

Оптико-акустический газоанализатор метана на основе параметрического генератора света с длиной волны 3.3 мкм

И.В.Шерстов, Д.Б.Колкер

Проведены исследования стендового макета оптико-акустического (ОА) газоанализатора метана, построенного на базе параметрического генератора света (ПГС) на основе fan-out структуры MgO:PPLN и резонансного дифференциального ОА детектора. ПГС излучал в импульсно-периодическом режиме (~ 1750 Гц) на холостой длине волны ~ 3.3 мкм при средней мощности ~ 40 – 50 мВт. С помощью исследованного макета лазерного ОА газоанализатора экспериментально показана возможность измерения фоновой концентрации метана в воздухе (~ 2 – 3 ppm CH_4). Пороговая чувствительность данного ОА газоанализатора (1σ) составила ~ 49 ppb CH_4 .

Ключевые слова: метан, оптико-акустический газоанализатор, параметрический генератор света, резонансный дифференциальный оптико-акустический детектор.

1. Введение

Для локального анализа газового состава атмосферы и различных газовых смесей широко используются приборы, которые основаны на принципах лазерной оптико-акустической (ОА) спектроскопии [1–5] и которые позволяют измерять концентрацию исследуемого газа в составе анализируемой газовой пробы практически в режиме реального времени (в отличие от газовой хроматографии). Наиболее чувствительные ОА газоанализаторы реализованы при использовании резонансных оптико-акустических детекторов (ОАД) различных типов [5–9].

Метан является одним из парниковых газов, эмиссию которого можно контролировать со спутников [10]. За последние 200 лет фоновая концентрация CH_4 в воздухе увеличилась с ~ 730 ppb (начало XIX в.) до ~ 1.86 ppm (2019 г.) [11]. В некоторых случаях при проведении исследований приземного состава атмосферы в полевых условиях требуется измерение фоновой концентрации метана в воздухе в режиме реального времени. При этом необходим легкий компактный высокочувствительный газоанализатор CH_4 , имеющий автономное питание с малым энергопотреблением, который может быть выполнен с использованием метода лазерной ОА спектроскопии.

Для использования метода лазерной ОА спектроскопии необходимо, чтобы длина волны излучения лазера попадала в полосу поглощения исследуемого газа. Метан имеет две сильные широкие полосы поглощения с центрами на $\lambda_1 \approx 3.3$ мкм и $\lambda_2 \approx 7.7$ мкм [12] (рис. 1, а), а также слабую полосу поглощения на длине волны $\lambda_3 \approx 1.65$ мкм (второй обертоном полосы на 3.3 мкм, на рис. 1, а не показана), где интенсивность поглощения примерно в 100 раз ниже,

чем в основной полосе поглощения CH_4 на ~ 3.3 мкм. Различные исследовательские группы используют для зондирования метана все три перечисленные выше полосы поглощения CH_4 : на $\lambda_1 \approx 3.3$ мкм [13–17], на $\lambda_2 \approx 7.7$ мкм [18], на $\lambda_3 \approx 1.65$ мкм [19–22].

