

# ИМПУЛЬСНЫЙ ТЕРАГЕРЦОВЫЙ СПЕКТРОМЕТР ИТС-1: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

УДК 543.421/.422  
БАК 02.00.10

**Цибизов И.А., Кропотов Г.И.**, к.ф.-м.н., ООО "ТИДЕКС", IvanTzibizov@tydex.ru,  
GrigoryKropotov@tydex.ru

Терагерцовая (ТГц) спектроскопия открывает новые возможности для исследования характеристик широкого спектра материалов разной природы. Поэтому большой интерес представляет новый коммерчески доступный прибор российской разработки – ИТС-1, реализующий метод широкополосной ТГц-спектроскопии во временной области. ИТС-1 оптимален для проведения научных исследований благодаря распространению излучения в свободном пространстве и гибкости оптической схемы. Используемый в приборе комплекс технических решений позволил добиться высокой выходной мощности ТГц-излучения, составляющей около 300 мкВт.

Терагерцовое излучение (рис.1) предоставляет огромные возможности для исследования фундаментальных и прикладных проблем на стыке физики и химии материалов. До недавнего времени излучение этого диапазона электромагнитного спектра было очень трудно генерировать, но с 1990-х годов новые разработки в области физики полупроводников и фемтосекундных лазерных технологий позволили получать ТГц-излучение относительно простым способом.

ТГц-излучение обладает уникальными свойствами. Например, оно легко проникает через большинство полимерных материалов и, следовательно, открывает

новые возможности для их изучения [1, 2]. В органических молекулярных кристаллах ТГц-излучение взаимодействует с колебательными модами, распространяющимися на всю кристаллическую решетку. Благодаря этому появляется возможность селективно возбуждать колебания кристаллической решетки и исследовать наличие и характер взаимодействий между молекулами.

С помощью ТГц-спектроскопии можно понять физические характеристики широкого спектра материалов, охватывая области фармацевтики, катализа, биологических препаратов, нанотехнологий и неразрушающего контроля.

