

文章编号: 1672-8785(2020)01-0039-07

太赫兹时域光谱仪在陶瓷涂层及 低压气体检测中的应用

Patrizia Krok¹ Ole Peters¹ Sami Wittmann^{1,2} Datong Wu² 邵朝阳^{3*}杨海东³ 傅凌统¹ 邹 璞^{**}

(1. Menlo Systems GmbH, 慕尼黑 82152;

2. 慕尼黑应用技术大学应用科学与机电学院, 慕尼黑 80335;

3. 索雷博光电科技(上海)有限公司, 上海 200031)

摘 要: 太赫兹时域光谱仪(Terahertz Time-Domain Spectrometer, THz-TDS)在光谱学、材料表征、安检、通信等众多领域具有广阔的应用前景。介绍了一种稳定的波长为 1560 nm 的光纤短脉冲激光器以及一种基于该激光器的 THz-TDS 系统。然后用该系统对几种陶瓷基复合材料(Ceramic Matrix Composites, CMC)进行了无损检测。特别是在对热障涂层(Thermal Barrier Coating, TBC)的厚度进行检测时, 实现了微米量级的精度。相比于传统方法, 太赫兹波对 CMC 具有较强的穿透性并且应用灵活, 因此提供了更好的解决方案。最后使用太赫兹异步光学采样系统(Terahertz Asynchronous Optical Sampling, THz-ASOPS)对低压水蒸气进行了高分辨率光谱分析。结果表明, 光谱分辨率达到 10 MHz, 比传统的 THz-TDS 提高了 100 倍以上。

关键词: 超短脉冲激光器; 太赫兹时域光谱仪; 太赫兹成像; 太赫兹频率梳

中图分类号: TN216 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2020.01.008

Application on the Detection of Ceramic Coating and Low-Pressure Gas Based on THz-TDS

KROK Patrizia¹, PETERS Ole¹, WITTMANN Sami^{1,2}, WU Datong², TAI Zhao-yang^{3*},YANG Hai-dong³, FU Ling-tong¹, ZOU Pu^{1**}

(1. Menlo Systems GmbH, Munich 82152, Germany;

2. Department of Applied Sciences and Mechatronics, Munich University of Applied Sciences, Munich 80335, Germany;

3. Thorlabs China, Shanghai 200031, China)

Abstract: The terahertz time-domain spectrometer(THz-TDS) has a promising prospect in many fields such as spectroscopy, material characterization, security check and communication. Firstly, a stable fiber short pulse laser with a wavelength of 1560 nm and how to integrate the laser into the

收稿日期: 2019-11-25

*通讯作者: 邵朝阳(1988-), 男, 陕西宝鸡人, 博士, 主要从事飞秒激光器相关的光学频率梳和太赫兹时域光谱仪等方面的应用研究。E-mail: ztai@thorlabs.com

**通讯作者: E-mail: p.zou@menlosystems.com

THz-TDS system are introduced. Then the THz-TDS system is used for nondestructive testing of several kinds of ceramic matrix composites (CMC). Especially the thickness accuracy of the thermal barrier coating reaches μm level. Compared with the traditional methods, the terahertz wave provides a better solution because it has stronger penetration to CMC and can be applied flexibly. Finally, the high-resolution spectral analysis of low-pressure water vapor is accomplished based on the terahertz asynchronous optical sampling (THz-ASOPS). The spectral resolution reaches 10 MHz, which is more than 100 times higher than the traditional THz-TDS.

Key words: ultrashort pulse laser; THz time-domain spectrometer; THz imaging; THz comb

0 引言

飞秒激光器已经被广泛应用于光学频率梳^[1]和光声学^[2]等科学研究领域。此外, THz-TDS 也是飞秒激光器的重要应用场合。全光纤耦合、工作在 1560 nm 波段的飞秒激光器能够高效地产生宽带太赫兹信号^[3]。为了把紧凑的超快飞秒光纤激光器可靠地集成到复杂系统中, 它必须在恶劣的工作环境中仍能保持优良的稳定性、复现性以及鲁棒性。基于非线性光纤环形镜的“9 字型”腔锁模专利技术是目前最先进的锁模技术之一^[4]。它不仅具有超低的环境敏感度, 而且还具有良好的功率/频率稳定性、超低的时间抖动、紧凑的尺寸以及较经济的制造成本等优点。这些都促进了商品化 THz-TDS 系统向体积更加紧凑的方向发展。例如, Menlo Systems 公司的 TeraSmart 型一体式 THz-TDS 包括基于“9 字型”腔的全光纤超快激光模块、光学延迟线以及控制电脑。这些模块被封装进尺寸仅为 19 in 的 3U 机箱中。只有将光纤耦合型太赫兹天线和太赫兹光路置于机箱外, 才便于研究人员灵活地设计太赫兹光路。此系统不仅适用于实验室环境, 而且经过适当改造后亦可用于工厂生产线等实地测试环境, 甚至还可与工业化产品线高度集成。

