

Чувствительность отражательных терагерцовых сенсоров водных растворов

© А.Б. Сотский,¹ М.М. Назаров,² С.С. Михеев,¹ Л.И. Сотская³

¹ Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова, 212022 Могилев, Беларусь

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, 123098 Москва, Россия

³ Белорусско-Российский университет, 212000 Могилев, Беларусь
e-mail: ab_sotsky@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 июня 2020 г.

В окончательной редакции 22 июля 2020 г.

Принято к публикации 19 августа 2020 г.

Исследована чувствительность сенсоров состава водных растворов, в которых осуществляется регистрация терагерцового сигнала, отраженного от структуры диэлектрическая пленка–раствор. Показано, что максимизация чувствительности достигается при выборе углов падения и частот излучения, обеспечивающем нулевое отражение монохроматического излучения от названной диссипативной структуры. Выявлены условия реализации такого отражения для волн s - и p -поляризации. Расчеты подтверждены экспериментально на примере сенсора концентрации глюкозы в воде, в котором использована тонкая кремниевая пластина, отделяющая раствор от воздуха. Установлено, что при использовании метода терагерцовой спектроскопии во временной области предложенная схема сенсора позволяет надежно обнаружить и различить примеси глюкозы концентрации 10 и 30 г/л.

Ключевые слова: терагерцовый сенсор раствора, закон Брюстера, мода Ценнека, метод терагерцовой спектроскопии во временной области, концентрация глюкозы в водном растворе.

DOI: 10.21883/JTF.2021.02.50368.199-20

Введение

По мере освоения терагерцового (THz) диапазона частот в биологии и медицине становятся востребованными THz-сенсоры состава жидкостей [1–5]. Это объясняется потребностями спектроскопии биологических жидкостей, поскольку переход от поликристаллического вещества к раствору приводит к существенным изменениям его спектральных характеристик в THz-диапазоне [1,2]. Однако создание таких сенсоров сталкивается с высоким поглощением THz-излучения водой и другими полярными жидкостями. Например, слой воды толщиной 200 μm ослабляет интенсивность THz-излучения на два порядка, а слой толщиной 1 mm практически непрозрачен во всем THz-диапазоне частот. В таких условиях предпочтительно использовать сенсоры отражательного типа, которые более чувствительны к выявлению малых различий в спектральных характеристиках растворов по сравнению с измерением пропускания растворов в кювете [1]. Кроме того, с использованием таких сенсоров принципиально возможно решение важной проблемы неинвазивного контроля концентрации глюкозы в крови [3]. Однако и чувствительность известных сенсоров отражательного типа сравнительно невысока, что объясняется малой протяженностью области взаимодействия зондирующего излучения с исследуемой средой. В настоящей работе показано, что преодо-

леть данное ограничение и на этой основе существенно повысить чувствительность THz-спектроскопии водных растворов позволяет использование пленочного сенсора с нулевым отражением. Эффект нулевого отражения имеет аналогию с классическим законом Брюстера, который утверждает равенство нулю коэффициента отражения r_p плоской волны p -поляризации при ее падении на плоскую границу раздела двух однородных сред с вещественными диэлектрическими проницаемостями ϵ_a и ϵ_s со стороны среды с диэлектрической проницаемостью ϵ_a под углом $b = \arctg \sqrt{\epsilon_s \epsilon_a^{-1}}$, называемым углом Брюстера [6]. В присутствии поглощения в средах и при отклонении границы раздела от идеальной плоской геометрии данный закон строго не выполняется, но если указанные факторы невелики, то отражательная способность $|r_p|^2$ имеет минимум при угле падения $\theta_b \approx \arctg [\sqrt{\text{Re}\epsilon_s (\text{Re}\epsilon_a)^{-1}}]$, который называется псевдобрюстеровским углом [7–9]. Использование в эксперименте углов падения, близких к θ_b , приводит к возбуждению быстрых мод Ценнека [10], благодаря чему длина взаимодействия излучения с границей раздела сред, одной из которых является исследуемая среда, значительно превосходит длину волны излучения. В результате значения θ_b , $|r_p(\theta_b)|$ и отношение $r_p(\theta_b)r_s(\theta_b)$ (r_s — коэффициент отражения плоской волны s -поляризации) оказываются весьма чувствительными к параметрам границы раздела [7–9]. Это объясняет широкое

использование псевдобрюстеровских углов при решении обратных задач эллипсомерии и спектрофотометрии поверхности [7,9]. Но при наличии значительного поглощения электромагнитного излучения исследуемым раствором псевдобрюстеровский угол утрачивает практическое значение (см. ниже). Тем не менее, как установлено в [11], в диссипативных структурах пленка-подложка при определенных углах падения излучения на структуру и на определенных частотах может быть реализовано нулевое отражение от структур волн как s -, так и p -поляризации, причем в последнем случае возможен предельный переход к закону Брюстера. Режим нулевого отражения эквивалентен возбуждению быстрых длиннопребных мод структуры, являющихся аналогами мод Ценнека. Поэтому при использовании ТНз-сенсоров отражательного типа с конфигурацией пленка-исследуемый раствор можно надеяться на существенное увеличение чувствительности к спектральным характеристикам раствора. Ниже этот факт подтвержден теоретически и экспериментально. В частности, методом ТНз-спектроскопии во временной области (метод ТНз-TDS [12]) осуществлено надежное детектирование концентрации глюкозы в воде на уровне 10 г/л, что с использованием других известных ТНз-сенсоров водных растворов проблематично.

1. Чувствительность отражательных ТНз-сенсоров водных растворов

Рассмотрим сенсоры отражательного типа, в которых методом ТНз-TDS измеряется дисперсия отношения $r_\alpha/r_\alpha^{(0)}$. Здесь r_α и $r_\alpha^{(0)} = r_\alpha|_{C=0}$ — комплексные коэффициенты отражения плоских волн p - ($\alpha = p$), либо s -поляризации ($\alpha = s$) от пленки толщины d , контактирующей с водой, содержащей примесный компонент концентрации C , и с чистой водой ($C = 0$). Излучение падает на пленку под углом θ со стороны среды с вещественной диэлектрической проницаемостью ε_a . Пленка и раствор разделены плоской границей и имеют комплексные диэлектрические проницаемости ε_f и ε_s соответственно.

Согласно [11]:

$$r_\alpha = F_\alpha \Phi_\alpha^{-1}, \quad (1)$$

$$F_p, \Phi_p = [1 \mp h_s \varepsilon_a (h_a \varepsilon_s)^{-1}] \cos(k_0 \sigma d) + i [h_s \varepsilon_f (\sigma \varepsilon_s)^{-1} \mp \sigma \varepsilon_a (h_a \varepsilon_f)^{-1}] \sin(k_0 \sigma d), \quad (2)$$

$$F_s, \Phi_s = (1 \mp h_s h_a)^{-1} \cos(k_0 \sigma d) + i (h_s \sigma^{-1} \mp \sigma h_a^{-1}) \sin(k_0 \sigma d), \quad (3)$$

где $h_{a,s} = \sqrt{\varepsilon_{a,s} - \beta^2}$, $\sigma = \sqrt{\varepsilon_f - \beta^2}$ ($\text{Re}(h_{a,s}, \sigma) \geq 0$), $k_0 = 2\pi f c^{-1}$ — волновое число вакуума, c — скорость света, $\beta = \sqrt{\varepsilon_a} \sin \theta$ — проекция безразмерного волнового вектора падающей волны на плоскость пленки.

В качестве параметров, характеризующих чувствительность сенсора, примем производные

$$(\partial \rho_\alpha / \partial A)_{A=0}, \quad (\partial \varphi_\alpha / \partial A)_{A=0}, \quad (4)$$

где $\rho_\alpha = |r_\alpha / r_\alpha^{(0)}|$, $\varphi_\alpha = \arg(r_\alpha) - \arg(r_\alpha^{(0)})$, A — некий коэффициент, пропорциональный C . Для диэлектрической проницаемости раствора воспользуемся моделью

$$\varepsilon_s = 2.5 + \frac{75(1-A)}{1+i19\pi f} + \frac{1.47}{1+i0.46\pi f} + \frac{32}{28.09 - f^2 + i5.35f}, \quad (5)$$

где частота f берется в ТНз, $A = KC$, множитель K определяется типом примесного компонента [13].

