

УДК 535.341.08, 536.331,
543.67, 539.371
EDN: XLGUTV

PACS: 78.20.Nb, 42.25.Bs, 42.70.-a,
81.70.-q, 61.72.S-



**Экспериментальное исследование
влияния поглощения окружающего воздуха
и теплодиффузии при измерениях поглощения света
в прозрачных диэлектриках с помощью метода фототермической
однолучевой интерферометрии с временным разрешением**

К. В. Власова, А. И. Макаров, Н. Ф. Андреев

Представлены измерения сверхмалого ($\leq 10^{-6} \text{ см}^{-1}$) поглощения в синтетическом кристаллическом кварце с помощью модифицированной схемы фототермической однолучевой интерферометрии с временным разрешением в условиях влияния поглощения окружающего воздуха, а также эффекта теплодиффузии в нагреваемом лазерным излучением образце. Измерены характерные времена теплодиффузии в окружающем воздухе и кристаллическом кварце. Коэффициент поглощения вычислен при обработке осциллограмм сигналов, полученных в различных объемах кристалла, с помощью теоретически определенного термооптического параметра. Проведена модификация оптической части схемы, направленная на создание гауссоподобной формы лазерных пучков в объеме измеряемых образцов с целью минимизации ошибок при калибровке. С учётом влияния на измерения поглощения окружающего воздуха сделана оценка минимального поглощения кристалла $\sim 7 \times 10^{-8} \text{ см}^{-1}$, что совпадает с теоретической оценкой поглощения линий кварца, расположенных в УФ области спектра.

Ключевые слова: фототермическая однолучевая интерферометрия, измерение малых поглощений, сверхчистые материалы, примеси, теплодиффузия.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-6-507-519

Введение

В работах [1, 2] описан новый метод, названный нами позднее [3–7] фототермической однолучевой интерферометрией с вре-

менным разрешением (Time-resolved Photo-thermal Common-path Interferometry, TPCI). Данный метод измерения сверхмалых (10^{-6} – 10^{-7} см^{-1}) поглощений применялся для измерений поглощения в сверхчистом кварцевом стекле (СКС) и синтетическом кристаллическом кварце (СКК). Разработана теория, связывающая измеряемые сигналы с коэффициентом поглощения изотропных твердых диэлектриков. Для кристаллических сред разработан подход к подобным расчетам, не требующий полного решения задачи тепловых деформаций в присутствии напряжений. Приведены примеры измерений сверхмалого поглощения.

Измерения проводились на длине волны генерации волоконного иттербиевого лазера

Власова Ксения Владимировна, н.с.

E-mail: ksenia.vlasova@ipfran.ru

Макаров Александр Игоревич, с.н.с.

E-mail: makarov_ai@appl.sci-nnov.ru

Андреев Николай Фёдорович, зав. лабораторией, к.ф.-м.н.

E-mail: nandreev@appl.sci-nnov.ru

Институт прикладной физики РАН.

Россия, 603950, г. Нижний Новгород, БОКС-120, ул. Ульянова, 46.

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2022 г.

© Власова К. В., Макаров А. И., Андреев Н. Ф., 2022

1071 нм, пиковая мощность которого P_{pulse} могла меняться от 10 до 600 Вт. В работе [7] было показано, что реализация высокочувствительного измерения поглощения с помощью данного метода на длинах волн, отличных от 1071 нм, открывает уникальную возможность измерения концентраций различных металлических примесей в СКС и СКК, наличие которых является одной из основных причин снижения их качества. Наш анализ параметров СКС, представленных фирмами производителями [8], показывает, что актуальность такого направления развития метода измерения концентраций различных примесных элементов связана с тем, что существующие методы масс-спектрометрии, применяемые для измерения концентраций различных примесных элементов, не позволяют на стадиях производства проводить неразрушающий контроль самых чистых образцов. Такая возможность была бы весьма полезна при дальнейшем совершенствовании технологии производства. Однако, проблема подобного применения схемы ТРСІ заключается в ограниченном наборе одномодовых лазеров с подходящими временными и энергетическими параметрами и длинами волн, которые можно было бы использовать в схеме измерения. Та же проблема возникает при контроле с помощью ТРСІ качества СКС, используемых в лазерах с большой средней мощностью, генерирующих на разных длинах волн. Решением обозначенной проблемы является повышение чувствительности измерительной установки, описанной в [3–6], на один-два порядка, что позволит использовать для нагрева образцов одномодовые диодные лазеры, генерирующие практически любую длину волны в видимой и ближней инфракрасной областях. В настоящее время на рынке доступны лазеры с длительностью импульса $\sim 10^{-4}$ – 10^{-3} сек, мощностью импульса 0,1–1 Вт и частотой следования до 100 Гц. Повышение чувствительности схемы ТРСІ способно компенсировать малую пиковую мощность таких лазеров, что позволит измерять поглощение в образцах на любой длине волны, от ближнего ИК до ближнего УФ, с пределом обнаружения изменения поглощения, вызванного изменением концентрации загрязняющих примесей,

на уровне 10^{-8} – 2×10^{-9} см^{-1} . В работах [6, 7] мы описали увеличение предела обнаружения изменений поглощения с помощью ТРСІ схемы на порядок по сравнению с первыми работами. Также был обозначен путь дальнейшего повышения чувствительности.

С помощью отношения сигнал-шум предел обнаружения вычислялся при измерениях величин поглощения $\sim 10^{-7}$ см^{-1} . Так при отношении среднего уровня сигнала к уровню его шумовой компоненты $\approx 50/1$ предел обнаружения оценивался как 2×10^{-9} см^{-1} . Такая оценка не учитывает вклада в измеряемые сигналы поглощение окружающего воздуха, неизбежного при соосности греющего и пробного лазерных пучков в схеме ТРСІ. Технически, устранение таких искажений измеряемых сигналов возможно с помощью вакуумной камеры, в которую помещаются соответствующие элементы оптической схемы. Однако, во-первых, такая модернизация сильно усложняет экспериментальную установку, а, во-вторых, при её конструировании необходимы оптические окна, вносящие пренебрежимо малые искажения в измеряемые сигналы. Выбор стекол, подходящих для подобных целей, требует измерений их поглощения на уровне $\leq 10^{-7}$ см^{-1} , что возможно только путем корректного учета влияния поглощения окружающего воздуха при измерениях с помощью ТРСІ, описанной в предыдущих работах.

В настоящей работе на примере образца из СКК мы продемонстрируем влияние поглощения окружающего воздуха на результаты измерения и возможность его учета при вычислении поглощения образца. При импульсной мощности греющего излучения 33 Вт в установке ТРСІ будет показана возможность фиксации отклонения поглощения порядка $1,7 \times 10^{-7}$ см^{-1} .