在前沿科研领域, 可靠且灵活的 TeraSmart 产品也已被成功集成到更复杂的测量仪器中, 以满足新兴的前沿测量技术对相关方法和设备的苛刻要求。例如, Menlo Systems 公司与 Neaspec 公司合作将成熟的商业化太赫兹光源 TeraSmart 集成于实验室用近场显微太

赫兹成像仪中, 使得此创新性测量仪器成功实现了商品化, 并被进一步推向了市场应用^[5]。比如, 通过用该仪器对半导体结构和其他一些基于载流子浓度及运动的材料进行非接触式无损检测^[6], 可以进一步简化并加速这些材料未来的发展。

本文主要综述 Menlo Systems 公司利用 TeraSmart 太赫兹时域光谱仪(基于飞行时间法)对纤维增强 CMC 的保护性 TBC 的厚度进行高精度定量检测和对涂层内部缺陷进行无损检测的过程。此外, 基于 ASOPS 技术, 可在更宽泛的时间测量窗口内将单个太赫兹脉冲在时域上扩展至多个太赫兹脉冲, 从而获得与传统的频率梳相似的太赫兹光梳。为了验证太赫兹光梳在气体光谱中的绝对标定应用, 用基于两台飞秒光纤激光模块的超紧凑型 ASOPS 产生太赫兹双光梳, 并在实验中为低压水蒸气的转动跃迁吸收谱线提供高精度的溯源参考标准。

1 用太赫兹脉冲飞行时间法测量陶瓷涂层

纤维增强 CMC 具有良好的力学性能(如高弹性和良好的抗断裂性), 并具有很高的热绝缘性和电绝缘性。尤其对于暴露在过热环境中的机械零件(如燃气轮机)而言, 作为保护性 TBC 的 CMC 正起到越来越重要的作用。CMC 可以使基底材料保持较低的温度, 并防止它氧化。由于密度较低, CMC 还可以降低功能性部件的总重量。在最常见的应用中, 为了达到 100 μm 至几毫米不等的精确厚度, 需要仔细控制涂层工艺。然而, CMC 的制造和质量控制测试过程在实际应用中仍然具有

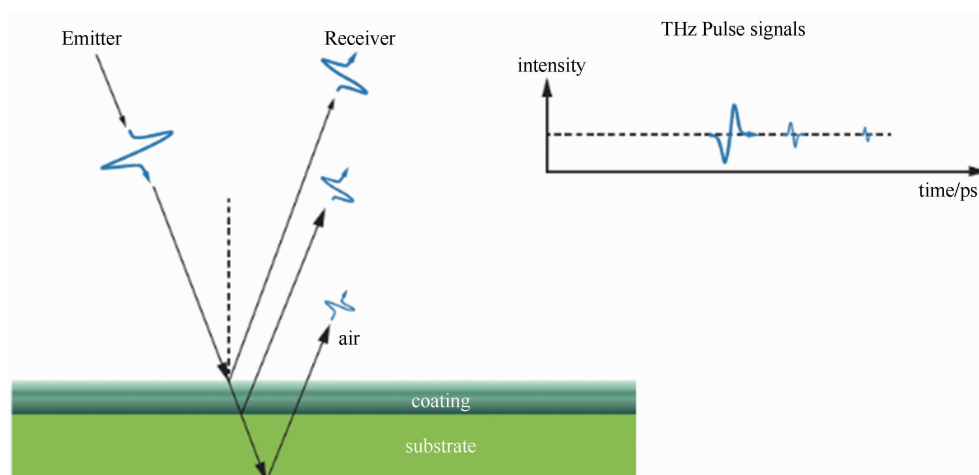


图 1 用太赫兹 TOF 方法测量各涂层界面间的反射率

极大的挑战性。高孔隙率和低热传导率是 CMC 应用的基础,但这也会导致传统的无损检测方法(如空气耦合超声和 X 射线断层扫描或热成像等)无法对其进行表征。太赫兹波对 CMC 有较强的穿透性,因此基于 THz-TDS 和成像技术的解决方案不仅能够对涂层厚度进行高精度测量,而且能够检测材料内的缺陷。

