

Лазерная фототермическая спектроскопия индуцированного светом поглощения

Л.А.Скворцов

Кратко рассмотрены основные методы лазерной фототермической спектроскопии, используемые для исследования фотоиндуцированного поглощения в различных средах. Дается сравнительный анализ представленных в работе методов и обсуждаются полученные за последнее время результаты исследований в этом направлении. Рассмотрены различные схемные решения и примеры их практической реализации.

Ключевые слова: фототермическая спектроскопия, фототермические методы исследования, фотоиндуцированное поглощение, индуцированное лазерным излучением поглощение, обзор.

	Содержание
1. Введение	1
2. Краткий обзор методов, основанных на фототермическом эффекте	2
2.1. Фотоакустический метод	
2.2. Дефлекционный метод (мираж-эффект)	
2.3. Метод термолинзы	
2.4. Метод поверхностной термической линзы	
2.5. Метод фототермической радиометрии	
2.6. Метод фототермического отражения	
2.7. Интерференционный метод	
3. Измерение индуцированного светом поглощения с помощью фототермических методов (случай малых интенсивностей)	6
3.1. Необходимость модификации фототермических методов для измерения индуцированного светом поглощения	
3.2. Модифицированный фотоакустический метод	
3.3. Модифицированный метод фототермической радиометрии	
3.4. Модифицированный дефлекционный метод	
3.5. Модифицированной метод термической линзы	
3.6. Измерение фотоиндуцированного поглощения с помощью метода фототермического отражения	
4. Измерение индуцированного светом поглощения с помощью фототермических методов (случай больших интенсивностей)	10
4.1. Наведенное поглощение при многофотонном воздействии	
4.2. Измерение наведенного поглощения при двухфотонном воздействии методом термолинзы	
4.3. Измерение наведенного поглощения при двухфотонном воздействии дефлекционным методом	
5. Выводы	11
6. Литература	12

1. Введение

Фотоиндуцированное (наведенное) поглощение растет с увеличением интенсивности лазерного излучения. Это поглощение может быть вызвано облучением материала интенсивным источником света (излучение накачки) и наблюдаться путем зондирования образца пробным излучением на другой длине волны. Знание спектральной зависимости фотоиндуцированного поглощения дает обширную информацию о дефектах структуры материала, во многом определяющих его свойства [1].

Исследование спектра фотоиндуцированного поглощения представляется чрезвычайно важным для получения информации о дефектных центрах в полупроводниковых материалах, например в тонких пленках аморфного и поликристаллического кремния, карбида кремния и т. д. [2–4]. В последние годы большое внимание уделяется изучению индуцированного светом поглощения и его связи с фотоэлектрическими свойствами пленок широкозонных оксидов металлов (TiO_2 , ZnO и т. д.), используемых в солнечных батареях и в фотокатализе [5–9]. Проводятся многочисленные исследования наведенного поглощения в фоторефрактивных материалах, что обусловлено их применением в голографических устройствах хранения информации, нелинейных фильтрах, в устройствах фазового сопряжения, оптических переключателях [10–14]. Активно изучается фотоиндуцированное поглощение в кристаллах, используемых в нелинейной оптике [15–17], и т. д.

Л.А.Скворцов. Институт криптографии, связи и информатики, Россия, 117602 Москва, Мичуринский просп., 70;
e-mail: lskvortsov@gmail.com

Поступила в редакцию 22 июня 2012 г.

Основой для изучения фотоиндуцированного поглощения служат современные методы измерения малого оптического поглощения в оптически прозрачных материалах и покрытиях. Традиционными методами измерения поглощения в объеме материалов и в тонких пленках являются спектрофотометрические методы (с низкой точностью) [18] и более точные калориметрические методы [19]. Для измерения малого поглощения были разработаны многопроходные кюветы с многократным отражением [20, 21] и внутрирезонаторные методы – как активные, так и пассивные [21], чувствительность которых составляет 10^{-3} – 10^{-4} . Однако для измерения фотоиндуцированного поглощения, например в тонких пленках или при малой экспозиции массивных образцов, такой чувствительности недостаточно.

Лазерная фототермическая спектроскопия представляет собой альтернативу традиционным методам абсорбционной спектроскопии. Фототермические методы имеют активный характер, являются неразрушающими и, в большинстве случаев, бесконтактными методами исследования. Характерным признаком всех фототермических методов является получение информации о свойствах и составе анализируемой среды на основе прямой регистрации поглощенной в ней мощности по сопутствующим изменениям физических и термодинамических параметров среды [22–26]. Отсюда непосредственно следуют присущие им особенности: 1) нулевой способ измерения (при отсутствии поглощения выходной сигнал равен нулю); 2) повышение чувствительности с ростом мощности излучения (вплоть до режима насыщения поглощения); 3) принципиальное ограничение предельной чувствительности тепловыми флуктуациями в исследуемой среде.

При этом фототермические методы могут быть реализованы двумя способами. В первом способе непрерывное лазерное излучение, воздействующее на образец, периодически модулировано по амплитуде (так называемая модуляционная фототермическая спектроскопия). Второй способ – это импульсная фототермическая спектроскопия, в которой используются периодически повторяющиеся импульсы лазерного излучения. Как в первом, так и во втором случае вследствие поглощения объектом лазерного излучения в нем возбуждаются тепловые волны, что является причиной модуляции температуры и регистрируемого сигнала. Анализируя временную зависимость регистрируемого сигнала и его фазы, можно получить информацию о различных физических свойствах объекта, в том числе о величине и динамике фотоиндуцированного поглощения.

Как уже отмечалось выше, фототермическая спектроскопия представляет собой модуляционную технику измерений, когда периодически повторяющиеся возмущения какого-либо параметра исследуемого материала достигаются путем воздействия модулированного (импульсного) лазерного излучения. Основные преимущества ее методов по сравнению с методами обычной спектроскопии обусловлены возможностью устранения фонового, бесструктурного компонента сигнала и получения дифференциальных спектров. Это связано с тем, что регистрируемый сигнал напрямую связан не с самим параметром, подлежащим измерению, а с его изменением, т. е. с производной этого параметра по температуре. Поэтому фототермические спектры имеют особенности, анализ которых позволяет судить о свойствах вещества, не всегда проявляемых при исследовании с помощью методов традици-

онной спектроскопии. Кроме того, регистрация сигнала на частоте модуляции с помощью синхронного детектирования существенно улучшает отношение сигнал/шум, что в свою очередь улучшает точность измерений.

В зависимости от способа регистрации модулированного сигнала наибольшее распространение получили методы фотоакустической спектроскопии, фототермической дефлекционной спектроскопии (мираж-эффект), методы термолинзы (термолинзовая спектроскопия), методы фототермической радиометрии и фототермической интерферометрии, а также терморелекционный метод. Все эти методы отражены в опубликованных обзорных работах и монографиях [22–32].

В настоящей статье мы не будем детально рассматривать многочисленные оригинальные работы, как, например, в [24–26], где приведена обширная библиография по различным методам фототермической спектроскопии, но ограничимся лишь кратким рассмотрением основных, на наш взгляд, лазерных фототермических технологий, получивших наибольшее развитие и имеющих перспективы практического использования для исследования фотоиндуцированного поглощения в различных средах. Из оригинальных работ мы будем ссылаться на те, которые, по нашему мнению, имеют принципиальное значение для рассматриваемой проблемы, а также на ряд новых работ, не нашедших отражения в упомянутых обзорных статьях. При этом акцент будет сделан на особенностях представленных в работе методов и на обсуждении достигнутых за последнее время результатов, полученных, главным образом, за счет новых схемных решений.

Из-за ограниченного объема статьи результаты изложены в сжатой форме, а для более детального ознакомления мы отсылаем читателей к оригинальным работам, обзорам и монографиям, в которых содержится обширная информация по отдельным аспектам рассматриваемой проблемы.

2. Краткий обзор методов, основанных на фототермическом эффекте

2.1. Фотоакустический метод

Суть фотоакустического метода заключается в следующем [33, 34]. Исследуемый образец, размещенный в специальной ячейке, облучают модулированным лазерным излучением, которое полностью или частично поглощается в образце, вызывая его нагрев. Выделяющееся тепло передается находящейся в акустической ячейке газовой среде, что приводит к периодическому изменению давления. Возбуждаемые таким образом акустические волны регистрируются высокочувствительным микрофоном, встроенным в ячейку (рис.1). Возможно также контактное измерение фотоакустического сигнала при исследовании, например, твердых тел с помощью пьезоэлектрического датчика, непосредственно размещенного на поверхности образца. В последнее время развиваются открытые фотоакустические системы с чувствительным элементом в виде настраиваемого кварцевого камертона (quartz tuning fork), которые рассматриваются в качестве перспективных устройств для дистанционного детектирования химических соединений на поверхностях тел.

Высокая чувствительность фотоакустической спектроскопии позволяет существенно продвинуться в область ана-

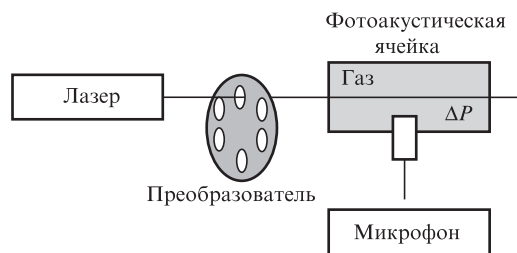


Рис.1. Схематическое представление фотоакустического метода [34].

лиза слабопоглощающих сред [35,36]. Для решения проблем, связанных с охраной окружающей среды, созданы высокочувствительные фотоакустические многокомпонентные газоанализаторы [37–40]. Фотоакустический эффект положен в основу измерения термодинамических параметров газовых, жидких и конденсированных сред [41–44]. Фотоакустические микроскопия и дефектоскопия широко используются в современном материаловедении, биологии и медицине [45–48]. В последнее время заметное внимание уделяется исследованию возможности применения фотоакустической спектроскопии для дистанционного детектирования следов химических соединений [49–51] и т.д. Фотоакустическому методу исследования вещества в различных агрегатных состояниях посвящено значительное количество обзоров и монографий [22, 25, 30].