Описание экспериментальной установки

На рис. 1 изображена модифицированная оптическая часть схемы ТРСІ. Электронная блок-схема для обработки сигналов с фотодиода и управления элементами схемы осталась неизменной и приведена в [1, 3–7]. Блок-схема включает, в частности, усилитель, в котором выделялась переменная во времени составля-

ющая мощности пробного излучения. Эта составляющая связана с дифракцией пробного лазерного излучения на изменяющемся во

времени пространственном распределении показателя преломления в нагреваемом образце [3].

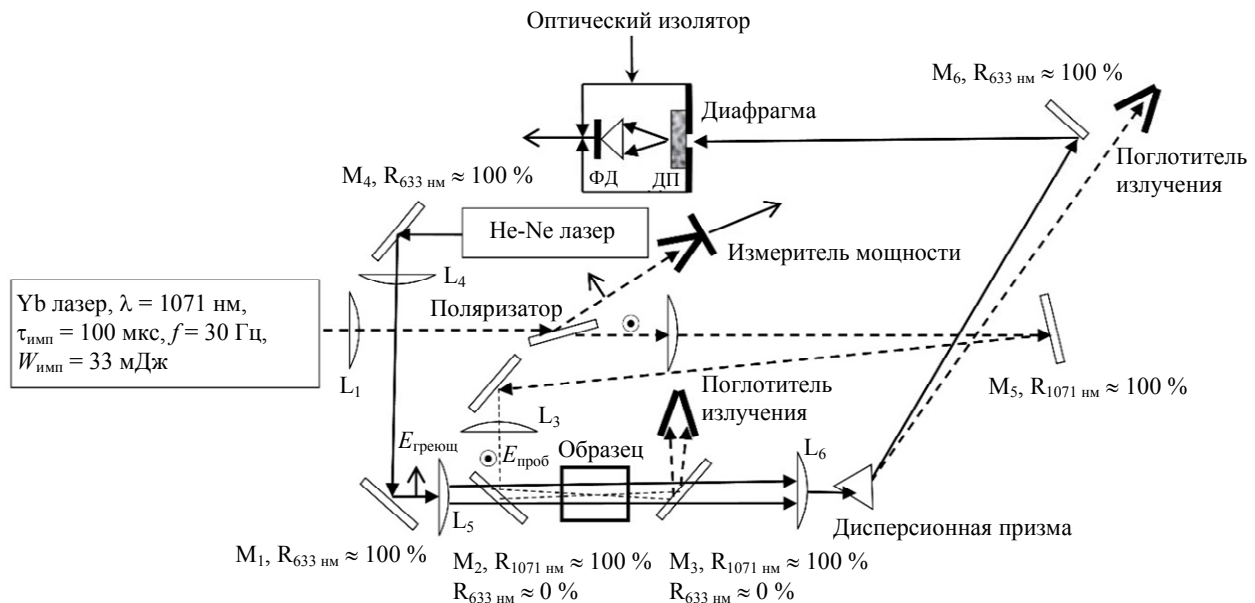


Рис. 1. Оптическая часть TPCI схемы. ФД – измерительный фотодиод, ДП – диффузная рассеивающая пластинка, L_1 , L_2 , L_3 – линзы, проецирующие в центр образца с необходимым масштабом гауссоподобное поперечное распределение поля на выходе греющего лазера, L_4 , L_5 – линзы, проецирующие в центр образца с необходимым масштабом гауссоподобное поперечное распределение поля в дальней зоне пробного лазера, L_6 – линза, проецирующая на диафрагму с необходимым масштабом поперечное распределение поля пробного пучка в сечении реализующем максимальную амплитуду его переменной составляющей. $E_{\text{греющ}}$, $E_{\text{проб}}$ – поля греющего и пробного пучков

Цель модификации оптической части установки заключалась в создании на длине образца поперечного распределения поля греющего и пробного пучков, максимально приближенных к гауссовому профилю. Дело в том, что структура пучков излучения реального лазера при фокусировке в образец может претерпевать заметные искажения, связанные с наличием оптических дефектов в конструкции лазера. Наличие таких искажений затрудняет настройку соосности пучков на длине образца и вносит ошибки при вычислении изменений амплитуды переменной составляющей при смене образцов в процессе калибровки. Так, в излучении используемого нами иттербиевого волоконного лазера искажение структуры его поля происходило из-за дефектов в месте соединения конца волокна с кварцевым цилиндром, при прохождении через который за счет дифракции пучок расширялся и на выходе цилиндра приобретал практически безупречное гауссоподобное распределение. Однако, структура пучка, формировавшаяся в сечении соединения волокна с

кварцевым цилиндром, сильно отличалась от гауссовой. И далее эта структура проецировалась в испытуемый образец в виде протяженной области при фокусировке излучения в образец. Аналогично в He-Ne лазере, генерирующем пробный пучок, существенные искажения пучка происходили вблизи его выходного зеркала. При его фокусировке с помощью одной линзы в образце также образовывалась область с искаженным профилем пучка. Эта проблема была решена нами с помощью системы линз L_1 , L_2 , L_3 для греющего иттербиевого лазера и L_4 , L_5 для пробного He-Ne лазера.

С помощью этих линз область с искаженной структурой проецировалась в дальнюю зону относительно перетяжек пучков, формирующихся в центре образца, а также реализовывался заданный поперечный размер пучков в перетяжке. В результате радиус пучка по уровню $1/e$ в перетяжке греющего пучка составлял 47 мкм, а пробного пучка 100 мкм. Все остальные параметры установки соответствовали параметрам, приведенным в работе [4].

При калибровке схемы использовался образец из кварцевого стекла марки Suprasil 311 с измеренным в [3] коэффициентом поглощения $2,6 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ длиной 8 см. В качестве исследуемого образца была выбрана пластина из кристаллического кварца, выращенного гидротермальным способом [5], длиной 8 см вдоль распространения пучков. На рис. 2 показано расположение кристаллографических осей в пластине, а также направление распространения и вектора поляризации электрического поля греющего пучка.

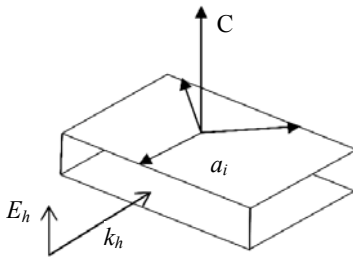


Рис. 2. Схема расположения кристаллографических осей C и a_i в образце, а также направления распространения (k_h) греющего излучения и его поляризации (E_h)

Излучение греющего лазера состояло из прямоугольных импульсов [3] длительностью $\tau_{pulse} = 1 \text{ мс}$ с энергией 33 мДж мощностью $P_{pulse} = 33 \text{ Вт}$. Длительность была подобрана экспериментально, при которой уже проявляется насыщение амплитуды переменной составляющей в процессе ее роста из-за теплодиффузии в образце [4], но для которой еще возможно измерение поправки к амплитуде, вызванное этим процессом (см. далее). Мощность импульсов выбиралась из соображения отсутствия временных искажений амплитуды

переменной составляющей при наблюдении поглощения окружающего воздуха, происходящих при её увеличении [3]. Частота повторения составляла 30 Гц. При этом длительность процесса усреднения с числом событий около 10^4 занимала чуть более 5 минут.

