

времени нагрева поверхности кристалла и определяется максимальная температура для последующего учета температурных эффектов.

После предварительных измерений применяется методика поточечной времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии для регистрации динамики фотоиндуцированных процессов в образце. Последующий анализ полученных данных с учетом математических оценок позволяет определить физические процессы, вызывающие деформацию кристаллической решетки, а также разделить их по кинетике протекания.

3.2. Наносекундная рентгенодифракционная методика регистрации динамики обратимых лазерно-индуцированных деформационных процессов

Характерные времена процессов, связанных с изменением структурной организации конденсированных сред, лежат в диапазоне от пико- до наносекунд. Данный диапазон является переходным и малораспространенным с точки зрения экспериментальной реализации. Однако было показано, что применение лазерно-синхротронных комплексов [83] позволяет проводить прецизионные времяразрешающие измерения с субнаносекундным временным разрешением, а также высокой статистикой регистрируемых данных. Реализация данного подхода в рамках проводимых исследований открывает возможность регистрации динамики процесса формирования электрического поля ОФЭ в связи с сопоставимостью характерных скоростей и времен жизни термализованных фотоэлектронов с возможным временным разрешением эксперимента.

Была разработана наносекундная методика регистрации динамики обратимых лазерно-индуцированных деформационных процессов. Для реализации настоящей методики была осуществлена синхронизация лазера и детектирующего оборудования с периодом обращения электронных сгустков накопительного кольца синхротрона, как это впервые было сделано в работе [83]. Одной из важнейших особенностей методики является применение лазерных импульсов накачки с относительно малым потоком

энергии, что позволило избежать существенного нагрева образца ($\Delta T_{\text{обр}} \approx 1 - 2^\circ\text{C}$), а также проявления различных нелинейных процессов, затрудняющих последующую интерпретацию экспериментальных данных.

Для реализации настоящей методики была собрана экспериментальная установка на базе станции рентгеновской кристаллографии и физического материаловедения (РКФМ) Курчатовского источника синхротронного излучения КИСИ-Курчатов (НИЦ «Курчатовский институт»). Ее конструкция включает в себя три модуля: модуль рентгенодифракционных измерений (станция РКФМ), оптическая система и система синхронизации. Принципиальная экспериментальная схема представлена на рисунке 3.5.

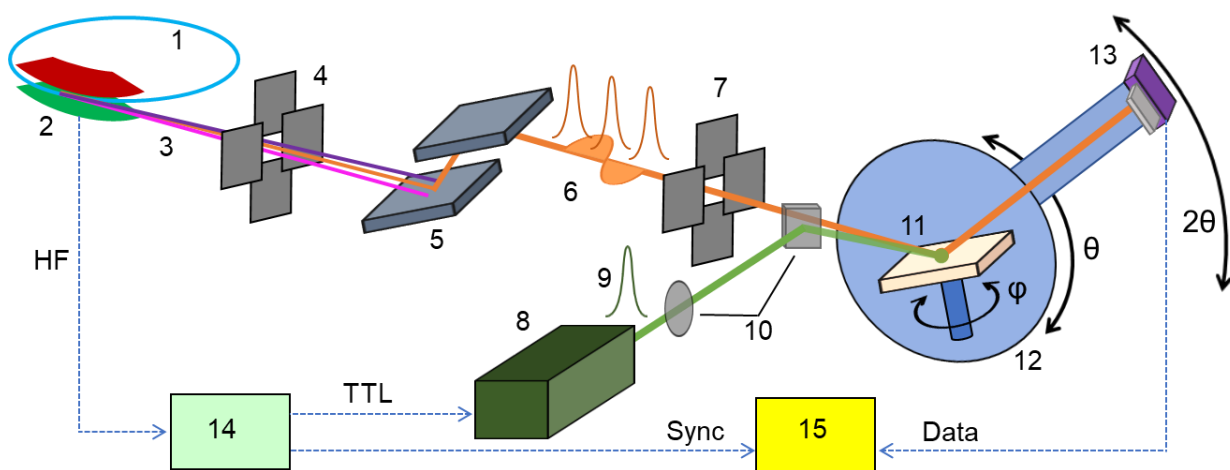


Рисунок 3.5 – Схема рентгенодифракционного эксперимента: (1) – накопительное кольцо источника синхротронного излучения, (2) – поворотный магнит, (3) – «белый» синхротронный пучок, (4) – входная маска «белого» пучка, (5) – двухкристальный монокроматор Si 111, (6) – монохроматизированный σ -поляризованный синхротронный пучок с временной структурой банча, (7) – рентгеновские щели, (8) – лазер, (9) – лазерные импульсы, (10) – оптические элементы, (11) – образец, (12) – многокружный гониометр, (13) – пролетный фотодиодный детектор, (14) – система синхронизации, (15) – быстрый осциллограф.

Полихроматическое синхротронное излучение, формируемое на поворотном магните, проходило предварительную коллимацию щелями с водяным охлаждением. Монохроматизация σ -поляризованного синхротронного излучения осуществлялась с помощью двух горизонтально

расположенных плоских монокристаллов Si высокого структурного совершенства с симметричным отражением 111, обеспечивающих относительную энергетическую расходимость $\Delta E/E = 2 \cdot 10^{-4}$. Настройкой двухкристального монохроматора из спектра излучения выделялась наиболее яркая его часть, которой соответствует энергия 12,000 кэВ. Размеры проекции рентгеновского пучка на образце регулировались с помощью выходных щелей с заданной апертурой $0,5 \times 0,2$ мм.

Экспериментальный образец устанавливался на оси вращения многокружной гониометрической системы Huber. Для крепления образца использовался специализированный оптически прозрачный кристаллодержатель, конструкция которого позволяла минимизировать вероятность попадания на кристалл переотраженных лучей.

Измерения проводились в двухкристальной схеме в геометрии Брэгга (на отражение). Образец настраивался на рефлекс 0012 с углом Брэгга $\theta = 26,562^\circ$ и глубиной экстинкции $L_{\text{ext}} = 3,7$ мкм.

Регистрация интенсивности дифрагированного излучения осуществлялась пролетным лавинным фотодиодным детектором FMB Oxford. Дискретизация сигнала и запись временных разверток интенсивности была реализована с помощью двухканального цифрового осциллографа “Питон” (Руднев-Шиляев, частота дискретизации 1 ГГц, 14 бит).

Оптическое воздействие на образец осуществлялось с помощью импульсного лазера Quantel Brio с длиной волны $\lambda = 1064$ нм, максимальной энергией импульса 120 мДж, длительностью ~ 4 нс, частотой следования 5 Гц и диаметром перетяжки ~ 500 мкм на уровне интенсивности $1/e^2$. Стабильность энергии лазерных импульсов была порядка 3%, с джиттером 200 пс. Для накачки кристалла излучение лазера преобразовывалось во вторую гармонику ($\lambda_{2\omega} = 532$ нм) с помощью некритического нелинейно-оптического преобразования тип-I на кристалле LBO (оо-е преобразование). Далее, с помощью оптических зеркал излучение заводилось на длиннофокусную линзу (фокальное расстояние 250 мм), обеспечивающую перекрытие оптического и

рентгеновского пучков в одной области на поверхности образца (диаметр проекции лазерного пятна $\approx 2,0$ мм). Подготовленная оптическая схема также предусматривала возможность установки полуволновой пластинки для изменения направления поляризации падающего на образец лазерного пучка. Энергия лазерного импульса регулировалась поворотом призмы Глана и была зафиксирована на значении $E \sim 20$ мДж.

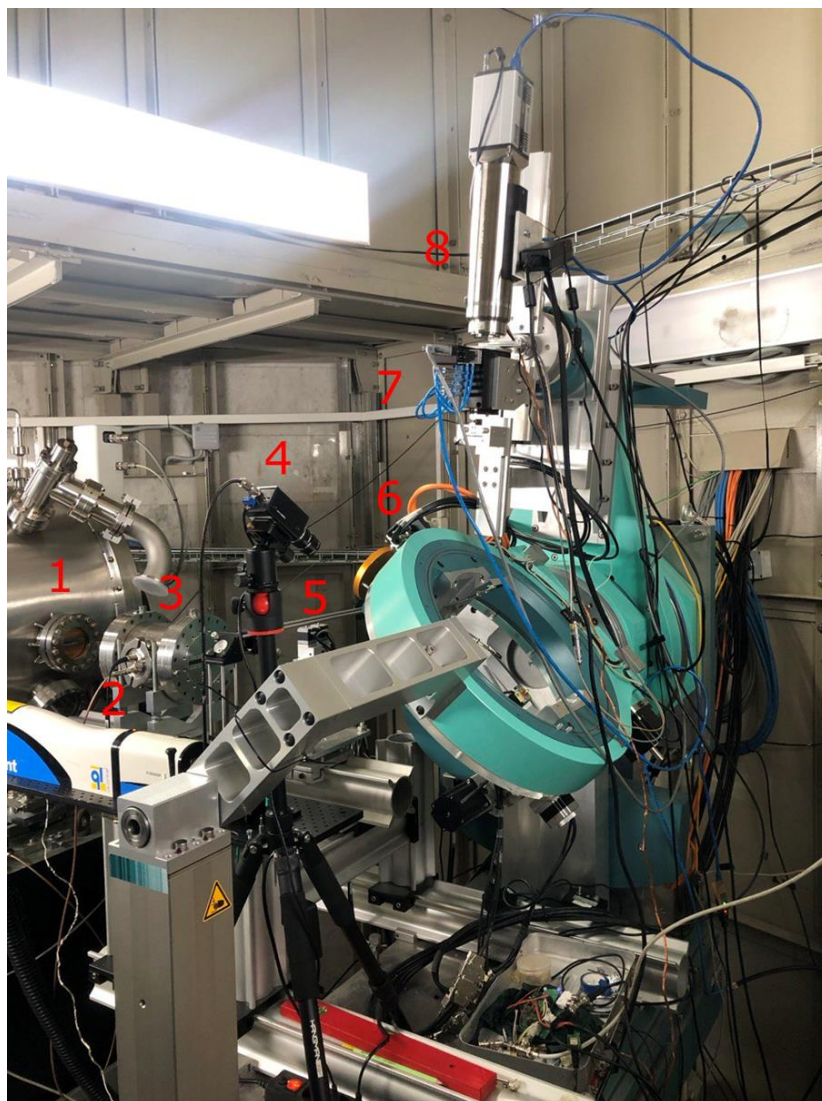


Рисунок 3.6 – Фотография станции РКФМ источника КИСИ-Курчатов: (1) – двухкристальный монохроматор в защитном корпусе, (2) – излучатель импульсного лазера, (3) – ионизационная камера мониторинга рентгеновского пучка, (4) – камера для удаленного наблюдения за экспериментом, (5) – положение рентгеновских щелей, (6) – гониометрическая система с установленным образцом, (7) – пролетный фотодиодный детектор с установленным перед ним пневматическим аттенюатором, (8) – двумерный рентгеновский детектор, использовавшийся для юстировки геометрии эксперимента.

Воздействие лазерных импульсов на образец и работа системы регистрации сигнала были синхронизированы с периодом обращения электронных пучков накопительного кольца синхротрона (рисунок 3.7). Источник КИСИ-Курчатов работал в режиме N-пучков ($N = 75$) с периодом обращения $T_{\text{обр}} = 414$ нс. Длительность каждого рентгеновского импульса составляла ~ 140 пс (2σ).

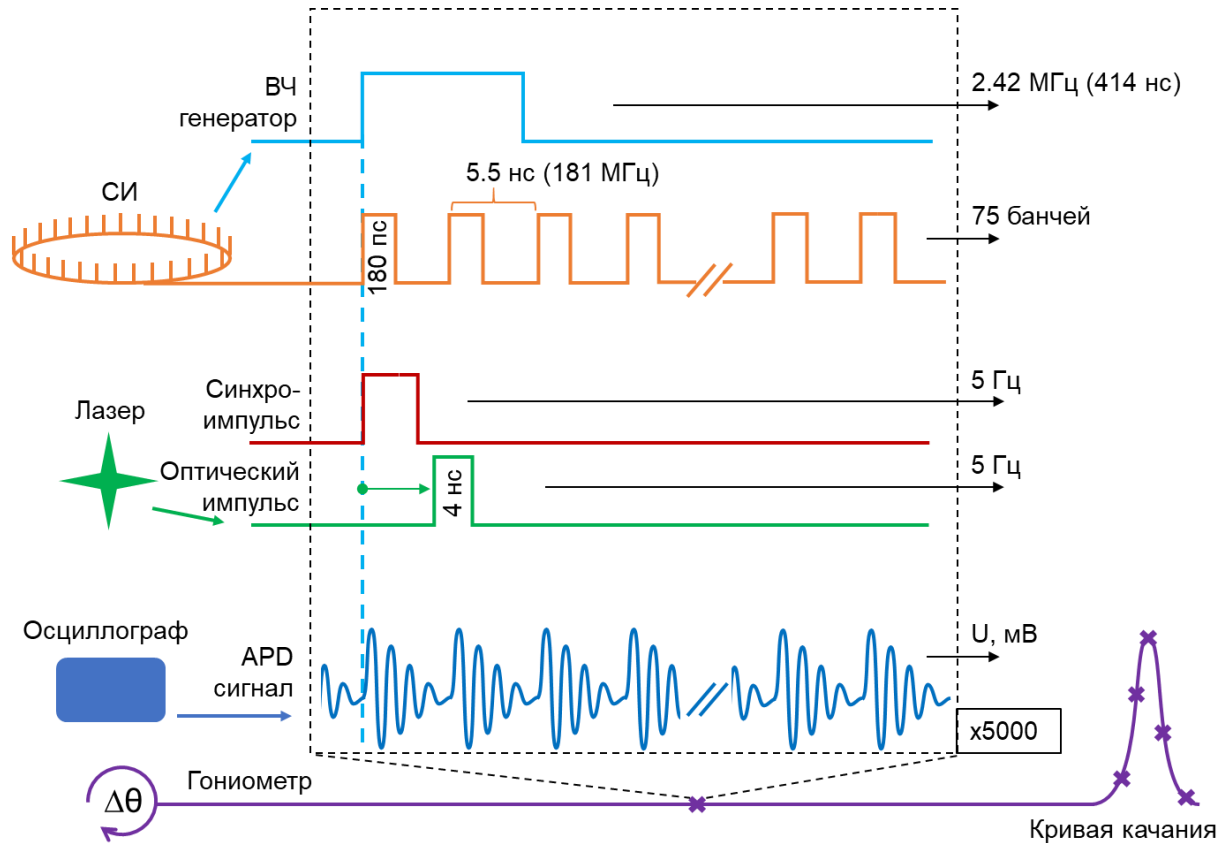


Рисунок 3.7 – Схема синхронизации лазера и детектирующего оборудования с периодом обращения электронных пучков накопительного кольца синхротрона, реализованная относительно ВЧ-сигнала с помощью TTL-импульсов.

Система синхронизации была реализована на основе массива программируемых логических интегральных схем (ПЛИС), позволившего добиться низкого фазового дрожания электронного импульса (джиттера). Внешним тактовым сигналом для системы на основе ПЛИС служил высокочастотный сигнал генератора кольцевого накопителя, работающего на частоте 2,415 МГц. Частоту управляющего сигнала прореживали до 5 Гц

(частоты следования импульсов используемого лазера) путем отсчета 490200 тактов внешнего воздействия. Сигналы с частотой 5 Гц инициировали запуск лампы и управление электрооптического затвора с варьируемыми временными задержками между импульсами. Управление системой синхронизации осуществлялось с персонального компьютера с помощью специально разработанного программного обеспечения.

Временная задержка между лазерным и рентгеновским импульсами варьировалась с субнаносекундным шагом в диапазоне 414 нс. Для каждой величины временной задержки проводили 10 измерений, которые затем усреднялись. В результате измерений с вариацией задержки в диапазоне всего периода накопительного кольца достигался квазинепрерывный по времени рентгеновский сигнал. Регистрируемый временной диапазон ограничивался размером буфера осциллографа и составлял ~32 мкс.

Обработка сигнала проводилась в три этапа. На первом этапе осуществляется запись сигнала на осциллографе в отсутствие синхротронного пучка, что достигалось перекрытием выходных щелей. Таким образом регистрируется фон, включающий возможные шумы и наводки, вызванные работой электроники, в частности электрооптического затвора лазера.

На втором этапе проводится запись при открытых щелях – временной развертки интенсивности дифрагированного от образца излучения в условиях накачки лазерными импульсами.

Заключительный третий этап представляет собой предварительную обработку данных, в рамках которой из экспериментальных данных вычитается фон.

Такие временные развертки интенсивности регистрировались для девяти угловых положений в окрестности угла Брэгга выбранного рефлекса. Поскольку индуцируемые в кристалле импульсом накачки процессы являются обратимыми, формируемый таким образом массив данных вида $I(\theta, t)$ представляет собой динамику КДО образца [34], временное разрешение

которой определяется частотой дискретизации сигнала осциллографом и в случае настоящего исследования составляет 1 нс.

Последующая обработка экспериментальных данных включает в себя непосредственную визуализацию регистрируемого массива данных при помощи построения трехмерных карт и их аппроксимацию для определения динамики отдельных параметров КДО (рисунок 3.8).

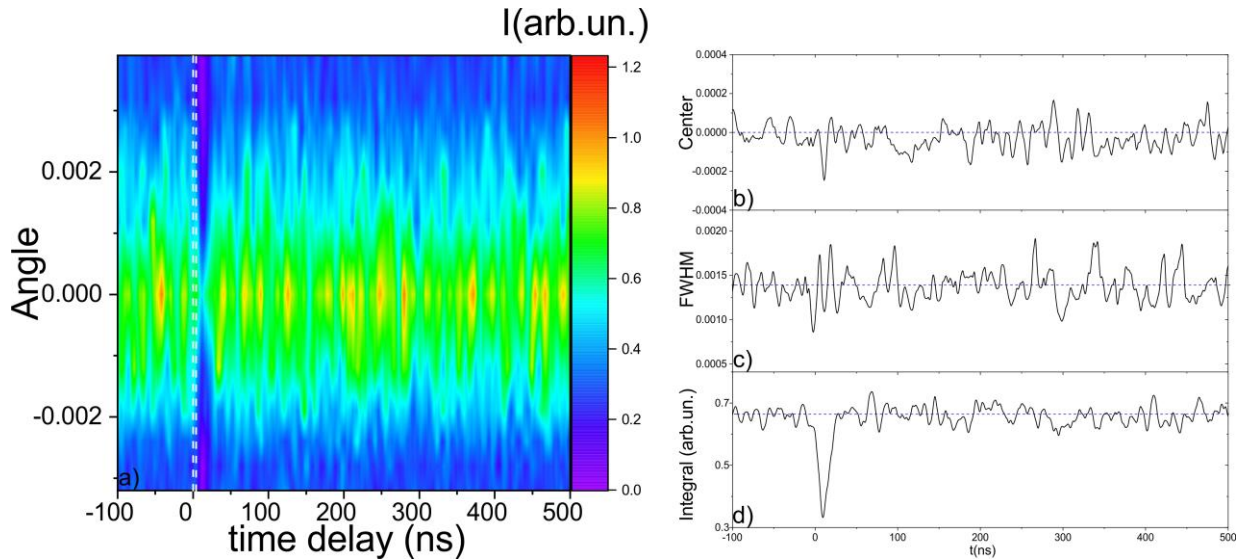


Рисунок 3.8 – Пример результатов, полученных с помощью наносекундной синхротронной рентгенодифракционной методики для кристалла LiNbO_3 : (а) трехмерная карта, представляющая собой серию КДО; белыми пунктирными линиями отображен временной интервал, соответствующий воздействию лазерного импульса, (б) динамика центра масс КДО, (с) динамика ширины на полувысоте КДО, (д) динамика интегральной интенсивности КДО.