2.2. Дефлекционный метод (мираж-эффект)

В этом методе модулированное возбуждающее излучение нагревает поверхность исследуемого образца. В результате теплопередачи происходит периодический нагрев приповерхностного слоя среды, соприкасающегося с образцом. Возникновение градиента температуры в среде около поверхности и связанное с этим изменение ее показателя преломления обнаруживается по отклонению пробного пучка, распространяющегося параллельно поверхности образца (мираж-эффект) и регистрируемого с помощью позиционно-чувствительного фотоприемника (рис.2).

Для повышения чувствительности метода образец, как правило, размещают в кювете с прозрачной жидкостью, коэффициент преломления которой сильно зависит от температуры. С помощью такой схемы возможно измерение приращения температуры на поверхности образца на уровне 10^{-4} К, что соответствует углу отклонения пробного пучка $\sim 10^{-9}$ рад [52]. Такая чувствительность

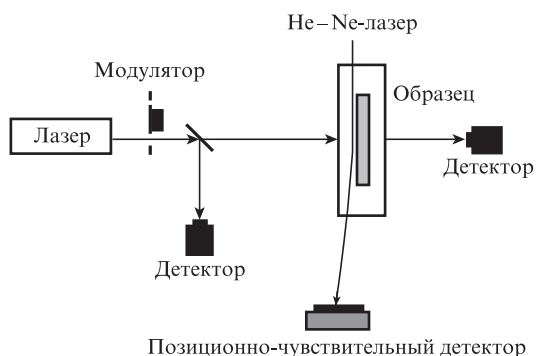


Рис.2. Схематическое представление дефлекционного метода [52].

позволяет измерять потери на поглощение в твердых телах $\sim 10^{-7}$ см $^{-1}$ [53]. Эта техника широко применяется для измерений оптических (коэффициент поглощения [54, 55]), термических (теплопроводность [56–58], температура [59]) и электрических [60] свойств материалов. Обширную информацию об этом способе измерений можно найти в ряде обзоров и монографий [25, 26].

2.3. Метод термолинзы

В упрощенном виде суть метода заключается в следующем. При воздействии на поглощающую среду лазерного пучка с гауссовым распределением интенсивности в поперечном сечении в ней устанавливается градиент температуры, обусловленный неоднородным нагревом. Изменение температуры, в свою очередь, вызывает локальные изменения показателя преломления среды в соответствии с распределением интенсивности лазерного пучка. Из-за появления градиента показателя преломления в среде возникает оптический элемент, действие которого аналогично действию рассеивающей/собирающей линзы, получивший название термолинзы. Так как показатель преломления большинства веществ в области прозрачности с ростом температуры уменьшается, то термолинза, как правило, является рассеивающей, т.е. поперечный размер лазерного пучка растет по мере нагрева среды.

В более общем случае вариации показателя преломления среды могут быть обусловлены изменениями как температуры T , так и плотности ρ среды:

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T \Delta \rho.$$

Метод термолинзы может быть реализован и с однолучевой, и с двухлучевой схемой измерения. В однолучевой схеме излучение одного лазера одновременно является возбуждающим (индуцирующим тепловую линзу) и пробным. В результате поглощения лазерное излучение нагревает образец, и по изменению его интенсивности судят о величине поглощения в среде. Методика измерения обычно сводится к регистрации временной формы фототермического сигнала с расположенного в дальней зоне дифрагмированного фотоприемника.

Более универсальной является двухлучевая схема, в которой наведенная с помощью возбуждающего излучения (излучение накачки) термолинза регистрируется по расфокусировке дополнительного пробного пучка. Ее основное преимущество состоит в том, что она делает возможным исследование спектральной зависимости поглощения материалов, чего не позволяет однолучевая схема. Одна из конфигураций классической двухлучевой схемы измерений представлена на рис.3.

Двухлучевая схема может быть как продольной (рис.3), так и поперечной [22, 61], когда возбуждающий пучок фокусируется в образец перпендикулярно пробному излучению. В большинстве случаев используют продольный (коллинеарный) вариант, когда с помощью, например, дихроичного зеркала оба пучка распространяются в образце соосно, что обеспечивает максимальную длину взаимодействия. При этом различают так называемые mode-matched и mode-mismatched конфигурации. В первом случае перетяжки обоих пучков совпадают внутри измерительной ячейки (образца), тогда как во втором они разнесены в пространстве (рис.4).

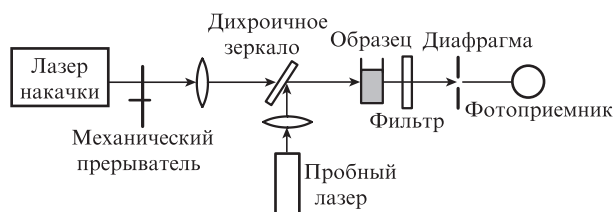


Рис.3. Метод термолинзы (продольный вариант): двухлучевая схема измерений, луч накачки и пробный луч распространяются соосно [22].

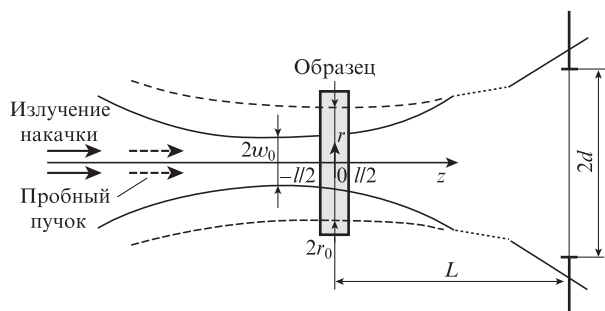


Рис.4. Схема измерений со смещенными перетяжками (mode-mismatched конфигурация) [61].

Схема измерений с использованием mode-mismatched конфигурации обеспечивает большую чувствительность метода. При этом коэффициент поглощения образца на длине волны излучения накачки, связанный с термоиндуцированным фазовым сдвигом, определяют из экспериментально наблюдаемой временной зависимости регистрируемой фотоприемником интенсивности центральной части пробного пучка, прошедшего через круглую диафрагму, путем ее «подгонки» к теоретической зависимости либо путем калибровки с использованием стандартного (эталонного) образца с известным поглощением.

Лазер накачки может работать как в импульсном, так и в непрерывном режиме генерации, а интенсивность излучения пробного лазера обычно выбирают постоянной, так что ее изменение на диафрагме возникает лишь в силу наведенной модуляции от излучения лазера накачки. Пороговая чувствительность метода на практике ограничивается в основном флуктуациями мощности лазерного излучения. При уровне флуктуаций не более 0.5% – 1% порог измеряемого поглощения составляет 10^{-6} – 10^{-7} см⁻¹. Это соответствует порогу обнаружения вариаций показателя преломления $\sim 10^{-8}$ и порогу вариаций температуры 10^{-6} – 10^{-7} К [22]. В более поздней работе показана возможность измерения с помощью Z-сканирования (сканирование в продольном направлении), являющегося разновидностью метода термолинзы, коэффициента поглощения $\sim 10^{-8}$ см⁻¹ [62].

В последнее время большое распространение получил метод измерения малых поглощений в прозрачных средах с помощью фототермической интерферометрии с общим ходом лучей (Photothermal Common-path Interferometry, PCI), использующий термооптический эффект и представляющий собой видоизмененный метод термической линзы [16, 63–67]. Для обеспечения высокого пространственного разрешения в PCI-методе пробный пучок и пучок накачки пересекаются в образце под небольшим углом. Такая конфигурация позволяет также устранить влияние паразитных сигналов от поверхностей оптичес-

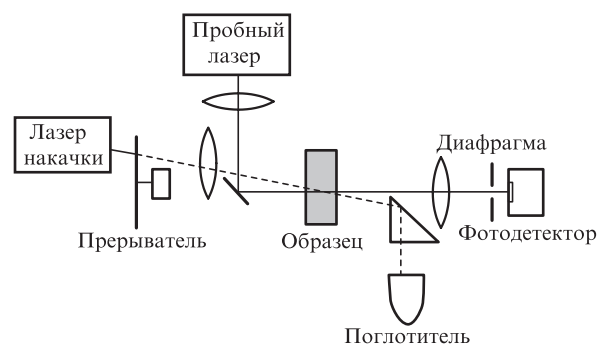


Рис.5. Схема измерений потерь на поглощение в оптических материалах с помощью PCI-метода [16].

ких элементов и образца. Принципиальным отличием этой техники от классического метода термолинзы дальнего поля состоит в использовании схемы регистрации сигнала в ближнем поле. При этом интерферируют возмущенная и невозмущенная части одного и того же коллимированного пробного пучка. Именно данное обстоятельство делает PCI-метод близким по чувствительности к интерферометрическим методам измерения поглощения. Можно сказать, что PCI-метод представляет собой метод термолинзы, в котором используется схема детектирования зондирующего сигнала в ближней зоне излучения. Схема PCI-метода измерений представлена на рис.5.

К настоящему времени метод термолинзы и его разновидности (mode-mismatched, PCI, Z-сканирование) широко применяется для измерения слабого поглощения в твердых телах и жидкостях [68–74], для анализа следовых количеств вещества [75], кинетики химических процессов [76–78], в нелинейной спектроскопии [79–81] и т. д. Более подробно с методом термолинзы и его модификациями можно ознакомиться в [82–85].