Результаты измерений

В процессе исследования регистрировались осциллограммы переменной составляющей сигнала с фотодиода в различных областях кристалла по мере перемещения образца в перпендикулярном к распространению лазерного излучения направлении. Аналогично, как и при подобных наблюдениях в сверхчистых кварцевых стеклах марок SK-1310 и Suprasil 300, проведенных нами ранее [4, 5], наблюдался сильный разброс амплитуд импульсов переменной составляющей, отражающих величину поглощения кристалла в области пространства, занимаемой перетяжкой греющего пучка. Кроме того, достаточно редко в некоторых областях образцов из СКК обнаруживались аномальные формы осциллограмм переменной составляющей сигнала с фотодиода [5]. Как оказалось, такие осциллограммы появлялись при наличии локальных дефектов на поверхностях образца, которые проявлялись ярким свечением в луче пробного лазера. Такие реализации исключались из дальнейшего анализа. На рис. 3а показаны характерные осциллограммы, полученные в процессе исследования.

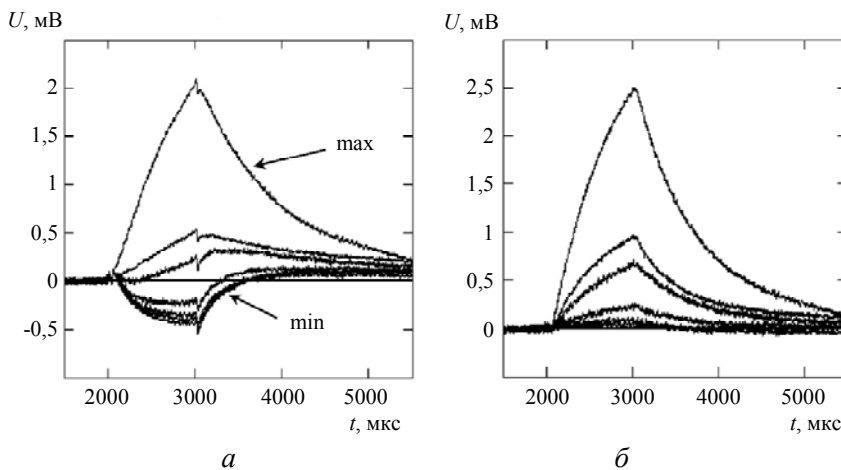


Рис. 3. а – типичные осциллограммы $U(t)$ переменной составляющей пробного излучения, полученные в различных областях СКК. «max» – осциллограмма с максимальной зарегистрированной амплитудой, «min» – осциллограмма с минимальной зарегистрированной амплитудой. б – осциллограммы, изображенные на рис. 3а за вычетом осциллограммы «min» с минимальной отрицательной амплитудой

Прежде всего, обращает на себя внимание наличие областей в кристалле с отрицательной амплитудой переменной составляющей сигнала. На рисунке осциллограмма с максимальной отрицательной амплитудой обозначена как «min». Подобная осциллограмма наблюдалась чрезвычайно редко в нескольких точках кристалла. Для ее наблюдения требовалась тонкая подстройка поперечной координаты в пределах 100 мкм. Все многочисленные осциллограммы, наблюдаемые в эксперименте, были расположены между двумя крайними: с максимальной положительной («max») и отрицательной («min») амплитудами и демонстрировали плавный переход от одной формы к другой. Чтобы не загромождать рисунок, на нем отображена малая часть подобных осциллограмм.

Наличие областей с отрицательной амплитудой переменной составляющей сигнала кардинально противоречит представлению о процессе формирования отклика переменной составляющей, возникающей в процессе нагрева образца лазерным импульсом прямоугольной формы, описанном в [3, 4]. Согласно этим представлениям, осциллограмма должна иметь на временном интервале греющего воздействия растущую амплитуду, которая может носить насыщающий характер из-за эффекта тепловой диффузии и монотонный спад на интервале, следующем после заднего фронта греющего импульса в условиях отсутствия нагрева. Кроме того, возможно скачкообразное изменение амплитуды, совпадающее с передним и задним фронтами греющего импульса и связанное с нелинейной зависимостью показателя преломления от поля греющего излучения $n = n_0 + n_2 \times I_h$ (здесь I_h – плотность мощности греющего излучения). Такое представление подтверждено при исследовании СКС Suprasil 311 [3, 4]. Если отвлечься от тонких деталей формы осциллограммы, то наиболее соответствует данному представлению осциллограмма с максимальной положительной амплитудой, обозначенной на рис. 3а как «max».

Наличие областей в кристалле с отрицательной амплитудой переменной составляющей сигнала невозможно объяснить процессами нагрева и охлаждения кристалла, поскольку единственный параметр, изменяющийся при перемещении кристалла, соверша-

емого в эксперименте, был коэффициент поглощения, связанный с наличием загрязняющих примесей.

Интересно отметить, что на всех осциллограммах, включая аномальные, виден одинаковый по величине скачок амплитуды на фронтах прямоугольного греющего импульса, связанный с нелинейной зависимостью показателя преломления от поля греющего излучения [3].

Вид представленных осциллограмм непротиворечивым образом можно объяснить влиянием поглощения окружающего воздуха, расположенного на пути соосного распространения греющего и пробного пучков от зеркал M_2 и M_3 , показанных на рис. 1, до входного и выходного торцов образца, соответственно. Суммарная длина этого пути составляла 46 см и выбиралась из соображения лучевой стойкости указанных зеркал.

Для объяснения наблюдаемой аномалии необходимо записать амплитуду переменной составляющей A_s как сумму амплитуд сигналов, источником которых являются постоянные в пространстве: поглощение матрицы кристалла A_{cr} , нелинейного отклика A_{n2} , а также окружающего воздуха A_{air_1} при наличии образца. Единственной величиной, изменяющейся при перемещении кристалла (пространственную координату обозначим как x), является его поглощение, обусловленное загрязняющими примесями $A_{imp}(x)$. Таким образом:

$$A_s(x) = A_{cr} + A_{n2} + A_{air_1} + A_{imp}(x). \quad (1)$$

Отсюда очевидно, что если из какой-либо осциллограммы вычесть осциллограмму, обозначенную на рис. 3а как «min», то получим соотношение:

$$A_s(x) - A_s(x_{min}) = A_{imp}(x) - A_{imp}(x_{min}), \quad (2)$$

где x_{min} координата перемещения, в которой получена осциллограмма «min». На рис. 3б изображены осциллограммы, соответствующие соотношению (2). Если нормировать эти кривые на их максимальное значение (результат изображен на рис. 4а и 4б), то можно увидеть, что с точностью до ошибки, обусловленной шумовой составляющей, кривые являются подобными. Это подтверждает применимость

соотношения (2) для описания экспериментальных результатов.