На рис. 1 сопоставлены графики угловой зависимости чувствительности отражательных сенсоров трех типов, рассчитанные на основании (1)–(3), (5).

Здесь использованы обозначения

$$M_\rho^{(\alpha)} = \log_{10} \left(\max_f \left| \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial A} \right|_{A=0} \right),$$

$$M_\varphi^{(\alpha)} = \log_{10} \left(\max_f \left| \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial A} \right| \right),$$

где максимумы величин определяются на интервале $0.1 \leq f \leq 1$ ТНз.

Рис. 1, a соответствует простейшему сенсору, в котором ТНз-сигнал отражается от плоской границы раздела воздух-раствор ($\varepsilon_a = 1$, $d = 0 \mu\text{m}$), рис. 1, b — сенсору, использующему эффект нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) ТНз-сигнала от границы раздела основание кремниевой призмы — раствор ($\varepsilon_a = 3.42^2$, $d = 0 \mu\text{m}$) [13], рис. 1, c, d — предлагаемым сенсорам, в которых ТНз-сигнал, падающий из воздуха, отражается от структуры диэлектрическая пленка толщины d –раствор. Рис. 1, c относится к пленке из высокоомного кремния (пленка Si₁) с $\varepsilon_f = n_f^2$, где $n_f = 3.42 - i0.005$ [14], рис. 1, d — к пленке из полипропилена (пленка PP) с $\varepsilon_f = 2.247 - i0.0036$ [15]. Толщина обеих пленок $d = 240 \mu\text{m}$.

Согласно рис. 1, a, b , чувствительность известных отражательных сенсоров растворов незначительна. Из сравнения рис. 1, a и b следует также несколько более высокая чувствительность сенсора, использующего эффект НПВО и преимущество использования волн p -поляризации.

Кардинально решить проблему максимизации чувствительности ТНз-сенсоров водных растворов позволяет использование пленки, отделяющей раствор от воздуха (рис. 1, c, d). Здесь существенную роль играют поляризация излучения и диэлектрическая проницаемость пленки. Для высокопреломляющей пленки Si₁ в случае использования волн p -поляризации можно выделить две области с экстремально высокой чувствительностью сенсора по обоим критериям (4) в диапазонах

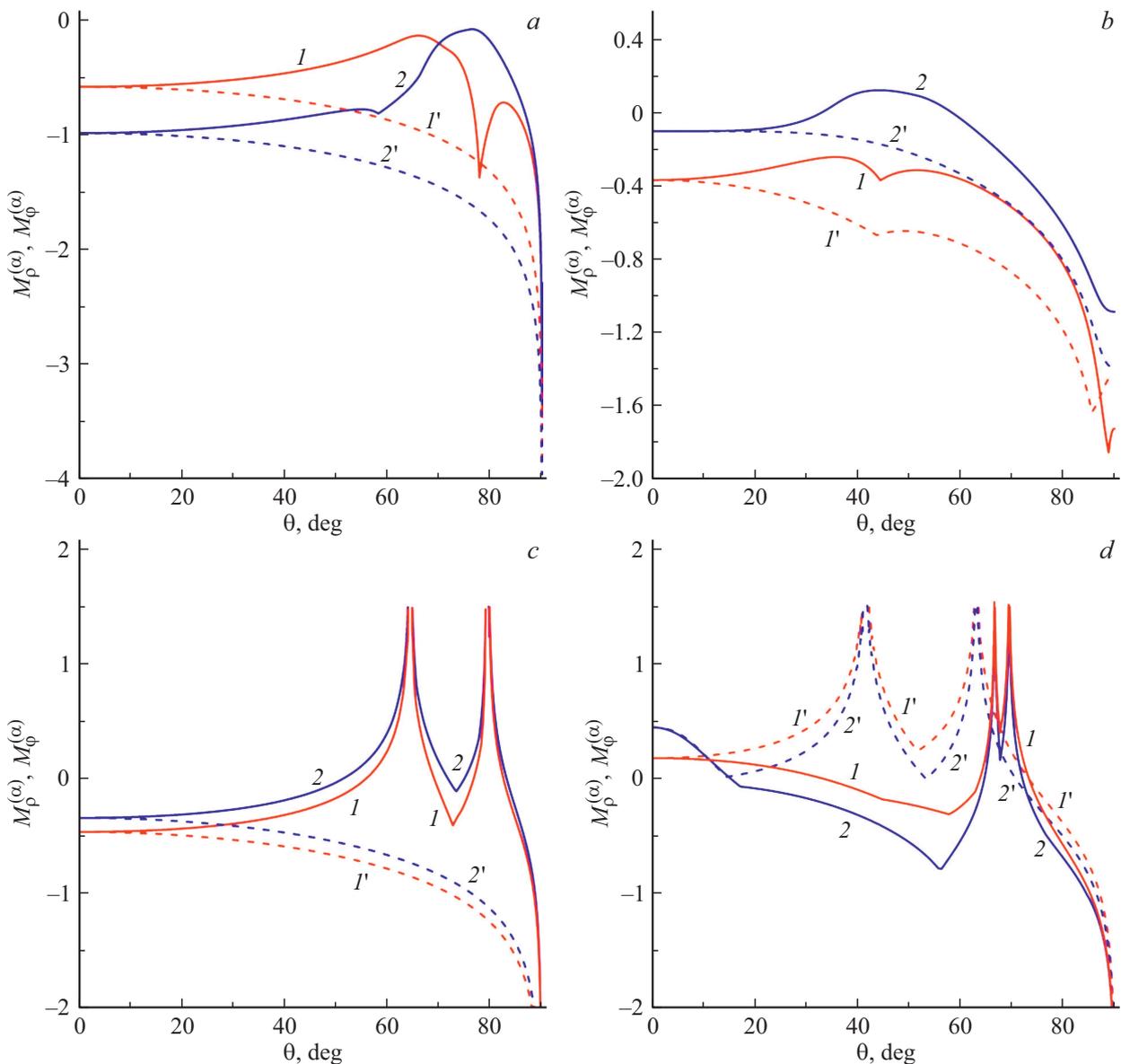


Рис. 1. Угловые зависимости чувствительностей известных (a, b) и предлагаемых (c, d) ТГц-сенсоров водных растворов отражательного типа. Сплошные кривые: 1 — $M_\rho^{(p)}(\theta)$, 2 — $M_\rho^{(p)}(\varphi)$, штриховые кривые: 1' — $M_\rho^{(s)}(\theta)$, 2' — $M_\rho^{(s)}(\varphi)$.

углов падения $64.14^\circ \leq \theta \leq 64.84^\circ$ и $79.21^\circ \leq \theta \leq 79.99^\circ$ (рис. 1, c). При использовании низкопреломляющей пленки РР аналогичный результат имеет место для волн как p -, так и s -поляризации (рис. 1, d). Здесь для s -волн максимумы чувствительности наблюдаются в диапазонах $40.83^\circ \leq \theta \leq 42.24^\circ$ и $62.6^\circ \leq \theta \leq 63.54^\circ$, а для p -волн — в диапазонах $66.61^\circ \leq \theta \leq 66.73^\circ$ и $69.4^\circ \leq \theta \leq 69.55^\circ$. Формально данные особенности следуют из выражения

$$\left(\frac{d\rho_\alpha}{dA} + i \frac{d\varphi_\alpha}{dA} \right)_{A=0} = \frac{1}{r_\alpha^{(0)}} \left(\frac{\partial r_\alpha}{\partial A} \right)_{A=0}$$

и объясняются наличием в указанных областях нулей функций $r_\alpha^{(0)}(\theta, f)$.