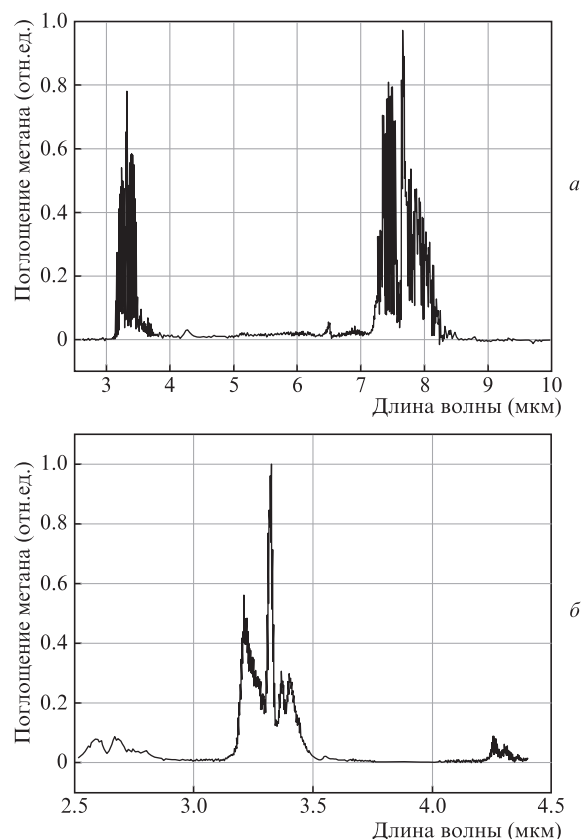


Рис. 1. Спектр поглощения метана в диапазоне 2.5–10 мкм из спектральной базы данных NIST [12] (а), а также экспериментальный спектр поглощения метана (газовая смесь $\text{N}_2 + 1000$ ppm CH_4) в диапазоне 2.5–4.5 мкм, записанный с помощью ОА газоанализатора [23] на основе комбинированного ПГС с диапазоном плавной перестройки длины волны 2.5–10.8 мкм (б).

И.В.Шерстов, Д.Б.Колкер. Институт лазерной физики СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 15Б; Новосибирский государственный университет, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 1; e-mail: sherstov@ngs.ru, dkolker@mail.ru

Поступила в редакцию 04 марта 2020 г., после доработки – 14 мая 2020 г.

Настоящая работа является продолжением цикла работ, посвященных исследованию возможностей лазерного ОА газоанализатора «LaserBreeze» [23]. В этом ОА газоанализаторе в качестве источника излучения использован комбинированный ПГС [24], который имеет диапазон плавной перестройки длины волны 2.5–10.8 мкм. В работе [23] представлены экспериментальные спектры поглощения более 20 различных веществ.

На рис.1,б показан экспериментальный спектр поглощения метана в диапазоне 2.5–4.5 мкм, записанный с помощью указанного выше ОА газоанализатора [23]. Использована газовая смесь $N_2 + 1000 \text{ ppm } CH_4$. Спектральное разрешение ОА газоанализатора составило $\sim 5 \text{ см}^{-1}$. Видно, что форма экспериментального спектра поглощения метана в полосе с центром $\sim 3.3 \text{ мкм}$ в целом совпадает с формой спектра поглощения CH_4 из базы данных NIST [12] (рис.1,а). Отметим, что слева на рис.1,б в диапазоне 2.7–2.8 мкм виден спектр поглощения паров воды, которые в небольшом количестве присутствовали в составе использованной газовой смеси с примесью метана. При детектировании фоновой концентрации CH_4 в воздухе поглощение паров воды в открытой атмосфере может быть одним из мешающих факторов.

Цель настоящей работы – экспериментальные исследования параметров стенового варианта ОА газоанализатора CH_4 на основе ПГС на длине волны $\sim 3.3 \text{ мкм}$ и резонансного дифференциального ОАД.

2. Экспериментальная установка

Эксперименты по детектированию метана в воздухе проведены на установке, схема которой представлена на рис.2. В состав экспериментальной установки входят Nd:YLF-лазер, ПГС, резонансный дифференциальный ОАД, пиродетектор, воздушный насос, многоканальная плата АЦП, контроллер, компьютер. Для упрощения часть вспомогательных оптических элементов (поворотные зеркала, пластинки, фильтр и др.) на этой схеме не показана.

Nd:YLF-лазер с диодной накачкой (TECH-1053-N) работает в импульсно-периодическом режиме с модуляцией добротности на длине волны $\lambda_p = 1.053 \text{ мкм}$. Максимальная энергия импульсов излучения лазера достигает $\sim 1.5 \text{ мДж}$ при длительности импульсов $\sim 7 \text{ нс}$; частота по-

вторения импульсов регулируется в диапазоне 10–4000 Гц. Импульсы излучения Nd:YLF-лазера используются для оптической накачки перестраиваемого ПГС на основе периодически поляризованной fan-out структуры MgO:PPLN.