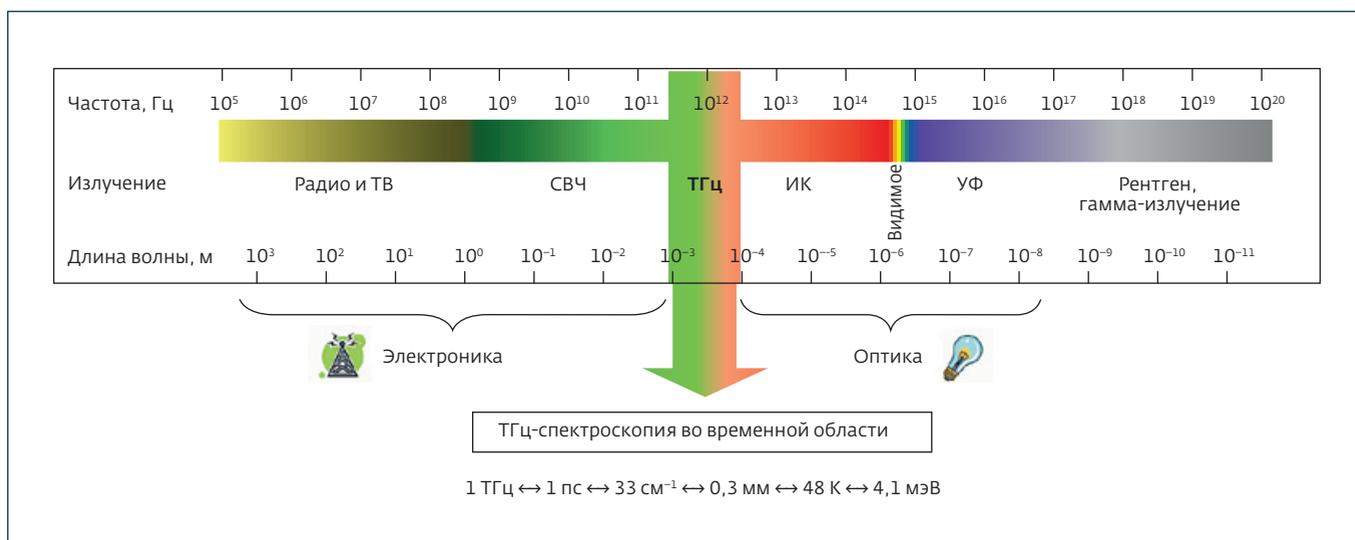


Рис.1. Спектр электромагнитного излучения

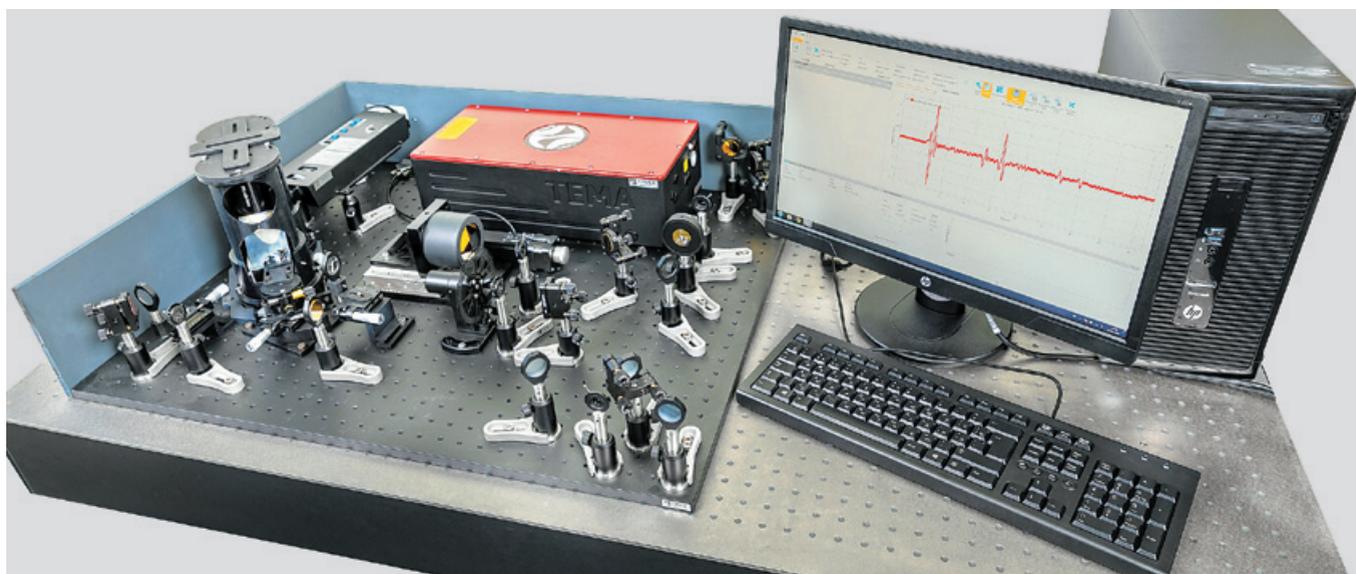


Рис.2. Импульсный ТГц-спектрометр ИТС-1

### ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ТГЦ-СПЕКТРОМЕТРА

В последние несколько лет научному сообществу стали доступны коммерческие ТГц-системы спектроскопии во временной области (Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS). Эти приборы отличаются между собой вариантами компоновки и параметрами, но их объединяет относительно низкий уровень средней выходной мощности ТГц-излучения. С целью изменить сложившуюся ситуацию, ООО "ТИДЕКС" приняло решение о разработке собственного ТГц-спектрометра, который бы обладал более высокой выходной мощностью. В качестве консультантов

и партнеров выступили сотрудники лаборатории экстремальных световых полей Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского. После ряда обсуждений было принято решение, что для генерации ТГц-излучения в спектрометре будет использоваться эффект оптического выпрямления фемтосекундных лазерных импульсов в условиях черенковского фазового синхронизма. Предполагалось, что благодаря использованию такого метода генерации и мощного лазера накачки удастся получить высокий коэффициент преобразования оптического излучения в терагерцовое, что, в свою очередь,

