

Каскадная генерация вторых гармоник, сложение волновых векторов объемных дефектно-деформационных волн и генерация многомодовых микро- и наноструктур при лазерном воздействии на твердые тела

В.И.Емельянов

Впервые рассмотрены трехволновые взаимодействия объемных квазистатических дефектно-деформационных (ДД) волн (генерация второй ДД гармоники и сложение волновых векторов), аналогичные трехволновым взаимодействиям в нелинейной оптике и акустике, приводящие к каскадному уширению спектра пространственных ДД гармоник. На основе развитой теории проведена интерпретация недавно наблюдавшегося эффекта лазерно-индуцированной генерации объемной периодической структуры наночастиц серебра с дискретным пространственным спектром, простирающимся от микро- до нанометров.

Ключевые слова: объемные дефектно-деформационные волны, генерация гармоник и смешение волновых векторов, лазерно-индуцированные микро- и наноструктуры.

1. Введение

В работе [1] было показано, что существуют квазистатические аналоги классических динамических нелинейных оптических [2] и акустических [3] волновых эффектов (генерация второй гармоники (ГВГ) и сложение частот), в которых принимают участие волны нового типа – поверхностные квазистатические (с нулевой частотой) дефектно-деформационные (ДД) волны, возбуждаемые при воздействии лазерного излучения на твердые тела. К этим эффектам относятся ГВГ рельефа поверхности: $2q = q_1 + q_2$ ($q_1 = q_2 = q$), где q_i – волновые числа решеток рельефа поверхности, и сложение волновых чисел поверхностных ДД решеток ($q_3 = q_1 \pm q_2$). В настоящей работе показано, что аналогичные трехволновые ДД взаимодействия, за которые ответствен ДД ангармонизм, имеют место также и в объеме твердых тел. Установлено, что при наличии одной затравочной объемной ДД гармоники с микронным периодом каскадная ГВГ и сложение волновых векторов ДД гармоник приводят к генерации объемной многомодовой ДД структуры со спектром пространственных гармоник, простирающимся от микро до нанометров. На основе полученных результатов проведена интерпретация лазерно-индуцированной генерации в полимерной матрице слоистой структуры наночастиц Ag с дискретным пространственным спектром, занимающим область от ~ 530 до $30 - 15$ нм [4].

2. Уравнение для фурье-амплитуд поля концентрации подвижных лазерно-индуцированных дефектов

Пусть в объеме твердого тела при воздействии на него лазерного излучения генерируются подвижные точечные дефекты («включения») с концентрацией N_d . Плоскость $z = 0$ совпадает со свободной поверхностью образца, ось z направлена перпендикулярно поверхности в глубину образца. Рассматривается одномерный случай, когда все переменные зависят лишь от координаты z .

Уравнение диффузии для N_d в этом случае имеет вид

$$\frac{\partial N_d}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 N_d}{\partial z^2} - \frac{D_d \theta_d}{k_B T} \frac{\partial}{\partial z} \left(N_d \frac{\partial \xi}{\partial z} \right), \quad (1)$$

где $\theta_d = \Omega_d K$ – деформационный потенциал дефекта; Ω_d – изменение объема среды при образовании одного дефекта; K – модуль упругости; $\xi = \xi(z, t) = \partial u_z / \partial z$ – деформация в объеме; $\mathbf{u} = \mathbf{u}(z, t)$ – вектор смещения среды; D_d – коэффициент объемной диффузии дефектов; T – температура. Второй член в правой части (1) учитывает деформационно-индуцированный дрейф дефектов, взаимодействующих с деформацией. Уравнение (1) соответствует энергии ДД взаимодействия $H = -\theta_d \xi$.

Уравнение для деформации среды, соответствующее той же энергии взаимодействия, имеет вид

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = c^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} - \frac{\theta_d}{\rho} \frac{\partial^2 N_d}{\partial z^2}, \quad (2)$$

где c – продольная скорость звука; ρ – плотность среды.