2.4. Метод поверхностной термической линзы

Этот метод представляет собой альтернативу дефлекционной фототермической спектроскопии [86, 87]. Обладая высокой чувствительностью, он имеет по крайней мере два существенных преимущества перед традиционной дефлекционной техникой измерений, которые связаны с соотношением диаметров пробного пучка и пучка накачки (рис.6). Если размер области, облучаемой пучком пробного лазера, превышает размер области, нагреваемой из-

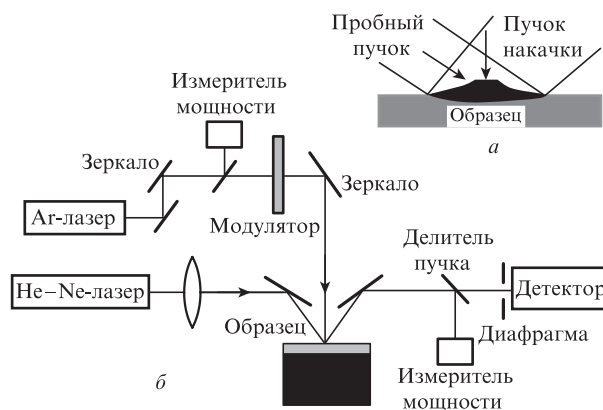


Рис.6. Схематическое представление процесса измерений с помощью метода поверхностной термической линзы (а) и схема экспериментальной установки [87] (б).

лучением накачки, то в этом случае жесткие требования, предъявляемые к настройке (юстировке) схемы измерений, отсутствуют. Более того, при регистрации дифракционной картины с помощью ПЗС-камеры можно получить существенно более полную информацию о характере поверхностной деформации. Это важное преимущество по отношению к традиционной дефлекционной технике, в которой пробный пучок фокусируется в малую область подвергнутого деформации участка поверхности. Следствием этого являются существенно меньшие затраты времени при картографировании исследуемой поверхности, например при измерении поглощения в тонкопленочных покрытиях, где техника поверхностной термической линзы нашла широкое применение [87, 88].

2.5. Метод фототермической радиометрии

Пассивное измерение потока излучения, испускаемого телом, длительное время служило для нахождения его температуры. Этот метод имеет определенные преимущества перед другими, в которых используется, например, термопара, т.к. не требует прямого физического контакта с объектом. Однако он обладает и недостатками, связанными в основном с влиянием отраженных потоков излучения от других тел и с необходимостью знания излучательной способности тела.

Метод фототермической радиометрии (ФТР) имеет активный характер и устраняет влияние фонового излучения от посторонних объектов, в окружении которых может находиться исследуемое тело. Суть метода проста (рис. 7). В процессе измерений исследуемый образец подвергается воздействию лазерного излучения, интенсивность которого модулирована по гармоническому закону, либо периодически следующих лазерных импульсов. Из-за частичного поглощения лазерного излучения и выделения при этом тепла имеет место модуляция температуры поверхности образца и регистрируемого теплового потока на частоте следования лазерных импульсов (частоте модуляции). Измеряя временную зависимость динамической составляющей регистрируемого теплового сигнала и его фазы, можно получить информацию о различных физических свойствах объекта.

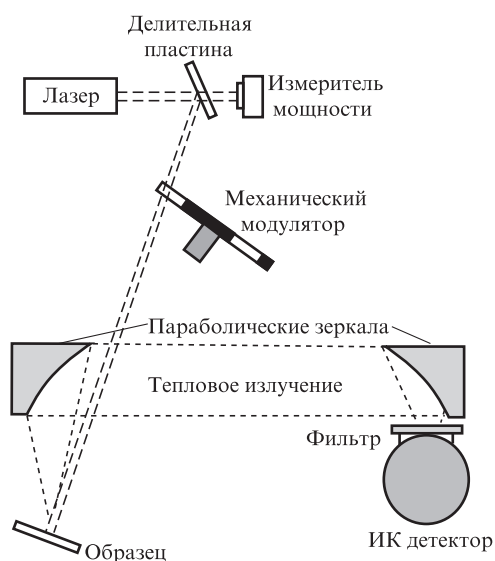


Рис. 7. Схема экспериментальной установки для измерений с использованием метода ЛФТР [103].

Разновидностью фототермической радиометрии является так называемый PCR-метод (Photo-Carrier-Radiometry), применяемый для измерения электрических характеристик полупроводников, таких, например, как времена жизни носителей, их концентрации и подвижности [89, 90]. Устоявшегося названия, адекватно отображающего сущность этого направления, в нашей литературе пока нет. Мы будем называть его методом радиометрии неравновесного ИК излучения, испускаемого фотовозбужденными носителями заряда, что, на наш взгляд, наиболее точно отражает суть метода, в котором образец облучается излучением с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны. Регистрируемый при этом сигнал содержит как тепловую составляющую, так и неравновесную плазменную компоненту, обусловленную процессами релаксации фотовозбужденных зарядов в зоне проводимости. Очевидно, что для измерения фотоиндуцированного поглощения необходимо рассматривать только термическую составляющую сигнала. На низких частотах плазменная компонента незначительна и регистрируемый сигнал пропорционален температуре нагрева, а следовательно, и коэффициенту поглощения. В работе [91] сообщается, что видоизменение PCR-метода за счет использования второго лазера с энергией кванта, меньшей ширины запрещенной зоны, улучшает обнаружительную способность подповерхностных дефектов.

Что касается метода ФТР, то он применяется для измерения малых поглощений как в объеме материалов, так и в тонких пленках и поверхностных слоях вещества [33, 92–96]. Метод используется для дистанционного измерения температуры тел и их теплофизических параметров (теплопроводность, температуропроводность) [97–105], электронных свойств полупроводниковых материалов и контроля их дефектной структуры [103–105], для дистанционного спектрального анализа в различных технологических задачах при исследовании поверхности материалов и покрытий [7–9, 106], в термоволновой микроскопии и термографии [107].

2.6. Метод фототермического отражения

Метод фототермического отражения (фотомодуляционная спектроскопия отражения), являясь одним из наиболее распространенных методов модуляционной спектроскопии [108], нашел широкое применение при исследовании энергетической структуры полупроводниковых материалов, включая квантоворазмерные структуры [109–119]. Эта техника очень чувствительна к энергетической структуре и позволяет определять положение уровней с точностью до нескольких миллиэлектронвольт, а также регистрировать изменение спектра отражения ($\Delta R(\lambda)/R(\lambda)$) или спектра пропускания ($\Delta T(\lambda)/T(\lambda)$) тестирующего (пробного) излучения, обусловленное фотомодуляцией – изменением оптических параметров структуры под действием дополнительного облучения светом с длиной волны, находящейся в области собственного поглощения полупроводника (излучение накачки). При этом относительное изменение коэффициента отражения определяется следующим образом:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\text{off}} - R_{\text{on}}}{R_{\text{off}}},$$

где R_{off} и R_{on} – коэффициенты отражения пробного излучения в отсутствие и при наличии излучения накачки со-

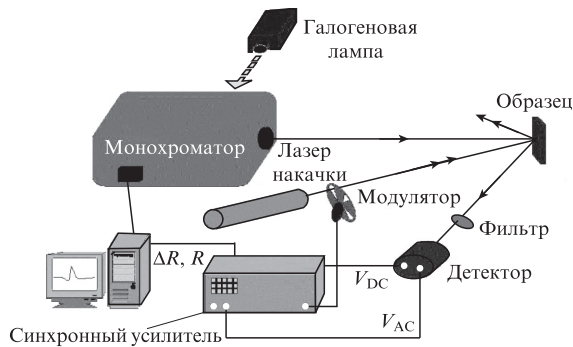


Рис.8. Одна из возможных схем измерений с помощью метода фототермического отражения [118].

ответственно. Применение фазочувствительного детектирования позволяет регистрировать относительное изменение коэффициента отражения, составляющее 10^{-6} – 10^{-7} [25]. Одна из возможных схем метода фототермического отражения представлена на рис.8.

Помимо указанных выше оригинальных статей, более детальная информация об этом методе и областях его применения содержится в работах [25, 26, 118, 120].

2.7. Интерференционный метод

Как уже отмечалось, вариации показателя преломления в облучаемой среде приводят к изменению фазы волны излучения, проходящей через эту среду. Наиболее чувствительным методом регистрации изменения фазы является интерференционный (фазовый) метод. В этом методе исследуемая среда помещается в одно из плеч интерферометра (рис.9). Изменение показателя преломления на величину Δn приводит к изменению фазы волны в этом плече на величину

$$\Delta\varphi = (2\pi L/\lambda_p)\Delta n,$$

где L – длина области пространственного совмещения в образце возбуждающего излучения (накачка) и пробной волны; λ_p – длина волны пробного излучения.

Изменение фазы пробной волны приводит к смещению интерференционной картины в плоскости регистрации, что фиксируется по изменению мощности излучения с помощью диафрагмированного фотоприемника. При этом в зависимости от условий измерения для определения изменения Δn можно использовать многие из известных схем интерферометров, подвергнув их незначитель-

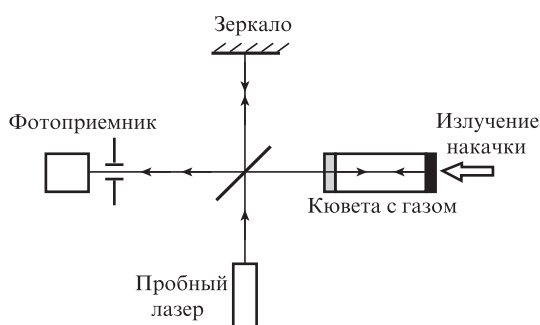


Рис.9. Интерферометр Майкельсона с исследуемой средой в кювете (прозрачная для накачки задняя стенка кюветы является зеркальной для излучения пробного лазера) [22].