Таким образом, из (2) следует, что мы можем измерить только увеличение поглоще-

ния в произвольной точке относительно минимального поглощения в области с «min», вызванного наличием загрязняющих примесей.

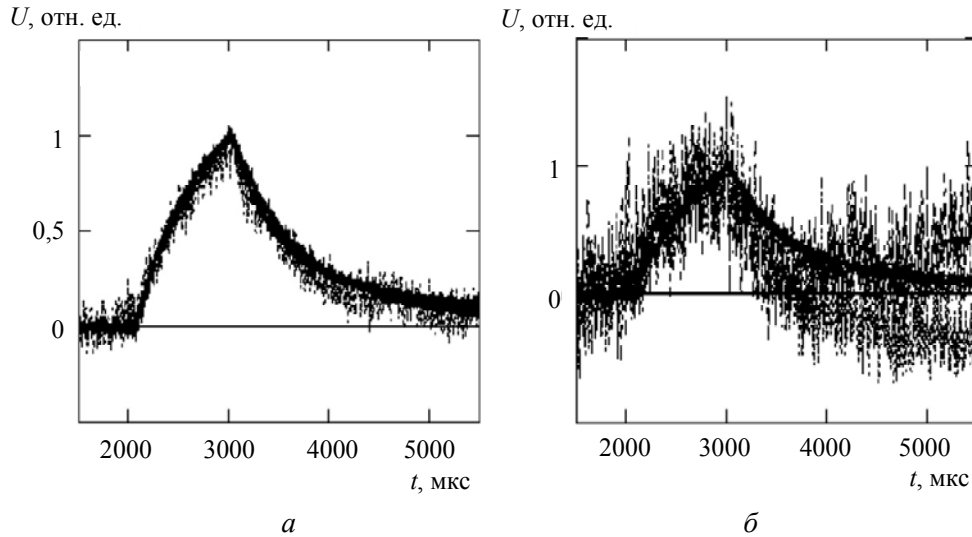


Рис. 4. Нормированные осциллограммы $U(t)$ переменной составляющей пробного излучения: а – первые четыре осциллограммы рис. 3б. б – все осциллограммы рис. 3б

Далее приведем оценку возможного амплитудного значения переменной составляющей $A_{imp}(x_{min})$. Для этого рассмотрим выражение (1). Прежде всего, заметим, что величина отклика, связанная с нелинейностью показателя преломления A_{n2} , равна нулю в точке измерения максимальной амплитуды сигнала, которая наблюдалась сразу после заднего фронта импульса. То есть в этот момент времени для сигнала в точке минимального поглощения справедливо соотношение:

$$A_s(x_{min}) = A_{cr} + A_{air_1} + A_{imp}(x_{min}). \quad (3)$$

Здесь A_{air_1} , как уже отмечалось, определяется поглощением воздуха на пути пучков от зеркал M_2 и M_3 до входного и выходного торцов образца соответственно. Оценить эту величину можно, измерив поглощение воздуха A_{air_0} на пути пучков от зеркала M_2 до зеркала M_3 в отсутствие кристалла. Соответствующая осциллограмма, обозначенная как «air», показана на рис. 5а. При оценке поглощения кристалла в точке с минимальным поглощением, определяемого величиной $A_{cr} + A_{imp}(x_{min})$,

положим $A_{air_1} = A_{air_0}$. Нетрудно понять, что таким образом мы получаем грубую оценку минимального поглощения сверху. Значения амплитуд, изображенных на рис. 5а были: $A_s(x_{min}) = -0,49$ мВ, $A_{air_0} = -1,1$ мВ. В результате получим оценку $A_{cr} + A_{imp}(x_{min}) \ll 0,52$ мВ.

Далее приведем экспериментальное доказательство, что полученная оценка завышена, по крайней мере, в 20 раз. Приведенные далее эксперименты связаны с обнаруженным нами интересным поведением осциллограммы переменной составляющей воздуха «air» и, соответственно, «min». Так, было замечено, что амплитуды осциллограмм «air» и «min» монотонно повышались в течении рабочего дня примерно в два раза и могли достаточно сильно изменяться в различные дни примерно в три раза. При этом отношение амплитуд A_{min}/A_{air_0} в различных областях кристалла, измеренных в различное время, с точностью до ошибок измерения, оставались неизменным и составляли 0,436–0,425.

$$A_{min}/A_{air_0} \approx (0,436-0,425) = 0,43 \pm 1,5 \%. \quad (4)$$

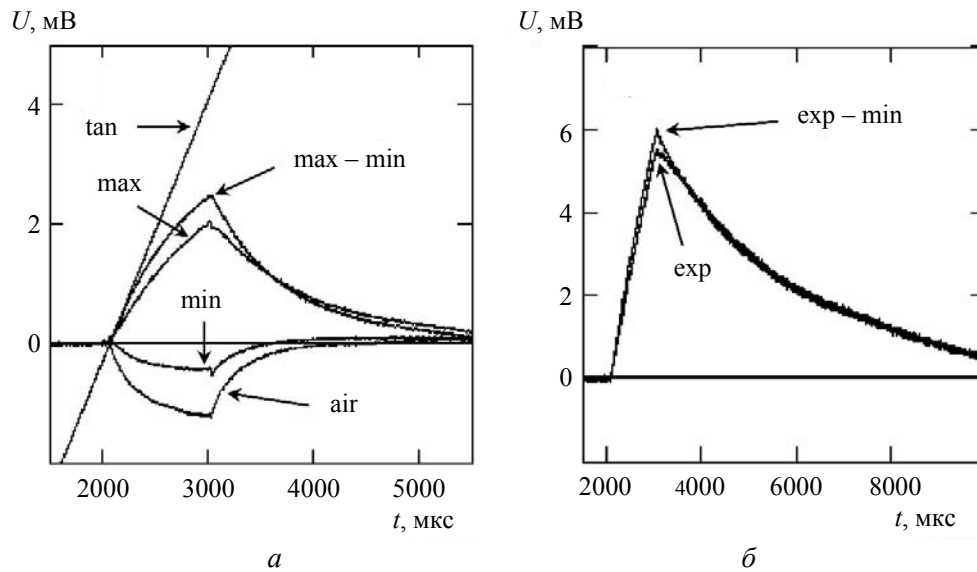


Рис. 5. Осциллограммы $U(t)$ переменной составляющей пробного излучения: *a* – «max» – осциллограмма с максимальной зарегистрированной амплитудой, «min» – осциллограмма с минимальной зарегистрированной амплитудой, «max – min» – разность соответствующих осциллограмм, «air» – осциллограмма переменной составляющей пробного излучения, полученная в отсутствие образца, т. е. отображающая поглощение в окружающем воздухе, «tan» – касательная к кривой «max – min» в начале греющего импульса, отображающая нарастание амплитуды переменной составляющей при отсутствии эффекта теплодиффузии из нагретой излучением греющего лазера области; *б* – «exp» – осциллограмма переменной составляющей пробного излучения, полученная с калибровочным образцом ККС Suprasil 311, «exp – min» – разность соответствующих осциллограмм