Из представленной трехмерной карты определялась динамика центра масс КДО, ее ширины на полувысоте и интегральной интенсивности. Положение центра масс кривой определялось как:

$$\theta_0 = \frac{\sum_i \theta_i I_i}{\sum_i I_i} \quad (13)$$

где θ_0 – центр масс, θ_i – угол дифракции, I_i – интенсивность дифрагированного рентгеновского излучения, зарегистрированная для соответствующего угла.

Анализ полученных временных зависимостей параметров КДО позволяет получить важную информацию о реальной структуре кристалла и динамике ее изменений, вызванных лазерным импульсом. Временной интервал, соответствующий воздействию лазерного импульса, отображен на трехмерной карте белыми пунктирными линиями (рисунок 3.8а). Сразу после воздействия импульса наблюдается отклик кристалла, проявляющийся в существенном падении интегральной интенсивности КДО, обусловленном дезорганизацией атомов кристаллической решетки, которое сопровождается колебанием положения центра масс кривой. Детальный анализ временного интервала отклика образца дает возможность определить и исследовать фотоиндуцированные процессы и механизмы их проявления.

Времяразрешающие эксперименты класса накачка-зондирование, реализуемые с помощью предложенной методики, позволяют исследовать динамику решетки в субмиллисекундном масштабе времен с субнаносекундным временным разрешением сравнительно длительных процессов, таких как распространение ударных волн, вызванных воздействием лазерного импульса, или пьезоэлектрические деформации, наблюдаемые в результате формирования фотоиндуцированного электрического поля. Ее возможности могут быть расширены за счет дополнения оптическими комплементарными методами, в частности оптической спектроскопией, микроскопией и др.

3.3. Выводы к главе 3

Предложен комплексный аппаратно-методический подход исследования обратимых фотоиндуцированных явлений в сегнетоэлектрических кристаллах, позволяющий разделить вклады отдельных эффектов, который основан на методах времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии и применении комплементарных методик регистрации функциональных свойств исследуемого образца [A2].

Алгоритм предложенного подхода предполагает проведение ряда предварительных измерений, позволяющих определить физические характеристики образца, связанные с особенностями проявления в нем исследуемого и сопутствующих ему эффектов, с последующей регистрацией их динамики методами времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии [A2].

Представленный аппаратно-методический подход может быть реализован для проведения исследований на лабораторном источнике рентгеновского излучения [A2] с предельным временным разрешением в 100 нс, а также на синхротроне с субнаносекундным временным разрешением [A3, A4].

Для реализации предложенного аппаратно-методического подхода на лабораторном источнике рентгеновского излучения была проведена модернизация дифрактометра ТРС-К [A2]. Синхронизация работы лазера, детектирующего оборудования и гониометрической системы была осуществлена с помощью последовательности TTL-импульсов с заданным временным профилем [A2].

Подготовлена экспериментальная установка для реализации разработанного экспериментального подхода на синхротронном источнике рентгеновского излучения. Установка была реализована на базе станции рентгеновской кристаллографии и физического материаловедения (РКФМ) Курчатовского источника синхротронного излучения КИСИ-Курчатов (НИЦ «Курчатовский институт») [A3]. Работа лазера и детектирующего оборудования была синхронизирована с периодом обращения электронных пучков в накопительном кольце синхротрона [A4].

Глава 4. Реализация комплексной методики на лабораторном дифрактометре, пьезофотовольтаический эффект

Реализация комплексной методики проводилась на лабораторном дифрактометре. Это наиболее доступный источник рентгеновского излучения, допускающий возможность быстрой корректировки схемы эксперимента. Проведение экспериментов на такой установке во многих случаях достаточно для изучения основных особенностей физических процессов, индуцированных внешним воздействием, а также отработки методик.

В качестве образцов для исследования использовались плоскопараллельные пластинки монодоменизированного монокристалла ниобата лития $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ среза (001) с различной концентрацией примеси железа: Fe_2O_3 wt. 0,02% и 0,05%. Исходя из результатов электрофизических измерений было запланировано из двух образцов выбрать один с наиболее подходящими характеристиками.

Обе пластинки были толщиной 1,33 мм, образец с меньшей концентрацией имел поперечные размеры $12 \times 12 \text{ мм}^2$, а с большей концентрацией – $6 \times 10 \text{ мм}^2$. Грани (001) образца прошли процесс мелкодисперсной шлифовки лицевых поверхностей, после чего подверглись процедуре химического травления с целью удаления нарушенного слоя. Травление осуществлялось 40% раствором плавиковой кислоты (HF). В ходе травления кристалла кислота нагревалась до температуры близкой к кипению ($\sim 95^\circ\text{C}$) посредством водяной бани, что позволило достигнуть скорости травления порядка 5 мкм/ч. Суммарно с лицевых поверхностей образца был снят слой толщиной 20 мкм.

Для определения электрофизических характеристик образца и проведения рентгенодифракционных измерений в условиях воздействия внешнего электрического поля высокой напряженности на лицевые поверхности кристалла методом магнетронного напыления были нанесены подслой хрома Cr и токопроводящий слой серебра Ag общей толщиной 100 нм. На обеих поверхностях в центральной области была предусмотрена

свободная от напыления маска в виде круга диаметром 3 мм под предполагаемый размер лазерного пучка. К поверхности электродов припаивались тонкие (сечением ~ 50 мкм) медные контакты для подключения образца к измерительному прибору. Перед проведением рентгенодифракционных измерений в условиях воздействия лазерного излучения электроды стирались с поверхности образцов.

Реализация комплексной методики предусматривает проведение предварительных измерений с целью определения ряда характеристик образца, которые позволят разделить вклады различных фотоиндуцированных процессов в ходе анализа динамики рентгенодифракционных картин кристалла, полученной в условиях воздействия лазерного излучения.

4.1. Регистрация электрофизических характеристик

В первую очередь проводились измерения электрофизических характеристик для определения особенностей проявления ОФЭ в образцах. В качестве измерительного оборудования применялся источник-измеритель малых величин.

На рисунке 4.1 представлена вольт-амперная характеристика образцов.

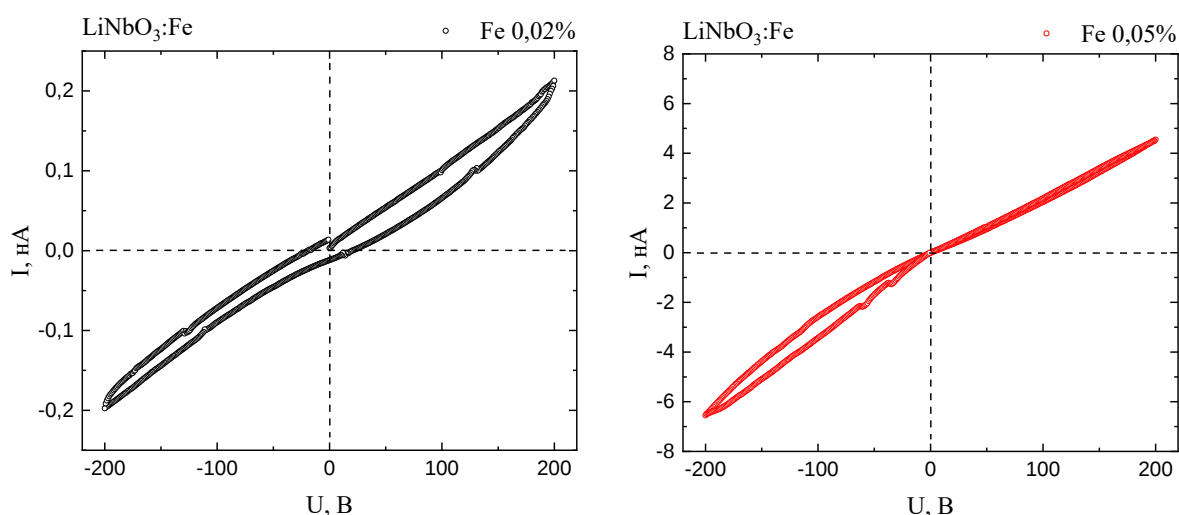


Рисунок 4.1 – Вольт-амперная характеристика кристаллов ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (концентрация примеси 0,02 и 0,05%), зарегистрированная для напряжений в диапазоне от -200 до 200 В с шагом в 1 В.

Измерения проводились в диапазоне от -200 до 200 В с шагом 1 В. Исходя из полученных результатов по закону Ома определялось сопротивление образца, и затем его проводимость. Полученное значение удельной темновой проводимости для кристалла с концентрацией примеси 0,02% составило $\sigma_d = 1,0 \times 10^{-11} \text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$. Таким образом, время релаксации Максвелла, характеризующее времена формирования электрического поля, имеет величину $\tau_M \approx 25 \text{ с}$. В случае образца с концентрацией 0,05% проводимость $\sigma_d = 1,9 \times 10^{-10} \text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$ и время релаксации Максвелла для него $\tau_M \approx 1,2 \text{ с}$.

Стоит учитывать, что в условиях освещения возникает добавочное значение фотопроводимости, зависящее от интенсивности излучения, в результате чего время релаксации Максвелла в эксперименте может быть меньше расчетного.

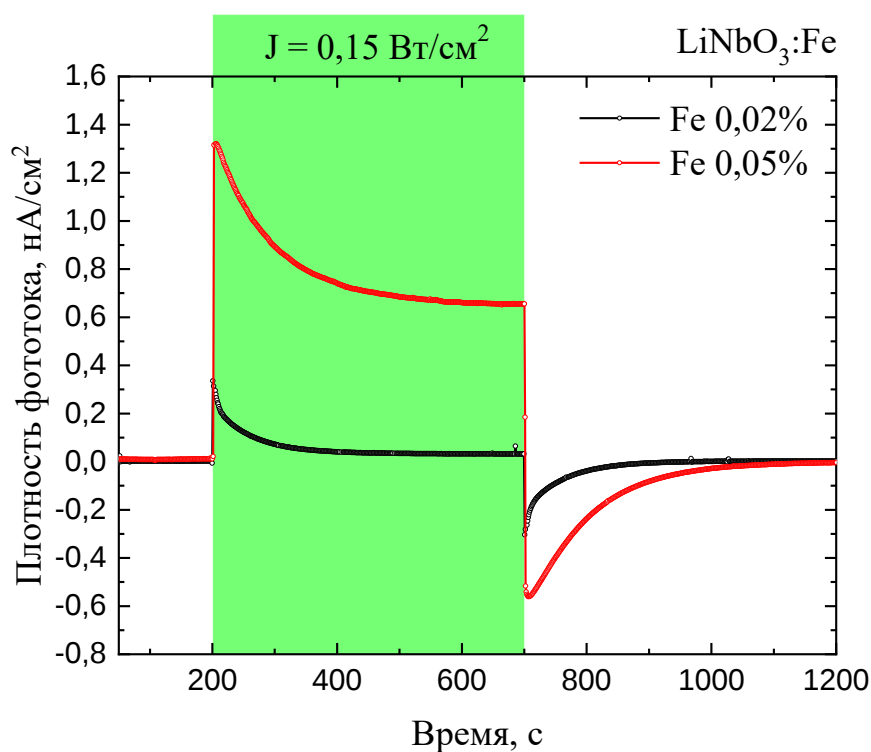


Рисунок 4.2 – Кинетика плотности фототока при интенсивности лазерного излучения $J = 0,15 \text{ Вт/см}^2$, в кристалле ниобата лития с концентрацией примеси железа 0,02 и 0,05%.

Также была измерена кинетика фотоиндуцированного тока в образце при воздействии лазерного излучения малой интенсивности $J = 0,15 \text{ Вт/см}^2$, исходя из которой был построен график временной зависимости плотности фототока (рисунок 4.2).

Кинетика для обоих образцов имеет общие черты: в начале воздействия плотность фототока скачкообразно достигает максимальной величины, а затем постепенно приходит к установившемуся ненулевому значению. В случае образца с концентрацией 0,02% максимальное значение плотности фототока составляет $\approx 0,34 \text{ нА/см}^2$ с установившимся значением $\approx 0,03 \text{ нА/см}^2$, тогда как для кристалла с концентрацией 0,05% они имеют величины $\approx 1,31 \text{ нА/см}^2$ и $\approx 0,65 \text{ нА/см}^2$ соответственно.

Далее была зарегистрирована кинетика фотоиндуцированного электрического поля при воздействии лазерного излучения интенсивности $J = 0,15 \text{ Вт/см}^2$ (рисунок 4.3).

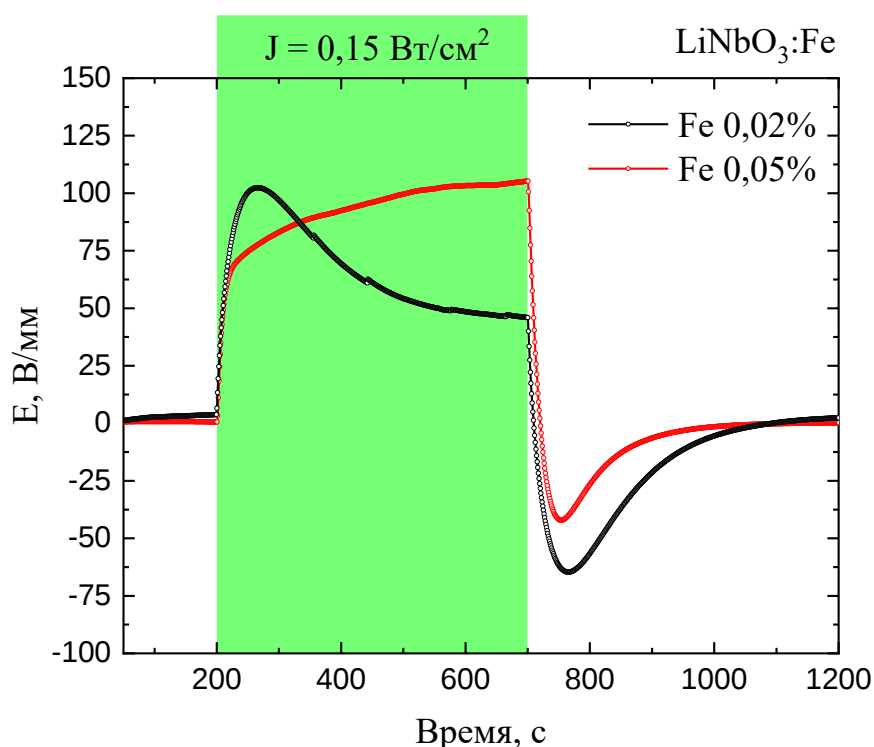


Рисунок 4.3 – Кинетика фотоиндуцированного электрического поля E при интенсивности лазерного излучения $J = 0,15 \text{ Вт/см}^2$, в кристалле ниобата лития с концентрацией примеси железа 0,02 и 0,05%.

Регистрация данной кинетики проводилась при малой интенсивности в связи с высокой напряженностью формируемого вследствие ОФЭ электрического поля и ограничениями используемого измерительного прибора. При малой интенсивности лазерного излучения формируемое электрическое поле имеет напряженность $E = 50-100 \text{ В/мм}$, а при большей интенсивности может достигать значения $\sim 1-2 \text{ кВ/мм}$ [5].

Стоит отметить, что кинетика, обладающая переходным максимумом (рисунок 4.3, концентрация примеси 0,02%), характерна для случая наличия достаточно глубоких ловушек [84]. Однако при большей интенсивности лазерного излучения следует ожидать выхода фотоэлектронов из ловушек в зону проводимости, в результате чего кинетика процесса будет иметь вид схожий с зарегистрированным для образца с большей концентрацией примеси.

Из двух образцов для дальнейших экспериментов был выбран кристалл с концентрацией примеси 0,02%. Это обусловлено тем, что при меньшей концентрации примеси образец будет меньше нагреваться, что снизит вклад температурных эффектов. При этом напряженность электрического поля ОФЭ для обоих образцов сопоставима по величине, а в случае образца с концентрацией 0,02% время релаксации Максвелла на порядок выше, что позволит зарегистрировать более детальную динамику формирования электрического поля.

Для выбранного экспериментального образца была зарегистрирована зависимость плотности фототока от интенсивности лазерного излучения (рисунок 4.4).

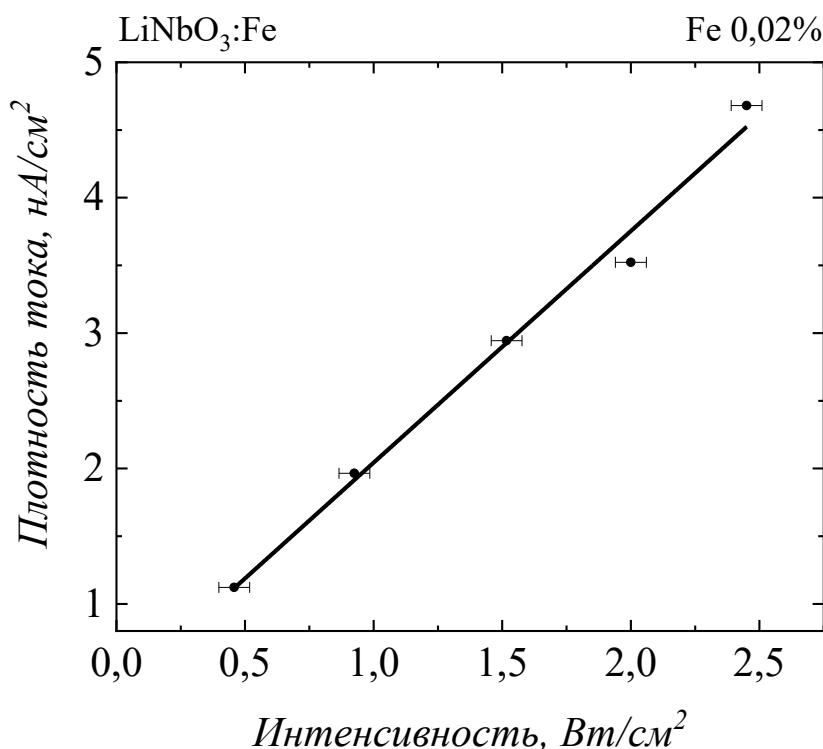


Рисунок 4.4 – Экспериментально определенная зависимость плотности фототока от интенсивности лазерного излучения ($J = 0,46, 0,93, 1,52, 2,00$ и $2,45$ Вт/см²) в кристалле ниобата лития с примесью железа LiNbO₃:Fe (Fe₂O₃ 0,02 wt. %).