ной модификации (например, интерферометры Маха–Цендера, Фабри–Перо, Майкельсона, Жамена) [121, 122]. По сравнению с дефлекционным методом и методом тепловой линзы, фазовый метод обеспечивает более высокую чувствительность [22, 61]. Так, чувствительность интерференционного метода измерений, достигнутая при исследовании газов, составляет ~ 10 ppb [123]. Тем не менее фазовый метод является относительно сложным как в исполнении, так и в эксплуатации, а также требует надежной виброакустической изоляции. Видимо, по этим причинам он не получил широкого распространения.

3. Измерение индуцированного светом поглощения с помощью фототермических методов (случай малых интенсивностей)

3.1. Необходимость модификации фототермических методов для измерения индуцированного светом поглощения

Механизм возникновения наведенного поглощения, как правило, связан с заселением ловушек электронами, возбужденными светом в зону проводимости с глубоких донорных уровней или из валентной зоны. С учетом этого измерения наведенного поглощения требуют модификации фототермических методов, которая состоит в следующем.

При возбуждении электронов из валентной зоны в зону проводимости исследуемый образец должен одновременно подвергаться воздействию по крайней мере двух световых потоков. Один из них, с длиной волны, попадающей в область собственного поглощения материала (волна накачки), создает электронно-дырочные пары как в объеме, так и на поверхности образца. Источником такого коротковолнового излучения обычно является лазер непрерывного действия. Образующиеся в зоне проводимости свободные электроны, прежде чем рекомбинировать, могут захватываться ловушками. Второй поток излучения с энергией кванта, меньшей ширины запрещенной зоны (пробная волна), приводит к опустошению ловушек, выделению тепла в процессе релаксации электронов в зоне проводимости и к их дальнейшей рекомбинации. Таким образом, измеряя на частоте следования импульсов длинноволнового излучения переменную (динамическую) составляющую сигнала, связанного с периодическим изменением температуры или со связанным с ней параметром, например коэффициентом преломления материала, можно измерить наведенное поглощение на этой длине волны. Для исследования спектральной зависимости фотоиндуцированного поглощения в качестве источника излучения используют, например, ксеноновые лампы, свет которых пропускают через монохроматор, или перестраиваемые по длине волны лазеры. Последние, обладая высокой спектральной яркостью, обеспечивают большую чувствительность метода измерений. Следует отметить, что в рассмотренном случае модифицированные фототермические методы предназначены для исследования тонких пленок и поверхностных слоев материалов. Это обусловлено тем, что излучение накачки поглощается на глубине $l_a \approx \alpha_f^{-1}$, где $\alpha_f \approx 10^5$ – 10^6 см⁻¹ – коэффициент поглощения, связанный с фундаментальным поглощением.

В то же время опустошение глубоких донорных уровней излучением накачки также приводит к заселению электронных ловушек. В этом случае энергия кванта из-

лучения накачки может быть заметно меньше ширины запрещенной зоны, что имеет место, например, при исследовании фотоиндуцированного поглощения в объеме фоторефрактивных кристаллов и в других оптически прозрачных материалах.

Таким образом, как в том, так и другом случае рассмотренные выше традиционные схемы, используемые для измерения фотоиндуцированного поглощения, должны содержать дополнительный канал накачки, обеспечивающий создание возбужденных центров, поглощение которых подлежит измерению. При этом выбор длины волны накачки во многом определяется не только природой материалов, но и конкретными условиями их применения.

3.2. Модифицированный фотоакустический метод

Насколько нам известно, впервые модифицированный фотоакустический метод был использован в работе [5], посвященной исследованию спектральной зависимости фотоиндуцированного поглощения в порошкообразных образцах диоксида титана, представляющего интерес для применения в фотокатализе. В упомянутой работе в исследуемых образцах был обнаружен сильный фотохромный эффект, заключающийся в обратимом изменении поглощения при облучении их УФ излучением. После выключения накачки фотоакустический сигнал релаксировал к своему «темновому» значению в течение нескольких минут. Анализ полученных спектральных зависимостей фотоиндуцированного поглощения в диапазоне 350–1000 нм (рис.10) позволил авторам сделать вывод о природе дефектов, ответственных за это явление (ионы Ti^{3+}), и оценить их концентрацию.

Развитием этих исследований стала работа [6], в которой на основе модифицированного метода фотоакустической спектроскопии был создан новый метод количественного определения концентрации дефектов в порошкообразном диоксиде титана, связанных с ионами Ti^{3+} . Авторы считают, что он является реальной альтернативой фотохимическому методу и методу электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), традиционно используемому для этих целей.

3.3. Модифицированный метод фототермической радиометрии

Плодотворность применения фототермических методов в исследовании фотохромного эффекта в тонких пленках и в поверхностных слоях материалов продемонстри-

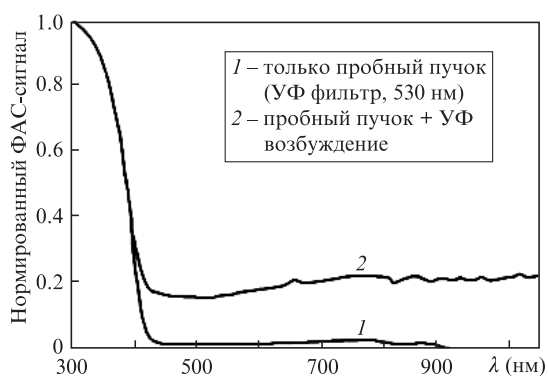


Рис.10. Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения в пленках TiO_2 [5].

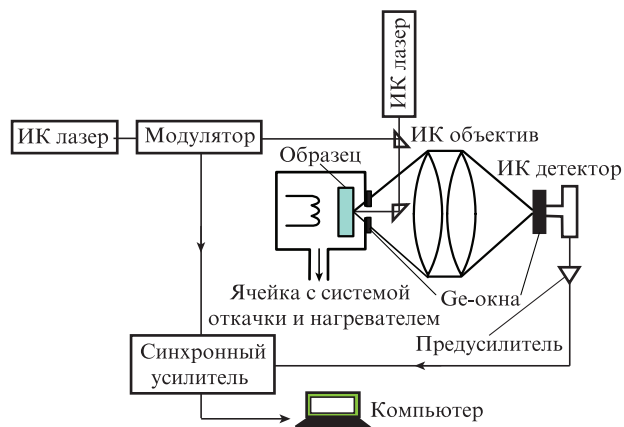


Рис.11. Схема экспериментальной установки для измерения фотоиндуцированного поглощения в тонких пленках и поверхностных слоях материалов с помощью метода модифицированной фототермической радиометрии [9].

рована также на примере модифицированной фототермической радиометрии [7–9]. Схема экспериментальной установки для измерений фотоиндуцированного поглощения с помощью модифицированного метода фототермической радиометрии представлена на рис.11. Объектом исследования в этих работах являлись однослойные покрытия из диоксида титана толщиной ~ 100 нм, нанесенные на подложку из плавленного кварца методом электронно-лучевого испарения. Источником модулированного пробного излучения с длиной волны 1064 нм служил непрерывный $YAG:Nd^{3+}$ -лазер со средней мощностью излучения 20 Вт. Одновременно на образец воздействовало коротковолновое излучение азотного лазера с длиной волны генерации 337 нм (волна накачки). Максимальная средняя мощность излучения накачки составляла 3 мВт. Измерения проводились как на воздухе, так и в вакууме. Нагреватель обеспечивал изменение температуры подложки в пределах 290–500 К.

Отметим основные особенности фотоиндуцированного поглощения в ближней ИК области спектра для исследуемых объектов. Во-первых, процесс возникновения фотоиндуцированного поглощения имеет обратимый характер. После выключения УФ излучения величина поглощения в ближней ИК области спектра релаксирует к своему первоначальному «темновому» значению (рис.12). При этом в вакууме характерное время релаксации примерно в пять раз больше, чем на воздухе.

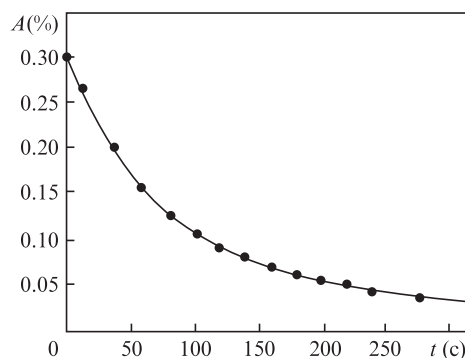


Рис.12. Зависимость фотоиндуцированного поглощения в пленках диоксида титана от времени после прекращения воздействия излучения накачки, полученная на воздухе при комнатной температуре [9].

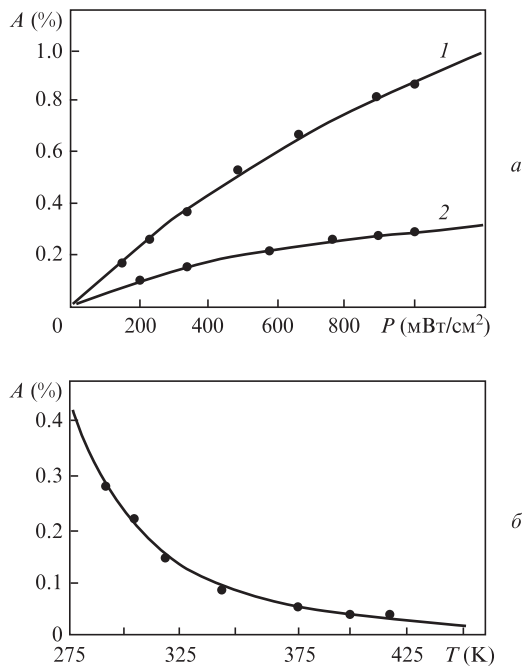


Рис.13. Зависимости наведенного поглощения от интенсивности УФ излучения (а): подложка в воздухе (1) и в вакууме (2), а также температурная зависимость фотоиндуцированного поглощения [9] (б).