Система уравнений (1), (2) является замкнутой и описывает ДД неустойчивость в объеме с подвижными дефектами. Используем далее пространственные фурье-разложения в виде

В.И.Емельянов. Московский государственный университет, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; e-mail: emel@em.msk.ru

Поступила в редакцию 27 октября 2010 г., после доработки – 21 декабря 2010 г.

$$N_d(z, t) = \sum_q N(q) \exp[iqz + \lambda(q)t], \quad (3a)$$

$$\xi(z, t) = \sum_q \xi(q) \exp[iqz + \lambda(q)t]. \quad (3б)$$

Формулы (3) задают объемную ДД структуру как суперпозицию одномерных ДД решеток (квазистатических волн), состоящих из спаренных решеток концентрации дефектов и деформации, амплитуды которых нарастают во времени с инкрементами $\lambda(q)$.

Предполагая, что деформация адиабатически подстраивается под дефектную подсистему ($\partial^2 \xi / \partial t^2 = 0$), из (1), (2) для фурье-амплитуды концентрации дефектов получаем уравнение

$$\frac{\partial N(q)}{\partial t} = \lambda(q)N(q) + \frac{D_d}{n_{cr}} \sum_{q' \neq 0} qq' N(q') N(q - q'), \quad (4)$$

где введена критическая концентрация дефектов $n_{cr} = \rho c^2 k_b T / \theta_d^2$. Инкремент

$$\lambda(q) = D_d q^2 (\varepsilon - 1),$$

где $\varepsilon = N_{d0} / n_{cr}$ – контрольный параметр ДД неустойчивости, который определяется пространственно однородной концентрацией дефектов $N_{d0} \equiv N(q = 0)$.

3. Уравнения для объемных трехволновых взаимодействий ДД решеток

Будем рассматривать взаимодействие трех ДД решеток с волновыми векторами q_1, q_2, q_3 , направленными вдоль оси z . В частности, в качестве волнового вектора q_1 может фигурировать волновой вектор затравочной ДД решетки (см. разд.4 и 5). Уравнения для фурье-амплитуд взаимодействующих ДД решеток следуют из (4) и имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial N(q_1)}{\partial t} &= \lambda(q_1)N(q_1) - \frac{D_d q_1 q_2}{n_{cr}} N(q_1 + q_2)N(-q_2), \\ \frac{\partial N(q_2)}{\partial t} &= \lambda(q_2)N(q_2) - \frac{D_d q_1 q_2}{n_{cr}} N(q_1 + q_2)N(-q_1), \\ \frac{\partial N(q_1 + q_2)}{\partial t} &= \lambda(q_1 + q_2)N(q_1 + q_2) \\ &+ \frac{D_d (q_1 + q_2)^2}{n_{cr}} N(q_1)N(q_2). \end{aligned} \quad (5)$$

Переходя в (5) к действительным переменным $N(q_j) = n(q_j) \exp[i\varphi(q_j)]$, где $q_j = q_1, q_2, q_1 + q_2$, получаем систему из трех уравнений для действительных амплитуд $n(q_j)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(q_1)}{\partial t} &= \lambda(q_1)n(q_1) - \frac{D_d q_1 q_2}{n_{cr}} n(q_1 + q_2)n(-q_2) \cos \Phi, \\ \frac{\partial n(q_2)}{\partial t} &= \lambda(q_2)n(q_2) - \frac{D_d q_1 q_2}{n_{cr}} n(q_1 + q_2)n(-q_1) \cos \Phi, \quad (6) \\ \frac{\partial n(q_1 + q_2)}{\partial t} &= \lambda(q_1 + q_2)n(q_1 + q_2) + \end{aligned}$$

$$+ \frac{D_d (q_1 + q_2)^2}{n_{cr}} n(q_1)n(q_2) \cos \Phi,$$

и уравнение для разности фаз $\Phi = \varphi(q_1 + q_2) - \varphi(q_1) - \varphi(q_2)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial t} &= -\frac{D_d}{n_{cr}} \left[(q_1 + q_2)^2 \frac{n(q_1)n(q_2)}{n(q_1 + q_2)} - q_1 q_2 \frac{n(-q_2)n(q_1 + q_2)}{n(q_1)} \right. \\ &\left. - q_1 q_2 \frac{n(-q_1)n(q_1 + q_2)}{n(q_2)} \right] \sin \Phi. \quad (7) \end{aligned}$$