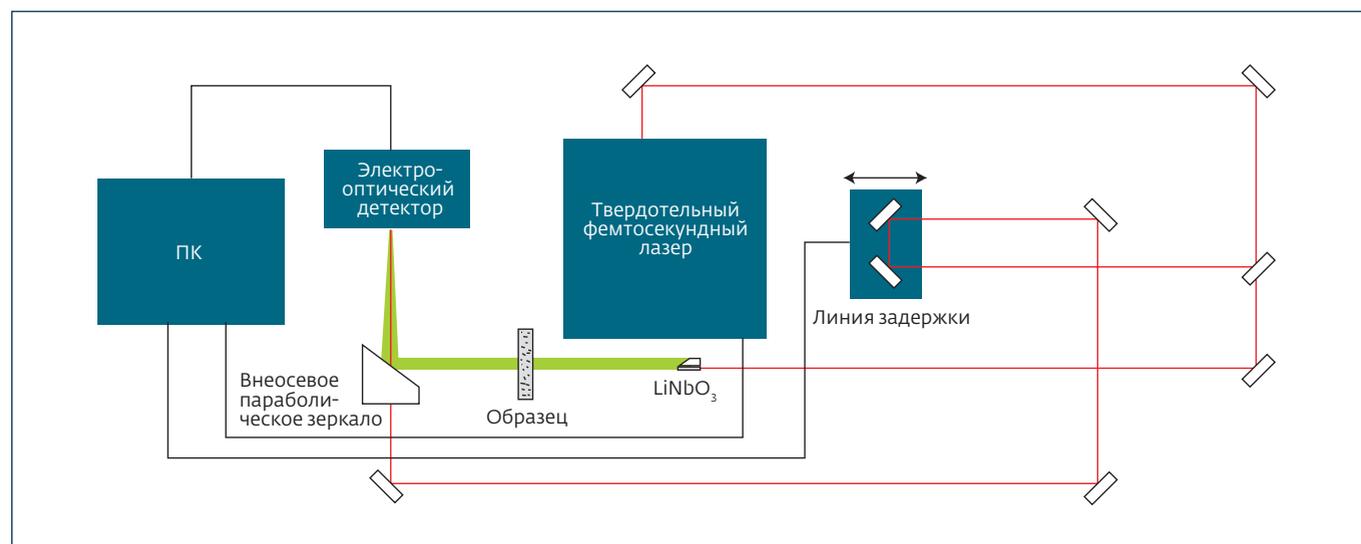


Рис.3. Принципиальная оптическая схема ИТС-1

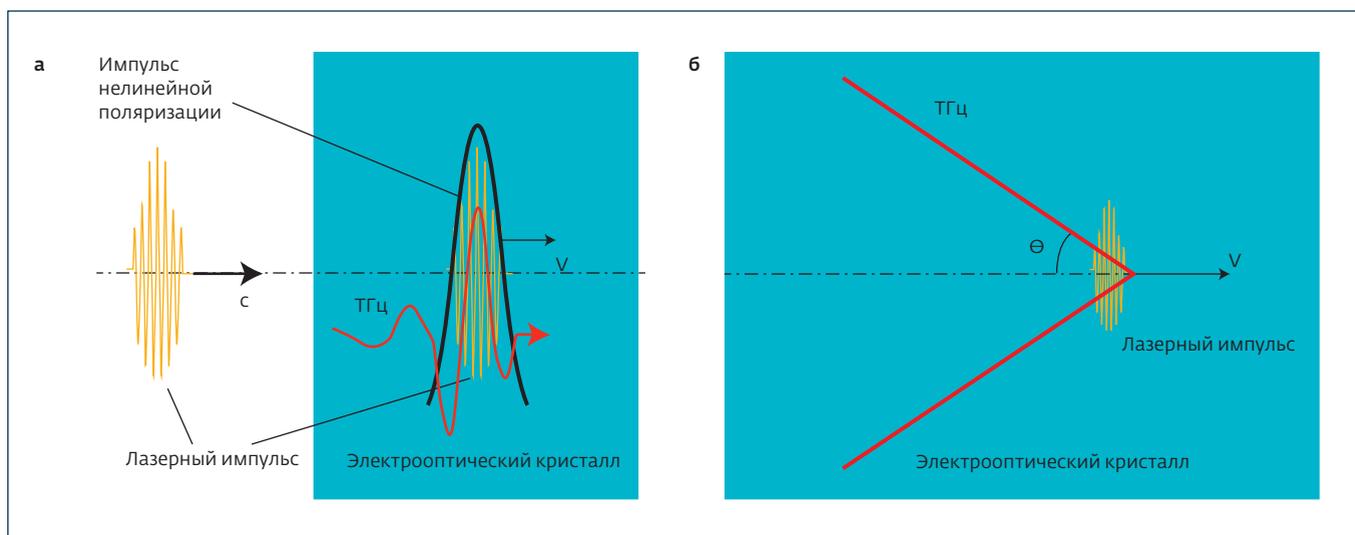


Рис.4. Оптическое выпрямление (а) и черенковский синхронизм (б)

позволит добиться высокого уровня средней мощности ТГц-излучения.

Поставленные задачи были успешно решены, и в конце 2017 года был представлен первый коммерческий образец ИТС-1 [3].

### ТГц-СПЕКТРОМЕТР ИТС-1

Импульсный ТГц-спектрометр производства ООО "ТИДЕКС" – это комплексное решение для широкополосной ТГц-спектроскопии во временной области. В состав ИТС-1 (рис.2) входят следующие компоненты:

- твердотельный фемтосекундный лазер ТеМа-1050/100, произведенный ООО "Авеста";
- электрооптический детектор (ЭОД) импульсного ТГц-излучения;
- оптико-механические компоненты для оптического и ТГц-путей;
- линия задержки;
- управляющие электронные блоки оптической линии задержки, оптико-механического модулятора и лазера;
- ПК с установленным программным обеспечением TydexLN.