Измерения проводились при 5 различных значениях интенсивности, равных 0,46, 0,93, 1,52, 2,00 и 2,45 Вт/см². Построенный график представляет собой результаты аппроксимации полученных данных с помощью метода наименьших квадратов. Указанная по оси абсцисс погрешность ($\pm 0,06$ Вт/см²) определена с учетом стабильности генерации лазерного излучения, заявленной в паспорте прибора. Видно, что с повышением интенсивности лазерного излучения наблюдается линейный рост плотности фотоиндуцированного тока, которая достигает значений в несколько нА/см².

4.2.Рентгенодифракционные измерения в условиях воздействия внешнего электрического поля

Поскольку значительная часть механизмов образования фотоиндуцированных деформаций кристаллической решетки обусловлена электрическими полями, в качестве подготовительного этапа исследования

были проведены измерения рентгенодифракционных характеристик кристалла в условиях длительного воздействия внешнего электрического поля высокой напряженности, прикладываемого к его лицевым поверхностям (рисунок 4.5).

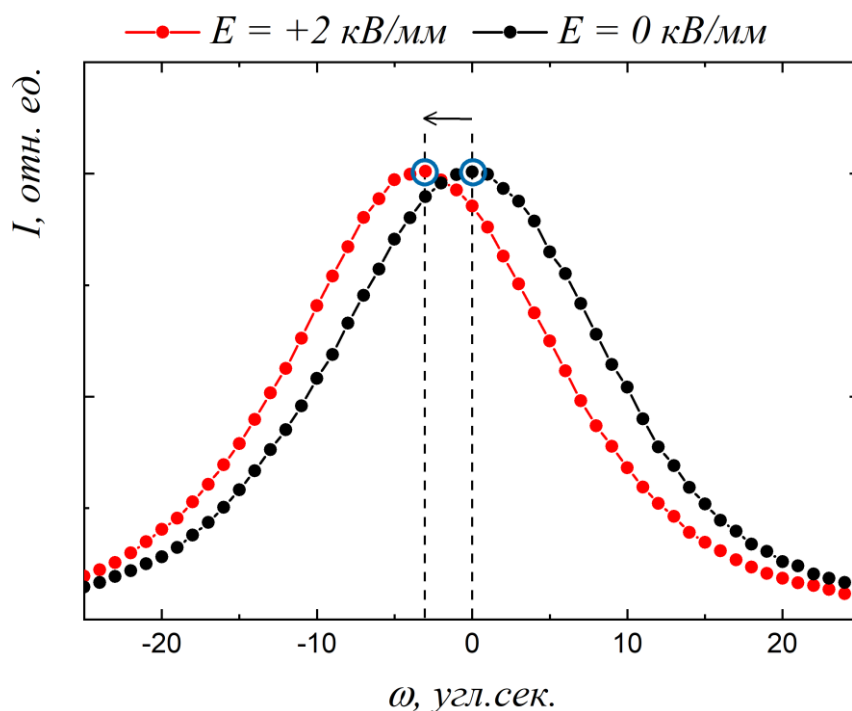


Рисунок 4.5 – Влияние внешнего электрического поля напряженностью $E = +2$ кВ/мм, прикладываемого в течение ~6 часов вдоль полярной оси z кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, на параметры КДО для рефлекса 006.

Измерения проводились методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии для рефлекса 006 в геометрии Брэгга. Первоначально измерялась КДО кристалла в нормальных условиях. Затем к его лицевым поверхностям подавалось электрическое поле напряженностью $E = +2$ кВ/мм (положительный потенциал прикладывался к плоскости, которой соответствует положительная полярность кристалла). Образец находился в условиях воздействия внешнего электрического поля в течение 6 часов. Каждые 40 минут осуществлялась регистрация его КДО. В завершение регистрировалась КДО после отключения источника внешнего электрического поля.

На рисунке 4.5 построены КДО образца в нормальных условиях (черная кривая) и последняя измеренная в условиях воздействия внешнего электрического поля (красная кривая). При подаче на лицевые поверхности кристалла электрического поля наблюдается смещение положения кривой в область меньших углов. На протяжении всего эксперимента параметры КДО остаются стабильными. При снятии воздействия кривая возвращается к своему исходному виду.

Наблюдаемое в эксперименте смещение углового положения КДО обусловлено деформацией, вызванной активацией обратного пьезоэлектрического эффекта. Стабильность других параметров КДО в ходе эксперимента демонстрирует отсутствие длительных релаксационных процессов, характерных для процесса миграции носителей заряда ионного типа.

4.3.Рентгенодифракционные измерения при воздействии лазерного излучения

Также были проведены предварительные измерения методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии в условиях воздействия лазерного излучения. Измерения проводились для рефлекса 006 в геометрии Брэгга. Сначала регистрировалось три КДО до воздействия, затем проводились измерения при воздействии лазерного излучения ($\lambda = 520$ нм, $J = 3,4$ Вт/см²), и затем в процессе релаксации.

Параллельно осуществлялась регистрация температуры образца с помощью тепловизора. В начале и конце воздействия лазерного излучения измерение температуры проводилось каждые 10 секунд (порядка 9 измерений), затем каждые 20 секунд (порядка 6 измерений), а при заметном замедлении темпов изменения температуры – 1 измерение температуры на 1 зарегистрированную КДО.

По полученным данным были построены динамика положения рентгенодифракционного пика КДО и динамика температуры образца в ходе измерений, представленные на рисунке 4.6.

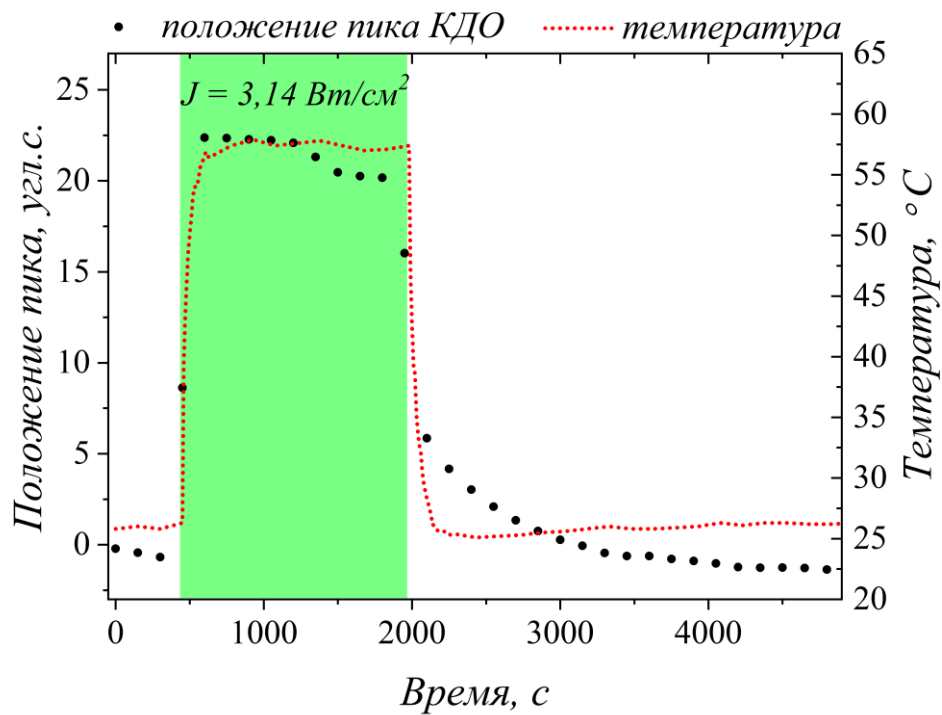


Рисунок 4.6 – Динамика положения рентгенодифракционного пика КДО (рефлекс 006) и температуры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ при воздействии лазерного излучения ($J = 3,14 \text{ Вт/см}^2$, $\lambda = 520 \text{ нм}$).

В процессе воздействия лазерного излучения профиль КДО образца оставался неизменным. В то же время, положение рентгенодифракционного пика, связанное с межплоскостным расстоянием кристалла, претерпевало значительные изменения: наблюдалось смещение КДО в область больших углов на величину ≈ 23 угл.с. (максимальное смещение) после первого же измерения в условиях освещения. После прекращения воздействия КДО образца постепенно возвращается к первоначальным параметрам. Это происходит за время приблизительно втрое превосходящее длительность воздействия.

В ходе эксперимента температура кристалла повышалась на $\Delta T = +32^\circ\text{C}$ за времена порядка сотни секунд. Такой существенный нагрев способен

приводить к значительному увеличению межплоскостного расстояния вследствие температурных эффектов, в частности теплового расширения кристаллической решетки.

Большая величина смещения углового положения рентгенодифракционного пика говорит в пользу того, что оно обусловлено суперпозицией фотоиндуцированных процессов. Поскольку профиль КДО образца при воздействии лазерного излучения остается стабильным, а возникающие изменения рентгенодифракционных картин носят обратимый характер, для изучения комплекса фотоиндуцированных явлений применимы обе вариации методики поточечной времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии.

4.4. Динамика фотоиндуцированных эффектов в кристалле ниобата лития.

Измерения проводились при воздействии лазерного излучения интенсивностью $J = 3,4 \text{ Вт/см}^2$ для трех кратных порядков отражения: 006 ($\theta_{\text{Бр}} = 8,8^\circ$, $l_{\text{экт}} = 2,2 \text{ мкм}$), 0012 ($\theta_{\text{Бр}} = 17,8^\circ$, $l_{\text{экт}} = 3,9 \text{ мкм}$) и 0018 ($\theta_{\text{Бр}} = 27,4^\circ$, $l_{\text{экт}} = 7,4 \text{ мкм}$) [А2].

Методика поточечной времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии применялась в двух вариациях. Сначала проводилась регистрация дифрагированного сигнала на склоне КДО при длительном ($\tau = 90 \text{ с}$) воздействии лазерного излучения. Временное разрешение в таком режиме измерений составило 0,1 с.

Затем осуществлялась запись динамики КДО при импульсном воздействии лазерного излучения (длительность лазерного импульса $\tau = 2,5 \text{ с}$). Малая длительность импульса позволила существенно уменьшить нагрев, тем самым ограничив вклад температурных эффектов. Период следования лазерных импульсов составлял 72,5 с. При таком режиме воздействия образец гарантировано успевал полностью релаксировать до прихода следующего лазерного импульса. В данном случае временное разрешение эксперимента составило 25 мс.

Исходя из полученной динамики путем аппроксимации экспериментальных данных функцией псевдо-Фойгт был построен график для временной зависимости положения рентгенодифракционного пика для трех кратных порядков отражения (рисунок 4.7). Зеленой областью на графике отображен временной диапазон воздействия лазерного излучения на образец. График также был дополнен кинетикой температуры кристалла в ходе эксперимента (рисунок 4.7, верхняя панель).

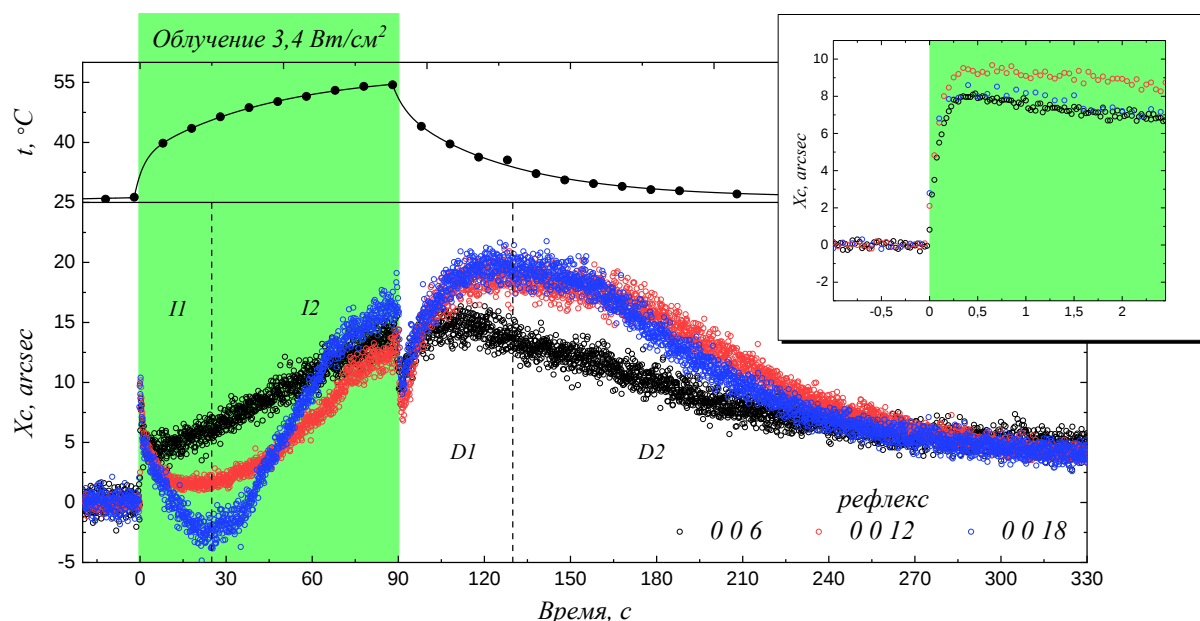


Рисунок 4.7 – Динамика изменения температуры (верхняя панель) и положения рентгенодифракционного пика X_c (нижняя панель) для рефлексов 006, 0012 и 0018, полученная методом времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии при воздействии лазерных импульсов на кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$. Области I1 и I2 отражают пьезофотовольтаический эффект и суперпозицию пироэлектрического эффекта с тепловым расширением кристаллической решетки соответственно. Области D1 и D2 соответствуют процессу релаксации.

Результаты измерений до воздействия лазерного импульса демонстрируют стабильность положения пика КДО и, как следствие, экспериментальной схемы. Результаты, полученные с помощью времяразрешающей рентгенодифракционной методики, демонстрируют

резкое изменение углового положения КДО в моменты включения и выключения лазера. В начале освещения образца угловое положение КДО всех трех рефлексов резко смещается в область больших углов на приблизительно равную величину $8 - 10$ угл.с.

Затем наблюдается смещение положения пика КДО в область меньших углов (рисунок 4.7, интервал I1), при этом его амплитуда заметно отличается для каждого рефлекса: для рефлекса 006 она составляет 4,3 угл.с., для 0012 – 8,6 угл.с., а для 0018 – 13,1 угл.с. Более того, времена, за которые амплитуда смещения достигает максимума, также различны для каждого из рефлексов (4,6 с, 20,7 с и 23,1 с для рефлексов 006, 0012 и 0018 соответственно), что связано с задержкой распределения тепла по глубине кристалла.

Основываясь на полученных результатах и характере изменения положения рентгенодифракционного пика, можно заключить, что наблюдаемый в интервале I1 процесс обусловлен пьезофотовольтаическим эффектом. Исходя из амплитуды смещения пика КДО можно определить напряженность поля насыщения в объеме кристалла, возникающее вследствие облучения, которое составляет $E \approx 2,8$ кВ/мм.

Последующее смещение положения пика КДО к большим углам, наблюдаемое для всех трех рефлексов (рисунок 4.7, интервал I2) представляет собой суперпозицию пьезофотовольтаического эффекта, а также вкладов пироэлектрического эффекта и неоднородной тепловой деформации кристаллической решетки, последняя из которых проявляется существенно. Деформации, обусловленные тепловым расширением кристаллической решетки, имеют сложное распределение в объеме кристалла вследствие локализации области нагрева. Они приводят к изменению углового пика КДО за счет изменения параметра кристаллической решетки и ее изгиба.

При выключении лазера наблюдается схожий характер изменений в аналогичной последовательности, но с противоположным знаком. Сначала происходит скачкообразное смещение пика КДО в сторону меньших углов на

аналогичную величину $-8 - 9$ угл.с. вследствие тока разряда. При дальнейшей релаксации на интервале D1 максимальное смещение пиков достигается за времена 21,9 с, 33,9 с и 37,0 с для каждого рефлекса соответственно. На интервале D4 наблюдается длительный процесс остывания. Описанная цепочка эффектов является полностью обратимой, после выключения лазера положение пика постепенно возвращается в первоначальное положение.

Зарегистрированная динамика демонстрирует сложное деформационное поведение кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ в условиях воздействия лазерного излучения, обусловленное возникновением комплекса различных физических явлений. Разделение их вкладов может быть осуществлено исходя из амплитуд деформаций и времен их формирования согласно ранее разработанному алгоритму анализа.

4.5. Анализ полученных результатов

Анализ деформационного поведения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ при воздействии лазерного излучения был проведен на примере результатов, полученных для рефлекса 0012 (рисунок 4.8).