Во-вторых, фотоиндуцированное поглощение зависит от интенсивности коротковолнового излучения и давления окружающей среды, достигая насыщения при больших мощностях накачки (рис.13,а). И, наконец, особый интерес представляет температурная зависимость наведенного поглощения (рис.13,б). При нагреве образца до температуры $\sim 150^\circ\text{C}$ величина поглощения спадает до «темнового» значения, которое во всем температурном интервале не изменяется.

В работе [9] предложен возможный механизм возникновения в ближней ИК области спектра ($\lambda = 1064$ нм) фотоиндуцированного поглощения в поликристаллических пленках диоксида титана. При этом авторы отмечают определяющую роль энергетических уровней, обусловленных ионами Ti^{3+} . В приближении мономолекулярной рекомбинации в работе рассмотрена модель процесса, которая находится в хорошем согласии с данными эксперимента. В [8] показано, что метод модифицированной фототермической радиометрии позволяет обнаруживать в тонких слоях вещества дефекты, связанные с нестехиометрией состава, концентрация которых $N_{\min} \geq 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

3.4. Модифицированный дефлекционный метод

Метод дефлекционной спектроскопии также нашел применение в исследованиях фотоиндуцированного поглощения [2]. При этом он был модифицирован следующим образом. Для получения перестраиваемого по частоте излучения использовалась ксеноновая лампа мощностью 1000 Вт, свет от которой фокусировался на входную щель монохроматора. Ширина спектральной линии на выходе прибора составляла 20 нм. Излучение модулировалось по амплитуде с помощью механического прерывателя и фокусировалось на поверхность образца, размещенного в кювете с жидким четыреххлористым углеродом. Для измерения фотоиндуцированного поглощения схема измерений [124] была дополнена источником излу-

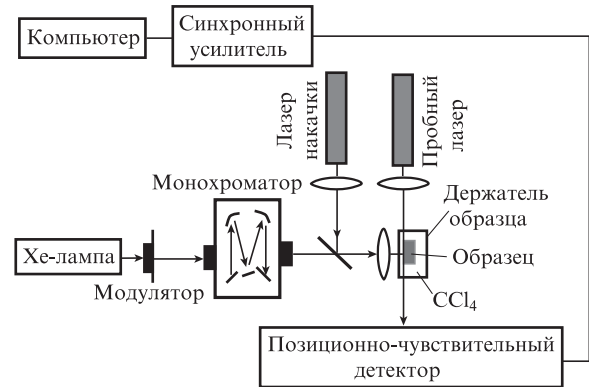


Рис.14. Схема измерений спектральной зависимости фотоиндуцированного поглощения методом дефлекционной спектроскопии [2, 124].

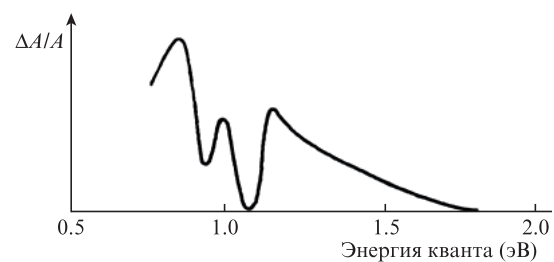


Рис.15. Зависимость относительного поглощения, наведенного в тонких пленках гидрированного аморфного кремния, от энергии кванта зондирующего излучения [2].

чения накачки, энергия квантов которого превышала ширину запрещенной зоны исследуемого материала (рис.14).

В качестве объекта исследований в работе [2] использовались образцы тонких пленок гидрированного аморфного кремния (a-Si:H), нанесенные на стеклянные подложки. Пленки были получены путем разложения чистого силана в высокочастотном тлеющем разряде. Толщина пленок составляла 10 мкм, ширина запрещенной зоны материала – 1,75 эВ, объемное содержание водорода было равно 5–10 ат. %. На рис.15 представлена полученная при комнатной температуре зависимость относительной величины фотоиндуцированного поглощения в нелегированных образцах a-Si:H от энергии кванта зондирующего излучения. Анализ этой зависимости позволил установить положение энергетических уровней дефектов, соответствующих нейтральному и отрицательно заряженному состояниям. Авторы отмечают, что чувствительность предложенного ими метода по крайней мере в 10^4 раз больше, чем у традиционных методов абсорбционной спектроскопии.

3.5. Модифицированный метод термической линзы

Метод термической линзы в своем видоизмененном виде, а именно в виде модифицированного РСІ-метода, нашел наиболее широкое применение при исследовании механизмов и природы фотоиндуцированного поглощения в прозрачных оптических материалах и покрытиях. Мы ограничимся рассмотрением лишь нескольких наиболее характерных, на наш взгляд, примеров использования этого метода для упомянутых целей.

Так, с его помощью были проведены исследования фотоиндуцированного поглощения в легированных ионами магния кристаллах ниобата лития (LiNbO_3), а также

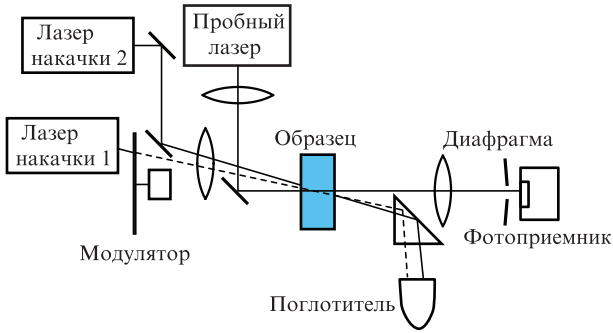


Рис.16. Схема измерений фотоиндуцированного поглощения с помощью модифицированного PCI-метода [16].

в кристаллах танталата лития (LiTaO_3) и калий-титанил фосфата (KTiOPO_4 , КТП), широко применяемых в лазерной технике [15–17]. Исследовалось ИК поглощение в этих материалах, индуцированное зеленым светом (GRIRA). В более поздней работе в большинстве ферроэлектриков был обнаружен эффект наведения поглощения в ИК области спектра при воздействии на них излучения с длиной волны, находящейся в синей области видимого диапазона (BLIRA) [14]. Схема измерений фотоиндуцированного поглощения модифицированным PCI-методом представлена на рис.16.

Видно, что при этом используются уже два пучка накачки. В случае, например, кристалла ниобата лития изучалась динамика поглощения ИК излучения накачки (1064 нм) при наличии более слабого пучка накачки на длине волны второй гармоники (532 нм) Nd:YAG-лазера. При этом периодическое прерывание излучения зеленого диапазона спектра осуществлялось вручную. В качестве пробного использовался He–Ne-лазер. Динамика GRIRA для кристаллов ниобата лития представлена на рис.17. Время нарастания (спада) сигнала составляло менее 30 мс.

Нельзя не отметить успешное применение метода термомлинзы при исследовании GRIRA в кристаллах КТП [17]. В этом случае измерения также основывались на использовании интерферометра с общим ходом пучков. Однако конфигурация схемы измерений была такова, что все три пучка (два пучка накачки и пробный пучок) распространялись в кристаллах коллинеарно. Авторы сообщают о возможности измерения таким методом наведенного поглощения $\sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$.

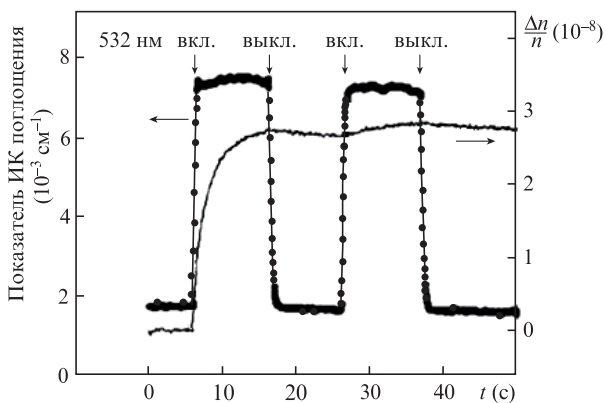


Рис.17. Эффект GRIRA в кристалле LiNbO_3 с близким к стехиометрическому составу [16]; интенсивности излучений накачки 3.6 кВт/см² ($\lambda = 532 \text{ нм}$) и 21.0 кВт/см² ($\lambda = 1064 \text{ нм}$).

Кроме PCI-метода существуют и другие методы, в которых используется эффект термической линзы. Так, в работе [12] для изучения фотоиндуцированного поглощения в фоторефрактивных кристаллах BaTiO_3 при их облучении лазерным излучением на разных длинах волн был применен метод на основе смешения двух волн, распространяющихся в кристалле под небольшим углом друг к другу. Измерения при этом проводились по несколько видоизмененной схеме, аналогичной описанной в [71]. Авторы обсуждаемой работы подчеркивают, что фотоиндуцированное поглощение может оказывать сильное влияние на процесс записи голографической решетки в фоторефрактивных кристаллах.

3.6. Метод фототермического отражения

Измеряемое этим методом относительное изменение коэффициента отражения пробного излучения $\Delta R(\lambda)/R$ непосредственно связано с возмущением диэлектрической проницаемости:

$$\Delta R/R = \alpha(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \Delta \varepsilon_1 + \beta(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \Delta \varepsilon_2,$$

где α и β – коэффициенты Серафина [125], зависящие от диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda)$; $\Delta \varepsilon_1$ и $\Delta \varepsilon_2$ – изменения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, связанных соотношением Крамерса – Кронига.