ПО TydexLN позволяет управлять линией задержки, получением данных с ЭОД, обработкой полученных данных, а также их экспортом и импортом. Также в ПО реализована возможность автоматизации измерений.

Принципиальная оптическая схема ИТС-1 представлена на рис.3. Излучение иттербиевого твердотельного фемтосекундного лазера разделяется

на два пучка: накачки и зондирующий (пробный). Более мощный пучок накачки используется для генерации ТГц-импульса.

Генерация происходит за счет эффекта оптического выпрямления фемтосекундных лазерных импульсов накачки в кристалле 1% MgO:LiNbO<sub>3</sub>. Эффект оптического выпрямления состоит в возникновении в среде, при прохождении через нее интенсивного оптического импульса, нелинейной поляризации, повторяющей форму огибающей оптического импульса (рис.4а). Так как в кристалле ниобата лития излучение накачки движется с большей скоростью, чем ТГц-волна, и при этом же фокусируется на величину, меньшую длины последней, то реализуется явление черенковского синхронизма [4, 5]: волна, распространяющаяся под углом  $\theta$  к скорости источника  $V$ , находится в фазе с источником (рис.4б).

Зондирующий пучок служит для детектирования ТГц-импульса. В ИТС-1 используется электрооптический детектор ЭОД-БИК, разработанный и производящийся ООО "ТИДЕКС". Детектирование происходит за счет изменения поляризации зондирующего импульса в присутствии ТГц-сигнала.

Рассмотрим использованные в приборе решения более подробно.

### ТГц-СПЕКТРОСКОПИЯ ВО ВРЕМЕННОЙ ОБЛАСТИ

В системах ТГц-спектроскопии во временной области общим свойством для всех механизмов является когерентность оптических импульсов (накачки и зондирующего) и ТГц-импульса. Под когерентностью

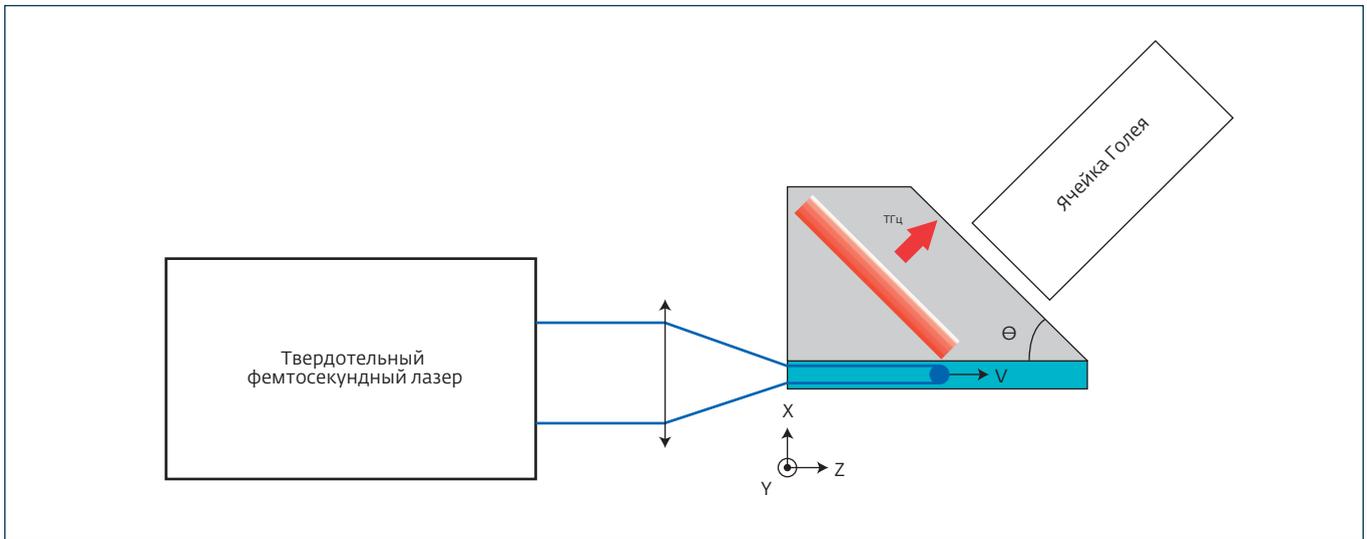


Рис.5. Схема генерации и детектирования ТГц-излучения

в данном случае понимается связь их фаз, которая с высокой точностью постоянна во времени. Флуктуации частоты повторения лазерных импульсов или механические вибрации одинаковы для ТГц-импульса и импульса накачки и поэтому не нарушают этой когерентности. Импульс накачки и зондирующий импульс являются репликами одного и того же импульса и поэтому также сохраняют когерентность. Таким образом, ТГц- и зондирующий импульсы оказываются привязанными друг к другу по фазе.