Пучок излучения ПГС (холостая волна, $\lambda_i \approx 3.3 \text{ мкм}$) проходит последовательно через спектральный фильтр (на рис.2 не показан), линзу, диафрагму, резонансный дифференциальный ОАД и попадает на пиродетектор, который используется для нормировки сигналов дифференциального ОАД по мощности излучения ПГС. Частота повторения импульсов ПГС равна низшей резонансной частоте f_1 дифференциального ОАД ($\sim 1750\text{--}1780 \text{ Гц}$). Электрические сигналы с дифференциального ОАД (U_1) и пиродетектора (U_2) поступают для оцифровки на входы многоканальной платы АЦП и далее для обработки в компьютер.

Прокачку воздуха через дифференциальный ОАД обеспечивал воздушный насос. Скорость прокачки воздуха не превышала 0.6 л/мин, когда режим течения газа через детектор оставался ламинарным, а уровень шумов прокачки был минимальным и не мешал измерению слабого поглощения.

Управление всеми процессами в экспериментальной установке (измерение текущей резонансной частоты f_1 дифференциального ОАД, установка частоты повторения импульсов и длины холостой волны излучения ПГС, сбор и обработка электрических сигналов с дифференциального ОАД (U_1) и пиродетектора (U_2), отображение информации и др.) осуществлялись компьютером с помощью специальной управляющей программы ILPA.

2.1. ПГС на основе периодически поляризованной fan-out структуры MgO:PPLN

В настоящей работе для параметрического преобразования частоты излучения использована периодически поляризованная fan-out структура MgO:PPLN, схема которой представлена на рис.3. Размеры использованной fan-out структуры MgO:PPLN составляют $50 \times 20 \times 3 \text{ мм}$ (x, y, z), а ее период Λ плавно изменяется вдоль оси y в диапазоне 27.5–32.5 мкм. На рабочие грани структуры нанесено просветляющее покрытие с центром на $\sim 1.5 \text{ мкм}$.

Оптический резонатор ПГС (в отличие от рассмотренного в работе [24]) построен по однопроходной схеме. Он образован двумя плоскими полупрозрачными зеркалами

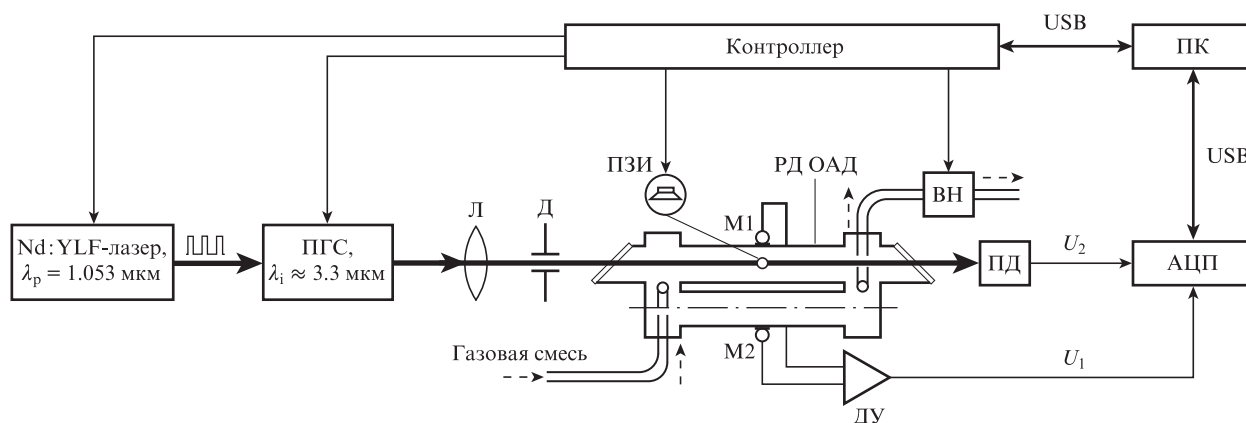


Рис.2. Схема экспериментальной установки:

Л – линза ($f = 300 \text{ мм}$); Д – диафрагма ($\varnothing 3 \text{ мм}$); РД ОАД – резонансный дифференциальный оптико-акустический детектор; М1, М2 – микрофоны (ЕМ-6050); ПЗИ – пьезоэлектрический звуковой излучатель (СРЕ-171); ДУ – дифференциальный усилитель; ПД – пиродетектор (МГ-30); ВН – воздушный насос; АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ПК – компьютер. Штриховыми стрелками на рисунке показано направление потока воздуха в режиме прокачки.

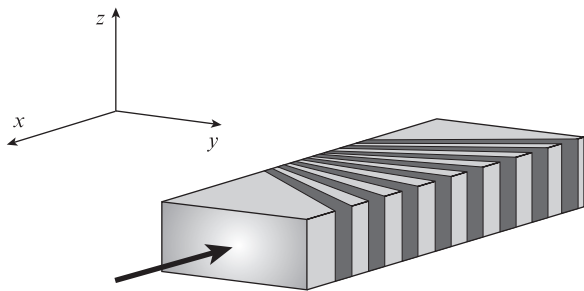


Рис.3. Схема периодически поляризованной fan-out структуры MgO:PPLN. Стрелка показывает направление пучка излучения оптической накачки (вдоль оси x).

с интерференционными диэлектрическими покрытиями. Зеркала установлены вплотную к торцам fan-out структуры MgO:PPLN (зазор ~ 0.5 мм с каждой стороны). Перестройка длины волны излучения ПГС осуществлялась путем линейного перемещения структуры поперек оси оптического резонатора (вдоль оси y на рис.3) с помощью моторизованной платформы с приводом от шагового двигателя. Один шаг двигателя приводил к линейному перемещению fan-out структуры MgO:PPLN на $\Delta y = 1.25$ мкм, что на длине волны 3 мкм соответствовало перестройке по частоте ~ 0.12 см $^{-1}$ /шаг. Экспериментальная зависимость перестройки холостой длины волны подобного ПГС приведена в работе [24].

Для детектирования метана длина холостой волны излучения ПГС настроена на $\lambda_i \approx 3.3$ мкм (установлена по максимуму отклика дифференциального ОАД при заполнении его газовой смесью $N_2 + 1000$ ppm CH_4). При этом средняя мощность излучения ПГС при частоте повторения импульсов ~ 1750 Гц составила ~ 43 мВт. В этом случае энергия импульсов излучения ПГС ($\lambda_i \approx 3.3$ мкм) равна ~ 25 мкДж при длительности ~ 7 нс, поляризация линейная. Ширина спектра излучения ПГС составляет ~ 5 см $^{-1}$.

Отметим, что в работе [8] исследованы параметры высокочувствительного ОА газоанализатора SF_6 на основе воловодного CO_2 -лазера ($\lambda \approx 10.6$ мкм) и дифференциального ОАД. В работе [25] экспериментально показано, что для уверенного детектирования примеси SF_6 в воздухе на уровне ~ 1 ppb необходимо и достаточно средней мощности лазерного излучения не менее 100 мВт. Поэтому величина средней мощности излучения ПГС в настоящей работе приближается к рекомендациям работы [25].

2.2. Резонансный дифференциальный оптико-акустический детектор

В качестве детектора поглощения метана использован резонансный дифференциальный оптико-акустический детектор, схема которого была предложена в работе [5].

В нашем случае резонансный дифференциальный ОАД (далее ОАД-90) [8, 9] изготовлен из твердого алюминиевого сплава, имеет два параллельных акустических резонатора ($\varnothing 9 \times 90$ мм), разделенных тонкой перегородкой толщиной 1 мм, а также две буферные полости ($\varnothing 20 \times 10$ мм), которые закрыты фланцами с резиновыми уплотнениями (см. рис.2). На обоих фланцах под углом Брюстера установлены окна из ZnSe. Вход и выход газа в ОАД-90 осуществляется через шланги, которые смонтированы на стенках буферных полостей.