Для исследования названных нулей заметим, что комплексное уравнение $r_\alpha(\theta, f) = 0$, или эквивалентное ему $r_\alpha(\beta, f) = 0$ при любом A сводится к системе двух вещественных уравнений

$$L = R_k, \tag{6}$$

$$k_0 d \operatorname{Re} \sigma = R_k, \tag{7}$$

где $R_k = \operatorname{Re}[\operatorname{Arctg}(z)]$, $L = \operatorname{Re} \sigma (\operatorname{Im} \sigma)^{-1} \operatorname{Im}[\operatorname{Arctg}(z)]$,

$$z = i(h_s \varepsilon_s^1 - h_a \varepsilon_a^{-1}) \sigma \varepsilon_f^{-1} [(\sigma \varepsilon_f^{-1})^2 - h_a h_s (\varepsilon_a \varepsilon_s)^{-1}]^{-1} \quad (p\text{-волны}),$$

$$z = i(h_s - h_a) \sigma [\sigma^2 - h_a h_s]^{-1} \quad (s\text{-волны}),$$

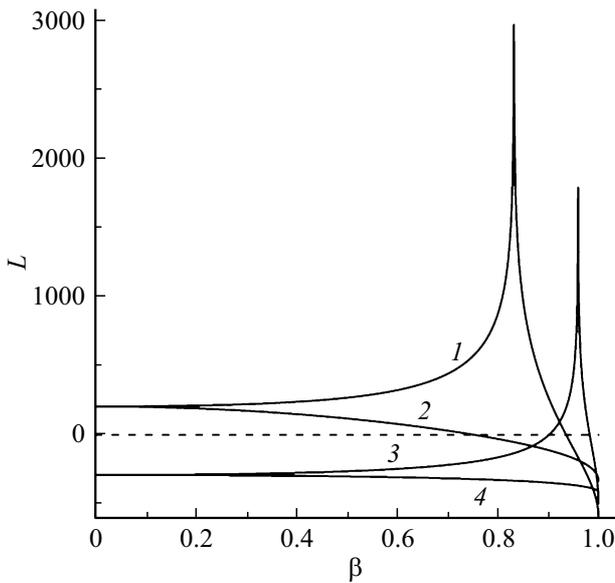


Рис. 2. Зависимости $L(\beta)$ на частоте $f = 0.5$ THz для PP- (1, 2) и Si₁-пленок (3, 4), контактирующих с водой. Кривые 1, 3 — p -волны, 2, 4 — s -волны. Штриховая линия — нулевой уровень L .

и выбраны ветви бесконечнолистной функции $\text{Arctg}(z)$

$$\text{Re}[\text{Arctg}(z)] = 0.5 \left\{ \text{Arctg}[2x(1 - |z|^2)^{-1}] + \pi \text{sign}(x)H(|z|^2 - 1) \right\} + k\pi, \quad (8)$$

$$\text{Im}[\text{Arctg}(z)] = 0.25 \ln \left\{ [(1 + y)^2 + x^2][(1 - y)^2 + x^2]^{-1} \right\},$$

где $x = \text{Re}(z)$, $y = \text{Im}(z)$, $H(a) = 1$ при $a \geq 0$, $H(a) = 0$ при $a < 0$, $k = 0, 1, \dots$

Предположим вначале, что частота f фиксирована. Тогда неизвестными в (6), (7) являются β и d . Ключевую роль играет решение относительно β уравнения (6), свойства которого определяются значениями ϵ_f и ϵ_s . Последующее обращение в тождество уравнения (7) сводится к прямому расчету d .

Особенности функции $L(\beta)$ на фиксированной частоте иллюстрирует рис. 2.

В случае p -волн график $L(\beta)$ имеет острый максимум при аргументе

$$\beta = \beta_m = \sqrt{\epsilon_a \text{Re}(\epsilon_f) [\text{Re}(\epsilon_a + \epsilon_f)]^{-1}},$$

который соответствует псевдобрюстеровскому углу падения для границы раздела воздух–материал пленки. Значение $L(\beta_m)$ монотонно возрастает по мере уменьшения $|\text{Im}\epsilon_f|$, причем $L(\beta_m) \rightarrow \infty$, если $\text{Im}\epsilon_f \rightarrow 0$. Для кремния и полипропилена $L(\beta_m) = 1807$ и $L(\beta_m) = 2967$ соответственно. В диапазоне $0 \leq \beta \leq \beta_m$ функция $L(\beta)$ является монотонно возрастающей, а в диапазоне $\beta_m < \beta \leq 1$ — монотонно убывающей. При этом

$L(1) < 0$, а знак $L(0)$ зависит от диэлектрических проницаемостей сред. В частности, для слабо поглощающих сред

$$\text{sign}[L(0)] = \text{sign} \left[\sqrt{\text{Re}(\epsilon_a)\text{Re}(\epsilon_s)} - \text{Re}(\epsilon_f) \right]. \quad (9)$$

Из (8) следует, что функция $R_k(\beta)$ удовлетворяет неравенствам

$$(k - 0.5)\pi \leq R_k(\beta) \leq (k + 0.5)\pi \quad (10)$$

и имеет единственный разрыв первого рода при $\beta \approx \beta_m$. В результате при рассмотрении p -волн система уравнений (6), (7) имеет два конечных дискретных набора решений для β и d . Эти решения мы обозначим через $\beta_{pk}^{(l)}$ и $d_{pk}^{(l)}$, где $l = 1, 2$ — номер набора. Набор с $l = 1$ относится к области $0 \leq \beta \leq \beta_m$, а набор с $l = 2$ — к области $\beta_m < \beta \leq 1$. Решения из обоих наборов различаются числами k в (8), расположенными в диапазонах $k_{p \min}^{(l)} \leq k \leq k_{p \max}^{(l)}$. Значения $d_{pk}^{(l)}$ удовлетворяют неравенствам $d_{p \min}^{(l)} \leq d_{pk}^{(l)} \leq d_{p \max}^{(l)}$, где $d_{p \min}^{(l)} = d_{pk}^{(l)}$ при $k = k_{p \min}^{(l)}$, $d_{p \max}^{(l)} = d_{pk}^{(l)}$ при $k = k_{p \max}^{(l)}$. Согласно (9) и рис. 2, для PP пленки $L(0) > 0$, $k_{p \min}^{(1)} = 65$, $d_{p \min}^{(1)} = 1.31$ см, $k_{p \min}^{(2)} = 1$, $d_{p \min}^{(2)} = 226.7 \mu\text{m}$, $k_{p \max}^{(1),(2)} = 945$, $d_{p \max}^{(1),(2)} = 22.7$. Для пленки Si₁ $L(0) < 0$, $k_{p \min}^{(1)} = 0$, $d_{p \min}^{(1)} = 9.46 \mu\text{m}$, $k_{p \min}^{(2)} = 1$, $d_{p \min}^{(2)} = 55.05 \mu\text{m}$, $k_{p \max}^{(1)} = 570$, $d_{p \max}^{(1)} = 5.21$ см, $k_{p \max}^{(2)} = 569$, $d_{p \max}^{(2)} = 5.2$ см.

Заметим, что полученные предельные значения толщин пленок $d_{p \max}^{(1),(2)} = 22.7$ см и $d_{p \max}^{(2)} = 5.2$ см весьма велики. Их следует расценивать как формальный результат строгого решения уравнений (6), (7). Практический же интерес представляют толщины пленок, сопоставимые с длиной волны THz-излучения, находящиеся в найденных выше диапазонах (см. далее).

Для s -волн функция $L(\beta)$ является монотонно убывающей. Ее максимальное значение $L(0)$ совпадает с $L(0)$ для p -волн, а $L(1) < 0$. Очевидно, что при $L(0) < 0$ система (6), (7) не имеет решений с $d > 0$. Таким образом, в случае кремниевой пленки уравнение $r_\alpha(\beta, f) = 0$ может быть удовлетворено только для p -волн. В то же время для PP пленки $L(0) > 0$. Как ясно из рис. 2 и неравенств (10), в этом случае для s -волн существует единственный набор решений системы (6), (7) для β и d , отвечающих различным k . Эти решения мы обозначим через β_{sk} и d_{sk} . Их набор дополняет набор с $l = 1$ для p -волн со стороны меньших значений d . Минимальное значение d_{sk} , равное $d_{s0} = 97.25 \mu\text{m}$, имеет место при $\beta_{s0} = 0.751$, а максимальное значение d_{sk} совпадает с $d_{p \min}^{(1)}$.

Рис. 3, где $b_{pk}^{(l)} = \arcsin(\beta_{pk}^{(l)})$, $b_{sk} = \arcsin(\beta_{sk})$, иллюстрирует частотную зависимость решений уравнений (6), (7), принадлежащих указанным выше наборам.