Благодаря указанной привязке, зондирующий импульс взаимодействует в детекторе с одним и тем же участком ТГц-сигнала. Длительность зондирующего импульса обычно составляет десятки фемтосекунд, что много меньше периода ТГц-импульса (единицы пикосекунд), поэтому можно считать, что зондирующий импульс взаимодействует с некоторым квазипостоянным полем. Внося временную задержку зондирующего импульса по отношению к импульсу накачки (и связанному с ним ТГц-импульсу), можно подбирать относительное время прихода в детектор зондирующего и ТГц-импульсов и детектировать разные участки сигнала с временным разрешением, соответствующим длительности зондирующего импульса. Сканируя интервал временных задержек с помощью механической линии задержки, можно получать волновую форму ТГц-импульса, которая несет в себе информацию как об его амплитуде, так и о фазе.

Преобразование Фурье от волновой формы позволяет одновременно получить спектр пропускания/отражения и определить оптические константы  $n$  (коэффициент преломления) и  $k$  (коэффициент экстин-

кции) исследуемого образца. Для того чтобы получить спектр пропускания/отражения какого-либо образца, необходимо сначала получить референсный сигнал (как правило, в свободном пространстве или с Au-зеркалом), затем – сигнал в присутствии образца, а в конце нормировать последний спектр на первый [6].

### ГЕНЕРАЦИЯ И ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ТГц-ИЗЛУЧЕНИЯ

Как отмечено выше, для получения черенковского конуса ТГц-волн оптический импульс должен фокусироваться на величину порядка или меньше их длины. Для этой цели излучение лазера накачки (средняя выходная мощность – 3,14 Вт, центральная длина волны – 1048 нм, длительность импульса – около 100 фс, частота повторения – 69 МГц) фокусируется в кристалле 1% MgO:LiNbO<sub>3</sub> размером 10×10×1 мм с помощью плоско-выпуклой линзы с фокусным расстоянием 75 мм (рис.5). Фазовый синхронизм достигается между движущимся оптическим импульсом и плоской ТГц-волной, распространяющейся под углом  $\theta = 40,5^\circ$  к лазерному пучку.

Чтобы исключить возникновение полного внутреннего отражения ТГц-волн в кристалле LiNbO<sub>3</sub>, использовалась призма из высокоомного кремния (HRFZ-Si) [7]. Преодолеть высокое поглощение ТГц-излучения в LiNbO<sub>3</sub> помогло выравнивание лазерного луча накачки параллельно и вблизи границы LiNbO<sub>3</sub>-Si.

В ходе разработки прибора генерируемое излучение регистрировалось двумя способами: методом электрооптического стробирования и при помощи