В середине каждого акустического резонатора дифференциального ОАД-90 установлено по одному микрофону (M1, M2), которые подключены к дифференциальному усилителю (см. рис.2). Для возбуждения акустических колебаний внутри ОАД-90 в процессе измерения текущей резонансной частоты (как описано в работе [26]) использован пьезоэлектрический звуковой излучатель ПЗИ, расположенный в середине одного из акустических резонаторов. При заполнении воздухом и при комнатной температуре низшая резонансная частота этого детектора $f_1 \approx 1750$ Гц (при заполнении азотом $f_1^* \approx 1780$ Гц) [26], добротность резонансов Q в обоих случаях составляет ~ 50 (по уровню 0.707).

Экспериментально установлено, что на низшей резонансной частоте f_1 внутри дифференциального ОАД-90 формируется кольцевая акустическая мода, которая исследована в работе [27]. Особенностью этой кольцевой акустической моды является то, что на низшей резонансной частоте f_1 и в некоторой области вокруг нее (примерно ± 500 Гц) в обоих акустических резонаторах дифференциального ОАД-90 формируются противофазные колебания давления, а на низких частотах (менее ~ 800 Гц) — колебания в фазе [27]. Поэтому целесообразно оба микрофона этого ОАД-90 подключить к дифференциальному усилителю, с помощью которого противофазные (полезные) электрические сигналы микрофонов M1, M2 удваиваются, а синфазные (паразитные) — подавляются. В этом случае тщательная балансировка пары микрофонов дифференциального ОАД-90 позволяет существенно снизить уровень низкочастотных шумов, в частности шумов насоса при прокачке воздуха через детектор.

2.3. Измерение концентрации газовой примеси

В оптической схеме ОА газоанализатора (см. рис.2) отношение измеряемых сигналов (U_1/U_2) на низшей резонансной частоте f_1 дифференциального ОАД-90 в приближении слабого поглощения (когда оптическая толщина ОА детектора $\tau \ll 1$) можно записать в следующем виде:

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{1}{T} S_1(f_1) S_2^{-1}(f_1, \lambda) n \sigma(\lambda) l_1, \quad (1)$$

где T — пропускание оптических окон ОАД; $S_1(f_1)$ и $S_2(f_1, \lambda)$ — чувствительности ОАД и пиродетектора соответственно;

$$n = C(f_1, \lambda) \frac{U_1}{U_2} \quad (2)$$

— концентрация исследуемого газа в ОАД;

$$C(f_1, \lambda) = \left[\frac{S_2(f_1, \lambda)}{S_1(f_1)} \frac{T}{\sigma(\lambda) l_1} \right]$$

— калибровочный коэффициент ОА газоанализатора метана на длине волны $\lambda_1 \approx 3.3$ мкм и низшей резонансной частоте f_1 дифференциального ОАД; $\sigma(\lambda)$ — сечение поглощения исследуемого газа на длине волны λ ; l_1 — длина ОАД. На практике обычно калибровочный коэффициент $C(f_1, \lambda)$ ОА газоанализатора определяется экспериментально при заполнении ОАД поверочной газовой смесью с известной концентрацией исследуемого газа.

3. Экспериментальные результаты

В ходе экспериментов дифференциальный ОАД-90 заполнялся тестовой газовой смесью с примесью метана ($N_2 + 1000 \text{ ppm CH}_4$), а также через него прокачивался комнатный воздух или продувался технический азот. Все измерения поглощения проведены при атмосферном давлении и комнатной температуре.