В качестве примера на рис.18 показаны типичные для квантовой ямы InGaAs/GaAs спектры фотомодуляционного отражения $\Delta R/R$, пропускания $\Delta T/T$ и рассчитанная в соответствии с работой [111] спектральная зависимость изменения поглощения $-\Delta(\alpha L)$ [112]. Видно, что анализ спектра отражения позволяет получить фотомодуляционный спектр поглощения исследуемой структуры $\Delta \alpha = \Delta \alpha(\lambda)/\alpha$, который представляет собой не что иное, как относительное изменение индуцированного накачкой по-

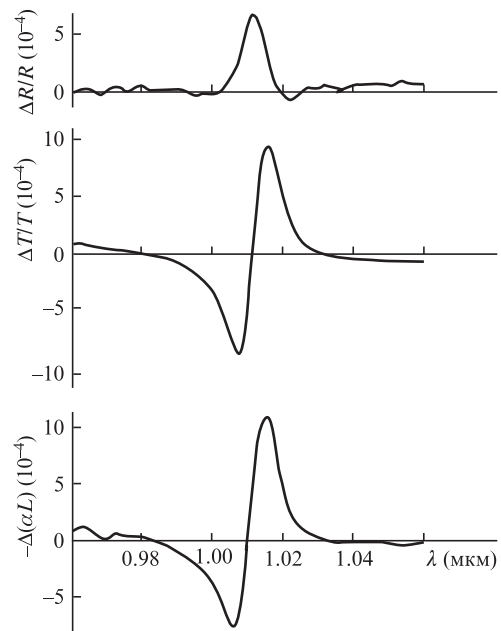


Рис.18. Типичные спектры фотомодуляционного отражения $\Delta R/R$ и пропускания $\Delta T/T$, а также рассчитанная в соответствии с [111] спектральная зависимость изменения поглощения $-\Delta(\alpha L)$ для квантовой ямы InGaAs/GaAs [112].

глощения. Поэтому данный метод не требует модификации для измерения фотоиндуцированного поглощения. Более того, согласно [112] интенсивность пика фотоотражения и его спектральное положение могут быть использованы для определения неоднородности квантовых ям по ширине и составу.

4. Измерение индуцированного светом поглощения с помощью фототермических методов (случай больших интенсивностей)

4.1. Наведенное поглощение при многофотонном воздействии

В некоторых материалах фотоиндуцированное поглощение возникает в результате многофотонного, в частности двухфотонного поглощения излучения [126–128]. Такие материалы находят широкое применение в качестве оптических ограничителей [129], в лазерной микролитографии при двухфотонной записи [130], в двухфотонной флуоресцентной микроскопии [131], двухфотонной фотодинамической терапии [132] и т. п. Двухфотонное поглощение может быть измерено с помощью нескольких традиционных методов, например метода двухфотонного возбуждения флуоресценции или метода нелинейного пропускания.

Спектроскопия индуцированного многофотонного поглощения, основанная на применении фототермических методов, представляет собой альтернативу существующим традиционным методам. Теория многофотонной термолинзовой спектроскопии была развита в [133], а также в более поздней работе [134]. В свою очередь теория двухфотонной дефлекционной спектроскопии впервые была рассмотрена в [135]. Высокая чувствительность термолинзового и дефлекционного методов делает их привлекательными для измерения слабого двухфотонного поглощения в оптически прозрачных материалах [136–144]. Измерение двухфотонного поглощения в материалах, как правило, затруднено отсутствием «эталонных» нелинейных материалов и сложностью в определении интенсивности света в исследуемой области образца. Для преодоления этих трудностей был разработан ряд схем измерений с применением различных вариаций метода термолинзы [145–148].

4.2. Измерение наведенного поглощения при двухфотонном воздействии методом термолинзы

Для повышения чувствительности измерения нелинейного поглощения в [148] была предложена гибкая в применении новая схема, в которой используется двухлучевой метод термолинзы. По сравнению с ранее известными схемами Z-сканирования [145], пробный пучок в ней сильно фокусируется в образец, в то время как пучок накачки остается практически коллимированным (рис.19).

Нелинейное поглощение играет важную роль в оптическом пробое прозрачных материалов. С помощью метода термолинзы в работе [126] были измерены коэффициенты двухфотонного поглощения для ряда боросиликатных стекол, которые обычно применяются в качестве оптических компонентов лазеров, работающих в видимом диапазоне спектра.

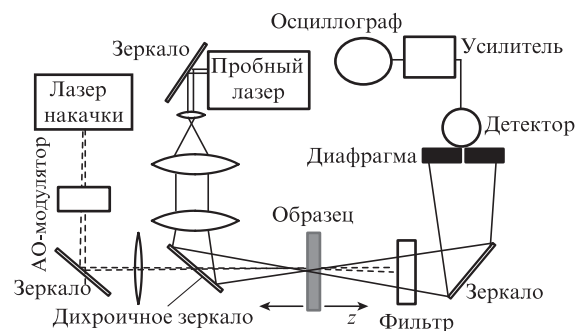


Рис.19. Схема экспериментальной установки для измерения нелинейного поглощения с помощью метода термолинзы [148].

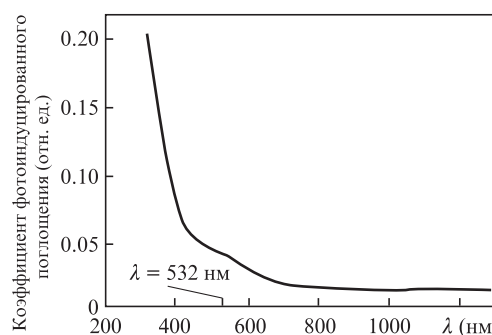


Рис.20. Спектр фотоиндуцированного поглощения стекла ВК-7 [126].

Авторы использовали в своей работе тот же метод, что и в [136], где изучалось двухфотонное поглощение в бензоле. Коэффициенты двухфотонного поглощения определялись из наклона зависимостей величины фототермического сигнала от квадрата интенсивности излучения. Наблюдаемая квадратичная зависимость указывает на двухфотонный характер поглощения. Измеренный для стекла ВК-7 коэффициент двухфотонного поглощения β на длине волны 532 нм составил 7×10^{-11} см/Вт.

В качестве примера на рис.20 представлен спектр поглощения стекла ВК-7, индуцированного двухфотонным воздействием. Видно, что наведенное поглощение проявляется в широкой спектральной области и имеет длинный хвост, простирающийся в ближнюю ИК-область спектра. Авторы [126] предполагают, что двухфотонное поглощение на длине волны 532 нм индуцирует в исследуемых образцах несколько типов центров оптического поглощения (центров окраски).

4.3. Измерение наведенного поглощения при двухфотонном воздействии дефлекционным методом

В некоторых ионных кристаллах нелинейное поглощение было измерено методом импульсной дефлекционной спектроскопии [127]. При этом использовались излучение эксимерного ХеСl-лазера на длине волны 308 нм с плотностью мощности, близкой к порогу разрушения кристаллов, и поперечная конфигурация схемы измерений: луч пробного He-Ne-лазера распространялся параллельно поверхности исследуемого образца (перпендикулярно пучку накачки) на расстоянии от нее в несколько микрон. Зависимости фотодефлекционного сигнала от интенсивности лазерного излучения для ряда материалов представлены на рис.21.

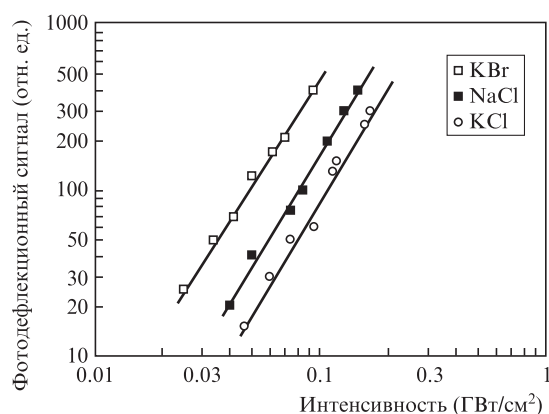


Рис. 21. Зависимости сигналов, регистрируемых методом дефлекционной спектроскопии, от интенсивности излучения для ряда ионных кристаллов [127].

Видно, что полученные экспериментальные данные хорошо ложатся на прямые линии. При этом для кристаллов CaF_2 (на рисунке отсутствуют) наблюдался излом, который авторы [127] объясняют доминирующим влиянием трехфотонного поглощения при интенсивности излучения, превышающей 50 МВт/см^2 . Кроме того, как сообщают авторы, появляются индуцированные центры окраски, связанные с наличием в исследуемых кристаллах дефектов и примесей. В работе отмечается, что фототермические методы являются уникальным инструментом, позволяющим с высокой точностью измерять коэффициенты многофотонного поглощения для широкозонных кристаллов.

5. Выводы

Приведенные выше примеры использования фототермических методов для исследования спектральной зависимости фотоиндуцированного поглощения свидетельствуют об их эффективности при изучении дефектной структуры тонких пленок, поверхностных слоев и объема материалов, что крайне важно как для совершенствования технологии изготовления материалов, так и для контроля их качества в процессе производства.

Однако рассмотренные фототермические методы не лишены недостатков. Отметим, на наш взгляд, главные из них. В случае фотоакустической спектроскопии – это необходимость использования герметичной акустической ячейки и проведения контактных измерений для достижения высокой чувствительности. При фототермической радиометрии требуется использование охлаждаемых до температуры жидкого азота фотоприемников и более мощных источников излучения. По отношению к рассмотренным фототермическим методам она обладает наименьшей чувствительностью при комнатной температуре. В дефлекционном методе для достижения высокой чувствительности исследуемые образцы размещают в кювете с жидкостью, обладающей чрезвычайно малым поглощением и высоким термооптическим коэффициентом. Интерференционный метод не только сложен в исполнении, но и требует тщательной виброакустической защиты. Что касается метода термолинзы, то, как и в случае с GRIPA, при исследовании фотоиндуцированного поглощения с его помощью необходимо использовать уже три источника излучения, что безусловно усложняет схему измерений.

Тем не менее, как следует из настоящего обзора, в последнее время значительное внимание уделяется развитию

Табл. 1. Фототермические методы, основные области их применения и наличие коммерческого оборудования.