Природа такого изменения амплитуд нам пока окончательно неизвестна. Можем только утверждать, что она не связана с изменением влажности, которая могла меняться в помещении от 40 % до 80 % при постоянной температуре 25 °С, так как соответствующих корреляций не было. Это можно объяснить тем, что при выбранных нами малых накачках спектр излучения иттербиевого греющего лазера расположен между линиями поглощения стандартной атмосферы, что было исследовано в [3]. С другой стороны, измерение поглощения в кювете длиной 40 см, заполненной выдохом экспериментаторов, давало сильное увеличение амплитуды переменной составляющей, значение которой достигало –11 мВ. Оценка концентрации выдыхов в атмосфере лаборатории, накапливавшихся к концу рабочего дня, по порядку величины соответствует наблюдаемым изменениям.

Учитывая приведенный факт, в процессе измерений тщательно контролировался уровень амплитуды A_{air_0} . Все приведенные выше измерения проделаны в условиях постоянной амплитуды A_{air_0} . Обнаруженный эффект зна-

чительных вариаций амплитуды A_{air_0} и постоянство отношения (4) дают возможность точнее оценить величину $A_{cr} + A_{imp}(x_{min})$. Для этого преобразуем выражение (3):

$$A_s(x_{min})/A_{air_1} - 1 = (A_{cr} + A_{imp}(x_{min}))/A_{air_1}. \quad (5)$$

В этом выражении только амплитуда A_{air_1} изменяется в различных измерениях. Отсюда следует, что если $A_s(x_{min})/A_{air_0} \approx \text{const}$, то $A_s(x_{min})/A_{air_1} - 1$ также является постоянной величиной, не зависящей от времени наблюдения и величины поглощения воздуха. Это утверждение верно с точностью до утверждения о постоянстве отношения $A_s(x_{min})/A_{air_0}$, реальная величина флуктуаций которого маскируется шумовой составляющей сигнала на экране осциллографа. При этом очевидно, что величина A_{air_0}/A_{air_1} почти постоянна, а её вариация будет совпадать с вариациями $A_s(x_{min})/A_{air_0}$. Величина $A_s(x_{min})/A_{air_0} - 1$ в эксперименте изменялась только на $\pm 0,4\%$. Отсюда следует, что уравнение (5) при постоянстве левой части в процессе сильного изменения A_{air_1} может выполняться лишь при

$A_s(x_{\min}) \approx A_{air_1}$ и $A_{cr} + A_{imp}(x_{\min}) \approx 0$. Другими словами, это возможно, только если сама величина $A_{cr} + A_{imp}(x_{\min})$ настолько мала, что сильные изменения A_{air_1} не будут сказываться на величине $(A_{cr} + A_{imp}(x_{\min}))/A_{air_1}$. Полагая A_{air_0} равной ее максимальному зафиксированному значению -5 мВ, получим оценку:

$$A_{cr} + A_{imp}(x_{\min}) \leq 20 \text{ мкВ}. \quad (6)$$

Это означает, что вкладом поглощения кристалла в осциллограмму «*min*», амплитуда которой составляет 490 мкВ, при вычислениях практически можно пренебречь.

Также интересно оценить чувствительность схемы к изменениям поглощения. Для этого нужно описанным способом обработать самую слабо различимую осциллограмму, изображенную на рис. 3а и 3б. После нормировки эта осциллограмма принимает вид сильно зашумленной кривой, изображенной на рис. 4б. Амплитуда этой осциллограммы составляет 50 мкВ. Качественно понятно, что соотношение сигнал–шум позволяет разрешить сигнал. Доверительный интервал этой величины можно оценить из рис. 4б.

Для вычисления коэффициентов поглощения, соответствующих измеряемым амплитудам переменной составляющей, были проведены ее измерения в образце, выполненном из СКС Suprasil 311 с известным коэффициентом поглощения $\alpha = 2,6 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, измеренным нами ранее [3]. Полученная осциллограмма, обозначенная как «*exp*», приведена на рис. 5б. Форма этой осциллограммы отличается от полученной с кристаллическим образцом тем, что в ней практически отсутствует влияние эффекта теплодиффузии, что проявляется в линейном нарастании амплитуды на интервале воздействия греющего импульса.

Также было проведено измерение времен спада амплитуд осциллограмм после окончания греющего импульса в процессе охлаждения образца. Измерения были проведены для характерных осциллограмм, показанных на рис. 5а и 5б. Представляет интерес сравнить измеренные величины с характерным временем охлаждения за счет теплодиффузии с помощью формулы, полученной из соображений размерности:

$$\tau_{diff} = \frac{C\rho a_{\min}^2}{\Lambda}, \quad (7)$$

где a_{\min} – характерный размер нагретой области (минимальное значение радиуса греющего пучка), C – теплоемкость ($\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), ρ – плотность $\text{г}/\text{см}^3$, Λ – теплопроводность $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Данные расчетов для различных осциллограмм представлены в столбце « τ_{diff} » таблицы. В столбце таблицы « $\tau_{0,5}$ » приведены измеренные времена спада амплитуды переменной составляющей до уровня половины максимального значения после окончания греющего лазерного импульса.

Таблица

	τ_{diff} , мкс	$\tau_{0,5}$, мкс	$\tau_{0,5}/\tau_{diff}$
Air_0	114	190	1,7
Air_1	450	140	0,3
Suprasil 311	2670	1900	0,7
СКК	550	450	0,8

Времена спадания амплитуды переменной составляющей после окончания греющего импульса. Air_0 – отсутствие образца, падение амплитуды за счет теплодиффузии в воздухе, Air_1 – при наличии кристаллического кварца для осциллограммы «*min*». Время спадания определяются теплодиффузией в воздухе вне образца.

В строке «Air_0» приведены измерения $\tau_{0,5}$ у осциллограммы, полученной в отсутствии образца, когда измеренное время определяется только теплодиффузией в воздухе. При расчете τ_{diff} использованы физические параметры воздуха, а в качестве a_{\min} взят радиус пучка в перетяжке.

В строке «Air_1» приведены измерения $\tau_{0,5}$ у осциллограммы «*min*» при наличии образца из кристалла длиной 8 см, у которого отсутствует доступное для измерения поглощение, когда измеренное время определяется только теплодиффузией в воздухе. При расчете τ_{diff} использованы физические параметры воздуха, а в качестве a_{\min} принят размер греющего пучка на торцах образца.