Представляет интерес определение углов падения θ и частот f , соответствующих нулевому отражению излу-

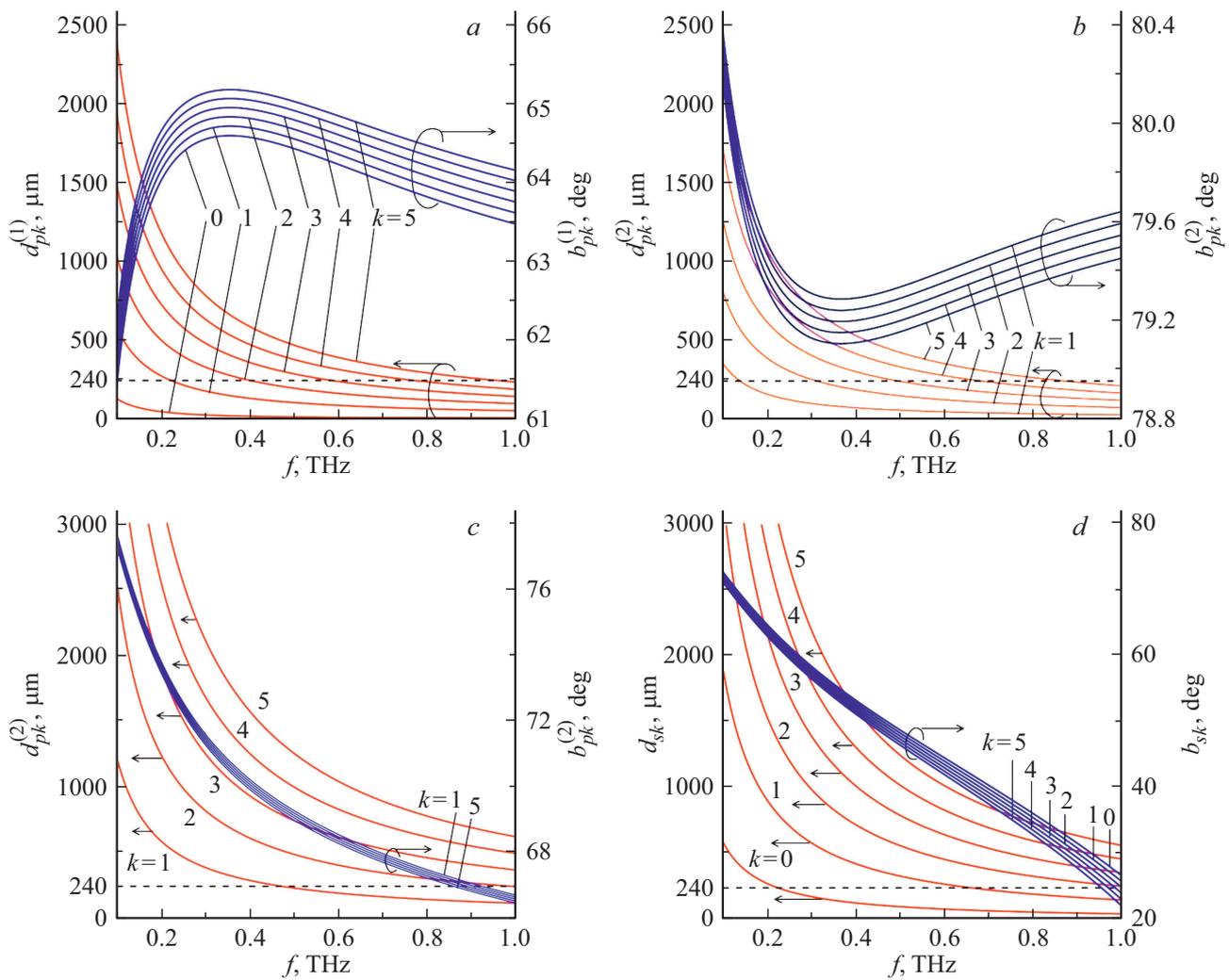


Рис. 3. Частотная зависимость параметров, обеспечивающих нулевое отражение ТГц-излучения от пленки Si₁ (a,b) и пленки РР (c,d), контактирующих с водой ($A = 0$).

чения от сенсора, при условии задания толщины пленки d . В этом случае система уравнений (6), (7) должна решаться относительно β и f . Как видно из рис. 3, зависимости $d_{pk}^{(1)}(f)$ и $d_{sk}(f)$, отвечающие различным k , являются монотонными. Это означает, что уравнение (7) после подстановки в него функции $\beta(f)$, определенной из (6), имеет единственное решение для f . Обозначим такие решения для волн p -поляризации через $f_{pk}^{(l)}$, а для волн s -поляризации — через f_{sk} , где индексы имеют такой же смысл, как и в определенных выше величинах $\beta_{pk}^{(l)} = \beta(f_{pk}^{(l)})$, $\beta_{sk} = \beta(f_{sk})$.

Согласно рис. 3, пары $f_{pk}^{(l)}, b_{pk}^{(l)}$ для p -волн и f_{sk}, b_{sk} для s -волн составляют дискретные множества. Например, из рис. 3, a, b следует, что при $d = 240 \mu\text{m}$ на промежутке $0.1 \leq f \leq 1 \text{ THz}$ в каждом из наборов решений для волн p -поляризации имеется 5 пар значений $f_{pk}^{(1)}, b_{pk}^{(1)}$, причем $b_{pk}^{(1)}$ находятся в угловых интервалах максимальной чувствительности (рис. 1, c). Аналогичная корреляция имеет место между рис. 3, c, d и рис. 1, d.

Округленные значения $f_{pk}^{(1)}, b_{pk}^{(1)}$ для сенсора с пленкой Si₁ (рис. 1, a) и f_{sk}, b_{sk} для сенсора с пленкой РР (рис. 3, d), использованные в дальнейших расчетах, приведены в таблице.

На рис. 4 представлены зависимости $\rho_\alpha(f)$, исследование которых методом ТГц-TDS предпочтительнее по сравнению с зависимостями $\varphi_\alpha(f)$ ввиду высокой чувствительности последних к погрешностям юстировки сенсора и неоднозначного определения фазовых характеристик ТГц-сигналов. Расчеты выполнены на основании (1)–(3), (5) при значении $A = 0.0074$, которое относится к водному раствору глюкозы концентрации 10 г/л [13]. Углы падения излучения на сенсоры выбраны равными табличным $b_{p1}^{(1)}$ и b_{s0} .

На рис. 4 виден резкий рост чувствительности сенсоров к примеси в растворе при стремлении f к $f_{p1}^{(1)}$, либо к f_{s0} . Физическая причина данного эффекта состоит в том, что $b_{pk}^{(1)}$, либо b_{sk} являются углами фазового синхронизма падающей на пленку сенсора плоской