На рис.4 представлены 3 фрагмента экспериментальных записей измерения концентрации метана длительно-стью по 30 с каждый, откалиброванные по тестовой газовой смеси $N_2 + 1000 \text{ ppm CH}_4$ (см. выражение (2)). Измерения поглощения проведены на низшей резонансной частоте дифференциального ОАД-90: $f_1 = 1750 \text{ Гц}$ (при заполнении воздухом) или $f_1^* = 1780 \text{ Гц}$ (при заполнении азотом), время интегрирования составило 0.1 с. Частота повторения импульсов ПГС равна низшей резонансной частоте дифференциального ОАД-90. Длина волны излучения ПГС $\lambda_1 \approx 3.3 \text{ мкм}$, средняя мощность излучения $W \approx 43 \text{ мВт}$.

Участок 1 на рис.4 – фрагмент экспериментальной записи откалиброванного отклика газоанализатора, соответствующего концентрации газа n при заполнении ОАД-90 тестовой газовой смесью $N_2 + 1000 \text{ ppm CH}_4$ (атмосферное давление, комнатная температура). Фрагмент 2 соответствует концентрации газа при прокачке через ОАД-90 комнатного воздуха (0.6 л/мин), а фрагмент 3 – концентрации газа при слабой продувке через ОАД-90 технического азота заводского изготовления из стандартного газового баллона высокого давления.

Как видно из рис.4, при заполнении дифференциального ОАД-90 тестовой газовой смесью (фрагмент 1) показания ОА газоанализатора после предварительной калибровки соответствуют концентрации метана в тестовой смеси ($n_1 = 1000 \text{ ppm CH}_4$). При прокачке комнатного воздуха через ОАД-90 (фрагмент 2) уровень фонового сигнала газоанализатора соответствует эквивалентной концентрации метана $n_2 \approx 3.3 \text{ ppm}$, что немного превышает обычную фоновую концентрацию CH_4 в воздухе ($n_b \approx 1.86 \text{ ppm}$ [11]). Это может быть связано с присутствием 2–4 человек в закрытом помещении лаборатории (т.к. чело-

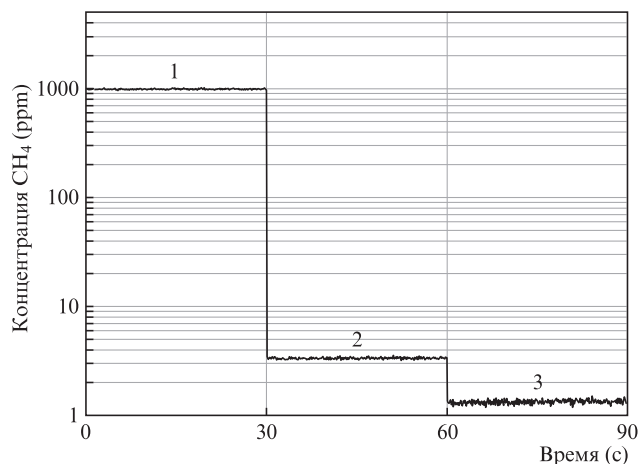


Рис.4. Фрагменты экспериментального измерения концентрации метана с помощью стендового макета ОА газоанализатора на основе ПГС: 1 – при заполнении ОАД-90 тестовой газовой смесью $N_2 + 1000 \text{ ppm CH}_4$; 2 – при прокачке через ОАД-90 комнатного воздуха со скоростью 0.6 л/мин; 3 – при слабой продувке через ОАД-90 технического азота из баллона высокого давления.

век в процессе дыхания выделяет незначительное количество метана), а также следствием продувки газовой смеси из баллона в комнату в ходе эксперимента. Кроме того, высокая относительная влажность воздуха и присутствие примесей других углеводородов в воздухе вследствие наложения спектров поглощения могут приводить к снижению селективности детектирования метана.

Для определения пороговой чувствительности данного ОА газоанализатора дифференциальный ОАД-90 был заполнен техническим азотом (фрагмент 3, рис.4) из стандартного газового баллона (со слабой продувкой газа для исключения эффекта десорбции молекул CH_4 со стенок детектора и шлангов). В результате уровень фонового сигнала ОА газоанализатора соответствовал эквивалентной концентрации метана $n_3 \approx 1.3 \text{ ppm}$, что примерно в 1.5 раза ниже, чем обычная фоновая концентрация CH_4 в воздухе ($n_b \approx 1.86 \text{ ppm}$ [11]).