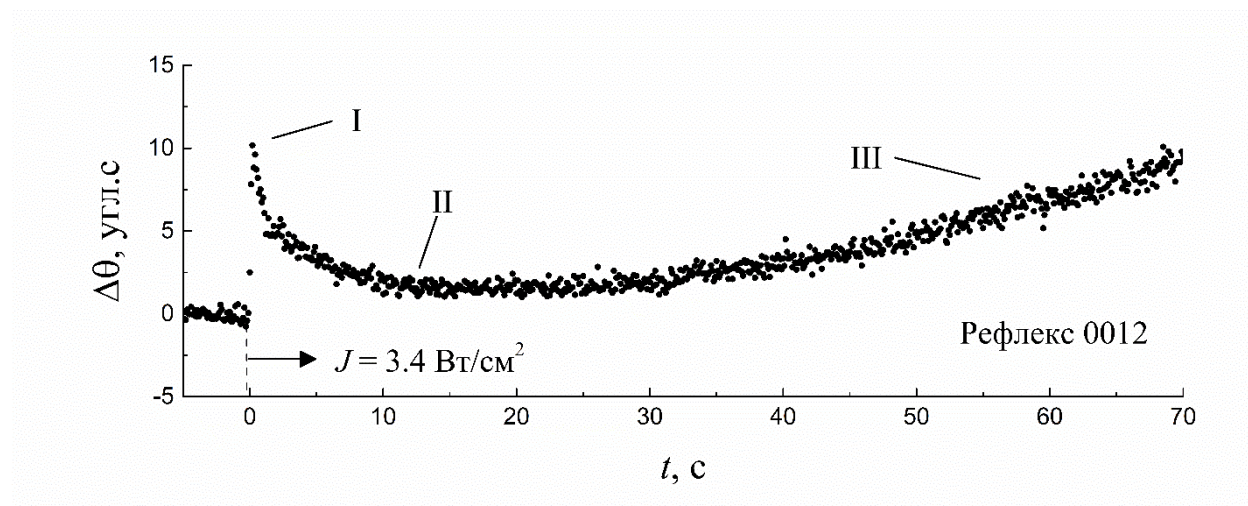


Рисунок 4.8 – Результаты измерений деформационного поведения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ методами рентгеновской дифрактометрии: сложный профиль временной зависимости смещения КДО ($\Delta\theta$) в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ при освещении интенсивностью $3,4 \text{ Вт/см}^2$, вызванный комплексом процессов: I миграцией носителей заряда (фототоком) и оптическим выпрямлением; II объемным пьезофотовольтаическим эффектом; III температурными эффектами - тепловым расширением и пироэлектрическим эффектом.

В ходе времяразрешающих измерений поверхность кристалла в области освещения существенно нагревалась. Температура в точке наибольшего нагрева повышалась на $\Delta T = 28^\circ\text{C}$ за 90 с, выходя на плато.

Воздействие лазерного излучения приводит к сложному деформационному поведению $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$. Помимо неоднородного распределения тепла за счет локального нагрева и яркого проявления температурных эффектов при освещении, имеет место сложное распределение электрического поля в объеме кристалла вследствие ОФЭ, пьезоэлектрического эффекта и поля оптического выпрямления, а также градиентное распределение объемного заряда по глубине (рисунок 4.9). Это вызывает активацию всех имеющихся компонент пьезоэлектрического тензора (в том числе сдвиговых) и сложную неоднородную пьезоэлектрическую деформацию семейства плоскостей $\langle 001 \rangle$, регистрируемую методами рентгеновской дифракции.

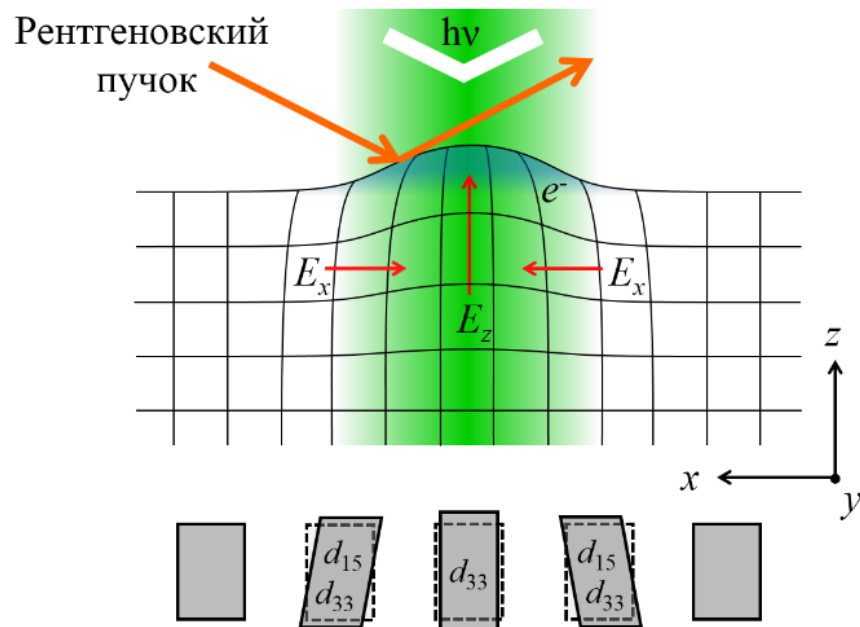


Рисунок 4.9 – Принципиальная схема наблюдаемых деформаций за счет компонент электрического поля E_z и E_x , возникающих в кристалле в результате освещения и активации пьезоэлектрических модулей d_{33} и d_{15} .

Смещение КДО при воздействии внешнего электрического поля напряженностью 2,0 кВ/мм за счет пьезоэлектрической деформации определялось экспериментально с помощью времяразрешающей методики поточечной рентгеновской дифрактометрии (рисунок 4.10).

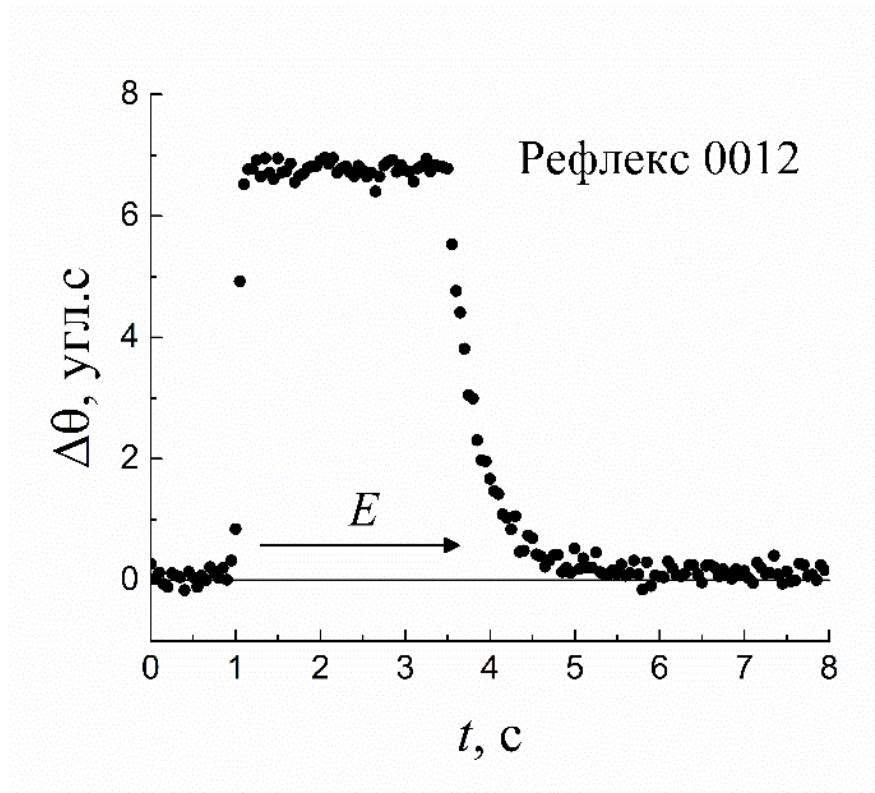


Рисунок 4.10 – Относительное смещение КДО на угол $\Delta\theta$, измеренное методом времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии при воздействии внешним импульсным электрическим полем напряженностью $E = 2,0$ кВ/мм, рефлекс 0012.

Наблюдаемую динамику фотодеформаций можно разбить на три участка (рисунок 4.8): I – скачкообразное мгновенное изменение положения пика; II – более медленное (порядка 20-25 с) смещение пика в сторону меньших углов; III – последующее длительное релаксационное (>100 с) смещение пика в сторону больших углов. Быструю скачкообразную деформацию предположительно может вызывать фототок поляронов. Электрическая поляризация, вызванная поляронным током смещения, связана с деформацией кристаллической решетки посредством сильного пьезоэлектрического взаимодействия [9]. Угловое смещение на участке II

обусловлено пьезофотовольтаической деформацией, на что указывает характерное время $\sim 20\text{--}25$ с [A2]. Напряженность фотоиндуцированного электрического поля ОФЭ, ответственного за наблюдаемую пьезофотовольтаическую деформацию, составляет $E_{\text{sat}} \approx 2,8$ кВ/мм. Последующее смещение в область больших углов (участок III, рисунок 4.8) связано с неоднородным распределением тепловых деформаций.

Поскольку тепловое расширение кристаллической решетки и пирозлектрический эффект являются взаимосвязанными эффектами, их не удается разделить по временам протекания. Однако из величины нагрева кристалла можно оценить деформации, вызываемые каждым из эффектов. Исходя из (7) и измеренного приращения температуры, величина деформации, возникающей в результате теплового расширения кристалла, составляет $\xi_{33} = 1,12 \cdot 10^{-4}$. Экспериментально измеренное характерное время нагрева поверхности кристалла составляет более 30 с. Стоит отметить, что точный расчет скорости нагрева кристалла является нетривиальной задачей, поскольку требует учета множества факторов (теплопроводности, рассеяния излучения внутри кристалла, распределения интенсивности лазерного пучка и т.д.), что выходит за рамки работы.

Электрическое поле, возникающее в результате пирозлектрического эффекта при нагреве, в соответствии с (9) достигает $E_{\text{py}} = 10,6$ кВ/мм. Напряженность поля, возникающего в результате оптического выпрямления при заданных параметрах освещения, с учетом (11) составляет всего $E_{\text{OR}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ В/м.

Проведенные в соответствии с (10) оценки поля насыщения в результате ОФЭ дают значение $E_{\text{sat}} = 2,6$ кВ/мм. Расчетное максвелловское время пьезофотовольтаической деформации за счет ОФЭ составляет $\tau_{\text{M}} = 19,8$ с.

Значения деформаций оценивались с учетом (8). Обработка экспериментальных данных проводилась с учетом (12). Сводные оценки и экспериментальные данные о величинах деформаций, создаваемых

фотоиндуцированными процессами, и характерных временах их формирования представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Сводные оценки вкладов величин деформаций различных фотоиндуцированных эффектов, полученные из эксперимента и расчетов, а также характерные времена их формирования. Деформации указаны для направления [001] (компонента ξ_{33}). Звездочкой (*) выделены значения, определенные экспериментально.

Эффект	Деформация ξ_{33}	Характерное время, с
Оптическое выпрямление + пьезоэлектрический эффект	$7,4 \cdot 10^{-17}$ [137]	10^{-16} - 10^{-14}
Фотоиндуцированный ток поляронов	$3,5 \cdot 10^{-5}$ (*)	$<10^{-3}$ [130]
Пьезофотовольтаический эффект	$1,3 \cdot 10^{-5}$	19,8
	$1,4 \cdot 10^{-5}$ (*)	20-25 (*)
Тепловое расширение	$1,12 \cdot 10^{-4}$	>30 (**)
	$1,50 \cdot 10^{-4}$ (**)	
Пироэлектрический + пьезоэлектрический эффект	$6,3 \cdot 10^{-5}$	>30 (**)
	$1,50 \cdot 10^{-4}$ (**)	

Экспериментальные значения, выделенные двумя звездочками (**), являются суммой соответствующих эффектов и неотделимы друг от друга.

Из полученных результатов видно, что вклад деформаций за счет оптического выпрямления оказывается намного меньше остальных по величине. Стоит отметить, что данный эффект может быть эффективен в случае тонких слоев и пленок и при фокусировке лазерного пучка высокой мощности. Наиболее быстрый из экспериментально зарегистрированных процессов предположительно связан с фотоиндуцированным током поляронов, амплитуда которого зависит от фотопроводимости. Экспериментальные и расчетные значения пьезофотовольтаических

деформаций хорошо соотносятся между собой. Наибольший вклад в деформационную картину вносят самые медленные тепловые эффекты.

4.6. Выводы к главе 4

Реализован комплексный аппаратно-методический подход для изучения обратимых фотоиндуцированных явлений в кристаллических материалах на лабораторном источнике рентгеновского излучения для исследования динамики пьезофотовольтаического эффекта в кристалле ниобата лития, легированного железом [A2].

Проведен комплекс предварительных измерений физических характеристик экспериментального образца, связанных с особенностями проявления в нем исследуемого и сопутствующих ему фотоиндуцированных эффектов [A2]. Предварительные измерения включали в себя регистрацию электрофизических характеристик образца, измерения эволюции рентгенодифракционных картин в условиях воздействия внешнего электрического поля высокой напряженности и лазерного излучения, а также регистрацию кинетики температуры поверхности кристалла [A2]. Времяразрешающие рентгенодифракционные измерения были проведены для трех порядков дифракции с временным разрешением в 100 и 25 мс [A2].

На примере сегнетоэлектрического кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ продемонстрирована эффективность разработанного подхода для изучения обратимых фотоиндуцированных процессов и его возможности по разделению вкладов независимых составляющих [A2]. Разделены вклады пьезофотовольтаического и пироэлектрического эффектов, а также теплового расширения кристаллической решетки в общую картину деформаций [A2].

По полученным экспериментальным данным определены характерные времена и величины фотоиндуцированных деформаций конкурирующих эффектов [A2]. Сравнение результатов расчетов, проведенных исходя из экспериментальных и литературных данных, подтвердило справедливость предложенной интерпретации зарегистрированных процессов [A2].

С учетом пространственной локализации и топологии засветки возможно выбрать наиболее подходящий эффект для решения соответствующих задач стрейнтроники при разработке электромеханических устройств. Возможности предлагаемого подхода могут быть существенно расширены при их использовании на высокоинтенсивных источниках синхротронного излучения и лазерах на свободных электронах [A2].

Достигнутое временное разрешение эксперимента недостаточно для изучения быстрого процесса, возникающего в начальный момент воздействия лазерного излучения. Большее временное разрешение может быть достигнуто при реализации разработанного подхода на синхротронном источнике рентгеновского излучения с быстрой системой регистрации дифрагированного сигнала.

Глава 5. Регистрация динамики процесса миграции фотоэлектронов

Реализация разработанного подхода на синхротроне позволит добиться существенно большего временного разрешения за счет высокой интенсивности рентгеновского излучения и возможности применения более чувствительного и быстродействующего детектирующего оборудования, а следовательно, зарегистрировать динамику быстрых фотоиндуцированных процессов.

Образцы представляли собой плоскопараллельные прямоугольные пластины среза (001) номинально чистого LiNbO_3 и легированного железом $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (Fe_2O_3 wt. 0,1%) размерами 10 мм × 10 мм и толщиной 0,5 мм. Образцы изготавливались из монокристаллов, грани (001) подвергались механохимической полировке с целью удаления нарушенного слоя.

5.1. Результаты эксперимента

Предварительно были измерены КДО кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ и LiNbO_3 для рефлекса 0012 в нормальных условиях. Регистрация дифрагированного рентгеновского излучения осуществлялось с плоскости, которой соответствует положительная полярность кристалла. Образцы были ориентированы так, как показано на рисунке 5.1.

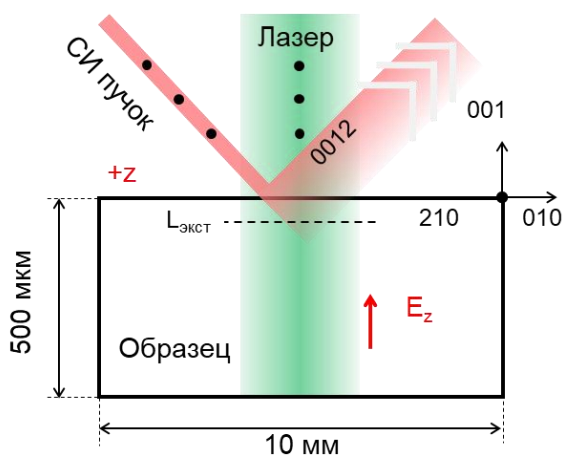


Рисунок 5.1 – Ориентация образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ и LiNbO_3 , относительно синхротронного пучка и схематическое представление геометрии падения лазерного импульса. Черными точками отображено направление поляризации пучков.

Полуширины зарегистрированных в нормальных условиях КДО кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ и LiNbO_3 лежат в диапазоне 10-14 угл.с., что свидетельствует о достаточно высокой степени структурного совершенства образцов.

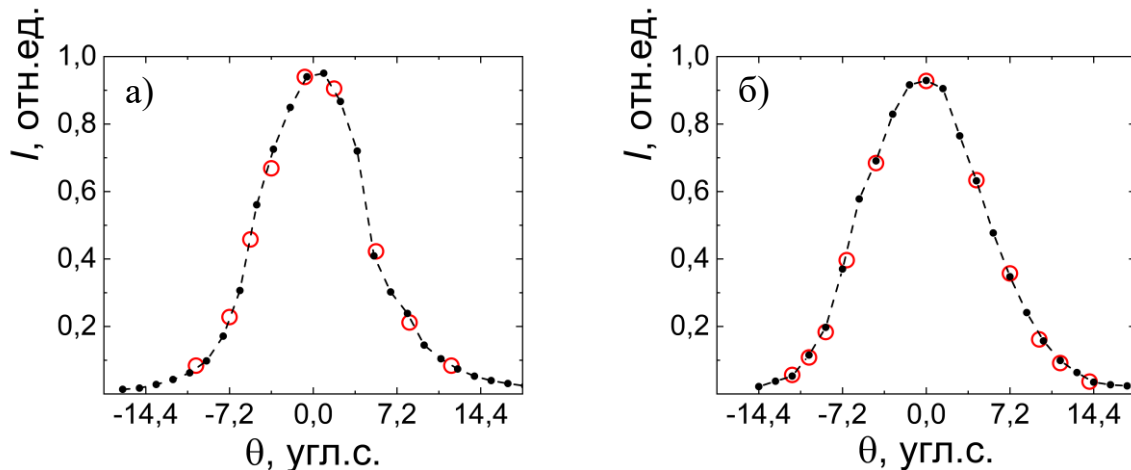


Рисунок 5.2 – КДО образцов (а) $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ и (б) LiNbO_3 , полученные в нормальных условиях (до воздействия лазерного излучения) для рефлекса 0012. Красными полыми кругами на графиках обозначены угловые положения, в которых осуществлялась регистрация дифрагированного сигнала с помощью времяразрешающей методики.

Одной из особенностей ОФЭ является зависимость выраженности эффекта от направления поляризации лазерного излучения относительно его кристаллографических осей [5]. Предварительные времяразрешающие измерения проводились с кристаллом $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ в качестве образца для определения условий, при котором эффект будет проявляться наиболее ярко.