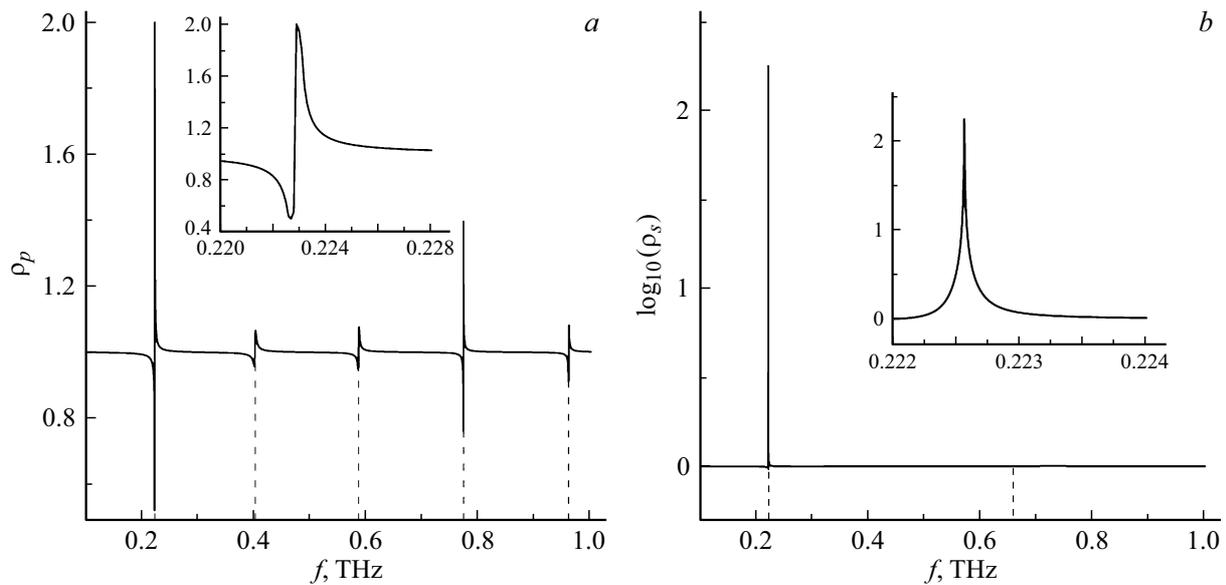


Рис. 4. Зависимости $\rho_\alpha(f)$ для сенсоров с пленкой Si_1 толщины $d = 240 \mu\text{m}$ при $\theta = b_{p1}^{(1)} = 64.32^\circ$ (a) и с пленкой PP толщины $d = 240 \mu\text{m}$ при $\theta = b_{s0} = 63.09^\circ$ (b) в нормальном (диапазон $0.1 \leq f \leq 1 \text{ THz}$) и уменьшенных (вставки — диапазоны $0.22 \leq f \leq 0.228 \text{ THz}$ и $0.222 \leq f \leq 0.224 \text{ THz}$) частотных масштабах. Штриховые линии — частоты $f_{pk}^{(1)}$ и f_{sk} , взятые из таблицы.

Параметры нулевого отражения ТНз-волн от сенсоров с $d = 240 \mu\text{m}$

Пленка	Поляризация	k	$b_{pk}^{(1)}, b_{sk}, \text{deg}$	$f_{pk}^{(1)}, f_{sk}, \text{THz}$
Si_1	p	1	64.32	0.223
		2	64.78	0.402
		3	64.60	0.586
		4	64.36	0.773
		5	64.18	0.960
PP	s	0	63.09	0.223
		1	41.52	0.659
Si_2	p	1	66.06	0.223
		2	65.98	0.401
		3	65.48	0.586
		4	64.94	0.772
		5	64.46	0.959

волны и быстрой моды с вещественной безразмерной постоянной распространения $\beta < 1$, которая совпадает с $\beta_{pk}^{(1)}$, либо с β_{sk} , поскольку $r_\alpha(\beta) = 0$ является дисперсионным уравнением для этой моды [16]. Высокая чувствительность сенсоров параметров сред, использующих резонансное возбуждение волноводных мод при условии их фазового синхронизма с падающей волной, хорошо известна в стандартной волноводной спектроскопии, где

с помощью призм связи возбуждаются медленные моды пленочных волноводов [17]. Для рассматриваемых быстрых мод роль такой призмы выполняет воздух. Возбуждение этих мод имеет аналогию с возбуждением моды Ценнека, которое происходит при отражении волны p -поляризации, падающей под углом Брюстера на границу раздела прозрачных сред [10].

Сходство рассматриваемого сенсорного эффекта с аналогичными эффектами в волноводной спектроскопии, где используется зависимость от параметров окружающей среды провалов в угловой, либо частотной зависимостях отражательной способности призмы связи (так называемых темных m -линий), реализующихся при резонансном возбуждении волноводных мод [17], очевидно из рис. 5. Согласно рисунку, наличие примеси глюкозы в воде приводит к осязательному изменению отражательных способностей сенсоров только в окрестности резонансных частот, соответствующих минимумам зависимостей 1, а при заметном отклонении f от $f_{p1}^{(1)}$ на рис. 5, a, либо от f_{s0} на рис. 5, b сенсорный эффект практически исчезает.

На рис. 4 и 5 наблюдается качественное различие характеристик отражательных сенсоров, использующих волны p - и s -поляризации. При появлении в воде глюкозы в сенсоре на p -волнах происходит сдвиг минимума отражательной способности сенсора на шкале частот (рис. 5, a), тогда как в сенсоре на s -волнах основным эффектом является изменение величины отражательной способности сенсора (рис. 5, b/). Кроме того, существенный сенсорный эффект при использовании s -волн наблюдается в гораздо более узком частотном интервале, чем в случае p -волн (рис. 4, 5).

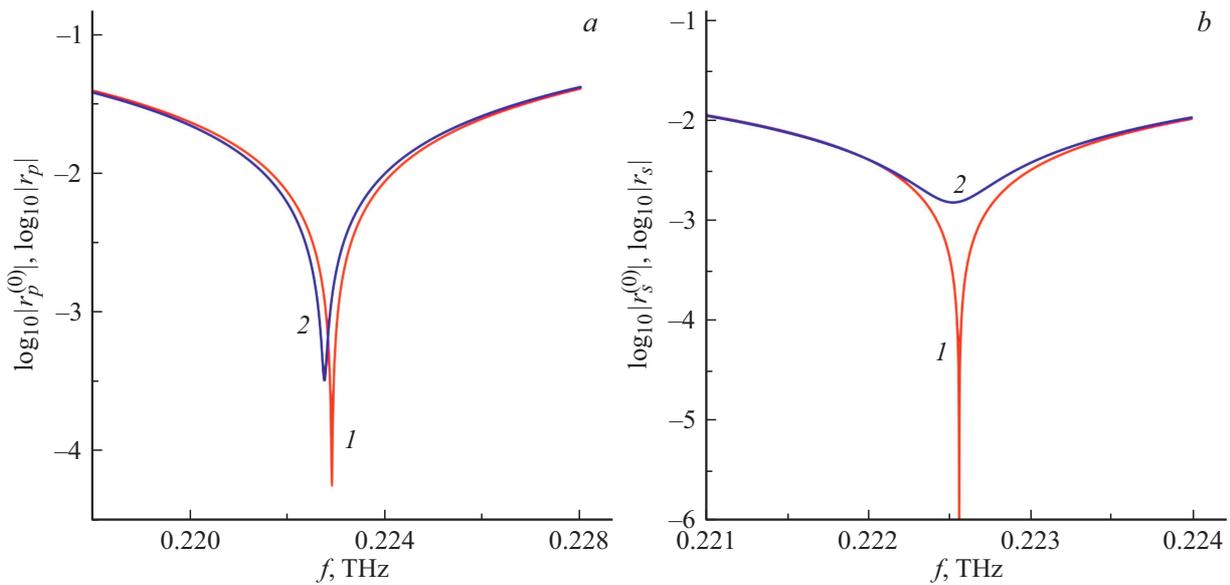


Рис. 5. Спектры отражательной способности сенсоров раствора глюкозы с пленкой Si₁ толщины $d = 240 \mu\text{m}$ при $\theta = b_{p1}^{(1)} = 64.32^\circ$ для волн p -поляризации (а) и с пленкой PP толщины $d = 240 \mu\text{m}$ при $\theta = b_{s0} = 63.09^\circ$ для волн s -поляризации (б). Кривые 1 — чистая вода, 2 — водный раствор глюкозы с $C = 10 \text{ g/l}$.

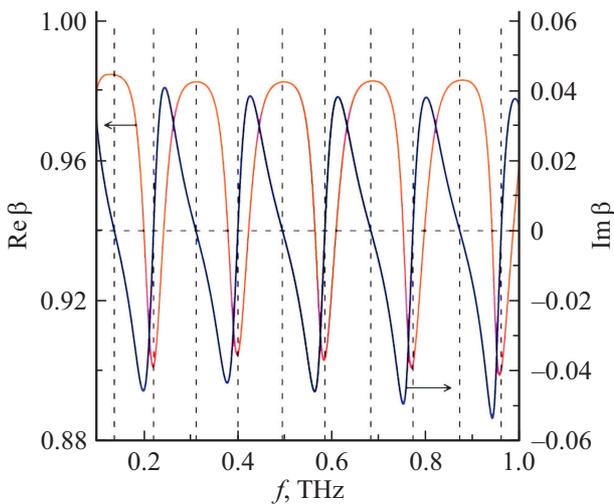


Рис. 6. Дисперсионные кривые моды p -поляризации структуры воздух–(пленка Si₁ толщины $d = 240 \mu\text{m}$)–вода. Вертикальные штриховые линии — частоты $f_{pk}^{(1)}$, горизонтальная штриховая линия — нулевой уровень $\text{Im}\beta$.