В дальнейшем нас будет интересовать случай, когда в начальный момент $t = 0$ заданы отличные от нуля $n(q_2, t = 0)$ и $n(q_1, t = 0)$ ($q_1 = q_2 = q$), а $n(q_1 + q_2, t = 0) = 0$. Тогда первый, положительный член в квадратных скобках в (7) оказывается гораздо больше остальных двух, отрицательных членов (при $t = 0$ роль $n(q_1 + q_2, t = 0)$ в знаменателе первого члена в (7) играет флуктуация). Поэтому уравнение (7) описывает релаксацию фаз: $\Phi \rightarrow 0$ с течением времени. Из сравнения уравнений (7) и (6) видно, что отношение характерного времени релаксации фаз к характерному времени перекачки дефектов из одной ДД решетки в другие

$$\frac{\tau_{\text{phase}}}{\tau_0} \sim \frac{n(q_1 + q_2)}{n(q_1)} = \frac{n(2q)}{n(q)} \ll 1.$$

Поэтому при рассмотрении нелинейных преобразований ДД решеток в (6) можно положить $\Phi = 0$.

4. Генерация четных ДД гармоник в объеме

Пусть в объеме изначально созданы пространственно однородная концентрация подвижных дефектов $n_{d0} \equiv n(q = 0) = \text{const}$ и, кроме того, одна затравочная стационарная ДД решетка с волновым числом q , задаваемая формулой (3), где $\lambda(q) = 0$ (см. разд.6). Покажем, что в процессе сложения двух тождественных волновых чисел $2Mq = Mq + Mq$ ($M = 1, 2, 3, \dots$) в объеме генерируется ДД решетка с волновым числом $2Mq$. Данный процесс соответствует ГВГ в нелинейном оптическом кристалле при выполнении условия точного синхронизма [2]. Кроме этого процесса возможен также процесс сложения волновых чисел $2Mq = (2M - 1)q + q$ ($M = 2, 3, 4, \dots$). Благодаря каскадному повторению указанных процессов происходит каскадная генерация спектра ДД решеток с волновыми числами $2Mq$ ($M = 1, 2, 3, \dots$).

Рассмотрим процесс каскадной генерации четных ДД гармоник на начальной стадии, когда можно пренебречь обратным влиянием генерируемых гармоник на процесс генерации и полагать $n(q) = \text{const}$. Для этого случая последнее из трех уравнений (6) с учетом $\Phi = 0$ дает следующее уравнение для действительной фурье-амплитуды ДД решетки с волновым числом $2Mq$ ($M = 1, 2, 3, \dots$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(2Mq)}{\partial t} &= \lambda(2Mq)n(2Mq) + \frac{\lambda(2Mq)}{n_{cr}(\varepsilon - 1)} \\ &\times \left[n^2(Mq) + 2n((2M - 1)q)n(q)(1 - \delta_{1M}) \right], \quad (8) \end{aligned}$$

где инкремент $\lambda(2Mq) = D_d (2Mq)^2 (\varepsilon - 1)$ ($M = 1, 2, 3, \dots$); δ_{1M} – символ Кронекера.

Решение уравнения (8) с начальным условием $n(2Mq, t = 0) = 0$ имеет вид

$$n(2Mq, t) = \frac{\lambda(2Mq)}{n_{cr}(\varepsilon - 1)} \int_0^t \left[n^2(Mq, t') + 2n((2M - 1)q, t')n(q)(1 - \delta_{1M}) \right] \exp[\lambda(2Mq)(t - t')] dt',$$

где $M = 1, 2, 3, \dots$

5. Генерация нечетных ДД гармоник в объеме

Сложение волновых чисел, в результате которого возникают ДД решетки с волновыми числами $(2M + 1)q$ ($M = 1, 2, 3, \dots$), на начальном этапе описывается уравнением, следующим из последнего уравнения (6) при $\Phi = 0$:

$$\frac{\partial n((2M + 1)q)}{\partial t} = \lambda((2M + 1)q)n((2M + 1)q) + \frac{2\lambda((2M + 1)q)}{n_{cr}(\varepsilon - 1)} n(2Mq)n(q),$$

где $\lambda((2M + 1)q) = D_d[(2M + 1)q]^2(\varepsilon - 1)$.