Динамика КДО кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ регистрировалась при воздействии лазерного излучения при различных азимутальных углах φ , совпадающих с направлением поляризации лазерного излучения относительно кристаллографической оси X [$2\bar{1}0$]. Полученные массивы данных типа $I(\theta, t)$ представлены в виде трехмерных карт в координатах время–угол–интенсивность во временном диапазоне $-50 \dots +150$ нс ("0 нс" соответствует моменту начала воздействия лазерного импульса).

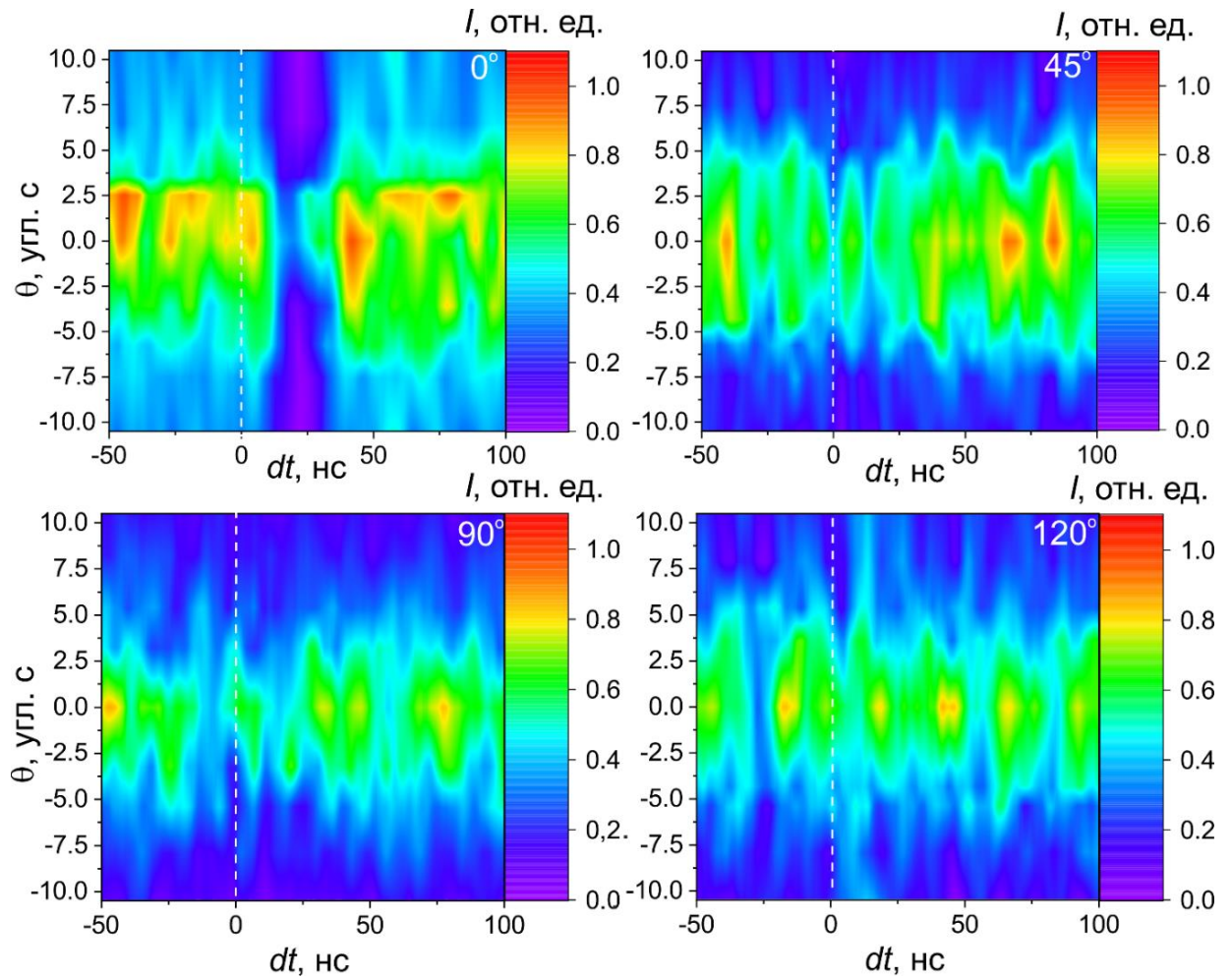


Рисунок 5.3 – Динамика КДО кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ (рефлекс 0012) при воздействии лазерного импульса (белая штриховая линия указывает начальный момент воздействия) для различных азимутальных углов φ , совпадающих с направлением поляризации лазерного излучения относительно кристаллографической оси $X [2\bar{1}0]$. Результаты построены в виде трехмерных карт (цветом обозначена интенсивность зарегистрированного сигнала при заданной временной задержке и угловом положении). В правом верхнем углу указано значение угла φ .

Представленный на рисунке 5.3 временной масштаб демонстрирует отклик кристаллической решетки на оптическое воздействие. Спустя некоторое время после лазерного импульса наблюдается резкое уменьшение интенсивности как в пике КДО, так и на его хвостах. Максимуму падения интенсивности соответствует 70% от ее исходной величины. За счет низкой скважности оптического лазера полученная статистика имеет флуктуации

интенсивности. Несмотря на это, результирующий эффект существенно превосходит шум (более 3σ), что позволяет отчетливо наблюдать временную зависимость обратимого процесса.

Амплитуда эффекта непосредственно зависит от направления поляризации лазерного излучения. В зависимости от азимутального угла поворота кристалла величина падения интенсивности, а также момент времени, в который оно достигает максимума, изменяются. Исходя из представленных экспериментальных данных наиболее яркий эффект (наибольшее уменьшение интенсивности) соответствует углу 0° (поляризация лазерного излучения сонаправлена с осью X). Спустя ~ 30 нс параметры КДО возвращаются к своему исходному значению.

С помощью времяразрешающей рентгенодифракционной методики в экспериментальной схеме «оптическая накачка – рентгеновское зондирование» была зарегистрирована динамика КДО кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ и LiNbO_3 для рефлекса 0012 с временным разрешением в 1 нс. Полученные по итогам измерений данные визуализировались в виде трехмерной карты, в которой по осям абсцисс и ординат были отложены время и угловое положение соответственно, а цветом отображалась интенсивность в относительных единицах. Исходный массив экспериментальных данных содержит в себе ≈ 32000 нс динамики КДО, однако при построении она ограничивалась временным диапазоном, в котором наблюдается отклик образца на воздействие лазерного импульса.

На рисунке 5.4а представлен фрагмент трехмерной карты длительностью 900 нс для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, который включает в себя интервал воздействия лазерного импульса и два полных периода обращения электронных сгустков накопительного кольца длительностью $T_{\text{нк}} = 414$ нс. На рисунках 5.4б и 5.4в изображены фрагменты трехмерной карты для легированного и номинально чистого образца соответственно во временном диапазоне $-50 \dots +100$ нс относительно лазерного импульса. Зеленой линией

обозначен момент воздействия лазерного импульса, ширина линии соответствует длительности импульса в выбранном временном масштабе.

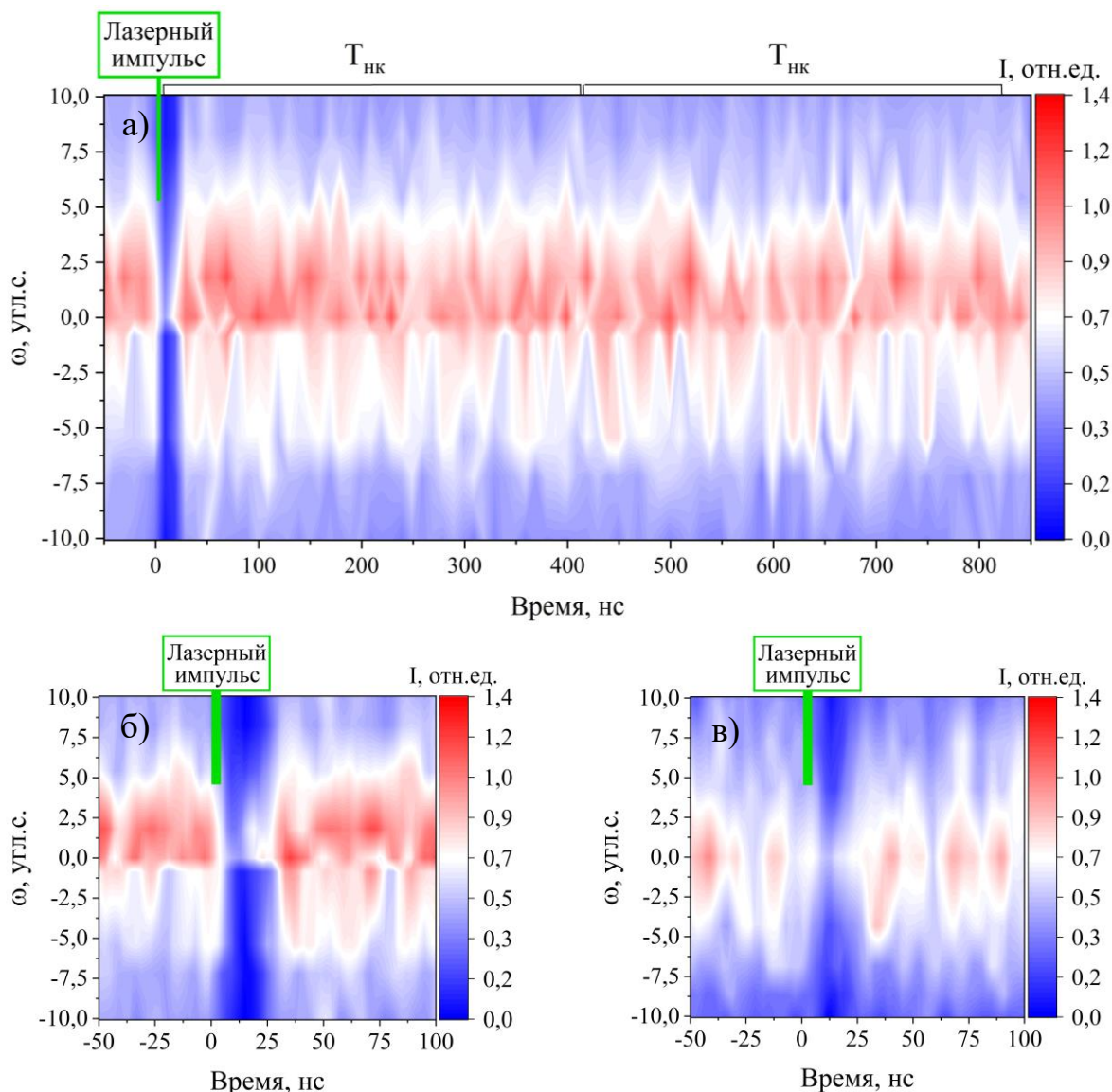


Рисунок 5.4 – (а) Динамика КДО кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, индуцированная воздействием лазерного импульса ($\tau = 4$ нс, $E = 2,6$ мДж), на временном интервале 900 нс, полученная для рефлекса 0012 ($T_{\text{сг}}$ – период обращения электронных банчей накопительного кольца источника КИСИ-Курчатов). Динамика КДО, индуцированная воздействием лазерного импульса, для (б) легированного железом $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ и (в) номинально чистого LiNbO_3 , рефлекс 0012.

Из рисунка 5.4 видно, что изменение рентгенодифракционных картин образцов наблюдается в течение ~ 35 нс после воздействия лазерного импульса. Наиболее ярко отклик кристалла проявляется в падении

интегральной интенсивности, которое сильнее выражено для образца, легированного железом.

Полученные трехмерные карты можно представить более наглядно в виде набора отдельных КДО. На рисунке 5.5 представлен набор КДО для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ в различные моменты времени, ограниченного диапазоном, в котором проявляется отклик образца на воздействие лазерного импульса. Пунктирной линией на рисунке обозначена исходная КДО образца.

Из рисунка 5.5 видно, что воздействие лазерного импульса приводит к значительному снижению интегральной интенсивности кривой, сопровождаемому сложной трансформацией ее формы, которая кроме того вносит вклад в смещение центра масс КДО. При этом спустя 35 нс параметры КДО почти полностью возвращаются к первоначальным значениям.

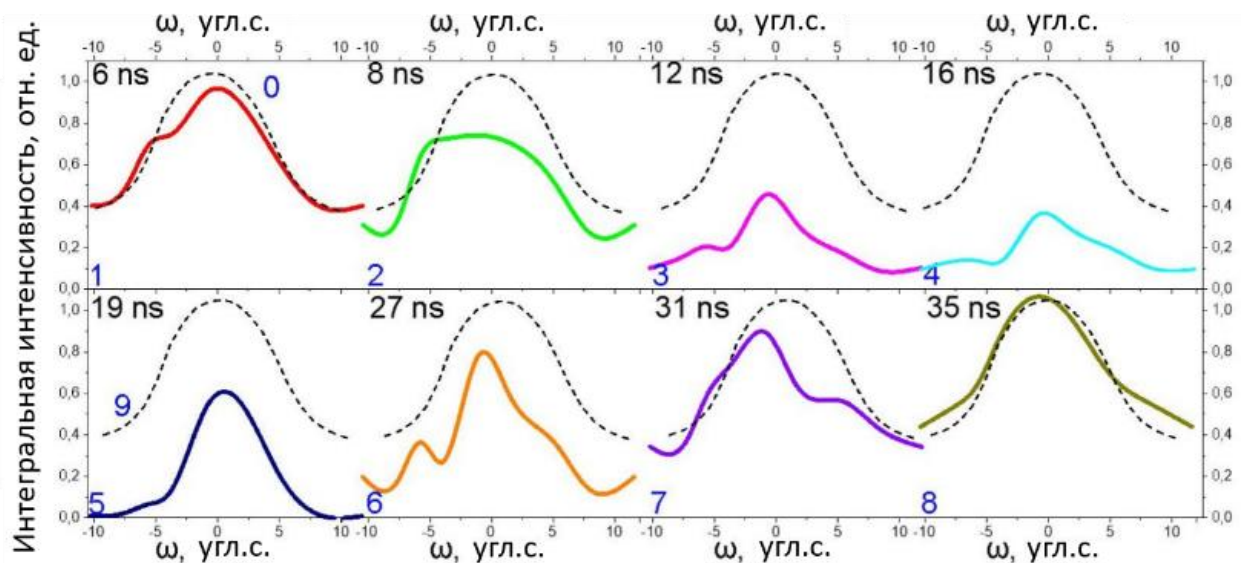


Рисунок 5.5 – КДО кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ рефлекса 0012 в различные моменты времени после воздействия лазерного импульса (пунктирной линией указана исходная КДО).

На рисунке 5.6 построена временная зависимость интегральной интенсивности и положения центра масс КДО кристалла $\text{НЛ}:\text{Fe}$, а также временная зависимость интегральной интенсивности номинально чистого НЛ. Зеленой областью на графике обозначен момент воздействия лазерного импульса, ее ширина соответствует длительности импульса.

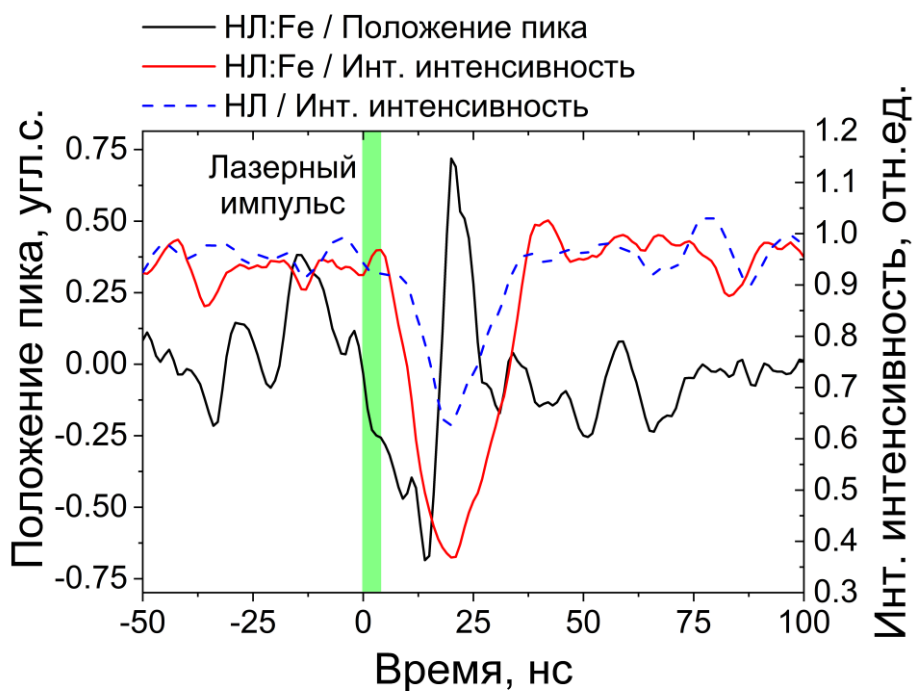


Рисунок 5.6 – Динамика положения пика КДО (черная кривая) и интегральной интенсивности (красная кривая) кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ в сравнении с динамикой интегральной интенсивности для номинально чистого LiNbO_3 (синяя пунктирная кривая). Зеленая область соответствует длительности воздействия лазерного импульса.

В интервале 0-20 нс после воздействия наблюдается падение интегральной интенсивности дифрагированного рентгеновского пучка (на ~60%), а положение пика КДО смещается в сторону меньших углов, достигая величины -0,7 угл.с. относительно исходного усредненного значения спустя ≈ 14 нс. Далее наблюдается симметричный скачок положения пика в сторону больших углов до +0,7 угл.с., после чего он возвращается к исходному положению.

В субмиллисекундном и миллисекундном масштабе времени [138] теплового дрейфа КДО или изменения его формы не наблюдалось. Более того, в течение нескольких часов непрерывной работы не было обнаружено никаких сдвигов КДО. На основании этих данных можно предположить, что температурные эффекты не оказывают существенного влияния на эксперимент.

Полученные результаты могут быть использованы для характеристики зарегистрированного процесса. Сдвиг пика КДО позволяет количественно оценить напряженность электрического поля, возникающего в результате ОФЭ, а также величину деформаций. Кроме того, временные характеристики процесса дают представление о механизме его возникновения. Как легированный, так и номинально чистый образцы демонстрируют отклик на лазерный импульс в пределах одинакового временного окна. Однако в легированном образце изменение интегральной интенсивности КДО проявляется наиболее выражено.