Отметим также, что ошутимое отклонение параметра ρ_s от 1 при выбранном угле падения b_{s0} наблюдается только в окрестности частоты f_{s0} (рис. 4, б). В то же время аналогичные отклонения от 1 параметра ρ_p имеют место в окрестности всех пяти табличных частот $f_{pk}^{(1)}$ (рис. 4, а) несмотря на то, что выбранный угол обращает систему (6), (7) в тождество только в паре с $f_{p1}^{(1)}$.

Последняя особенность объясняется дисперсионными свойствами быстрой моды p -поляризации на комплексной плоскости переменной β . Их иллюстрирует

рис. 6, который построен в результате решения относительно β дисперсионного уравнения для данной моды $r_p(\beta, f) = 0$. Расчет выполнен методом контурного интегрирования [18].

Дисперсионные кривые на рис. 6 непрерывно переходят из физической ($\text{Im}\beta < 0$) в нефизическую область ($\text{Im}\beta > 0$). В момент перехода ($\text{Im}\beta \rightarrow 0$) на частотах $f = f_{pk}^{(l)}$ рассматриваемая мода допускает возбуждение при условии $\sin \theta = \text{Re}\beta(f) = \beta_{pk}^{(l)}$. Набор решений 2 системы уравнений (6), (7) формируется координатами точек пересечения кривой $\text{Re}\beta(f)$ с вертикальными штриховыми линиями, расположенных в области $\text{Re}\beta > 0.96$, а набор решений 1 — координатами аналогичных точек, расположенных в области $\text{Re}\beta < 0.92$.

Как видно из рис. 6, названные точки практически совпадают с экстремальными точками зависимости $\text{Re}\beta(f)$. Поэтому, дифференцируя дисперсионное уравнение $r_p(\beta, f) = 0$ и используя приближение $\text{Re}(d\beta) = 0$, получаем

$$\text{Re}\left(\frac{\partial r_p}{\partial f}\right)df - \text{Im}\left(\frac{\partial r_p}{\partial \beta}\right)\text{Im}(d\beta) + i\left[\text{Re}\left(\frac{\partial r_p}{\partial \beta}\right)\text{Im}(d\beta) + \text{Im}\left(\frac{\partial r_p}{\partial f}\right)df\right] = 0, \quad (11)$$

где производные вычисляются при $\beta = \beta_{pk}^{(l)}$, $f = f_{pk}^{(l)}$. Комплексное уравнение (11) эквивалентно однородной системе двух вещественных алгебраических уравнений относительно $\text{Im}(d\beta)$ и df , определитель которой

$$\text{Re}\left(\frac{\partial r_p}{\partial f}\right)\text{Re}\left(\frac{\partial r_p}{\partial \beta}\right) + \text{Im}\left(\frac{\partial r_p}{\partial f}\right)\text{Im}\left(\frac{\partial r_p}{\partial \beta}\right) = 0. \quad (12)$$

С другой стороны, разложение в ряд Тейлора функции двух вещественных переменных $|r_p(\beta, f)|^2$ в окрестности точки с координатами $\beta = \beta_{pk}^{(l)}$, $f = f_{pk}^{(l)}$, по степеням приращений $\Delta\beta = \beta - \beta_{pk}^{(l)}$, $\Delta f = f - f_{pk}^{(l)}$, с точностью до квадратичных членов имеет вид

$$\begin{aligned} |r_p(\beta, f)|^2 = & \left\{ \left[\operatorname{Re} \left(\frac{\partial r_p}{\partial \beta} \right) \right]^2 + \left[\operatorname{Im} \left(\frac{\partial r_p}{\partial \beta} \right) \right]^2 \right\} (\Delta\beta)^2 \\ & + \left\{ \left[\operatorname{Re} \left(\frac{\partial r_p}{\partial f} \right) \right]^2 + \left[\operatorname{Im} \left(\frac{\partial r_p}{\partial f} \right) \right]^2 \right\} (\Delta f)^2 \\ & + 2 \left[\operatorname{Re} \left(\frac{\partial r_p}{\partial f} \right) \operatorname{Re} \left(\frac{\partial r_p}{\partial \beta} \right) + \operatorname{Im} \left(\frac{\partial r_p}{\partial f} \right) \operatorname{Im} \left(\frac{\partial r_p}{\partial \beta} \right) \right] \Delta\beta \Delta f. \end{aligned} \quad (13)$$

Из (12) следует, что матрица квадратичной формы (13) относительно переменных $\Delta\beta$ и Δf является диагональной. Следовательно, при малом $|\Delta\beta|$, или при малом модуле отклонении угла падения излучения на сенсор θ от $b_{pk}^{(l)}$, минимум отражательной способности сенсора, а значит и максимум его чувствительности, будут наблюдаться на частоте $f = f_{pk}^{(l)}$, что и объясняет вид зависимости $\rho_p(f)$ на рис. 4, а. Очевидно, что аналогичный результат будет иметь место и для зависимости $\rho_p(\theta)$ при фиксации частоты. Это обстоятельство может быть использовано для максимизации чувствительности сенсоров отражательного типа с перестраиваемым углом падения θ , использующих монохроматический источник излучения. Заметим, что при рассмотрении волн s -поляризации матрица квадратичной формы, аналогичной (13), не диагональна.

2. Эксперимент

Исследован сенсор концентрации глюкозы в воде отражательного типа. В нем одна из стенок кюветы, в которую заливался исследуемый раствор, представляла собой полированную пластину из высокоомного кремния (пленка Si_2). Площадь поверхности пластины составляла $50 \times 15 \text{ mm}$ при диаметре THz-пучка 10 mm . Использована типовая установка THz-TDS [1,12]. В ней фемтосекундные оптические импульсы Ti:Sa-лазера с частотой следования 80 MHz преобразовывались в THz-импульсы кристаллом ZnTe толщиной 2 mm . Пространственный диаметр THz-импульса p -поляризации на выходной грани кристалла был около 0.5 mm . Импульс пропусклся через линзу из кристаллического кварца с фокусным расстоянием 5 cm , фокальная плоскость которой совмещалась с выходной гранью кристалла ZnTe. Нормаль к фронту коллимированного THz-излучения составляла угол θ с поверхностью пленки Si_2 . Изменение θ контролировалось с погрешностью 0.02° . Абсолютная погрешность задания θ порядка 0.5° была вызвана дифракционной расходимостью THz-импульса. Рабочий угол θ настраивался по наиболее контрастной

картине распределения $|r_p^{(0)}(f)|$. Излучение, отраженное от сенсора, проходило через еще одну линзу, идентичную названной выше. В ее задней фокальной плоскости помещалась широкоапертурная гиперсферическая кремниевая линза в виде полусферы радиуса 7.5 mm , которая фокусировала излучение на фотопроводящую антенну (THz-приемник) с площадью рабочей поверхности $50 \times 50 \mu\text{m}$. Моменты срабатывания приемника задавались с помощью управляемой линии задержки детектирующих лазерных импульсов и отстояли друг от друга на 0.05 ps . Регистрируемая напряженность электрического поля при каждом положении линии задержки усреднялась на интервале времени 0.1 s . Поскольку метод THz-TDS предполагает деление фурье-образов импульсов, отраженных от сенсора, контактирующего с исследуемым раствором и с чистой водой, главное значение для получения достоверного отклика сенсора имеет стабильность угла θ , а не его абсолютная величина. Поэтому с целью сохранения неизменной юстировки сенсора в ходе измерений перезаливка кюветы исследуемым раствором осуществлялась непосредственно в спектрометре. Измерения проводились на оптическом столе с виброизоляцией. Термостабилизация обеспечивалась на уровне 0.5°C , при котором влияние термооптических эффектов было пренебрежимо малым по сравнению с сенсорным эффектом при $C \geq 10 \text{ g/l}$.