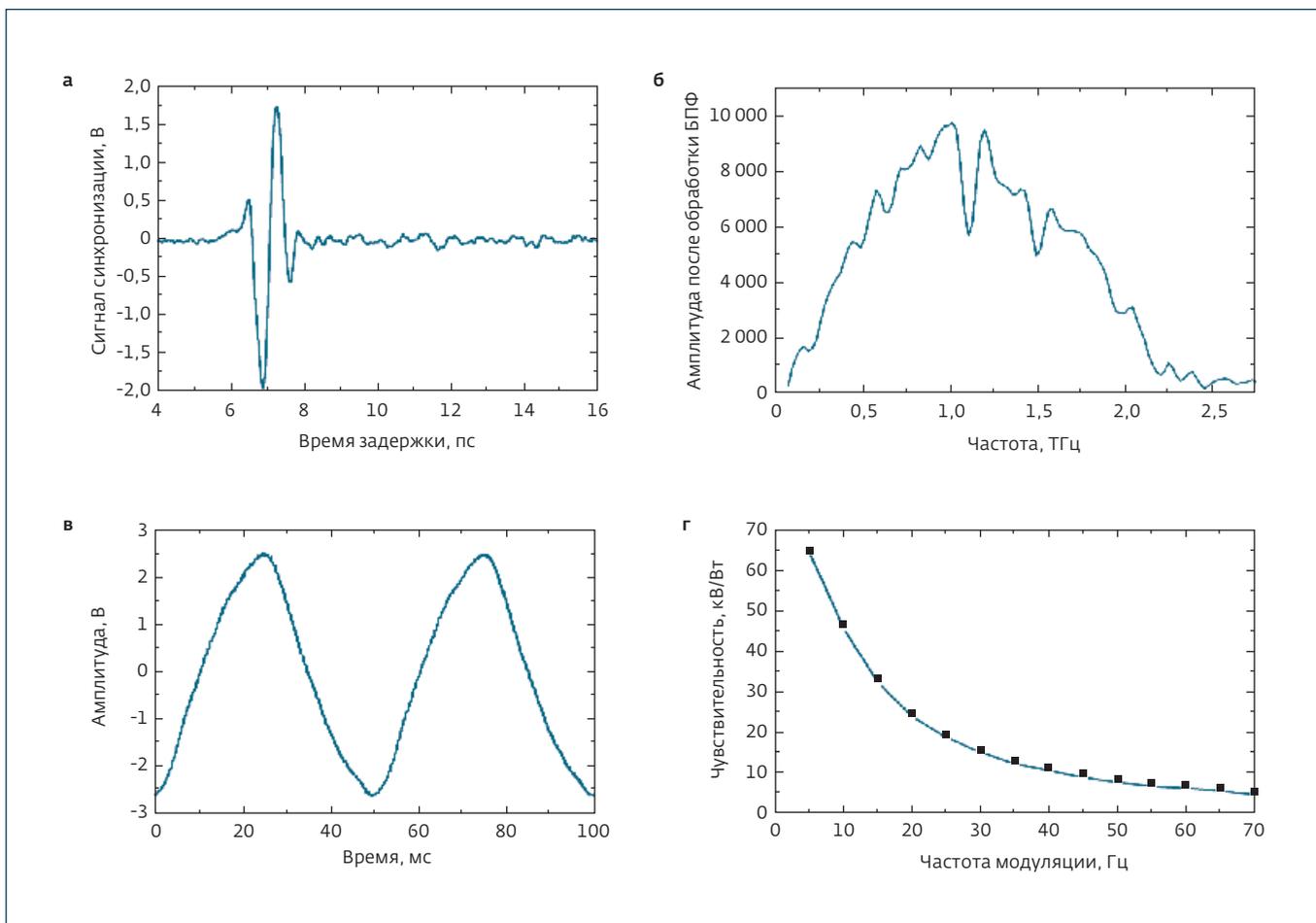


Рис.6. Волновая форма (а), спектр (б) и амплитуда (в) ТГц-сигнала, а также чувствительность детектора Голя (г)

детектора Голя. Волновая форма генерируемого ТГц-импульса, полученного методом электрического стробирования, приведена на рис.6а. Спектр ТГц-импульса, полученный преобразованием Фурье от волновой формы ТГц-импульса, представлен на рис.6б.

Средняя мощность ТГц-излучения была измерена с помощью калиброванного детектора Голя. Для этого в пучок накачки помещался оптический прерыватель (частота модуляции составляла 20 Гц). Чтобы заблокировать любое нежелательное излучение, например, лазерное излучение накачки, на входной апертуре детектора Голя был установлен фильтр низкой частоты (ФНЧ) с частотой среза 10,9 ТГц. Амплитуда ТГц-сигнала, измеренная на выходной поверхности кремниевой призмы, составила 5,15 В (рис.6в). Чувствительность детектора Голя при частоте модуляции 20 Гц – 24,5 кВ/Вт (рис.6г). Принимая во внимание потери в ФНЧ ( $T_{LPF} = 70\%$ ), средняя выходная мощность ТГц-излучения, генерируемого в ИТС-1, составила около 300 мкВт.

В таблице приведены основные параметры системы.

## ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТГц-СПЕКТРОМЕТРА

ИТС-1 помогает решать множество задач, связанных с исследованиями и измерениями различных материалов и устройств. Рассмотрим несколько примеров использования разработанной системы.

Высокое спектральное разрешение ИТС-1 позволяет определять узкие спектральные особенности различных материалов и устройств. В качестве примера можно привести тестирование ТГц-эталона Фабри–Перо (ТЭФП). ТЭФП – интерферометр Фабри–Перо с фиксированным расстоянием между отражающими поверхностями, представляющий из себя плоскопараллельную пластину из HRZ-Si. ТЭФП может использоваться в качестве эталона толщины при калибровке систем ТГц-спектроскопии во временной области и юстировке узкополосных источников ТГц-излучения. Также ТЭФП может служить узкополосным фильтром – при его небольшом законе можно перестраивать полосу пропускания.

Таблица. Основные параметры ИТС-1

Параметр	Значение
Спектральный диапазон, ТГц	0,1–2,5
Динамический диапазон, дБ	> 60
Средняя мощность излучения, мкВт	Около 300
Максимальная временная задержка, пс	330
Спектральное разрешение, ГГц	< 5
<b>Источник</b>	
Тип источника ТГц-излучения	MgO(1%):LiNbO <sub>3</sub>
Центральная длина волны лазера накачки, нм	1048
Длительность импульса лазера накачки, фс	< 100
<b>Приемник</b>	
Тип приемника	ЭОД-БИК
ЭО-кристалл	ZnTe

Результаты тестирования ТЭФП представлены на рис.7. На спектре пропускания видно, что частотного разрешения ИТС-1 хватает для определения интерференционного максимума, ширина которого составила  $\Delta f$  (FWHM) = 5,5 ГГц.