Базовые фототермические методы	Основные области применения базовых методов	Наличие публикаций об измерении фотоиндуцированного поглощения	Наличие коммерческого оборудования для базового метода	Наличие коммерческого оборудования для фотоиндуцированного измерения поглощения	Фирма-производитель
Фотоакустический	Анализ слабопоглощающих сред	Да	Да	Сведений нет	–
Дефлекционный	Анализ слабопоглощающих сред	Да	Нет	Сведений нет	–
Термолинза	Анализ слабопоглощающих сред	Да (PCI)	Да (PCI)	Да (PCI)	Statford Photo-Thermal Solution
Термическая поверхностная линза	Картирование поглощения поверхности	Сведений нет	Нет	Сведений нет	–
Фотометрическая радиометрия	Дистанционный анализ поглощающих сред, измерение и контроль параметров полупроводников	Да	Да	Сведений нет	–
Фотометрическое отражение	Исследование полупроводниковых материалов	Да	Да	Сведений нет	–
Интерференционный	Визуализация тепловых и акустических полей	Сведений нет	Нет	Сведений нет	–

самих фототермических методов неразрушающей диагностики материалов и аппаратуры для их реализации. В определенной степени это связано с успешным продвижением фототермических технологий в промышленность полупроводниковых материалов, в частности под торговой маркой Thermo-Probe™ (KLA-Tencor Corporation), а также с производством фототермических измерительных систем на базе PCI-метода фирмой SPTS (Stanford Photo-Thermal Solutions).

В табл.1 представлены получившие наибольшее распространение фототермические методы, основные, на наш взгляд, области их применения и фирмы-производители оборудования для технологий, основанных на этих методах и предназначенных для измерения фотоиндуцированного поглощения. К сожалению, следует признать, что, несмотря на значительное число лабораторных исследований, фототермические технологии и соответствующее коммерческое оборудование не получили ожидаемого распространения на рынке контрольно-измерительного оборудования. Вероятно, это связано со сложностью прецизионной техники, несмотря на кажущуюся простоту предлагаемых схемных решений.

6. Литература

- Emeline A., Sakinaro A., Ryabchuk V., Serpone N. *Int Photoenergy*, **3**, 1 (2001).
- Chen Y., Dai Y., Chou H., Chang I. *Chin. J. Phys.*, **31**, 767 (1993).
- Kitao J., Kasuya Y., Kunii T., Yoshida N., Nonomura S. *Anal. Sci.*, **17**, 302 (2001).
- Nigro M.A., Gagliardi M., Corte F.G.D. *Opt. Mater.*, **30**, 1240 (2008).
- Highfield J.G., Grätzel M. *J. Phys. Chem.*, **92**, 464 (1988).
- Murakami N., Mahaney O., Torimoto T., Ohtani B. *Chem. Phys. Lett.*, **426**, 204 (2006).
- Сидорюк О., Скворцов Л. *ЖПС*, **53**, 641 (1990).
- Сидорюк О., Скворцов Л. *Поверхность*, **11**, 91 (1996).
- Скворцов Л., Максимов Е., Тучков А. *Квантовая электроника*, **38**, 983 (2008).
- Günter P., Huignard J.-P. (Eds). *Photorefractive Materials and their Applications* (Berlin: Springer Verlag, 1988, Vol. 61, 62).
- Yang C.-X., Zhu Y., Zhang D.-F., Niu X.-J., Zhou T., Wu X., Liu H.-B. *Chin. Phys. Lett.*, **15**, 574 (1998).
- Ravinder K.B., Raghavendra P.B. *J. Indian Inst. Sci.*, **83**, 61 (2003).
- Станкевич А., Толстик А., Хайдер Х. *Письма в ЖТФ*, **37** (16), 7 (2011).
- Hirohashi J., Pasiskevicius V., Wang S., Laurell F. *J. Appl. Phys.*, **101**, 033105 (2007).
- Furukava Y., Kitamura K., Alexandrovski A., Route R.K., Fejer M.M., Foulon G. *Appl. Phys. Lett.*, **2**, 1970 (2001).
- Alexandrovski A., Foulon G., Myers L.E., Route R.K., Fejer M.M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3610**, 44 (1999).
- Wang S., Pasiskevicius V., Laurell F. *J. Appl. Phys.*, **15**, 2023 (2004).
- Kao K., Davies T.W. *J. Phys. E., Sci. Instrum.*, **1**, 1063 (1968).
- Pinnow D., Rich T. *Appl. Opt.*, **12**, 984 (1973).
- O'Keefe, Deacon D.A.G. *Rev. Sci. Instr.*, **59**, 2544 (1988).
- Бухштаб М.А. *Измерения малых оптических потерь* (Л.: Энергоатомиздат, 1988).
- Жаров В.П., Летохов В.С. *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия* (М.: Наука, 1984).
- Mandelis, A., in *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes at Surfaces and Thin Films* (New York: Springer-Verlag, 1989).
- Mandelis A. *Principles and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena* (New York: Elsevier, 1992).
- Bialkowski S. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis* (New York: John Wiley, 1996).
- Almond P., Patel P. *Photothermal Science and Technique* (London: Chapman and Hall, 1996).
- Козинцев В., Белов М., Городничев В., Федотов Ю. *Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей* (М.: изд-во МГТУ им. Н.Баумана, 2003).
- Snook R., Lowe R. *Analyst*, **120**, 2051 (1995).
- Chebotaeva G. *Laser Phys.*, **8**, 941 (1998).
- Проскурнин М., Кононец М. *Успехи химии*, **73**, 1235 (2004).
- Муратников К.Л., Глазов А.Л. *Оптич. журн.*, **73**, 92 (2006).
- Skvortsov L. *Recent Patents on Eng.*, **3**, 129 (2009).
- Kreuzer L.B. *J. Appl. Phys.*, **42**, 2934 (1971).
- Rosencwaig A., Gersho A. *J. Appl. Phys.*, **47**, 64 (1976).
- Bennett H., Forman R. *Appl. Opt.*, **16**, 2834 (1977).
- Kanstad S., Nordal P. *Appl. Sur. Sci.*, **6**, 372 (1980).
- Sigrist M. *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques* (New York: John Wiley & Sons, 1994).
- Harren F., Cotti G., Oomens J., Hekkert S., in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Chichester: John Wiley & Sons, 2000).
- Sigrist M. *Environmental Trace Species Monitoring: Introduction in Applications of Instrumental Methods, Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation* (Chichester: John Wiley & Sons, 2000, pp. 1887–1892).
- Белов М., Городничев В., Козинцев В. *Биомедицинская радиоэлектроника*, № 9, 38 (2001).
- Charpentier P., Lepoutre F., Bertrand L. *J. Appl. Phys.*, **53**, 608 (1982).
- An V., Izarra C. *ENS'2007* (Paris: EDA Publ., 2007, p. 49).
- Raji P., Sanjeeviraja C., Ramachandran K. *J. Mater. Sci.*, **41**, 5907 (2006).
- Bama G., Anitha R., Ramachandran K. *Nondestructive Testing and Evaluation*, **25**, 67 (2010).
- Zhang H., Maslov K., Stoica G., Wang L. *Nature Biotechnol.*, **24** (7): 848 (2006).
- Xu M., Wang L. *Rev. Sci. Instrum.*, **77** (4), 041101 (2006).
- Xie Z., Chen S.-L., Ling T., Guo L., Carson P., Wang X. *Opt. Express*, **19**, 9027 (2011).
- Xie Z., Jiao S., Zhang H., Puliafito C. *Opt. Lett.*, **34**, 1771 (2009).
- Van Neste C. W., Senesac L. R., Thundat T. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 234102 (2008).
- Van Neste C.W., Senesac L.R., Thundat T. *Anal. Chem.*, **81** (5), 1952 (2009).
- Chien H.-T., Wang K., Sheen S.-H., Raptis A. C. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **8358**, 83581K (2012).
- Boccaro A., Fournier D., Badoz J. *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 130 (1980).
- Fournier D., Boccaro A., Amer N., Gerlach R. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 519 (1980).
- Goris L., Haenen K., Nesládek M., Wagner P., Vanderzande D., Schepper L., D'haen J., Lutsen L., Manca J. *J. Mater. Sci.*, **40**, 1413 (2005).
- Tanaka K., Gotoh T., Yoshida N., Nonomura S. *J. Appl. Phys.*, **91**, 125 (2002).
- Xiao L., Changyoung L., Zhang L., Zhao Y., Jia S., Zhou G. *Chinese. J. Lasers*, **B9**, 538 (2000).
- Salazar A., Sanches-Lavega A. *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 98 (1999).
- Bertolotti M., Liakhou G., Li Voti R., Paoloni S., Sibilia C. *Appl. Phys. B*, **67**, 641 (1998).
- Li Y., Gupta R. *Appl. Phys. B.: Lasers and Optics*, **75**, 103 (2002).
- Mori K., Natsuhara H., Ohashi T., Sakakiyama R., Itoh T., Yoshida N., Nonomura S., Fukawa M., Sato K. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 863 (2003).
- Лукиянов А., Новиков М. *ЖТФ*, **70** (11), 99 (2000).
- Gupte S., Marcano A., Pradhan R., Desai C.F., Melikechi J. *J. Appl. Phys.*, **89**, 4939 (2001).
- Alexandrovski A., Route R., Fejer M. *Legal Sub. Com.Meeting* (Hanford, WA, 2001, LIGO-GJ10352-00Z).
- Furukava Y., Kitamura K., Alexandrovski A., Route R., Fejer M., Foulon G. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1970 (2001).
- Alexandrovski A., Fejer M., Markosyan A., Route R. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7193**, 71930D (2009).
- Gaume R., He Y., Markosyan A., Bayer R. *J. Appl. Phys.*, **111**, 093104 (2012).
- Harry G., Abernathy M., Becerra-Toledo A., Armandula H., Black E., Dooley K., Eichenfield M., Nwabugwu C., Villar A., Crooks D., Cagnoli G., Hough J., How C., MacLaren I., Murray P., Reid S., Rowan S., Sneddon P., Fejer M., Route R., Penn S., Ganau P., Mackowski J., Michel C., Pinard L., Remillieux A. *Class. Quantum Grav.*, **24**, 405 (2007).
- Cabrera H., Marcano A., Castellanos Y. *Condensed Matter Phys.*, **9**, 385 (2006).
- Shen J., Lowe R., Snook R. *Chem. Phys.*, **165**, 385 (1992).