Перед тестированием сенсора были уточнены параметры пластинки Si_2 . Для этого по методике, описанной в [15], был измерен спектр модуля коэффициента пропускания пластины $|t_f(f)|$ с использованием THz-импульса, падающего нормально ее поверхности при нахождении пластины в воздухе. Для получения $t_f(f)$ фурье-образ прошедшего через пластину импульса делился на фурье-образ импульса, отраженного от металлического зеркала в отсутствие образца. Обработка распределения $|t_f(f)|$ методом наименьших квадратов с использованием дисперсионной модели Друде для диэлектрической проницаемости кремния [19] и известного выражения для t_f [6] позволила установить толщину пластины Si_2 и ее диэлектрическую проницаемость:

$$d = 238.6 \mu\text{m},$$

$$\varepsilon_f = \varepsilon_\infty \left\{ 1 - u^2 [1 + i(uF)^{-1}] (1 + F^2)^{-1} \right\}, \quad (14)$$

где $\varepsilon_\infty = 11.848$, $u = 7.57 \cdot 10^{-3}$, $F = f f_n^{-1}$, $f_n = 0.992 \text{ THz}$.

О согласии экспериментальных и расчетных данных для функции $|t_f(f)|$, полученных в рамках модели (14), и о дисперсионных характеристиках пластинки Si_2 позволяет судить рис. 7.

Экспериментальные данные для реакции сенсора на изменение в водном растворе глюкозы ее концентрации C представлены на рис. 8.

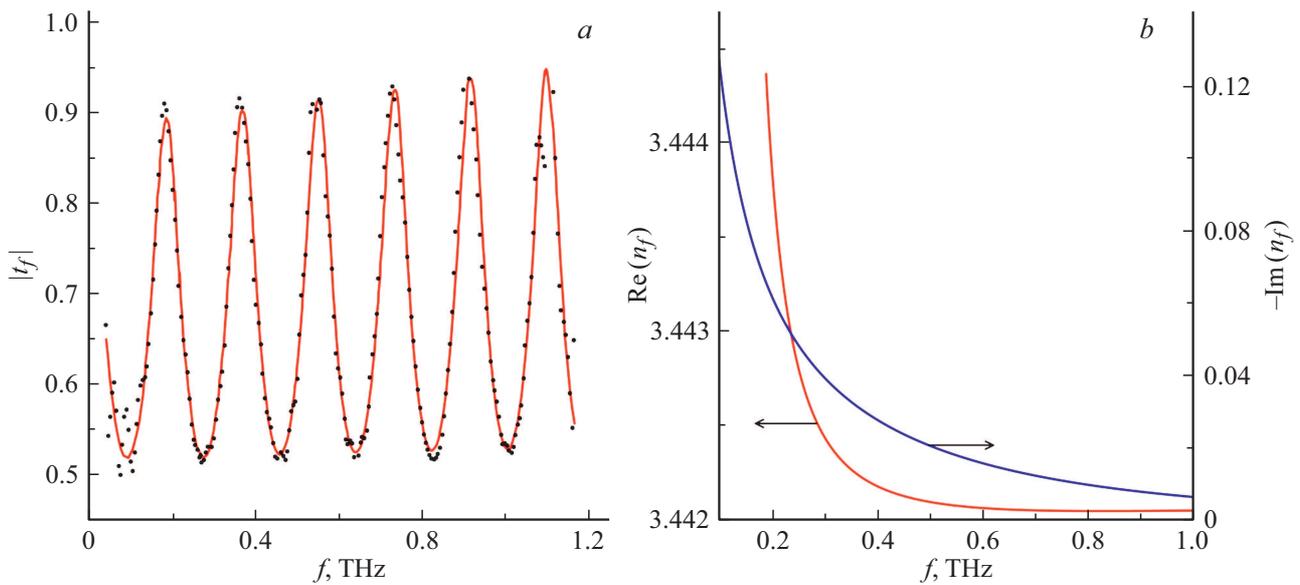


Рис. 7. Характеристики кремниевой пластины Si_2 , использованной в эксперименте: *a* — частотная зависимость модуля коэффициента пропускания пластины в воздушном окружении (дискретные точки — эксперимент, сплошная кривая — теория); *b* — спектр комплексного показателя преломления пластины $n_f = \sqrt{\epsilon_f}$ (модель (14)).

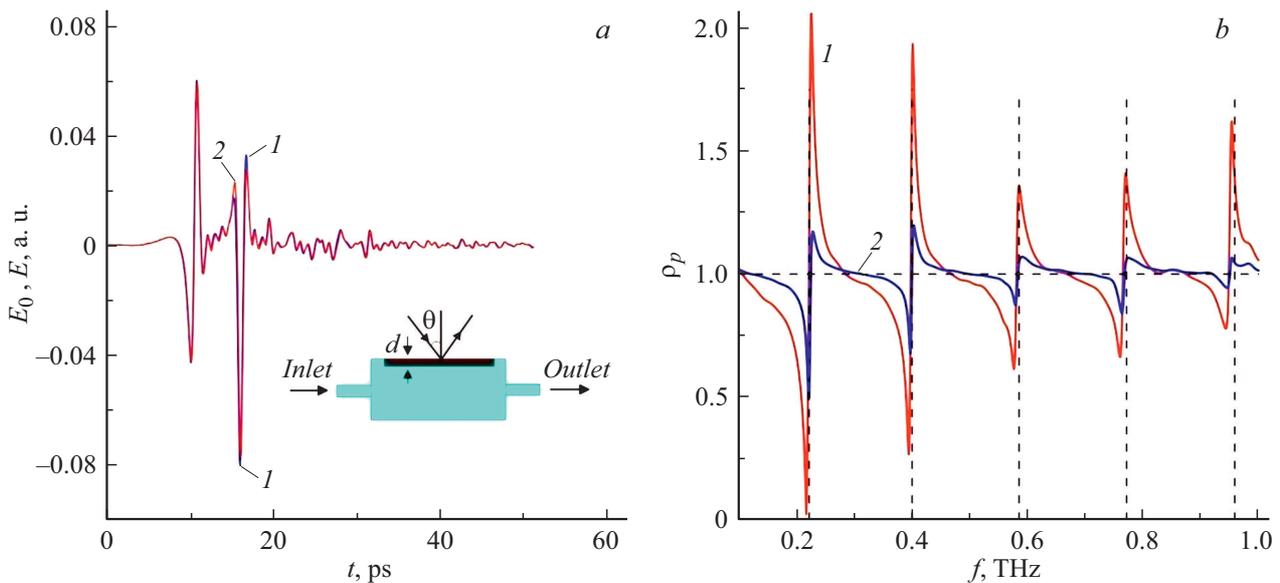


Рис. 8. Экспериментальный отклик сенсора концентрации глюкозы в водном растворе: *a* — ТГц-импульсы, отраженные от сенсора с пластинкой Si_2 (схема его чувствительного элемента — на вставке) при заполнении кюветы чистой водой (кривая 1) и раствором глюкозы с $C = 30$ g/l (2); *b* — спектры параметра (15): горизонтальная штриховая линия — $C = 0$ g/l, сплошная кривая 1 — $C = 30$ g/l, 2 — $C = 10$ g/l; вертикальные штриховые линии — расчетные частоты для пленки Si_2 , взятые из таблицы.

Здесь зависимости $\rho_p(f)$ оценены по формуле

$$\rho_p = \left| \int_{t_1}^{t_2} E(t) \exp(-i2\pi ft) dt \right| \left| \int_{t_1}^{t_2} E_0(t) \exp(-i2\pi ft) dt \right|^{-1}, \quad (15)$$

где $t_1 = 0$ ps и $t_2 = 52$ ps — границы временного промежутка, использованного при измерении импульсов, $E(t)$ — напряженность электрического поля в отра-

женном от сенсора импульсе при значении концентрации C ; $E_0(t) = E(t)|_{C=0 \text{ g/l}}$. Интегралы в (15) рассчитаны методом трапеций. Расчеты и измерения выполнены при $\theta = 65.90^\circ$.