Статистическая обработка фрагмента 3 экспериментальной записи на рис.4 (длительность 30 с, 300 точек) показала следующие результаты: среднее значение эквивалентной фоновой концентрации метана 1.327 ppm; стандартная девиация (1σ) 0.049 ppm; min/max значения 1.198/1.484 ppm. Видно, что по уровню стандартной девиации (1σ) данный эксперимент по детектированию метана в воздухе практически идентичен результату, полученному в работе [18] на длине волны $\sim 7.7 \text{ мкм}$.

Отметим, что согласно спецификации степень очистки технического азота в баллоне высокого давления не хуже 99.6%. Возможно, что при использовании газообразного азота особой чистоты (степень очистки не менее 99.999%) минимальный уровень фонового сигнала данного ОА газоанализатора метана мог быть значительно ниже.

Таким образом, из результатов проведенного эксперимента (см. рис.4) видно, что при использовании длины волны $\lambda_1 \approx 3.3 \text{ мкм}$ и мощности лазерного излучения $W \approx 40\text{--}50 \text{ мВт}$ возможно детектирование фоновой концентрации метана в воздухе на уровне $\sim 2\text{--}3 \text{ ppm CH}_4$.

4. Заключение

Проведены исследования стендового макета оптико-акустического газоанализатора метана, построенного на базе ПГС на основе fan-out структуры $MgO:PPLN$ и резонансного дифференциального ОА детектора. ПГС излучал на холостой длине волны $\sim 3.3 \text{ мкм}$ при средней мощности $\sim 40\text{--}50 \text{ мВт}$. С помощью исследованного макета лазерного ОА газоанализатора экспериментально показана возможность измерения фоновой концентрации метана в воздухе ($\sim 2\text{--}3 \text{ ppm CH}_4$). Пороговая чувствительность данного ОА газоанализатора (1σ) составила $\sim 49 \text{ ppb CH}_4$.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИЛФ СО РАН Н.Ю.Костюковой, А.А.Бойко, Е.Ю.Ерушину, Л.В.Четверговой, В.А.Васильеву за помощь в проведении экспериментов и графическое оформление работы.

Nd:YLF-лазер для оптической накачки ПГС был предоставлен в рамках гранта Российского научного фонда (№ 19-12-00085).

Работа выполнена в рамках проекта Национальной технологической инициативы «Разработка и создание прорывного комплекса для проведения геофизической разведки с помощью БВС» («Аэротомография»), а также государственного задания № FSUS-2020-0036.