Решение уравнения (10) с начальным условием $n((2M + 1)q, t = 0) = 0$ имеет вид

$$n((2M + 1)q, t) = \frac{2\lambda((2M + 1)q)}{n_{cr}(\varepsilon - 1)} \times \int_0^t n(2Mq, t')n(q) \exp[\lambda((2M + 1)q)(t - t')] dt'. \quad (11)$$

6. Обсуждение результатов и сравнение их с экспериментом

Для графической иллюстрации полученных результатов рассмотрим генерацию трех низших гармоник с волновыми числами $2q, 3q$ и $4q$. Перейдем к безразмерным переменным $n_{2M} = n(2Mq)(n_{cr}/n^2(q))$ и $n_{2M+1} = n((2M + 1)q)(n_{cr}/n^2(q))$ ($M = 1, 2, 3, \dots$) и к безразмерному времени $T = \lambda(2q)t$. Положив $M = 1$, из (9) получаем безразмерную амплитуду второй ДД гармоники

$$n_2(T) = \frac{1}{\varepsilon - 1} \int_0^T \exp(T - T') dT'. \quad (12)$$

При $M = 1$ из (11) находим безразмерную амплитуду третьей ДД гармоники

$$n_3(T) = \frac{9b}{2(\varepsilon - 1)} \int_0^T \exp\left[\frac{9(T - T')}{4}\right] n_2(T') dT', \quad (13)$$

где $b = n(q)/n_{cr}$.

При $M = 2$ из (9) получаем безразмерную амплитуду четвертой ДД гармоники

$$n_4(T) = \frac{4b^2}{\varepsilon - 1} \int_0^T \exp[4(T - T')] \times \left[n_2^2(T') + \frac{2}{b} n_3(T') \right] dT'. \quad (14)$$

При этом безразмерная амплитуда n_1 затравочной (стационарной) гармоники с волновым числом q равна $1/b$.

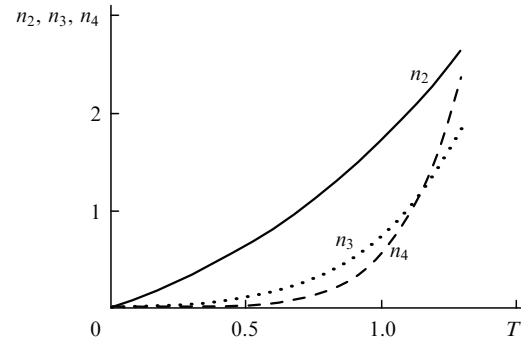


Рис.1. Зависимости безразмерных амплитуд второй (n_2), третьей (n_3) и четвертой (n_4) ДД гармоник от безразмерного времени T , построенные по формулам (12)–(14) при $b = 10^{-1}$, $\varepsilon = 2$. Амплитуда затравочной первой гармоники $n_1 = 10$.

На рис.1 представлены зависимости амплитуд второй, третьей и четвертой ДД гармоник от времени в приближении постоянной амплитуды затравочной первой гармоники. Видно, что имеет место последовательное во времени включение генерации ДД гармоник по мере возрастания их волнового числа.

Полученные результаты справедливы лишь на начальном этапе процессов каскадной ГВГ и сложения волновых чисел. На более поздних стадиях необходимо численно решать полные системы уравнений (6) аналогично тому, как это было проделано в [1] для случая поверхностных ДД решеток, и учитывать истощение накачки, т. е. снять ограничение $n_{d0} \equiv n(q = 0) = \text{const}$. Кроме того, в (6) при больших t дополнительно следует учитывать стабилизирующее влияние упругого ангармонизма среды. Однако полученные здесь результаты уже позволяют сделать вывод о том, что результирующая объемная ДД структура действительно задается выражением (3), причем суммирование происходит по значениям волнового числа, кратным натуральным числам: $q, 2q, 3q, 4q$ и т. д., где q – волновое число затравочной ДД решетки. Отметим, что все эти ДД гармоники в рассматриваемой неравновесной (метастабильной) среде с лазерно-индуцированными неравновесными дефектами при превышении порога ($\varepsilon > 1$) являются неустойчивыми ($\lambda(2Mq) > 0$ и $\lambda(2Mq + 1) > 0$): их амплитуды $n(2Mq)$ и $n((2M + 1)q)$ растут с течением времени за счет перекачки дефектов в гармоники из пространственно однородной концентрации N_{d0} дефектов (проведенное рассмотрение справедливо при условии $n(2Mq), n((2M + 1)q) < N_{d0}$). Скорость роста (инкремент) увеличивается с ростом номера гармоники (рис.1). Исключением является затравочная (по предположению – стационарная) фундаментальная гармоника с волновым числом q .