Согласно рис. 8, *a*, влияние небольшой примеси глюкозы в растворе слабо влияет на временную форму импульса, но существенно сказывается на его фурье-образе. Заметим, что часть импульса при $t \leq 12$ ps определяется отражением излучения от границы раздела пластина–

воздух и практически не зависит от C . Наиболее информативным является интервал времени 15–25 ps, в котором перекрываются импульсы, отраженные от границ раздела пластина–воздух и пластина–раствор. Осцилляции сигналов при $t > 25$ ps можно связать с резонансным поглощением THz-излучения водяным паром, присутствовавшим в атмосфере лаборатории.

Графики зависимостей $\rho_p(f)$ на рис. 8, *b* качественно подобны графику $\rho_p(f)$ на рис. 4, *a*. В частности, изломы всех графиков наблюдаются на частотах $f_{pk}^{(1)}$. Однако экспериментальные распределения $\rho_p(f)$ в окрестности частот $f_{pk}^{(1)}$ (рис. 8, *b*) более уширены по сравнению с их теоретическим аналогом (рис. 4, *a*) (в частности, при $C = 10$ г/л модуль отклонения $\rho_p(f)$ от 1 в окрестности резонансной частоты $f_{p1}^{(1)} = 0.223$ THz превышает 5% в диапазонах $0.22 \leq f \leq 0.226$ THz на рис. 4, *a* и $0.185 \leq f \leq 0.248$ THz на рис. 8, *b*). Это можно связать с дифракционной расходимостью THz-излучения, которая в теоретической модели не учитывалась, и с конечными пределами интегрирования в (15).

Отметим, что частоты $f_{pk}^{(1)}$ для пленок Si₁ и Si₂ практически совпадают, тогда как соответствующие им углы нулевого отражения $b_{pk}^{(1)}$ существенно различаются, причем их расхождение увеличивается с уменьшением номера k (см. таблицу). Причина этих особенностей состоит в том, что в случае высокопреломляющих пленок существенное влияние на значения $b_{pk}^{(1)}$ оказывает коэффициент поглощения пленки [11]. Для пленки Si₂ этот коэффициент ($|\text{Im}(n_f)|$) заметно превосходит, особенно в низкочастотной области, значение 0.005 для пленки Si₁ (рис. 7, *b*), тогда как значения d и $\text{Re}(n_f)$, влияющие на $f_{pk}^{(1)}$, для обеих пленок, близки. Как показано в [11], подобные особенности могут быть использованы для измерения коэффициентов поглощения пленок.

Заключение

Как следует из рис. 8, *b*, примеси глюкозы концентрации $C = 10$ и 30 г/л в воде отчетливо обнаружимы и различимы, что с применением других THz-сенсоров водных растворов труднодостижимо (например, в недавно опубликованной работе [20], где использован метод пропускания THz-излучения через раствор в кювете, заметное изменение отклика сенсора наблюдалось при шаге по концентрации глюкозы в растворе 100 г/л). Таким образом, предложенные сенсоры, использующие эффект нулевого отражения монохроматических волн от диссипативной структуры пленка–раствор, могут с успехом применяться для THz-спектроскопии сильно поглощающих водных растворов. Помимо высокой чувствительности к концентрации детектируемого компонента их достоинствами являются простота в изготовлении и высокая стабильность точек спектральных особенностей, положение которых определяется и мо-

жет регулироваться толщиной диэлектрической пленки (пластины).

Благодарности

Авторы благодарны коллегам из МГУ им. М.В. Ломоносова за содействие в проведении экспериментов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках задания 1.3.03 „Разработка теории методов оптического контроля наноразмерных тонкопленочных структур“ ГПНИ „Фотоника, опто- и микро-электроника“, № госрегистрации 20161316 и гранта РФФИ 17-00-00270.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.А. Ангелуц, А.В. Балакин, М.Г. Евдокимов, М.Н. Есаулков, М.М. Назаров, И.А. Ожередов, Д.А. Сапожников, П.М. Солянкин, О.П. Черкасова, А.П. Шкуринов. Квант. электрон., **44** (7), 614 (2014). [A.A. Angeluts, A.V. Balakin, M.G. Evdokimov, M.N. Esaulkov, M.M. Nazarov, I.A. Ozheredov, D.A. Sapozhnikov, P.M. Solyankin, O.P. Cherkasova, A.P. Shkurinov. Quant. Electron., **44** (7), 614 (2014). DOI: 10.1070/qe2014v044n07abeh015565]
- [2] О.А. Smolyanskaya, N.V. Chernomyrdin, А.А. Konovko, K.I. Zaytsev, I.A. Ozheredov, O.P. Cherkasova, M.M. Nazarov, J.-P. Guillet, S.A. Kozlov, Yu.V. Kistenev, J.-L. Coutaz, P. Mounaix, V.L. Vaks, J.-H. Son, H. Cheon, V.P. Wallace, Yu. Feldman, I. Popov, A.N. Yaroslavsky, A.P. Shkurinov, V.V. Tuchin. Prog. Quant. Electron., **62**, 1 (2018). DOI: 10.1016/j.pquantelec.2018.10.001
- [3] O. Cherkasova, M. Nazarov, A. Shkurinov. Opt. Quant. Electron., **48**, 217 (2016). DOI: 10.1007/s11082-016-0490-5
- [4] T. Torii, H. Chiba, T. Tanabe, Y. Oyama. Digital Health, **3**, 1 (2017). DOI: 10.1177/2055207617729534
- [5] F. Lan, F. Luo, P. Mazumder, Z. Yang, L. Meng, Z. Bao, J. Zhou, Y. Zhang, S. Liang, Z. Shi, A.R. Khan, Z. Zhang, L. Wang, J. Yin, H. Zeng. Biomed. Opt. Express, **10** (8), 3789 (2019). DOI: 10.1364/BOE.10.003789
- [6] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (Наука, М., 1973)
- [7] H.G. Tompkins, E.A. Irene. *Handbook of Ellipsometry* (William Andrew Publishing, Norwich, 2005)
- [8] R.M.A. Azzam. J. Opt. Soc. Am. A, **30** (10), 1975 (2013). DOI: 10.1364/JOSAA.30.001975
- [9] P. Adamson. Appl. Opt., **53** (21), 4804 (2014). DOI: 10.1364/ao.53.004804
- [10] А.В. Кукушкин, А.А. Рухадзе, К.З. Рухадзе. УФН, **182** (11), 1205 (2012). DOI: 10.3367/UFN.0182.201211f.1205
- [11] А.Б. Сотский, С.С. Михеев, М.М. Назаров. Докл. НАН Беларуси, **63** (6), 672 (2019). DOI: 10.29235/1561-8323-2019-63-6-672-679
- [12] J. Neu, C.A. Schmittenmaer. J. Appl. Phys., **124**, 231101 (2018). DOI: 10.1063/1.5047659

- [13] M.M. Nazarov, O.P. Cherkasova, A.P. Shkurinov. *Quant. Electron.*, **46** (6), 488 (2016). DOI: 10.1070/QEL16107
- [14] J.-L. Coutaz, F. Garet, E. Bonnet, A.V. Tishchenko, O. Parriaux, M. Nazarov. *Acta Phys. Pol. A*, **107** (1), 26 (2005). DOI: 10.12693/aphyspola.107.26
- [15] M.M. Nazarov, A.V. Shilov, K.A. Vzheumikhov, Z.Ch. Margushev, V.I. Sokolov, A.B. Sotsky, A.P. Shkurinov. *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, **8** (2), 183 (2018). DOI: 10.1109/TTHZ.2017.2786030
- [16] А.Б. Сотский, L.M. Steingart, J.H. Jackson, П.Я. Чудаковский, Л.И. Сотская. *ЖТФ*, **83** (11), 105 (2013).
- [17] А.В. Хомченко. *Волноводная спектроскопия тонких пленок* (БГУ, Минск, 2002)
- [18] А.Б. Сотский. *Теория оптических волноводных элементов* (МГУ им. А.А. Кулешова, Могилев, 2011)
- [19] E.D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, Orlando, Florida, 1985)
- [20] Г.Р. Мусина, А.А. Гавдуш, Н.В. Черномырдин, И.Н. Долганова, В.Э. Улитко, О.П. Черкасова, В.Н. Курлов, Г.А. Командин, И.В. Животовский, В.В. Тучин, К.И. Зайцев. *Опт. и спектр.*, **128** (7), 1020 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.07.49576.65-20