5.2. Обсуждение результатов

Необычной особенностью зарегистрированного эффекта является задержанный во времени отклик КДО на воздействие лазерного импульса, который наблюдается в наносекундном масштабе времен. Этот временной масштаб существенно превосходит временные задержки, обусловленные формированием и распространением фотоиндуцированных деформационных волн, которые как правило являются биполярными [139] и ранее наблюдались в кристаллах BiFeO_3 [140], GaAs [141] и PTO [142]. В случае ниобата лития, учитывая скорость звука ($v_L = 7,33$ нм/нс для продольных и $v_T = 3,57$ нм/нс для поперечных волн) [116], прохождение такой волны расстояния, соответствующего глубине экстинкции измеряемого рефлекса, должно происходить за времена порядка сотен пикосекунд, и его наблюдение в наносекундном масштабе времен маловероятно.

Таким образом, наблюдаемый эффект может быть интерпретирован как процесс формирования двойного экранирующего слоя в результате миграции фотоэлектронов. Внутреннее электрическое поле сегнетоэлектрического кристалла ниобата лития $E_{\text{int}} = 2,3\text{--}3,5$ кВ/мм [143, 144], обусловленное относительно высокой спонтанной поляризацией ~ 71 мкКл/см² [145], может быть частично экранировано еще до появления фотоэлектронов, например,

вакансиями или электронами примесей. Однако из-за низкой темновой проводимости приповерхностные поля будут слабо выражены.

В результате поглощения оптического излучения на примесных уровнях – Fe^{2+} в случае легированного железом и неконтролируемые примеси в случае номинально чистого образцов – в кристалле наблюдается инжекция электронов в зону проводимости. Стоит отметить, что в случае ниобата лития с примесью 0,1 wt. % Fe_2O_3 концентрация примесных центров (Fe^{2+}) составляет $\sim 10^{25} \text{ м}^{-3}$ [146], и фотоэлектроны формируются практически равномерно по толщине кристалла, поскольку рассчитанная для образца глубина проникновения оптического излучения составляет $1/\alpha = 0,91 \text{ мм}$. Нетермализованные фотоиндуцированные электроны вызывают когерентный сдвиговый ток, направленный вдоль вектора спонтанной поляризации [147, 148]. Этот сдвиговый ток вносит наибольший вклад в формирование ОФЭ в НЛ в условиях воздействия лазерного излучения в связи с высокой подвижностью фотоэлектронов от 10^{-3} до $10^{-1} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, и в условиях разомкнутой цепи электрическое поле насыщения ОФЭ может достигать значений до 10 кВ/мм [149, 150]. После перехода в зону проводимости фотоэлектроны термализуются, образуя малые поляроны и быстро теряют подвижность [151]. Малые поляроны захватываются ловушками, связанными с атомами Nb^{4+} вследствие их относительно низкой подвижности $\mu_p = 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [152], и имеют относительно большое время жизни: до 10^1 нс и более [153, 154]. Направленная миграция термализованных фотоэлектронов приводит к пространственному разделению отрицательных и положительных электрических зарядов (поляронов и дырок). Ток дрейфа фотоэлектронов направлен вдоль вектора спонтанной поляризации кристалла и приводит к образованию экранирующего слоя вблизи поверхности с напряженностью до нескольких кВ/мм, в результате чего происходит образование сильных пьезоэлектрических деформаций, которые искажают и расщепляют КДО спустя $\sim 10 \text{ нс}$ после воздействия лазерного излучения (см. рисунок 5.5).

Пьезоэлектрическая деформация кристалла НЛ:Fe, полученная исходя из смещения центра масс КДО, начинает формироваться после воздействия лазерного импульса и в течение 7 нс достигает величины $\Delta d/d = 0,68 \times 10^{-5}$, что соответствует экранирующему полю напряженностью $E_{sc} = 1,1$ кВ/мм. Изменение плотности поляризационного заряда поверхности кристалла можно оценить как $\delta\sigma_p = jt = Nq\mu_p E_{int}t$, ее величина составляет ~ 30 нКл/см². Индуцированное экранирующее электрическое поле с градиентом напряженности, зависящим от глубины, вызывает деформацию решетки и приводит к смещению центра масс КДО посредством активации компоненты d_{33} пьезоэлектрического тензора. Это приводит к возникновению области растяжения (приповерхностные экранирующие поля) и области сжатия (скомпенсированное внутреннее поле) внутри исходной решетки, в связи с чем форма КДО становится асимметричной и возникают сателлитные пики ~ 15 нс (см. рисунок 5.5). Впоследствии, через 20 нс, в результате рекомбинации поляронов, экранирующее поле постепенно уменьшается, и через ~ 35 нс после лазерного воздействия дифракционный пик возвращается к своей первоначальной симметричной форме.

Падение интегральной интенсивности КДО (рисунок 5.6) в том же временном интервале может быть связано с распространением бегущей волны деформаций. Сложная динамика КДО обусловлена неоднородным вкладом в дифрагированный сигнал по глубине, возникающий в результате интерференции слоев с различными параметрами решетки [155, 19]. Профиль распределения деформаций по глубине непрерывно изменяется в результате смещения границы экранирования. Экранирующее поле, направленное вдоль [001], вызывает сильную пьезоэлектрическую деформацию в этом направлении вследствие активации компоненты d_{33} пьезоэлектрического тензора, и гораздо меньшую вдоль ортогональных осей [156]. Таким образом и волна деформаций распространяется вдоль направления [001].

Описанный выше механизм схематически представлен на рисунке 5.7.

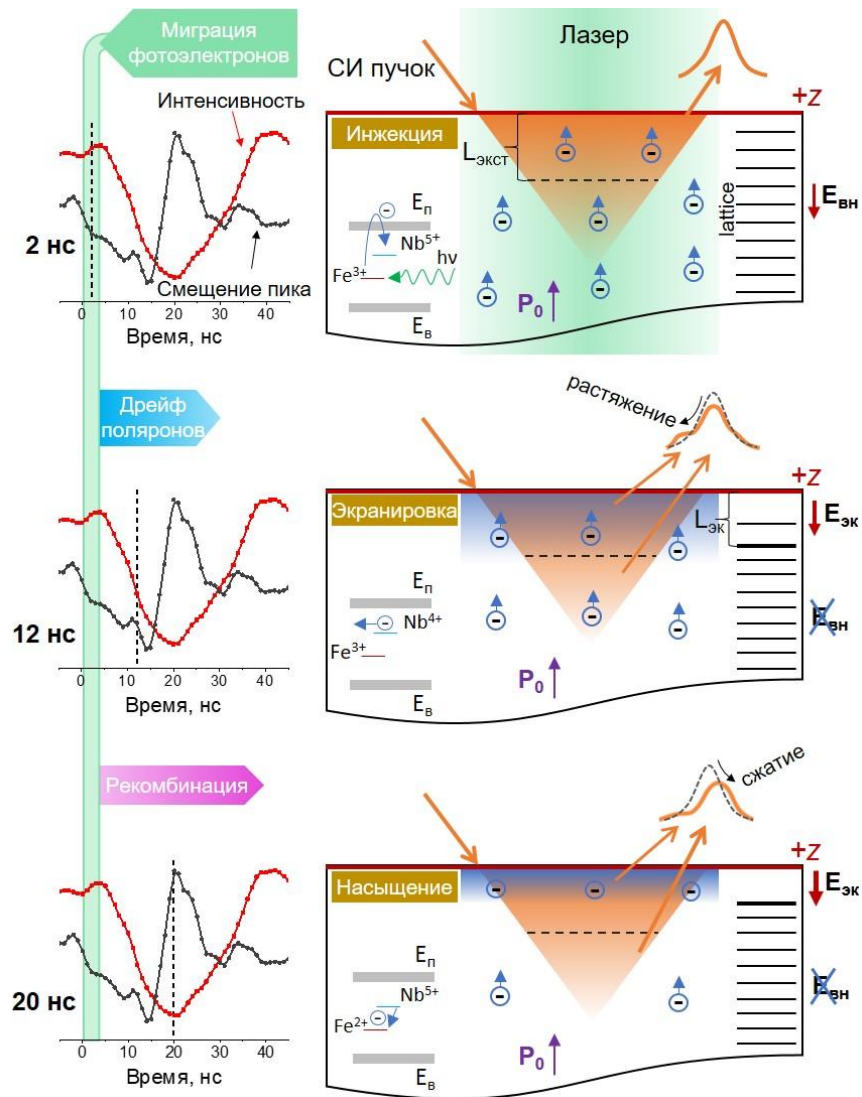


Рисунок 5.7 – Схематическое представление процесса эволюции параметров КДО в результате миграции фотоэлектронов и последующего формирования экранирующего заряженного слоя спустя (а) 2 нс, (б) 12 нс и (в) 20 нс после воздействия лазерного импульса. $E_{вн}$ – внутреннее электрическое поле, направленное антипараллельно вектору спонтанной поляризации P_0 ; $E_{эк}$ – экранирующее электрическое поле, характеризуемое глубиной экранировки $L_{эк}$; $L_{экст}$ – глубина экстинкции рентгеновского излучения.

Предложенная модель подтверждается результатами, полученными для номинально чистого НЛ (рис. 5.4в, 5.6). Из-за наличия неконтролируемых примесей и дефектов этот кристалл также демонстрирует задержанный во времени отклик на воздействие лазерного импульса в том же интервале времен. Однако величина наблюдаемого эффекта в нелегированном образце значительно меньше. При меньших концентрациях примесей в кристалле

эффективность компенсирующих полей снижается, что приводит к неполному экранированию фотоиндуцированными носителями. Стоит также отметить, что изменение параметров КДО в рамках зарегистрированного эффекта зависят от поляризации лазерного излучения: поворот оптической поляризации на $\pi/2$ уменьшает величину эффекта на порядок, что подтверждает связь зарегистрированного эффекта с ОФЭ [151] (рисунок 5.3).

5.3. Выводы к главе 5

Реализован комплексный аппаратно-методический подход для изучения обратимых фотоиндуцированных явлений в кристаллических материалах на синхротронном источнике рентгеновского излучения для изучения динамики пьезофотовольтаического эффекта в номинально чистом кристалле ниобата лития и кристалле ниобата лития, легированного железом [A5].

Зарегистрирована динамика рентгенодифракционных картин кристаллов ниобата лития и ниобата лития с примесью железа с временным разрешением в 1 нс при их накачке наносекундными лазерными импульсами с малой энергией [A5]. Обнаружен необычный задержанный во времени эффект, проявляющийся в последовательном смещении центра масс КДО и падении интегральной интенсивности, постепенно нарастающие и полностью спадающие за времена ~ 35 нс [A5].

Динамика амплитуды деформаций кристаллической решетки отражает процесс формирования и последующего распада двойного электрического слоя за счет направленной миграции фотоэлектронов вследствие объемного фотовольтаического эффекта. В случае нелегированного кристалла зарегистрированные процессы происходят за тот же временной интервал, но имеют существенно меньшие амплитуды [A5].

Временное разрешение в 1 нс, достигаемое в экспериментах, позволяет успешно исследовать динамику лазерно-индуцированных процессов в LiNbO_3 , а использование сравнительно небольшого флюенса $0,2 \text{ Дж/см}^2$ лазерных импульсов низкой скважности существенно облегчает

интерпретацию экспериментальных данных, поскольку ограничивает возможность проявления и степень выраженности сопутствующих эффектов [A5].

В целом представленные результаты показывают новые возможности получения информации о механизмах направленной миграции фотоэлектронов, в том числе динамики формирования заряженных слоев и деформаций в кристаллах [A5].

Заключение

Проведен анализ фотоиндуцированных эффектов, наблюдаемых в кристалле ниобата лития, способных по отдельности или в комбинации приводить к формированию деформаций кристаллической решетки при интенсивности лазерного излучения ниже пробойного значения.

Разработан аппаратно-методический подход для исследования обратимых фотоиндуцированных эффектов в кристаллических материалах, основанный на применении методов рентгеновской дифрактометрии, в частности методики времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии, и комплементарных методов.

Собрана экспериментальная установка для реализации предложенного аппаратно-методического подхода на базе лабораторного дифрактометра. На подготовленной экспериментальной установке проведены исследования фотоиндуцированных процессов в кристалле ниобата лития с примесью железа при длительном воздействии лазерного излучения. Из зарегистрированной динамики кривой дифракционного отражения получена временная зависимость положения рентгенодифракционного пика, исходя из которой по амплитудам и временам формирования деформаций отделены друг от друга различные фотоиндуцированные эффекты – пьезофотовольтаический эффект, пироэлектрический эффект и тепловое расширение кристаллической решетки. Сопоставимость результатов оценки вкладов отдельных эффектов, полученных из экспериментальных и литературных данных, подтверждает предложенную интерпретацию результатов эксперимента.

Подготовлена экспериментальная установка на базе рентгенодифракционной синхротронной экспериментальной станции для реализации разработанного аппаратно-методического подхода с целью исследования быстрых фотоиндуцированных процессов. В кристалле ниобата лития с примесью железа зарегистрирован необычный задержанный во времени эффект при воздействии лазерного импульса длительностью 4 нс,

проявляющийся в смещении положения центра масс кривой дифракционного отражения и падении интегральной интенсивности, которые наблюдаются в течение ~ 35 нс после воздействия импульса накачки. Исходя из характера изменения параметров кривой дифракционного отражения определено, что наблюдаемый эффект обусловлен формированием и последующим распадом двойного электрического слоя в результате инъекции, направленной миграции и последующей рекомбинации фотоэлектронов согласно механизму объемного фотовольтаического эффекта.

Ряд вопросов, связанных с динамикой пьезофотовольтаического эффекта и особенностями проявления ОФЭ остаются нерешенными. Известно, что формированию электрического поля предшествует инъекция нетермализованных фотоэлектронов и их направленная миграция, в результате чего происходит первичное разделение носителей заряда. Нетермализованные фотоэлектроны обладают малым временем жизни, в связи с чем регистрация динамики этого процесса является нетривиальной задачей. Отдельный интерес представляет переходной этап термализации фотоэлектронов, при котором меняется характер и скорость зарядопереноса. Также стоит отметить, что воздействие коротких лазерных импульсов сопровождается процессом формирования и распространения в кристалле акустических волн, что также представляет интерес для исследования. Помимо этого, существует множество иных фотоиндуцированных явлений в функциональных кристаллических материалах, имеющих обратимый характер, которые могут быть изучены с помощью разработанного аппаратно-методического подхода.

В дальнейшем планируется развитие представленного в работе аппаратно-методического подхода. Применение лазера накачки с высокой частотой повторения импульсов позволит существенно повысить соотношение сигнал/шум, при этом сократив время проведения эксперимента. Интеграция в экспериментальную установку быстродействующего высокочувствительного рентгеновского детектора совместно с аналого-

цифровым преобразователем с большим количеством гигавыборок в секунду увеличит временное разрешение до ~ 300 пс. Значительное улучшение временного разрешения эксперимента возможно в случае проведения измерений на синхротронном источнике более позднего поколения или рентгеновского лазера на свободных электронах, однако в случае последнего возникают осложнения, связанные с малой частотой повторения рентгеновских импульсов.

Выводы и основные результаты работы

1. Предложен и реализован комплексный аппаратно-методический подход, позволяющий исследовать обратимые фотоиндуцированные явления в функциональных кристаллических материалах и разделять их между собой исходя из параметров формируемых ими деформаций, основанный на применении методов рентгеновской дифрактометрии и комплементарных методов.

2. Впервые на лабораторном дифрактометре реализована экспериментальная схема «оптическая накачка – рентгеновское зондирование» для проведения времяразрешающих рентгенодифракционных исследований фотоиндуцированных процессов в монокристалле ниобата лития с временным разрешением 25 мс, предельное временное разрешение которой составляет 100 нс.

3. На основе предложенного комплексного подхода разработана времяразрешающая синхротронная методика в экспериментальной схеме «оптическая накачка – рентгеновское зондирование», позволяющая исследовать обратимые фотоиндуцированные процессы (в том числе относительно долгие) в субмиллисекундном масштабе времен с субнаносекундным временным разрешением. Данная методика была реализована для регистрации динамики пьезофотовольтаического эффекта в кристаллах ниобата лития и ниобата лития, легированного железом, с временным разрешением в 1 нс.

4. При помощи разработанного комплексного подхода экспериментально обнаружен и отделен от других фотоиндуцированных эффектов пьезофотовольтаический эффект в кристалле ниобата лития с примесью железа бесконтактным способом в режиме разомкнутой цепи, а также определены его основные параметры (временные характеристики и амплитуда).

5. В кристалле ниобата лития с примесью железа зарегистрирован процесс направленной миграции фотоэлектронов и формирования их скоплением двойного электрического слоя исходя из динамики изменения параметров рентгенодифракционных картин, наблюдаемой в течение ~ 35 нс после воздействия лазерного импульса.

Список авторских публикаций по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS и РИНЦ:

A1. **Ф.С. Пиляк**, А.Г. Куликов, Ю.В. Писаревский, А.Е. Благов, М.В. Ковальчук. Разделение механизмов фотоиндуцированных деформаций в кристаллах с помощью времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии // *Кристаллография* **67**, 850-858 (2022), DOI: 10.31857/S0023476122050125

A2. **F.S. Pilyak**, A.G. Kulikov, V.M. Fridkin, Yu.V. Pisarevsky, N.V. Marchenkov, A.E. Blagov, M.V. Kovalchuk. Bulk piezo-photovoltaic effect in LiNbO₃ // *Physica B: Condensed Matter* **604**, 412706 (2021), DOI: 10.1016/j.physb.2020.412706

A3. Marchenkov N., Mareev E., Kulikov A., **Pilyak F.**, Ibragimov E., Pisarevskii Yu., Potemkin F. Hybrid approach for multiscale and multimodal time-resolved diagnosis of ultrafast processes in materials via tailored synchronization of laser and X-ray sources at MHz repetition rates // *Optics* **5**(1), 1-10 (2024), DOI: 10.3390/opt5010001

A4. М.В. Ковальчук, Е.И. Мареев, А.Г. Куликов, **Ф.С. Пиляк**, Н.Н. Обыденнов, Ф.В. Потёмкин, Ю.В. Писаревский, Н.В. Марченков, А.Е. Благов. Субнаносекундная рентгенодифракционная методика изучения лазерно-индуцированных поляризационно-зависимых процессов на КИСИ-Курчатов // *Кристаллография* **69**, 52-60 (2024), DOI: 10.31857/S0023476124020053

A5. **F.S. Pilyak**, E.I. Mareev, A.G. Kulikov, N.M. Asharchuk, N.N. Obydenov, Y.V. Pisarevsky, A.E. Blagov, F.V. Potemkin, M.V. Kovalchuk. Charge separation and directed migration of photoelectrons in LiNbO₃:Fe crystals after excitation by nanosecond laser pulses // *Physical Review B* **110**(10), L100302 (2024), DOI: 10.1103/PhysRevB.110.L100302

Иные публикации:

A6. Пиляк Ф.С. Исследование структурных изменений, вызванных воздействием лазерного излучения, в кристаллах LiNbO₃:Fe при помощи

метода времяразрешающей дифрактометрии // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» / Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова. Москва. 2019.