Неустойчивость ДД гармоник и увеличение их инкремента с ростом номера гармоники качественно отличаются от рассматриваемый эффект трехволновых ДД взаимодействий от каскадной ГВГ и сложения частот в нелинейной оптике [2], где все генерируемые гармоники устойчивы и их амплитуды резко уменьшаются с ростом номера гармоники. Отметим, что рассмотренный процесс генерации широкого спектра ДД гармоник возможен также (но с меньшей эффективностью) и при $\varepsilon < 1$. В этом случае амплитуды всех гармоник, кроме, по предположению, заданной первой гармоники, сначала нарастают, а затем затухают с течением времени. Временное затухание гармоник вызвано пространственной диффузией дефектов,

размывающей их решетки. В случае же $\varepsilon > 1$ деформационно-индуцированный дрейфовый поток дефектов в уравнении (1) превышает диффузионный поток, и амплитуды гармоник, наоборот, нарастают во времени.

Физический механизм генерации гармоник в ДД системе состоит в пространственном перераспределении дефектов при действии решетки самосогласованной деформации на исходную решетку дефектов. Например, в случае ГВГ на решетку дефектов с волновым числом q действует решетка деформационно-индуцированных сил с тем же волновым числом q , но сдвинутая по фазе на $\pi/2$. Это приводит к возникновению решетки потоков дефектов с волновым числом $2q$, которая служит источником в уравнении для поля концентрации дефектов (1) (или, в фурье-представлении, в уравнении (4)). Таким образом, нелинейный (квадратичный) поток дефектов в рассматриваемом случае генерации второй ДД гармоники аналогичен квадратичной поляризации (или току) в случае генерации второй оптической гармоники.

В работе [4] лазерно-индуцированное разложение молекул с атомами серебра, вводимых предварительно в полимерную пленку, приводило к образованию периодической слоистой структуры наночастиц (нанокластеров) серебра со слоями, параллельными облучаемой поверхности пленки. При использовании некогерентного излучения структура не образовывалась. Авторы [4] высказали в связи с этим гипотезу о том, что за образование периодической структуры наночастиц ответственна интерференция когерентных падающей и отраженной волн, образующая в объеме пленки стоячую волну и приводящая к пространственно-периодической модуляции скорости фотолиза (пиролиза), а следовательно, и к модуляции концентрации атомов и наночастиц Ag. По оценкам [4], период интерференционной структуры $\Lambda = \lambda/(2n) \sim 200$ нм ($\lambda = 532$ нм, $n \sim 1.35$ – показатель преломления). Вейвлет-анализ структуры, проведенный в [4], выявляет наличие не одной гармоники, а широкого спектра гармоник, простирающегося от $\Lambda \sim 30$ нм до $\Lambda \sim 530$ нм (рис.2,а) и содержащего, в том числе, одну гармонику с периодом $\Lambda \sim 260$ нм, близким к оценочному периоду интерференционной структуры (рис.2,а). Происхождение остальных пространственных частот в спектре осталось не выясненным.