70. Shen J., Baesso M.L., Snook R.D. *J. Appl. Phys.*, **75**, 3738 (1994).
71. Marciano A., Loper C., Melikechi N. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3415 (2001).
72. Marciano A., Loper C., Melikechi N. *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**, 119 (2002).
73. Jacinto C., Catunda T. *J. Phys. IV*, **125**, 229 (2005).
74. Gupte S., Marciano A., Pradhan R., Desai C.F., Melikechi J. *J. Appl. Phys.*, **89**, 4939 (2001).
75. Brusnichkin A., Nedosekin D., Galanzha E., Vladimirov Y., Shevtsova E., Proskurnin M., Zharov V. *J. Biophoton.*, **3** (12), 791 (2010).
76. Camdron R., Harris J. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13598 (1993).
77. Proskurnin M. *Rev. Sci. Instr.*, **74**, 343 (2003).
78. Astrath N., Astrath F., Shen J., Zhou J., Michaelian K., Fairbridge C., Malacarne L., Pedreira P., Medina A., Baesso M. *Opt. Lett.*, **34**, 3460 (2009).
79. Bialkowski S. *Appl. Opt.*, **32**, 3177 (1993).
80. Chartier A., Bialkowski S. *Appl. Spectr.*, **55**, 84 (2001).
81. Bialkowski S. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2**, 779 (2003).
82. Kliger D.S. *Ultrasensitive Laser Spectroscopy* (New York– North Holland: Acad. Press, 1983).
83. Snook R.D., Lowe R.D. *Analyst*, **120**, 2051 (1995).
84. Lima S.M., Sampaio J.A., Catunda T., Bento A.C., Miranda L.C.M., Baesso M.L. *J. Non-Cryst. Sol.*, **273**, 215 (2000).
85. Jacinto C., Messias D., Andrade A., Lima S., Baesso M., Catunda T. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 3582 (2006).
86. Saito H., Irikura M., Haraguchi M., Fukui M. *Appl. Opt.*, **31**, 2047 (1992).
87. Chow R., Taylor J., Wu Z., Krupka R., Yang T. *High Reflector Absorptance Measurements by the Surface Thermal Lensing Technique* (UCRL-JC-125736 Preprint, LLN, 1996).
88. Wu Z., Stolz C.J., Weakley S.C., Hughes J.D., Zhao Q. *Appl. Opt.*, **20**, 1897 (2001).
89. Mandelis A., Riopel Y. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18**, 705 (2000).
90. Cristofidies C., Nestoros M., Othonos A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4**, 4 (2000).
91. Shaughnessy D., Mandelis A., Batista J., Tolev J., Li B. *Semicond. Sci. Technol.*, **21**, 320 (2006).
92. Лопаткин В.Н., Сидорюк О.Е., Скворцов Л.А. *Квантовая электроника*, **12**, 339 (1985).
93. Колодный Г.Я., Новопашин В.А., Скворцов Л.А. *Электронная техника/Лазерная техника и оптоэлектроника. Сер. 11, № 4*, 100 (1988).
94. Сидорюк О.Е., Скворцов Л.А. *ЖПС*, **56** (5–6), 781 (1992).
95. Сидорюк О.Е., Скворцов Л.А. *ЖПС*, **64** (1), 82 (1997).
96. Watkins S.E., Heimlich R., Reis R. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1624**, 246 (1992).
97. Loarer T., Greffet J.J., Neutz-Aubert M. *Appl. Opt.*, **29**, 979 (1990).
98. Скворцов Л.А., Кириллов В.М. *Квантовая электроника*, **33**, 1113 (2003).
99. Кириллов В.М., Скворцов Л.А. *Квантовая электроника*, **36**, 797 (2006).
100. Brüssely M., Levick A., Edwards G. *Intern. J. Thermophys.*, **26** (1), 221 (2005).
101. Martinsons C., Levick A., Edwards G. *Analyt. Sci.*, **17**, 114 (2001).
102. Fuente R., Apiñaniz E., Mendioroz A., Salazar A. *J. Appl. Phys.*, **110**, 033515 (2011).
103. Leung W., Tam A. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 2085 (1987).
104. Кондюрин А., Свиридов А. *Квантовая электроника*, **38**, 641 (2008).
105. Кондюрин А., Свиридов А., Обрезкова М., Лунин В. *Журн. физич. химии*, **83**, 1575 (2009).
106. Зверев Г.М., Скворцов Л.А. *Изв. АН СССР. Сер. Физич.*, **45** (3), 644 (1981).
107. Скворцов Л.А., Кириллов В.М. *Квантовая электроника*, **37**, 1076 (2007).
108. Кардона М. *Модуляционная спектроскопия* (М.: Мир, 1972).
109. Rosencwaig J., Opsal W., Smith W., Willenborg D. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 1013 (1985).
110. Vitkin I., Cristofidies C., Mandelis A. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2392 (1989).
111. Sela I., Watkins D., Laurich B., Smith D., Subbana S., Kroemer H. *Phys. Rev. B*, **43**, 11884 (1991).
112. Авруцкий И., Осауленко О., Плотниченко В., Пырков. *ФТП*, **26** (11), 1907 (1992).
113. Amato G., Boarino L., Benedetto G., Spagnolo R. *Thin Sol. Films*, **255**, 111 (1995).
114. Othonos A., Cristofidies C. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 904 (2002).
115. Zhao Y., Zhu C., Wang S., Tian J., Yang D., Chen C., Cheng H., Hing P. *J. Appl. Phys.*, **98**, 4563 (2004).
116. Shan W., Walukiewicz W., Haller E. *J. Appl. Phys.*, **84**, 4952 (1998).
117. Talaat H., El-Brollosy T., Negm S. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **214**, 012100 (2010).
118. Misiewicz J., Sitarek P., Sek G., Kudravec R. *Mater. Sci.*, **21** (3), 263 (2003).
119. Pollak F.H., Shen H. *Mat. Sci. Eng.*, **R10**, 275 (1993).
120. Воробьев Л.Е., Фирсов Д.А., Шальгин В.А., Паневин В.Ю., Сафронов А.Н., Якимов А.И., Двуреченский А.В., Тонких А.А., Werner P. *ФТП*, **46**, 1566 (2012).
121. Campillo A., Petuchowski S., Davis C., Lin H. *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 327 (1982).
122. Cournoyer A., Baulaigue P., Lazarides E., Blancher H., Bertrand L., Occelli R. *Appl. Opt.*, **36**, 5252 (1997).
123. Pellegrino P., Fell N., Jr., Gillespie J. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4205**, 4205441 (2001).
124. Nonomura S., Nishiwaki T., Nitta S. *Philos. Mag. B*, **29**, 335 (1994).
125. Seraphin B., Bottka N. *Phys. Rev.*, **145**, 628 (1966).
126. White W., Hennesian M., Weber M. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2**, 1402 (1985).
127. Petrocelli G., Scudieri F., Martellucci S. *Appl. Phys. B*, **52**, 123 (1991).
128. Eva E., Mann K. *Appl. Phys. A*, **62**, 143 (1996).
129. Perry J., Mansour K., Lee I., Wu X., Bedworth, P., Chen C., Ng D, Marder S., Miles P., Wada T., Tian M., Sasabe H. *Science*, **273**, 1533 (1996).
130. Kaatz P., Shelton D. *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, 998 (1999).
131. Denk W., Strickler J., Webb W. *Science*, **248**, 73 (1990).
132. Bhawalkar J., Kumar N., Zhao C., Prasad P. *J. Clin. Laser. Med. Surg.*, **15**, 201 (1997).
133. Twarowski A., Kliger D. *Chem. Phys.*, **20**, 253 (1977).
134. Kamada K., Matsunaga K., Yoshino A., Ohta K. *J. Opt. Soc. Am. B*, **20**, 529 (2003).
135. Alahmed Z., Gupta R. *Appl. Phys. B*, **79**, 741 (2004).
136. Twarowski A., Kliger D. *Chem. Phys.*, **20**, 259 (1977).
137. Fang H., Gustafson T., Swofford R. *J. Chem. Phys.*, **78**, 1663 (1983).
138. Kurian A., Lee S., Unnikrishnan K., George D., Nampoori V., Vallabhan C. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **12**, 75 (2003).
139. Halvorson C., Heeger A. *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 488 (1993).
140. Han J., Rosenshein J., Wu Z., Ye W., Thomsen M., Zhao Q. *Opt. Eng.*, **40**, 303 (2001).
141. Li B., Martin S., Welsh E. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **82**, 4347 (2001).
142. Castillo J., Kozich V., Marciano O. *Opt. Lett.*, **19**, 171 (1994).
143. Imangholi B., Hasselbesk M., Sheik-Bahae M. *Opt. Commun.*, **227**, 337 (2003).
144. Ganeev R., Rysnyansky A., Tigushev R., Kodirov M., Akhmedjanov F., Usmanov T. *Opt. Quantum Electron.*, **36**, 807 (2004).
145. Sheik-Bahae M., Said A., Wei T., Hagan D., Van Stryland E. *IEEE Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
146. Silva D., Azeka L., Zillo S., Misoguti L., Mendonca C. *Opt. Commun.*, **251**, 423 (2005).
147. Rodrigex L., Echevarria L., Fernandez A. *Opt. Commun.*, **277**, 181 (2007).
148. Marciano A., Williams K., Melikechi N. *Opt. Commun.*, **281**, 2598 (2008).