Как говорилось выше, системы импульсной ТГц-спектроскопии во временной области позволяют проводить измерения коэффициентов преломления и экстинкции различ-

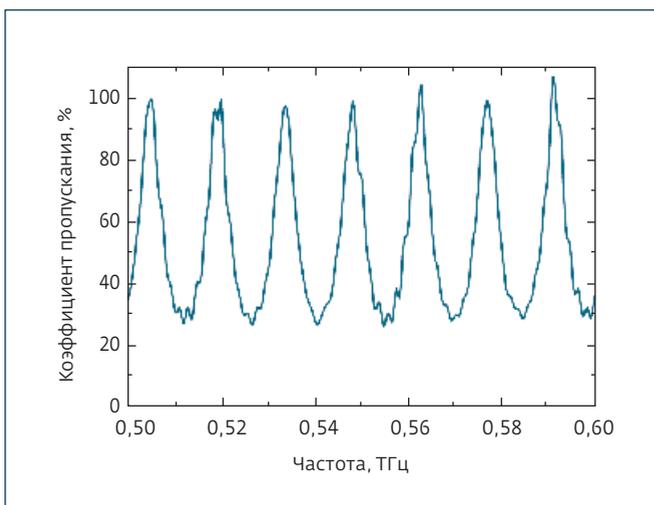


Рис.7. Спектр пропускания ТЭФП толщиной 3,042 мм в диапазоне 0,5–0,6 ТГц

ных материалов. Такие исследования занимают огромную область материаловедения.

Так как в ИТС-1 измеряется непосредственно электрическое поле генерируемых ТГц-импульсов, то эти импульсы можно описать в частотной области комплексными амплитудными спектрами  $A(\omega) = A_0(\omega)\exp[i\varphi(\omega)]$ . Разность фаз между двумя ТГц-импульсами (опорным и прошедшим через образец) несет в себе информацию о показателе преломления  $n$  материала:

$$[\varphi_{\text{sample}}(\omega) - \varphi_{\text{reference}}(\omega)] = (2\pi/\lambda_0)[n_{\text{sample}}(\omega) - n_{\text{air}}(\omega)]L - \omega\Delta T.$$

Результаты измерения показателя преломления плоскопараллельной пластинки из HRFZ-Si приведены на рис.8. В диапазоне 0,2–2,5 ТГц показатель преломления составляет 3,418–3,420, что совпадает с данными, полученными другими исследователями [8].

Методы импульсной ТГц-спектроскопии могут применяться для экспрессной идентификации источников и типов сырой нефти из разных нефтяных месторождений [9]. Различные виды сырой нефти идентифицируются по изменению показателей поглощения и преломления. Благодаря тому, что колебательные моды молекул примесей и присадок находятся в терагерцовом диапазоне частот, ТГц-методы могут быть использованы для определения их концентрации как в сырой нефти, так и в различных видах топлива [10]. Также стоит отметить, что в рабочей области импульсного ТГц-спектрометра находится множество линий поглощения различных газов, в том числе метана [11]. Это делает перспективным использование ИТС-1 для задач, связанных с обнаружением и измерением концентрации газов и примесей в них.

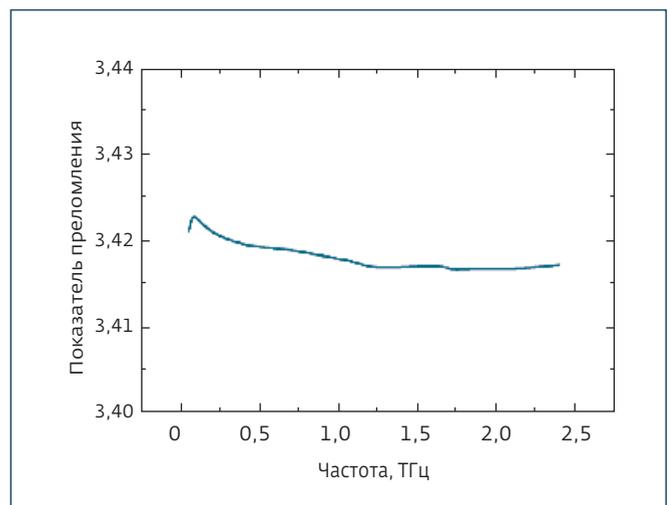


Рис.8. Дисперсия в плоскопараллельном кремниевом окне толщиной 2 мм в диапазоне 0,2–2,5 ТГц



Рис.9. ТГц-кюветы

Для исследования различных характеристик и свойств сыпучих материалов, жидкостей и газов ООО "ТИДЕКС" разработало кюветы (рис.9), которые представляют собой емкость, заключенную между двумя окнами, прозрачными в определенном диапазоне длин волн. Материал окон выбирается в зависимости от диапазона исследования. Стандартным вариантом являются окна из ТРХ. По запросу заказчика они могут быть заменены на окна из кристаллического кварца, сапфира или кремния. Также возможно изготовление кювет по спецификации заказчика.