1. Жаров В.П., Летохов В.С. *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия* (М.: Наука, 1984).
2. Пономарев Ю.Н., Агеев Б.Г., Зигрист М.В., Капитанов В.А., Куртуа Д., Никифорова О.Ю. *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах*. Под ред. Л.Н.Синицы (Томск: МГП «РАСКО», 2000).
3. Sigrist M., Bartlome R., Marinov D., et al. *Appl. Phys. B*, **90** (2), 289 (2008); <https://doi.org/10.1007/s00340-007-2875-4>.
4. Harren F.J.M., Cristescu S.M., in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd., 2019); <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0718.pub3>.
5. Miklos A., Hess P., Bozoki Z. *Rev. Sci. Instrum.*, **72** (4), 1937 (2001); <https://doi.org/10.1063/1.1353198>.
6. Harren F.J.M., Bijnen F.G.C., Reuss J., et al. *Appl. Phys. B*, **50** (2), 137 (1990); <https://doi.org/10.1007/BF00331909>.
7. Fink T., Buscher S., Gabler R., et al. *Rev. Sci. Instrum.*, **67** (11), 4000 (1996); <https://doi.org/10.1063/1.1147274>.
8. Шерстов И.В., Васильев В.А., Зенов К.Г., Пустовалова Р.В., Спичин В.В., Черников С.Б. *ИТЭ*, № 3, 106 (2017) [*Instrum. Exp. Tech.*, **60** (3), 407 (2017)]; <https://doi.org/10.1134/S0020441217030253>.
9. Sherstov I.V., Vasiliev V.A., Karapuzikov A.I., Zenov K.G. *Infrared Phys. Technol.*, **105**, 103170 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.103170>.
10. Frankenberg C., Meirink J.F., van Weele M., et al. *Science*, **308** (5724), 1010 (2005); <https://doi.org/10.1126/science.1106644>.
11. <https://www.methanelevels.org> (January 25, 2020).
12. NIST Standard Reference Database; <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (January 25, 2020).
13. Moskalenko K.L., Nadezhdinskii A.I., Stepanov E.V. *Proc. SPIE*, **2205**, 448 (1994); <https://doi.org/10.1117/12.166259>.
14. Miklos A., Lim C.-H., Hsiang W.-W., et al. *Appl. Opt.*, **41** (15), 2985 (2002); <https://doi.org/10.1364/AO.41.002985>.
15. Бинги В.Н., Степанов Е.В., Чучалин А.Г., Миляев В.А., Москаленко К.Л., Шулагин Ю.А., Янгуразова Л.Р. *Труды ИОФАН*, **61**, 189 (2005); <https://readera.ru/14343599>.
16. Zheng H., Lou M., Tittel F.K., et al. *Opt. Express*, **25** (14), 16761 (2017); <https://doi.org/10.1364/OE.25.016761>.
17. Lamard L., Balslev-Harder D., Peremans A., et al. *Appl. Opt.*, **58** (2), 250 (2019); <https://doi.org/10.1364/AO.58.000250>.
18. Rocha M.V., Sthel M.S., Miklos A., et al. *Appl. Phys. B*, **106** (3), 701 (2012); <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4800-0>.
19. Nadezhdinskii A., Berezin A., Chernin S., et al. *Spectrochim. Acta A*, **55** (10), 2083 (1999); [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00080-3).
20. Kapitanov V.A., Tyryshkin I.S., Ponomarev Yu.N., et al. *Spectrochim. Acta A*, **66** (4-5), 788 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.10.036>.
21. Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Tyryshkin I.S., Rostov A.P. *Spectrochim. Acta A*, **66** (4-5), 811 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.10.046>.
22. Wang J., Wang H., Liu X. *Sensors*, **16** (9), 1551 (2016); <https://doi.org/10.3390/s16091551>.
23. Karapuzikov A.A., Sherstov I.V., Kolker D.B., et al. *Phys. Wave Phenom.*, **22** (3), 189 (2014); <https://doi.org/10.3103/S1541308X14030054>.
24. Колкер Д.Б., Шерстов И.В., Костюкова Н.Ю., Бойко А.А., Зенов К.Г., Пустовалова Р.В. *Квантовая электроника*, **47** (1), 14 (2017) [*Quantum Electron.*, **47** (1), 14 (2017)]; <https://doi.org/10.1070/QEL16238>.
25. Шерстов И.В., Васильев В.А., Карапузиков А.И., Зенов К.Г., Пустовалова Р.В. *ИТЭ*, № 4, 117 (2018) [*Instrum. Exp. Tech.*, **61** (4), 583 (2018)]; <https://doi.org/10.1134/S0020441218030259>.
26. Шерстов И.В., Васильев В.А., Гончаренко А.М., Зенов К.Г., Пустовалова Р.В., Карапузиков А.И. *ИТЭ*, № 5, 133 (2016) [*Instrum. Exp. Tech.*, **59** (5), 749 (2016)]; <https://doi.org/10.1134/S0020441216050079>.
27. Sherstov I., Chetvergova L. *Opt. Commun.*, **462**, 125184 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2019.125184>.