A7. F.S. Pilyak, A.E. Blagov, A.G. Kulikov, N.V. Marchenkov, Y.V. Pisarevsky, V.M. Fridkin, M.V. Kovalchuk. Structural changes in $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ single crystals induced by high intensity laser irradiation // RACIRI Summer School 2019 / Svetlogorsk, Kaliningrad District. Russia. 2019. P. 59.

A8. Пиляк Ф.С., Благов А.Е., Куликов А.Г., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В., Фридкин В.М., Ковальчук М.В. Рентгенодифракционные исследования структурных изменений в кристаллах LiNbO_3 , вызванных воздействием лазерного излучения // Труды двенадцатого ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» / Черногловка. 2019.

A9. Пиляк Ф.С., Благов А.Е., Куликов А.Г., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В., Фридкин В.М., Ковальчук М.В. Исследование структурных изменений, вызванных воздействием лазерного излучения, в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ методами времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии // Восьмая междунар. конф. «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» / Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС». Москва. 2019. С. 178.

A10. Ф.С. Пиляк, А.Г. Куликов, В.М. Фридкин, Ю.В. Писаревский, Н.В. Марченков, А.Е. Благов, М.В. Ковальчук. Обнаружение и исследование объемного пьезофотовольтаического эффекта в кристаллах ниобата лития, легированных железом // Десятая междунар. конф. по фотонике и информационной оптике / Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ». Москва. 2021. С. 341-342.

A11. Пиляк Ф.С., Куликов А.Г., Фридкин В.М., Писаревский Ю.В., Благоев А.Е., Ковальчук М.В. Обнаружение и исследование объемного пьезофотовольтаического эффекта в кристаллах ниобата лития легированных железом // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» / Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова. Москва. 2021.

A12. Пиляк Ф.С., Куликов А.Г., Фридкин В.М., Писаревский Ю.В., Марченков Н.В., Благоев А.Е., Ковальчук М.В. Перестройка реальной структуры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, индуцированная лазерным излучением // Девятая междунар. конф. «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» / Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС». Москва. 2021. С. 139.

A13. Пиляк Ф.С., Куликов А.Г., Писаревский Ю.В., Благоев А.Е., Ковальчук М.В. Разделение вкладов фотоиндуцированных деформационных процессов в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ с помощью времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии // IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции" 20-22 апреля 2022 г. / Москва. 2022. С. 131–132. ISBN: 978-5-6045579-5-2.

A14. Пиляк Ф.С., Куликов А.Г., Ибрагимов Э.С., Рыбин Н.П., Писаревский Ю.В., Благоев А.Е. Комплексная методика исследования электрофизических свойств и фотовольтаических процессов в кристаллах с использованием рентгеновской дифрактометрии с различным временным разрешением // Успехи в химии и химической технологии. Москва. 2022. Т. 36. № 7 (256). С. 118-121.

A15. F.S. Pilyak, A.G. Kulikov, E.S. Ibragimov, Yu.V. Pisarevsky, M.V. Kovalchuk. A Complex X-ray Diffraction Technique for Studying Electrophysical Properties and Photovoltaic Processes in Crystals // XIV International Symposium "Radiation from Relativistic Electrons in Periodic Structures" & VIII International Conference "Electron, Positron, Neutron and X-ray Scattering under the External

Influences" / Yerevan-Tsaghkadzor, Republic of Armenia. 2023. P. 82-83. ISBN: 987-9939-1-1735-5.

A16. Е.И. Мареев, А.Г. Куликов, Ф.С. Пиляк, А.Е. Благов, Н.В. Марченков, Ю.В. Писаревский. Синхротронная времяразрешающая методика регистрации лазерно-индуцированных деформаций, и ее реализация для наблюдения пьезофотовольтаического эффекта в ниобате лития // Международный форум природоподобных технологий Курчатов ФСНИ-2023. Москва. 2023.

A17. Fedor Pilyak, Evgeniy Mareev, Anton Kulikov, Nika Asharchuk, Nikolai Obydenov, Eduard Ibragimov, Yury Pisarevsky, Nikita Marchenkov, Alexandr Blagov, Fedor Potemkin, Mikhail Kovalchuk. Синхротронная времяразрешающая методика регистрации лазерно-индуцированных деформаций, и ее реализация для наблюдения пьезофотовольтаического эффекта в ниобате лития // Синхротронное излучение и лазеры на свободных электронах СИ и ЛСЭ – 2024. Новосибирск. 2024.

A18. Патент №2830098 Российская Федерация, МПК G01N 23/20 (2006.01), МПК G01N 25/00 (2006.01). Устройство для регистрации рентгенодифракционных параметров кристалла при воздействии лазерного излучения: №2023131090: заявлено 28.11.2023: опубликовано 12.11.2024 / Куликов А.Г., Пиляк Ф.С., Писаревский Ю.В., Благов А.Е., Ковальчук М.В.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». – 12 с. : 4 ил.

A19. Mareev E.I., Kulikov A.G., Pilyak F.S., Asharchuk N.M., Obydenov N.N., Pisarevsky Y.V., Blagov A.E., Potemkin F.V. Laser pump – X-ray probe diagnostics of nanosecond dynamics in LiNbO_3 // 31th International conference on Advanced Laser Technologies (ALT-2024). Владивосток. 2024.

A20. Обыденнов Н.Н., Мареев Е.И., Куликов А.Г., Пиляк Ф.С., Писаревский Ю.В., Благов А.Е., Потёмкин Ф.В. Time-resolved X-ray diffraction analysis of laser-induced crystal lattice dynamics with polarization sensitivity // VIII

International Conference on Ultrafast Optical Science «UltrafastLight-2024». Москва. 2024.

A21. Обыденнов Н.Н., Мареев Е.И., Пиляк Ф.С., Куликов А.Г., Писаревский Ю.В., Потёмкин Ф.В. Динамика лазерно-индуцированных пьезовольтаических эффектов в ниобате лития // XVIII Курчатовская молодежная научная школа. Москва. 2025.

A22. Obydenov N.N., Mareev E.I., Kulikov A.G., Pilyak F.S., Pisarevsky Yu V., Blagov A.E., Potemkin F.V. Time-resolved X-ray diffraction analysis of laser-induced piezo-photovoltaic effect in iron doped lithium niobate // IX International Conference on Ultrafast Optical Science «UltrafastLight-2025». Москва. 2025.

Список цитируемой литературы

1. Yan H., Feng Z., Shang S., et al. / A piezoelectric, strain-controlled antiferromagnetic memory insensitive to magnetic fields // Nature nanotechnology 14(2), 131 (2019).
2. Lei N., Devolder T., Agnus G., et al. / Strain-controlled magnetic domain wall propagation in hybrid piezoelectric/ferromagnetic structures // Nature communications 4(1), 1378 (2013).
3. Hunter D., Osborn W., Wang K. et al. / Giant magnetostriction in annealed $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ thin-films // Nature communications 2, 518 (2011).
4. Ковальчук М.В., Благоев А.Е., Куликов А.Г. и др. / Возникновение необычных неферроидных доменов в кристаллах TeO_2 под действием внешнего электрического поля // Кристаллография 59(6), 950 (2014).
5. Sturman B.I., Fridkin V.M. The Photovoltaic and Photorefractive Effects in Noncentrosymmetric Materials. Philadelphia: Gordon and Breach Sci. Publ., 1992. 238 p.
6. Zhukov S.G., Fetisov G.V., Aslanov L.A. / The influence of laser radiation on X-ray diffraction in ferroelectric crystals with nonlinear optical properties // Journal of applied crystallography 24(1), 74 (1991).
7. Abramov N.A., Voronov V.V., Kuzminov Y.S. / Local photodeformation in crystals of $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ // Ferroelectrics 22(1), 649 (1978).
8. Calamitout M., Chrysanthakopoulos N., Papaioannou G. et al. / Dynamics of photodeformations and space charge field in photorefractive Fe:LiNbO_3 studied with synchrotron area diffractometry // Journal of Applied Physics 102(8) (2007).
9. Holtz M., Hauf C., Salvador A.A.H. et al. / Shift-current-induced strain waves in LiNbO_3 mapped by femtosecond x-ray diffraction // Physical Review B 94(10), 104302 (2016).
10. K.K. Wong. Properties of lithium niobate. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 2002. 421 p.

11. Bragg W. L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays //Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character. – 1913. – Т. 89. – №. 610. – С. 248-277.
12. А.М. Афанасьев. Рентгенодифракционная диагностика субмикрованных слоев / А.М. Афанасьев – Москва: Наука, 1989. – 151с.
13. D.K. Bowen. High resolution X-ray diffractometry and topography / D.K. Bowen, Brian K. Tanner – Taylor & Francis, 1998. – 252с.
14. В.А. Бушуев. Зеркальное отражение рентгеновских лучей в условиях скользящей дифракции / В.А. Бушуев, А.П. Орешко – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 2002. – 56 с.
15. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Том 1. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии. // - 1979. – 384с.
16. Fewster P.F. / Reciprocal space mapping // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences 22(2), 69 (1997).
17. Благов А.Е., Марченков Н.В., Писаревский Ю.В., и др. // Кристаллография 58, 51 (2013).
18. Irzhak D., Roshchupkin D. / Piezoelectric strain coefficients in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.3}\text{Ta}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$ and $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystals // AIP Advances 3, 102108 (2013).
19. Kulikov A.G., Blagov A.E., Ilin A.S., et al. / Anisotropy and kinetics of the migration-induced layer formation in TeO_2 // Journal of Applied Physics 127, 065106 (2020).
20. Куликов А.Г., Благов А.Е., Марченков Н.В., и др. / Быстрые приповерхностные изменения дефектной структуры в кристаллах тетрабората лития во внешнем электрическом поле // Физика твердого тела 62, 2120 (2020).
21. Марченков Н.В., Куликов А.Г., Аткин И.И., и др. / Метод времяразрешающего рентгенодифракционного картирования обратного

пространства в условиях воздействия электрического поля на кристалл // Успехи физических наук 189, 187 (2019).

22. Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В., и др. / Эволюция кривых дифракционного отражения рентгеновских лучей в кристаллах парателлурита и фторида лития при воздействии интенсивным ультразвуком // Физика твердого тела 59, 947 (2017).

23. Mkrtchyan A.R., Blagov A.E., Kocharyan V.R., et al. / Distribution of Deformations in the Oscillating X-Ray Acoustic Element Based on the X-Cut Quartz Crystal // Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences) 54, 210 (2019).

24. Куликов А.Г., Марченков Н.В., Благов А.Е., и др. / Рентгенотопографические исследования кварцевых резонаторов с “тройным” электродом // Акустический журнал 62, 675 (2016).

25. Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Таргонский А.В., и др. / Rocking curve measurement for deformed crystals using an adaptive X-ray optical bending monochromator // Кристаллография 63, 708 (2018).

26. Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Таргонский А.В., и др. / Методика регистрации карт обратного пространства с временным разрешением с применением адаптивных элементов рентгеновской оптики // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 3 (2020).

27. Лидер В.В. / Методы рентгеновской дифракционной топографии (Обзор) // Физика твердого тела 63(2), 165 (2021).

28. Ibragimov E.S., Pilyak F.S., Kulikov A.G., et al. / Investigation of the Spatial Distribution of Deformations in Quartz Piezo Elements by the X-Ray Topography Method // Acoustical Physics 70, 465 (2024).

29. Lang A. R. International Tables for Crystallography. 2006. V. C. P. 113–123.

30. Philip A., Meyssonier J., Kluender R.T. & Baruchel J. / Three-dimensional rocking curve imaging to measure the effective distortion in the

neighbourhood of a defect within a crystal: an ice example // *Applied Crystallography* 46, 842 (2013).

31. Y. A. Eliovich, A. E. Blagov, A. G. Kulikov, et al. / Adaptive X-Ray Optical Elements Based on Bending Piezoactuators: Possibilities and Prospects of Practical Application. // *Crystallography Reports* 67, 1041 (2022).

32. Kohn V.G., Kulikov A.G., Prosekov P.A., et al. / Synchrotron radiation diffraction in a single crystal of paratellurite investigated with a new experimental scheme. // *Journal of Synchrotron Radiation* 27, 378 (2020).

33. Eliovich I.A., Petrov I.I., Akkuratov V.I., et al. / Triple crystal high resolution x-ray diffraction setup based on adaptive bending X-ray optics (ABXO) elements functioning in fully resonant mode // *Measurement*, 118255 (2025).

34. Marchenkov N.V., Kulikov A.G., Petrenko A.A., et al. / Laboratory time-resolved X-ray diffractometry for investigation of reversible structural changes induced in single crystals by external electric field // *Review of Scientific Instruments* 89(9), (2018).

35. Gorfman S. / Sub-microsecond X-ray crystallography: Techniques, challenges, and applications for materials science // *Crystallography reviews* 20(3), 210 (2014).

36. Annaka S., Nemoto A. / Piezoelectric constants of α -quartz determined from dynamical X-ray diffraction curves // *Applied Crystallography* 10, 354 (1977).

37. А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, С.А. Асеев. Методы детектирования ультрабыстрой динамики вещества. // -2022. -520 с.

38. Abraham H, Lemoine T *Compt. Rend.* 129 206 (1899)

39. Lider V.V. / Pumping and X-ray probing technique // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* 195, 962 (2025).

40. Grünbein M.L., Stricker M., Nass Kovacs G., et al. / Illumination guidelines for ultrafast pump–probe experiments by serial femtosecond crystallography // *Nature methods* 17, 681 (2020).

41. Ischenko A.A., Golubkov V.V., Spiridonov V.P., et al. / A stroboscopical gas-electron diffraction method for the investigation of short-lived molecular species // J. Appl. Phys., V. 32, P. 161 (1983).
42. Williamson S., Mourou G. and Li J.C.M. / Time-resolved laser-induced phase transformation in aluminum // MRS Online Proceedings Library 35, 87 (1984).
43. Zewail A., Thomas J. M. 4D electron microscopy: imaging in space and time. London: Imperial college press, 2010.
44. Chergui M., Zewail A.H. / Electron and x-ray methods of ultrafast structural dynamics: advances and applications // Chem. Phys. Chem. V. 10, P. 28 (2009).
45. Miller R.J.D. / Mapping atomic motions with ultrabright electrons: The chemists' Gedanken experiment enters the lab frame // Annual Review of Physical Chemistry, V. 65, P. 583 (2014).
46. Ischenko A.A., Aseyev S.A. Time Resolved Electron Diffraction: for Chemistry, Biology and Materials Science (USA, San Diego: Elsevier, 2014).
47. Ischenko A.A., Weber P.M., Miller R.J.D. / Capturing chemistry in action with electrons: realization of atomically resolved reaction dynamics // Chemical reviews, V. 117. P. 11066 (2017).
48. Cao J., Wilson K.R. / Ultrafast x-ray diffraction theory // The Journal of Physical Chemistry A. V. 102, P. 9523 (1998).
49. Gaffney K.J., Chapman H.N. / Imaging atomic structure and dynamics with ultrafast X-ray scattering // Science, V. 316, P. 1444 (2007).
50. Schotte F., Lim M., Jackson T.A., et al. / Watching a protein as it functions with 150-ps time-resolved x-ray crystallography // Science, V. 300, P. 1944 (2003).
51. Minitti M.P., Budarz J.M., Kirrander A., et al. / Imaging molecular motion: femtosecond x-ray scattering of an electrocyclic chemical reaction // Physical Review Letters, V. 114, P. 255501 (2015).

52. Lin S.H., Chao C.H., Ma H. & Rentzepis P.M. / Proc. SPIE 2521, 258 (1995).
53. Srajer V., Teng T.Y., Ursby T., et al. / Photolysis of the carbon monoxide complex of myoglobin: nanosecond time-resolved crystallography // Science 274, 1726 (1996).
54. Schoenlein R.W., Leemans W.P., Chin A.H., et al. / Femtosecond X-ray pulses at 0.4 Å generated by 90 Thomson scattering: a tool for probing the structural dynamics of materials // Science 274, 236 (1996).
55. Guo T., Rose-Petruck C., Jimenez R., et al. / Picosecond-milliangstrom resolution dynamics by ultrafast x-ray diffraction // Proc. SPIE 3157, 84 (1997).
56. Rischel C., Rousse A., Uschmann I., et al. / Femtosecond time-resolved X-ray diffraction from laser-heated organic films // Nature 390, 490 (1997).
57. Wark, J. / Time-resolved X-ray diffraction // Contemporary Physics 37, 205 (1996).
58. Lee Y., et al. A comparative review of time-resolved x-ray and electron scattering to probe structural dynamics // Structural Dynamics 11 (2024).
59. J. Haddad, B. Bousquet, L. Canioni, P. Mounaix / Review in terahertz spectral analysis // TrAC Trends in Analytical Chemistry, 44, 98 (2013).
60. P. Gilch, I. Hartl, Q. An, W. Zinth, J. Phys. / Photolysis of Triiodide Studied by Femtosecond Pump–Probe Spectroscopy with Emission Detection // The Journal of Physical Chemistry A, 106, 1647 (2002).
61. A. Kirilyuk, A. V. Kimel, T. Rasing / Ultrafast optical manipulation of magnetic order // Reviews of Modern Physics, 82, 2731 (2010).
62. R. Gutzler, M. Garg, C. R. Ast, et al. / Light–matter interaction at atomic scales // Nature Reviews Physics, 3, 441 (2021).
63. T. Kubacka, J. A. Johnson, M. C. Hoffmann, et al. / Large-amplitude spin dynamics driven by a THz pulse in resonance with an electromagnon // Science, 343, 1333 (2014).
64. C. Kwamen, M. Rössle, W. Leitenberger, et al. / Time-resolved X-ray diffraction study of the structural dynamics in an epitaxial ferroelectric thin

Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ film induced by sub-coercive fields // *Applied Physics Letters*, 114, 162907 (2019).

65. J. Hebling, K. Yeh, M. Hoffmann, K. Nelson / High-power THz generation, THz nonlinear optics, and THz nonlinear spectroscopy // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 14, 345 (2008).