В строке «Suprasil 311» приведены измерения $\tau_{0,5}$ у осциллограммы «*exp*», полученной при наличии образца из Suprasil 311, ког-

да влияние окружающего воздуха маскируется большим поглощением образца. При расчете τ_{diff} использованы физические параметры СКК Suprasil 311. В качестве a_{min} взят радиус пучка в перетяжке.

В строке «СКК» приведены измерения $\tau_{0,5}$ у осциллограммы «тах», полученной при наличии образца из кристаллического кварца, когда влияния окружающего воздуха также маскируется большим поглощением кристалла. При расчете τ_{diff} использованы физические параметры кристаллического кварца, для которого значение теплопроводности принималось как средняя величина от теплопроводностей вдоль кристаллографических осей C и a_i . В качестве a_{min} взят радиус пучка в перетяжке.

Из величин, приведенных в четвертом столбце таблицы, видно, что:

1. Соотношение $\tau_{0,5}/\tau_{diff}$ сильно зависит от геометрических параметров лазерного пучка в нагреваемой области.

2. Величина времени $\tau_{0,5} = 140$ мкс у осциллограммы «min», полученной в присутствии кристаллического образца с нулевым поглощением (строка «Air_1»), много меньше характерного времени теплодиффузии для кристаллического кварца $\tau_{diff} = 550$ мкс, что еще раз свидетельствует о малом влиянии поглощения кристаллического кварца на данную осциллограмму.

3. Однако наблюдаемый эффект более быстрого, по сравнению с расчетным, затухания амплитуды переменной составляющей в присутствии кристаллического образца с нулевым поглощением (строка «Air_1») свидетельствует о неправильной оценке величины τ_{diff} с помощью простейшей формулы (7) в данной экспериментальной конфигурации. Т. е. это говорит о более сложном процессе теплодиффузии в соприкасающемся с кристаллом воздухе, имеющего на три порядка большую теплопроводность (для воздуха $\Lambda = 2,5 \times 10^{-5}$ Вт·см⁻¹·К⁻¹, для кристаллического кварца $\Lambda = (6-10) \times 10^{-2}$ Вт·см⁻¹·К⁻¹).

4. В целом наблюдается корреляция расчетного и измеренного времен, что свидетельствует о правильном выборе модели теплодиффузии для интерпретации форм наблюдаемых осциллограмм. Влияние теплодиффузии на форму осциллограмм можно оценивать с помощью соотношения длительности грею-

щего импульса $\tau_{pulse} = 1$ мкс и времени теплодиффузии τ_{diff} . Так для СКК Suprasil 311 имеет место неравенство $\tau_{pulse} < \tau_{diff}$, и в соответствии с этим форма осциллограммы переменной составляющей почти не испытывает искажений. С другой стороны, для образца из СКК имеет место обратное неравенство $\tau_{pulse} > \tau_{diff}$, и в соответствии с этим форма осциллограммы переменной составляющей испытывает сильное искажение формы в растущей части.

Поскольку в дальнейшем процедура калибровки основана на предположении, что эффект теплодиффузии отсутствует, а с другой стороны, этот эффект приводит к заметному искажению осциллограммы переменной составляющей в экспериментах с СКК, то необходимо внести поправку, учитывающую подобное искажение. Для этого вычислялся поправочный коэффициент k_{diff} , на который надо умножать амплитуды переменной составляющей для получения ее значения в отсутствии теплодиффузии. При вычислении строилась касательная к некоторой, подходящей для такой процедуры, осциллограмме переменной составляющей на начальном участке нарастания, когда отсутствует влияния эффекта теплодиффузии. Поскольку форма всех осциллограмм подобна, для большей точности расчетов была выбрана осциллограмма «тах» (рис. 5а). На рис. 5а изображена прямая линия «tan», являющаяся такой касательной. Далее определялось значение касательной в момент окончания греющего импульса и отношение этого значения к максимальному значению амплитуды выбранной осциллограммы. В результате проделанной процедуры получили значение поправочного коэффициента $k_{diff} = 1,7$.

Далее, поскольку длины калибровочного и измеряемого образцов в направлении распространения пучков одинаковы, и учитывая, что поглощение образца Suprasil 311 значительно больше поглощения кристалла в области «min», а также то, что осциллограмма «min» практически отражает только поглощение воздуха, то можно внести поправку в максимальную амплитуду осциллограммы «exp», вычитая из нее осциллограмму «min» (рис. 5б). В результате получим, что максимальная амплитуда калибровочной осциллограммы с поправкой на теплодиффузию, соот-

ветствующая поглощению $2,6 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, составит 6 мВ.

Калибровка и обсуждение результатов измерений

Для вычисления коэффициентов поглощения, соответствующих измеряемым амплитудам, воспользуемся соотношением для амплитуды переменной составляющей мощности пробного излучения, пропорциональной переменной составляющей сигнала фотодиода:

$$A_s = K \times P \times \Delta T, \quad (8)$$

где K – коэффициент, определяемый геометрией греющего и пробного пучков, длиной образца вдоль распространения пучков, показателями преломления, длинами волн и коэффициентом усиления сигнала фотодиода. P – термооптический параметр, зависящий от физических параметров образца, а в случае анизотропного образца и от его ориентации относительно направления распространения и поляризации излучения [4]. Этот параметр учитывает влияние пространственно-неоднородных напряжений, возникающих в локальной области, нагретой пучком греющего лазера, и заменяет в обычных выражениях для термооптического отклика, справедливых для жидкостей и газов [9], величину dn/dT . ΔT – максимальное изменение температуры в центре греющего пучка при отсутствии диффузии тепла [3]:

$$\Delta T = \frac{P_{pulse} \tau_{pulse}}{\pi a_{min}^2 C_p} \alpha. \quad (9)$$

Из формул (8) и (9) следует выражение:

$$\alpha_{cr} = \frac{\alpha_{Supr}}{A_{s_Supr}} \frac{P_{Supr}}{P_{cr}} \frac{C_{cr} \rho_{cr}}{C_{Supr} \rho_{Supr}} \frac{K_{Supr}}{K_{cr}} k_{diff} A_{s_cr}, \quad (10)$$

в котором A_{s_cr} и A_{s_Supr} это максимальные значения импульсных сигналов переменной составляющей, наблюдаемых на экране осциллографа. Значения $\alpha_{Supr} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ и $A_{s_Supr} = 6 \text{ мВ}$ получены выше, а $C_{cr} = 0,71 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $C_{Supr} = 0,728 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\rho_{cr} = 2,65 \text{ г/см}^3$, $\rho_{Supr} = 2,2 \text{ г/см}^3$ являются справочными вели-

чинами. Коэффициенты K_{Supr} и K_{cr} для СКС и СКК в нашем случае практически одинаковы. Формула для их вычисления приведена в [7].