Основываясь на результатах настоящей работы, можно предложить следующую интерпретацию эффекта образования широкого дискретного спектра пространственных гармоник поля концентрации серебра, наблюдавшегося в [4]. При лазерном фотолизе (пиролизе) появляются атомы серебра, которые играют роль подвижных микроскопических включений («дефектов») в полимерной матрице. Затравочной ДД гармоникой служит ДД структура с интерференционным периодом $\Lambda_1 \sim 200$ нм. Генерация второй ДД гармоники приводит к созданию структуры с периодом $\Lambda_2 \sim 100$ нм, близким к периоду 90 нм самой интенсивной гармоники в экспериментальном спектре [4]. Каскадная генерация второй ДД гармоники и сложение пространственных частот приводят к преобразованию векторов ДД решеток вверх, т. е. к образованию ДД структур с периодами $\Lambda_3, \Lambda_4, \Lambda_5$ и т. д., что объясняет наличие высокочастотной части спектра

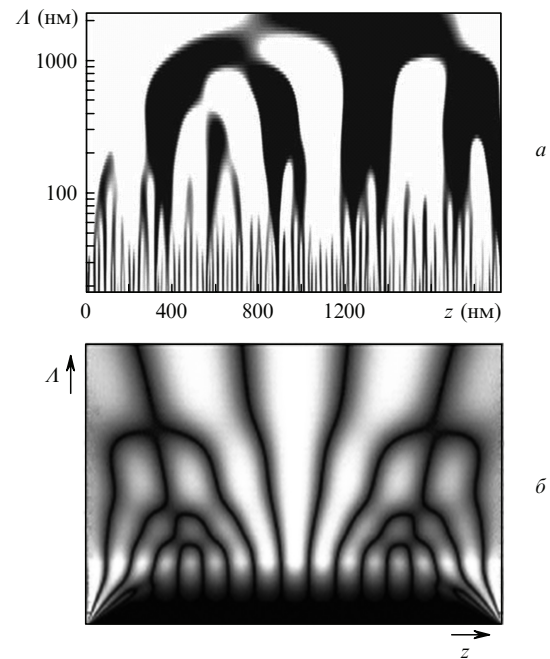


Рис.2. Вейвлет-преобразование экспериментального (а) и теоретического (б) (формула (3а)) полей концентрации дефектов. Темные области на рис.2,а, взятом из [4], соответствуют увеличенной концентрации атомов и нанокластеров Ag, а светлые области на рис.2,б – повышенной концентрации дефектов. В формуле (3а) учтены четыре первые гармоники: $N_d(z) = \cos z + \cos(2z) + \cos(3z) + \cos(4z)$.

($\Lambda_i < 200$ нм) на рис.2,а. Образование низкочастотной части спектра ($\Lambda_i > 200$ нм) следует тогда приписать процессам распада ДД гармоник и генерации разностных пространственных частот. Данная интерпретация подтверждается схожим видом вейвлет-преобразований экспериментального (рис.2,а) и теоретического (формула (3) и рис.2,б) полей концентрации дефектов.

Характерное время образования структуры с периодом $\Lambda_2 = 100$ нм за счет ГВГ, как видно из формулы (12) и рис.1, оценивается как $\lambda^{-1}(2q)$, где инкремент определен в формуле (8). Следовательно, чтобы эта структура успела образоваться за время облучения $t_{ir} = 5$ мин [4], коэффициент диффузии атома Ag в полимерной матрице должен удовлетворять условию $D_{Ag} > \Lambda_2^2/[4\pi^2 t_{ir}^2(\varepsilon - 1)] \sim 8 \times 10^{-15}$ см²/с при $\varepsilon = 2$. Это условие с запасом выполняется в полимерах (см., напр., [5]). Стационарность образовавшейся периодической структуры может быть обеспечена благодаря образованию малоподвижных наночастиц (нанокластеров) серебра в местах скопления атомов серебра.

1. Емельянов В.И., Севальнев Д.М. *Квантовая электроника*, **39**, 678 (2009).
2. Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В. *Прикладная нелинейная оптика* (М.: Физматлит, 2004).
3. Руденко О.В., Солуян С.И. *Теоретические основы нелинейной акустики* (М.: Наука, 1975).
4. Bagratashvili V.N., Rybaltovsky A.O., Minaev N.V., Timashev P.S., Firsov V.V., Yusupov V.I. *Laser Phys. Lett.*, **7**, 401 (2010).
5. Mackova A., Malinsky P., Bocan J., Svorcik J., Pavlik J., Stryhal Z., Sajdl P. *Phys. Stat. Sol. C: Current Topics in Solid State Physics*, **5** (4), 964 (2008).