66. M. Kozina, M. Fechner, P. Marsik, et al. / Terahertz-driven phonon upconversion in SrTiO₃ // *Nature Physics*, 15, 387 (2019).

67. Y. Zhu, F. Chen, J. Park, et al. / Structural imaging of nanoscale phonon transport in ferroelectrics excited by metamaterial-enhanced terahertz fields // *Physical Review Materials*, 1, 060601 (2017).

68. Y.M. Sheu, S.A. Trugman, L. Yan, et al. / Using ultrashort optical pulses to couple ferroelectric and ferromagnetic order in an oxide heterostructure // *Nature Communications*, 5, 5832 (2014).

69. M. Lejman, G. Vaudel, I. C. Infante, et al. / Giant ultrafast photo-induced shear strain in ferroelectric BiFeO₃ // *Nature Communications*, 5, 4301 (2014).

70. K. Takahashi, N. Kida, M. Tonouchi / Terahertz Radiation by an Ultrafast Spontaneous Polarization Modulation of Multiferroic BiFeO₃ Thin Films // *Physical Reviews Letters*, 96, 117402 (2006).

71. H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, et al. / Novel electronic ferroelectricity in an organic charge-order insulator investigated with terahertz-pump optical-probe spectroscopy // *Scientific Reports*, 6, 20571 (2016).

72. G. Luca, M. Rossell, J. Schaab, et al. / Domain wall architecture in tetragonal ferroelectric thin films // *Advanced Materials*, 29, 1605145 (2017).

73. J. Y. Chauleau, E. Haltz, C. Carretero, et al. / Multi-stimuli manipulation of antiferromagnetic domains assessed by second-harmonic imaging // *Nature Materials*, 16, 803 (2017).

74. H. Yokota, J. Kaneshiro, Y. Uesu / Optical second harmonic generation microscopy as a tool of material diagnosis // *Hindawi Phys. Res. Int.*, 2012, 704634, 1 (2012).

75. J. Nordlander, G. Luca, N. Strkalj, et al. / Probing Ferroic States in Oxide Thin Films Using Optical Second Harmonic Generation // *Applied Science*, 8, 570 (2018).
76. Y. Zhang, Y. Zhang, Q. Guo, et al. / Characterization of domain distributions by second harmonic generation in ferroelectrics // *npj Computational Materials*, 4, 1 (2018).
77. B. Guzelturk, R. A. Belisle, M. D. Smith, et al. / Terahertz emission from hybrid perovskites driven by ultrafast charge separation and strong electron–phonon coupling // *Advanced Materials*, 30, 1704737 (2018).
78. M. Hangyo, M. Tani, T. Nagashima. / Terahertz time-domain spectroscopy of solids: a review // *International Journal of Infrared Millimeter Waves*, 26, 1661 (2005).
79. U. Nagel, R. S. Fishman, T. Katuwal, et al. / Terahertz spectroscopy of spin waves in multiferroic BiFeO₃ in high magnetic fields // *Physical Review Letters*, 110, 257201 (2013).
80. H. Akamatsu, Y. Yuan, V. A. Stoica, et al. / Light-activated gigahertz ferroelectric domain dynamics // *Physical Review Letters*, 120, 096101 (2018).
81. H. Wen, M. J. Cherukara, M. V. Holt. / Time-resolved X-ray microscopy for materials science // *Annual Review of Materials Research*, 49, 389 (2019).
82. McBride E.E., Krygier A., Ehnes A. et al. / Phase transition lowering in dynamically compressed silicon // *Nat. Phys.* 2019. V. 15. P. 89. doi: 10.1038/s41567-018-0290-x
83. Potemkin F.V., Mareev E.I., Garmatina A.A. et al. / Hybrid x-ray laser-plasma/laser-synchrotron facility for pump–probe studies of the extreme state of matter at NRC “Kurchatov Institute” // *Rev. Sci. Instrum.* 2021. V. 92. P. 053101. doi: 10.1063/5.0028228
84. Fridkin V.M. / The possible mechanism for the bulk photovoltaic effect and optical damage in ferroelectrics // *Applied physics*. 1977. V. 13. P. 357. doi: 10.1007/BF00882610

85. Brown S.B., Gleason A.E., Galtier E. et al. / Direct imaging of ultrafast lattice dynamics // *Sci. Adv.* 2019. V. 5. P. eaau8044. doi: 10.1126/sciadv.aau8044
86. Bressler C., Abela R., Chergui M. / Exploiting EXAFS and XANES for time-resolved molecular structures in liquids // *Z. Kristallogr.* 2008. V. 223. P. 307. doi: 10.1524/zkri.2008.0030
87. Schropp A., Hoppe R., Meier V. et al. / Imaging shock waves in diamond with both high temporal and spatial resolution at an XFEL // *Scientific Reports*, V. 5. P. 1 (2015).
88. Gleason A.E., Bolme C.A., Lee H.J. et al. / Ultrafast visualization of crystallization and grain growth in shock-compressed SiO₂ // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 8191. doi: 10.1038/ncomms9191
89. Winter J., Rapp S., McDonnell C. et al. / Time-resolved pump-probe microscopy of ultrashort laser pulse irradiated bulk aluminum and stainless steel // *Proceedings of the Lasers in Manufacturing Conference*. 2019. P. 1.
90. Kovalchuk M.V., Borisov M.M., Garmatina A.A. et al. / Laser-Synchrotron Facility of the National Research Centre “Kurchatov Institute” // *Crystallogr. Rep.* V. 67. P. 717 (2022). doi: 10.1134/S106377452205008X
91. Павлов А.Н. / Вейвлет-анализ и примеры его применения // *Изв. вузов. ПНД*. 2009. Т. 17. С. 99.
92. Popmintchev T., Chen M.C., Popmintchev D. et al. / Bright coherent ultrahigh harmonics in the keV x-ray regime from mid-infrared femtosecond lasers // *Science*. 2012. V. 336. P. 1287. doi: 10.1126/science.1218497
93. Kling M.F., Vrakking M.J.J. / Attosecond electron dynamics // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2008. V. 59. P. 463. doi: 10.1146/annurev.physchem.59.032607.093532
94. Nishidome H., Nagai K., Uchida K. et al. / Control of high-harmonic generation by tuning the electronic structure and carrier injection // *Nano Lett.* 2020. V. 20. P. 6215. doi: 10.1021/acs.nanolett.0c02717
95. Rumiantsev B.V., Pushkin A.V., Potemkin F.V. / High Harmonic Generation near the Low-Frequency Edge of a Plateau under Nonlinear Propagation

of 1.24- μm Near-Infrared Femtosecond Laser Radiation in a Dense Argon Jet // JETP Lett. 2023. V. 118. P. 273. doi: 10.1134/S0021364023602300

96. Niikura H., Dudovich N., Villeneuve D.M. et al. / Mapping Molecular Orbital Symmetry on High-Order Harmonic Generation Spectrum Using Two-Color Laser Fields // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 1. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.053003

97. Cavalieri A.L., Müller N., Uphues T. et al. / Attosecond spectroscopy in condensed matter // Nature. 2007. V. 449. P. 1029. doi: 10.1038/nature06229

98. Rumiantsev B.V., Pushkin A.V., Mikheev K.E. et al. / Effect of the Length and Pressure of a Gas Jet on Optical Harmonics Generation by 4.5- μm Femtosecond Laser Radiation of a Fe: ZnSe Laser System // JETP Lett. 2022. V. 116. P. 683. doi: 10.1134/S0021364022602123

99. Pupeza I., Huber M., Trubetskov M. et al. / Field-resolved infrared spectroscopy of biological systems // Nature. 2020. V. 577. P. 52. doi: 10.1038/s41586-019-1850-7

100. Garmatina A.A., Shubnyi A.G., Asadchikov V.E. et al. / X-ray generation under interaction of a femtosecond fiber laser with a target and a prospective for laser-plasma X-ray microscopy // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2036. P. 012037. doi: 10.1088/1742-6596/2036/1/012037

101. Murnane M.M., Kapteyn H.C., Rosen M.D. et al. / Ultrafast X-ray pulses from laser-produced plasmas // Science. 1991. V. 251. P. 531. doi: 10.1126/science.251.4993.531

102. Martín L., Benlliure J., Cortina-Gil D. et al. / Validation of a laser driven plasma X-ray microfocus source for high resolution radiography imaging // Phys. Med. 2021. V. 82. P. 163. doi: 10.1016/j.ejmp.2020.12.023

103. Shew B.Y., Hung J.T., Huang T.Y. et al. / High resolution x-ray micromachining using SU-8 resist // J. Micromech. Microeng. 2003. V. 13. P. 708. doi: 10.1088/0960-1317/13/5/324

104. Huang N., Deng H., Liu B. et al. / Features and futures of X-ray free-electron lasers // *Innovation*. 2021. V. 2. P. 100097. doi: 10.1016/j.xinn.2021.100097
105. Nishiyama T., Kumagai Y., Niozu A. et al. / Ultrafast structural dynamics of nanoparticles in intense laser fields // *Phys. Rev. Lett.* 2019. V. 123. P. 123201. doi: 10.1103/PhysRevLett.123.123201
106. Inoue I., Inubushi Y., Sato T. et al. / Observation of femtosecond X-ray interactions with matter using an X-ray–X-ray pump–probe scheme // *PNAS*. 2016. V. 113. P. 1492. doi: 10.1073/pnas.1516426113
107. Glowacki J.M., Cryan J., Andreasson J. et al. / Time-resolved pump-probe experiments at the LCLS // *Opt. Express*. 2010. V. 18. P. 17620. doi: 10.1364/OE.18.017620
108. Ковальчук М.В. Трехкристальный рентгеновский спектрометр для исследования структурного совершенства реальных кристаллов / Ковальчук М.В., Ковьев Э.К., Козелихин Ю.М., Миренский А.В., Шилин Ю.Н. // *Приборы и Техника эксперимента* – 1976. – Т. 1 – С.194-196.
109. Geloni G., Saldin E., Schneidmiller E. et al. / A simple method for timing an XFEL source to high-power lasers // *Opt. Commun.* 2008. V. 281. P. 3762. doi: 10.1016/j.optcom.2008.03.023
110. Larsson J. / Laser and synchrotron radiation pump-probe x-ray diffraction experiments // *Meas. Sci. Technol.* 2001. V. 12. P. 1835. doi: 10.1088/0957-0233/12/11/311
111. Reusch T., Schüle F., Bömer C. et al. / Standing surface acoustic waves in LiNbO₃ studied by time resolved X-ray diffraction at Petra III // *AIP Adv.* 2013. V. 3. P. 072127. doi: 10.1063/1.4816801
112. Schulz E.C., Yorke B.A., Pearson A.R., Mehrabi P. / Best practices for time-resolved serial synchrotron crystallography // *Acta. Cryst. D*. 2022. V. 78. P. 14. doi: 10.1107/S2059798321011621
113. R.S. Weis, T.K. Gaylord / Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure // *Applied Physics A* 37, 191 (1985).

114. E.A. Skryleva, I.V. Kubasov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, et.al. / XPS study of Li/Nb ratio in LiNbO₃ crystals. Effect of polarity and mechanical processing on LiNbO₃ surface chemical composition. *Applied Surface Science* 389, 387-394 (2016).
115. Yongfa Kong, Shiguo Liu and Jingjun Xu. Recent Advances in the Photoreaction of Doped Lithium Niobate Crystals. *Materials* 5(10), 1954 (2012).
116. R.T. Smith, F.S. Welsh / Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate // *Journal of Applied Physics* 42(6), 2219 (1971).
117. J. Kushibiki, I. Takanaga, M. Arakawa and T. Sannomiya / Accurate measurements of the acoustical physical constants of LiNbO₃ and LiTaO₃ single crystals // *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* 46(5), 1315 (1999).
118. Schmidt F., Kozub A.L., Gerstmann U. et al. / Electron polarons in lithium niobate: Charge localization, lattice deformation, and optical response // *Crystals* 11(5), 542 (2021).
119. G.A. Smolenskii, N.N. Krainik, N.P. Khuchua, et al. / The Curie Temperature of LiNbO₃ // *Physica status solidi (b)* 13(2), 309 (1966).
120. Brands K., Falk M., Haertle D. et al. / Impedance spectroscopy of iron-doped lithium niobate crystals // *Applied Physics B* 91, 279 (2008).
121. M.H. Yükselici, D. Bulut, B. Can Ömür, et al. Optical properties of iron-doped lithium niobate crystal depending on iron content and temperature. *physica status solidi (b)* 251(6), 1265 (2014).
122. Grousseau R., Henry M., Mallick S. et al. / Measurement of bulk photovoltaic and photorefractive characteristics of iron doped LiNbO₃ // *Journal of applied physics* 54, 3012 (1983).
123. Fridkin V.M., Popov B.N. Anomalous photovoltaic effect in ferroelectrics. *Soviet Physics Uspekhi* 21(12), 981 (1978).
124. Hammond C.R., Jenkins J.R., Stanley C.R. Optical rectification in tellurium from 10.6 μm // *Opto-electronics* 4, 189 (1972).

125. Glass A.M., von der Linde D., Negran T.J. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO₃. Applied physics letters 25, 233 (1974).
126. V.M. Fridkin. Bulk Photovoltaic Effect in Noncentrosymmetric Crystals. Crystallography Reports 46(4), 654, 2001.
127. Gerson R., Kirchhoff J.F., Halliburton L.E. et al. / Photoconductivity parameters in lithium niobate // Journal of Applied Physics 60, 3553 (1986).
128. A. Zenkevich, Yu. Matveyev, K. Maksimova et al. Giant bulk photovoltaic effect in thin ferroelectric BaTiO₃ films. Physical Review B 90, 161409(R) (2014).
129. Popescu S.T., Petris A., Vlad V.I. / Interferometric measurement of the pyroelectric coefficient in lithium niobate // Journal of Applied Physics 113, 043101 (2013).
130. Блистанов А.А. Акустические кристаллы. М.: Наука, 1982. 632 с.
131. De Toro, J. A., Serrano, M. D., Cabañes, A. G., & Cabrera, J. M. / Optics communications 154(1-3), 23-27 (1998).
132. Glass A.M., von der Linde D., Auston D.H. et al. / Excited state polarization, bulk photovoltaic effect and the photorefractive effect in electrically polarized media // Journal of Electronic Materials 4, 915 (1975).
133. Meng Q., Zhang B., Zhong S., Zhu L. / Damage threshold of lithium niobate crystal under single and multiple femtosecond laser pulses: theoretical and experimental study // Applied Physics A 122, 582 (2016).
134. Шаскольская М.П. Кристаллография. Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1984. 376 с.
135. Gu Z., Imbrenda D., Bennett-Jackson A.L. et al. / Mesoscopic free path of nonthermalized photogenerated carriers in a ferroelectric insulator // Physical review letters 118, 096601 (2017).
136. Mirzaee S.M.A. and Nunzi J.-M. / Searching for evidence of optical rectification: optically induced nonlinear photovoltage in a capacitor configuration // Journal of the Optical Society of America B 36, 53 (2019).

137. Морозов Б.Н., Айвазян Ю.М. / Эффект оптического выпрямления и его применения (обзор) // Квантовая электроника 7, 5 (1980).
138. T. Endo, S. Tani, H. Sakurai and Y. Kobayashi / Probing thermal dissipation dimensionality to laser ablation in the pulse duration range from 300 fs to 1 μ s // Optics Express 31(22), 36027-36036 (2023).
139. V. E. Gusev and A. A. Karabutov, Laser Optoacoustics, NASA STI/Recon Technical Report A, Vol. 93 (AIP, New York, 1991), p. 16842.
140. R. Gu, V. Juvé, C. Laulhé, et al. / Temporal and spatial tracking of ultrafast light-induced strain and polarization modulation in a ferroelectric thin film // Science Advances 9(46), eadi1160 (2023).
141. P. Babilotte, P. Ruello, G. Vaudel, et al. / Picosecond acoustics in p-doped piezoelectric semiconductors // Applied physics letters 97(17), 174103 (2010).
142. D. Daranciang, M. J. Highland, H. Wen, et al. / Ultrafast photovoltaic response in ferroelectric nanolayers // Physical review letters 108(8), 087601 (2012).
143. L.-H. Peng, Y.-C. Fang and Y.-C. Lin / Polarization switching of lithium niobate with giant internal field // Applied physics letters 74(14), 2070 (1999).
144. V. Gopalan and M. C. Gupta / Origin and characteristics of internal fields in LiNbO₃ crystals // Ferroelectrics 198(1), 49 (1997).
145. I. Camlibel / Spontaneous polarization measurements in several ferroelectric oxides using a pulsed-field method // Journal of Applied Physics 40(4), 1690 (1969).
146. B. Sturman, M. Carrascosa and F. Agullo-Lopez / Lightinduced charge transport in LiNbO₃ crystals // Physical Review B 78, 245114 (2008).
147. Z. Lu, K. Zhao and X. Li. Photovoltaic effect in ferroelectric LiNbO₃ single crystal, in Ferroelectrics—Physical Effects, edited by M. Lallart (InTech, London, 2011).

148. M. Nakamura, S. Horiuchi, F. Kagawa, et al. / Shift current photovoltaic effect in a ferroelectric charge-transfer complex // *Nature communications* 8(1), 281 (2017).
149. B. Sturman / Dynamic holography effects in ferroelectrics induced by spatially oscillating photovoltaic currents // *Journal of the Optical Society of America B* 8(6), 1333 (1991).
150. V. M. Fridkin and B. N. Popov / Anomalous photovoltaic effect in ferroelectrics // *Soviet Physics Uspekhi* 21(12), 981 (1978).
151. V. M. Fridkin / Bulk photovoltaic effect in noncentrosymmetric crystals // *Crystallography Reports* 46, 654 (2001).
152. O. F. Schirmer, M. Imlau and C. Merschjann / Bulk photovoltaic effect of $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ and its small-polaron-based microscopic interpretation // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 83(16), 165106 (2011).
153. Y. Qiu, K. B. Ucer and R. T. Williams / Formation time of a small electron polaron in LiNbO_3 : Measurements and interpretation // *physica status solidi (c)* 2(1), 232 (2005).
154. S. Sasamoto, J. Hirohashi and S. Ashihara / Polaron dynamics in lithium niobate upon femtosecond pulse irradiation: Influence of magnesium doping and stoichiometry control // *Journal of Applied Physics* 105(8) (2009).
155. V. G. Kohn and A. Kazimirov / Simulations of Bragg diffraction of a focused x-ray beam by a single crystal with an epitaxial layer // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 75(22), 224119 (2007).
156. R. E. Newnham, *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure* (Oxford University Press, Oxford, 2005).