В области медицины и биотехнологий ТГц-спектроскопия и ТГц-имаджинг могут применяться для клеточного анализа и диагностики мягких тканей. Существующие методы клеточного анализа, такие как проточная цитометрия, флуоресцентная молекулярная томография и много-

фотонная микроскопия, основаны на технологии клеточной маркировки. Однако химическая или биологическая маркировка может влиять на биологическую активность и функцию живых клеток. В противоположность им, ТГц-спектроскопия предоставляет возможность обнаружения и идентификации живых клеток неинвазивным, свободным от маркировки способом.

Наличие у исследуемых молекул спектральных особенностей в ТГц-диапазоне и такие свойства ТГц-излучения, как безопасность из-за достаточно малой энергии фотонов, сильное поглощение молекулами воды, а также возможность одновременного измерения амплитуды и фазы, позволяют применять ТГц-спектрометр для исследования раковых клеток, клеток крови и бактерий [12]. Благодаря своей безопасности технология ТГц-имаджинга является также перспективным инструментом для диагностики таких заболеваний, как рак кожи и диабет [13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коммерчески доступный ТГц-спектроскопический комплекс ИТС-1 обладает высокой выходной мощностью около 300 мкВт и коэффициентом преобразования оптического сигнала в ТГц-излучение порядка  $10^{-4}$ . Высокие характеристики, гибкость оптической схемы, а также комплектация программным обеспечением с большим количеством функциональных возможностей делают его перспективным инструментом для исследований в материаловедении, биологии, медицине и других областях.

*Разработка поддержана Фондом содействия инновациям (FASIE), контракт № 12234р / 23287.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Pawar A.Y. Terahertz technology and its applications // Drug Invention Today. 2013. Iss. 5. P. 157–163.
2. Robin T., Bouye C., Cochard J. Terahertz applications: trends and challenges // Proc. of SPIE. 8985, Terahertz, RF, Millimeter, and Submillimeter-Wave Technology and Applications. San Francisco, 7. Mar., 2014.
3. Tzibizov I., Kropotov G., Tsyphishka D. High-power pulsed terahertz spectrometer // 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz). Oct., 2018.
4. Stevens T.E., Wahlstrand J.K., Kuhl J., Merlin R. Cherenkov radiation at speeds below the light threshold: phonon-assisted phase matching // Science. 2001. Vol. 291. Iss. 5504. P. 627–630.
5. Hebling J., Almási G., Kozma I.Z. Velocity matching by pulse front tilting for large area THz-pulse generation // Optics Express. 2002. Vol. 10. No. 21. P. 1161–1166.
6. Withayachumnankul W., Naftaly M. Fundamentals of measurement in terahertz time-domain spectroscopy // Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 2013. Vol. 35. Iss. 8. P. 610–637.
7. Bodrov S.B., Stepanov A.N., Bakunov M.I., et al. Highly efficient optical-to-terahertz conversion in a sandwich structure with LiNbO<sub>3</sub> core // Optics Express. 2009. Vol. 17. No. 3. P. 1871–1879.
8. Dai J., Zhang J., Zhang W., Grischkowsky D. Terahertz time-domain spectroscopy characterization of the far-infrared absorption and index of refraction of high-resistivity, float-zone silicon // Journal of the Optical Society of America B. 2004. Vol. 21. Iss. 7. P. 1379–1386.
9. Zhan H., et al. Qualitative identification of crude oils from different oil fields using terahertz time-domain spectroscopy // Fuel. 2015. Vol. 143. P. 189–193.
10. Zhan H., et al. The spectral analysis of fuel oils using terahertz radiation and chemometric methods // Journal of Physics D: Applied Physics. 2016. Vol. 49. No. 39. P. 189–193.
11. Bray C., et al. T Spectral lines of methane measured up to 2.6 THz at sub-MHz accuracy with a CW-THz photomixing spectrometer: Line positions of rotational transitions induced by centrifugal distortion // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2017. Vol. 203. P. 349–354.
12. Yu L., et al. The medical application of terahertz technology in non-invasive detection of cells and tissues: opportunities and challenges // RSC Advances. 2019. Vol. 17. No. 9. P. 9354–9363.
13. Sun Q., et al. Recent advances in terahertz technology for biomedical applications // Quantitative Imaging in Medicine and Surgery. 2017. Vol. 7. No. 3. P. 345–355.