В работе [3] разработана теория для вычисления термооптического параметра P в изотропных средах, для которых известно решение соответствующей задачи термоупругости. Вычисление для СКС Suprasil 311 дает $P_{Supr} = 0,96 \times 10^{-5} \text{ 1/К}$.

Для вычисления термооптического параметра P_{cr} для кристаллического кварца в [4] разработана теория, формулы которой дают его значения при различных ориентациях кристалла относительно направления распространения и поляризации греющего пучка. К настоящему времени, как мы выяснили, в данной работе допущена ошибка при вычислении термооптического параметра. Эта ошибка связана с неправильным, по недоразумению, выбором ориентации кристаллофизической системы координат. После исправления ошибки для нашего варианта ориентации кристалла, представленной на рис. 2, получена новая формула для вычисления, несколько отличающаяся от приведенной в [4]:

$$P_{cr}^{(o)} = \left(\frac{\partial n_o}{\partial T} \right)_p + \frac{n_o^3}{2} \times \left[\frac{p_{11}}{2} \frac{-A_1}{2c_{13} + c_{44}} + \frac{p_{13}}{2} \frac{1}{c_{33}} \left(A_2 + A_1 \left(\frac{2c_{33} + c_{13} - c_{44}}{2c_{13} + c_{44}} \right) \right) \right], \quad (11a)$$

$$A_1 = (c_{11} + c_{12}) \alpha_{\perp}^T + c_{13} \alpha_{\parallel}^T, \quad (11б)$$

$$A_2 = 2c_{13} \alpha_{\perp}^T + c_{33} \alpha_{\parallel}^T. \quad (11в)$$

Все значения величин компонентов матрицы жесткости c_{ij} , тензора фотоупругости p_{ij} , коэффициентов расширения вдоль α_{\parallel}^T и поперек α_{\perp}^T кристаллографической оси C третьего порядка и производной по температуре от показателя преломления обыкновенной волны при постоянной плотности $(\partial n_o / \partial T)_p$ приведены в [4]. Вычисление для ориентации образца при измерениях поглощения обыкновенной волны, реализованное в нашем эксперименте,

дает значение $P_{cr}^{(o)} = 2,2 \times 10^{-6}$ 1/К, в 4,3 раза меньший, чем в СКС [4].

Используя эти данные, с помощью формулы (10) получим соотношение, справедливое для наших экспериментов, которое связывает амплитуду переменной составляющей с коэффициентом поглощения кристаллического кварца:

$$\alpha_{cr} = 3,5 \times 10^{-6} [\text{см}^{-1} \cdot \text{мВ}^{-1}] A_s. \quad (12)$$

Оценку коэффициента поглощения кристалла в точке с минимальным поглощением, маскируемым поглощением воздуха, получим, используя соотношение (6): $\alpha_{cr} + \alpha_{imp}(x_{\min}) \leq 6,9 \times 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Поглощение, соответствующее осциллограмме «max», имеющей амплитуду 2,5 мВ, будет $8,6 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Таким образом, в исследуемом образце из кристаллического кварца, выращенного гидротермальным способом, поглощение меняется в различных пространственных областях от $\sim 7 \times 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ до $\sim 9 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Изменение поглощения из-за наличия загрязняющих примесей, доступное для регистрации, составляет $\Delta\alpha_{imp} \leq 1,7 \times 10^{-7} \text{ см}^{-1}$. Интересно отметить, что согласно теоретической оценке [11], поглощение материала СКС на длине волны ~ 1100 нм составляет $\alpha \approx 9 \times 10^{-8} \text{ см}^{-1}$, что практически совпадает с нашей оценкой минимального поглощения кристалла в областях, соответствующих осциллограмме «min».

Используя полученные величины поглощения, можно оценить возможность метода для определения концентрации ионов Fe^{2+} , имеющих на длине волны 1070 нм максимум поглощения. Беря известную величину поглощения иона в СКС из [10] ($0,9 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ на 1 ppb) или из [11] ($1,6 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ на 1 ppb), можно определить величину концентрации, соответствующей измеренному максимальному поглощению $8,6 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Учитывая, что поглощение самого кристалла, как видно из измерений, составляет $\sim 10^{-7} \text{ см}^{-1}$, им можно при оценке пренебречь. Тогда получим максимальную величину концентрации иона Fe^{2+} : 8,6–5,2 ppb. Концентрация атомов железа в нашем образце, согласно [12], составляла 20 ppb. Тогда для областей с максимальным поглощением можно вычислить величину редокс-коэффициента R [13], равного отношению концентрации иона Fe^{2+} к суммарной

концентрации ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} : $R \approx 0,43\text{--}0,26$. В областях с минимально доступным для измерения поглощением $\alpha_{cr} \approx 1,7 \times 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ редокс-коэффициент $R \leq 0,01$. Доступное для регистрации изменение поглощения $\Delta\alpha_{imp} \leq 1,7 \times 10^{-7} \text{ см}^{-1}$, вызванное изменением концентрации ионов Fe^{2+} , будет соответствовать изменению концентрации иона на $\approx 0,13$ ppb. Указанные величины концентраций намного ниже уровня детектирования атомов железа самым чувствительным методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, составляющего ~ 10 ppb [7]. С другой стороны, из этого примера видна одна из проблем данного нашего метода при определении концентраций химических элементов, связанная с тем, что для определения концентрации атомов недостаточно измерений на длине волны 1070 нм. Так для определения концентрации атомов железа необходимо провести также измерение поглощения на длине волны 400 нм в максимуме поглощения ионов Fe^{3+} с возможностью регистрации изменения поглощения $\Delta\alpha_{imp}$ лучшей, чем 10^{-6} см^{-1} . При этом поглощение материала СКС на данной длине волны составляет $\approx 4 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [11]. Такая чувствительность может быть обеспечена в описанной схеме при импульсной мощности греющего лазера не ниже 1 Вт.

Заключение

В работе показано, что при измерениях с помощью схемы ТРСИ сверхмалых поглощений существенен учет поглощению окружающего воздуха. Это является следствием соосности распространения греющего и пробного лазерных пучков по воздуху вне исследуемых образцов и усугубляется лучевой стойкостью зеркал.

При исследовании образца кристаллического кварца, выращенного гидротермальным способом, были обнаружены области с низким поглощением $\alpha \approx 7 \times 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. При измерениях в данных областях поглощение образца не сказывается на форме осциллограммы переменной составляющей сигнала с фотодиода. Наличие таких областей дает возможность получить поправочную осциллограмму «min», с помощью которой отделяется влияние погло-

щение воздуха на измерение вне таких областей. Это позволяет рассчитать поглощение кристалла и других образцов, выполненных, к примеру, из СКС, вплоть до $\alpha \approx 1,7 \times 10^{-7} \text{ см}^{-1}$.

Определены главные требования к методике проведения подобной процедуры:

1) достаточно низкая мощность греющего лазерного импульса, при которой не происходит аномальных искажений осциллограмм, получаемых при наблюдении поглощения окружающего воздуха. Наблюдаемая форма осциллограмм должна определяться только процессом теплодиффузии [3];

2) контроль поглощения воздуха, необходимый для внесения поправки в амплитуду осциллограммы «min». Данное требование связано с нестабильной величиной поглощения окружающего воздуха из-за изменения его химического состава в течение рабочего дня.

Описанное влияние окружающего воздуха может быть устранено путем помещения части оптической схемы в вакуумный объем. Однако конструирование подобной схемы требует отбора СКС для окон вакуумной камеры. Такой отбор возможен с помощью существующей схемы ТРСІ.

Приведен пример определения концентрации ионов Fe^{2+} в образце СКК, максимальная величина которой составила 8,6–5,2 ppb. При этом доступное для регистрации изменение поглощения, вызванное изменением концентрации ионов Fe^{2+} , соответствует изменению концентрации иона на $\approx 0,13$ ppb. Указанные величины концентраций намного ниже уровня детектирования атомов железа самым чувствительным методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, составляющего ~ 10 ppb.

И в заключение заметим, что измерения проведены при параметрах схемы ТРСІ, не соответствующих максимальной чувствитель-

ности параметрам, необходимым для использования маломощных диодных лазеров.

Работа поддержана НЦМУ
«Центр фотоники»,

при финансировании Министерством науки
и высшего образования РФ,
соглашение № 075-15-2022-316.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власова К. В., Андреев Н. Ф., Макаров А. И. // Прикладная физика. 2017. № 2. С. 79.
2. Власова К. В., Андреев Н. Ф., Макаров А. И., Константинов А. Ю. // Успехи прикладной физики. 2017. Т. 5. № 2. С. 313.
3. Vlasova K. V., Makarov A. I., Andreev N. F., Konstantinov A. Yu. // Appl. Opt. 2018. Vol. 57. P. 6318.
4. Vlasova K. V., Makarov A. I., Andreev N. F. // J. Appl. Phys. 2021. Vol. 129. P. 043101.
5. Vlasova K. V., Konovalov A. N., Makarov A. I., Andreev N. F., Kozhevnikov I. E., Silin D. E. // Radiophys. Quantum Electron. 2019. Vol. 62. P. 490.
6. Vlasova K. V., Makarov A. I., Andreev N. F., Konovalov A. N. // Sens. Transducers. 2019. Vol. 233. P. 6.
7. Vlasova K. V., Makarov A. I., Andreev N. F. Ultra-low Light Absorption Measurement in the Problem of Determining Chemical Impurities Concentrations in Quartz Glasses and Synthetic Crystalline Quartz Using Time-resolved Photothermal Common-path Interferometry, S. Y. Yurish (Ed.) / Advances in Optics: Reviews, Vol. 5. International Frequency Sensor Association Publishing. – Barcelona, 2021.
8. Takke R., Rollmann K., Wetterau J. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/opph.201600021>
9. Snook R. D., Lowe R. D. // Analyst. 1995. Vol. 120. P. 2051.
10. Schultz P. C. // J. Am. Ceram. Soc. 1974. Vol. 57. P. 309.
11. Senior J. M. Optical Fiber Communication: Principles and Practice. Third Edition. – Harlow: Pearson Education Limited, 2009.
12. <http://quartztech.ru>
13. Vercaemer V. Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses. – Paris: Université Pierre et Marie Curie, 2016, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01458771/document>.

Experimental study of the effect of ambient air absorption and heat diffusion in light absorption measurements in transparent dielectrics using Time-resolved Photothermal Common-path Interferometry

K. V. Vlasova, A. I. Makarov and N. F. Andreev

Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Research Center
The Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences" (IAP RAS)
46 Ul'yanov st., Nizhny Novgorod, 603950, Russia
E-mail: ksenia.vlasova@ipfran.ru

Received September 28, 2022

Measurements of ultra-low ($\leq 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) absorption in synthetic crystalline quartz were demonstrated using a modified time-resolved photothermal common-path interferometry scheme under conditions of influence of ambient air absorption and heat diffusion in a sample heated by laser radiation. The characteristic times of heat diffusion in ambient air and crystalline quartz were measured. The absorption coefficient was calculated by processing the waveforms of signals obtained in different crystal volumes using a theoretically determined thermo-optical parameter. The modification of the optical part of the scheme has been carried out, aimed at creating a Gaussian-like shape of laser beams in the volume of measured samples in order to minimize calibration errors. Taking into account the influence of ambient air absorption on measurements, the minimum absorption of the crystal was estimated as $\sim 7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, which coincided with the theoretical estimate of the absorption lines of quartz located in the UV region of the spectrum.

Keywords: photothermal common-path interferometry, low absorption measurement, ultrapure materials, impurities, heat diffusion.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-6-507-519

REFERENCES

1. K. V. Vlasova, N. F. Andreev and A. I. Makarov, Applied Physics, No. 2, 79 (2017) [in Russian].
2. K. V. Vlasova, N. F. Andreev, A. I. Makarov and A. Yu. Konstantinov, Usp. Prikl. Fiz., **5** (4), 313 (2017).
3. K. V. Vlasova, A. I. Makarov, N. F. Andreev and A. Yu. Konstantinov, Appl. Opt. **57** (22), 6318 (2018).
4. K. V. Vlasova, A. I. Makarov and N. F. Andreev, J. Appl. Phys. **129** (4), 043101 (2021).
5. K. V. Vlasova, A. N. Kononov, A. I. Makarov, N. F. Andreev, I. E. Kozhevnikov and D. E. Silin, Radiophys. Quantum Electron. **62** (6), 490 (2019).
6. K. V. Vlasova, A. I. Makarov, N. F. Andreev and A. N. Kononov, Sens. Transducers. **233** (5), 6 (2019).
7. K. V. Vlasova, A. I. Makarov and N. F. Andreev, Ultra-low Light Absorption Measurement in the Problem of Determining Chemical Impurities Concentrations in Quartz Glasses and Synthetic Crystalline Quartz Using Time-resolved Photothermal Common-path Interferometry, S. Y. Yurish (Ed.), Advances in Optics: Reviews, Vol. 5 (International Frequency Sensor Association Publishing, Barcelona, 2021).
8. R. Takke, K. Rollmann and J. Wetterau, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/opph.201600021> (accessed 21 September 2022).
9. R. D. Snook and R. D. Lowe, Analyst **120** (8), 2051 (1995).
10. P. C. Schultz, J. Am. Ceram. Soc. **57** (7), 309 (1974).
11. J. M. Senior, *Optical Fiber Communication: Principles and Practice. Third Edition* (Pearson Education Limited, Harlow, 2009).
12. <http://quartztech.ru/eng.html>
13. V. Vercaemer, *Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses. Ph.D. thesis* (Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2016), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01458771/document> (accessed 27 September 2022).