THz-TDS 可用于对样品进行透射或反射检测。在对吸收变化不敏感的透射测量中,反射模式为基底材料提供了更多的选择,并为大多数工业应用提供了可行的解决方案。与光谱学相似,THz-TDS 对待测材料的折射率很敏感,且界面的反射率决定了反射太赫兹信号的振幅和相位,使得它适用于层状结构的无损检测。

利用脉冲太赫兹波进行飞行时间(Time of Flight, TOF)测量,可以在透射和反射模式下高精度地获得各层厚度(见图 1)。对于太赫兹辐射,CMC 基本上是透明的。因此可以精确测量涂层材料的厚度(见图 2(a)),并且可以通过太赫兹成像技术检测到材料内部的缺陷(见图 2(b))。与现有技术相比,太赫兹测试技术不仅可以确定涂层的总厚度,而且还可以区分不同层之间的厚度差(最高可达到几微米量级的分辨率^[7])。图 3 中的时域太赫兹信号显示了图 2(a)的样品区域 1 和区域 4 的表面与界面反射。其中,第一个峰值(参考)和回波峰值之

间的差异就提供了可以提取厚度的信息。

图 2(a)所示样品(西门子公司提供)为镍基超级合金样品——镍铬合金 738(IN 738)。在 IN 738 的表面上,通过电子束物理气相沉积工艺镀有厚度不均匀的金属键型涂层——氧化钇稳定氧化锆。我们用太赫兹 TOF 方法测量了厚度递增的四个区域。图 2(a)中的下图表示第一次反射和第二次反射之间的时间延迟。该时间延迟反映了涂层上下表面之间的距离,即涂层厚度。由于等离子喷涂陶瓷涂层的折射率在 4.5 到 5 之间,根据这些值可以估算四个区域的厚度:从左到右依次为 152.1~169.0 μm 、181.2~201.3 μm 、258.3~287.0 μm 和 299.1~332.3 μm 。当用已知样品精确校准待测样品的折射率后,测量精度还会大大提高。

此外,我们还演示了如何使用太赫兹成像技术检测和分析涂层内或涂层下的缺陷。为此,制备了氧化铝 CMC 样品(由航空发动机制造商 MTU 提供,见图 2(b)),并用不同直径和深度的扁平空气通道模拟了缺陷。数据分析部分使用了 Epina 软件公司的 ImageLab 高光谱图像处理软件^[8]。该软件收集的每个像素都包含了反射太赫兹信号的振幅和相位。由于反卷积算法可得到样品的物理性质(如材料内部边界的折射率变化或不连续性),使用该算法对缺陷进行评估。在振幅图中,可以清楚地看到直径大于等于 2 mm 的孔(见图 2(b)中的下

图)。由于样品材料对高频光谱吸收的增加,太赫兹焦点的大小以及图像分辨率将会受到限制。但利用图像处理软件的滤波功能则可区分不同频率分量对图像的贡献,从而提高图像分辨率。

2 用双太赫兹频率梳测量低压气体光谱

近年来,双梳状光谱为基于光梳的宽带光谱学开辟了新的发展方向。在计量学中,可见或近红外频率梳在光学原子钟以及最精确的基本常数测量中起着不可或缺的作用^[9]。而在化学物理学中,它们被用于高分辨率分

子光谱分析^[10]。结构复杂的大分子的诸多独特跃迁信息都存在于太赫兹波段,这对测量数据中的强度或相位信息的分析和解释至关重要。稳定、宽谱、高精度的双太赫兹梳^[11]可以为这些测量提供高精度的参考频率,从而保证测量的准确性。这项技术在太赫兹光谱上的首次应用发生在 2014 年,当时 Hsieh Y 等人使用两个重复频率为 250 MHz 的掺铒光纤激光器对其进行了演示^[12]。他们测量了乙腈在 0.64 THz 处的两条跃迁谱线。测量准确度达到 8.4×10^{-7} , 其中梳齿线宽为 2.5 MHz。本文基于 Menlo Systems 实验室

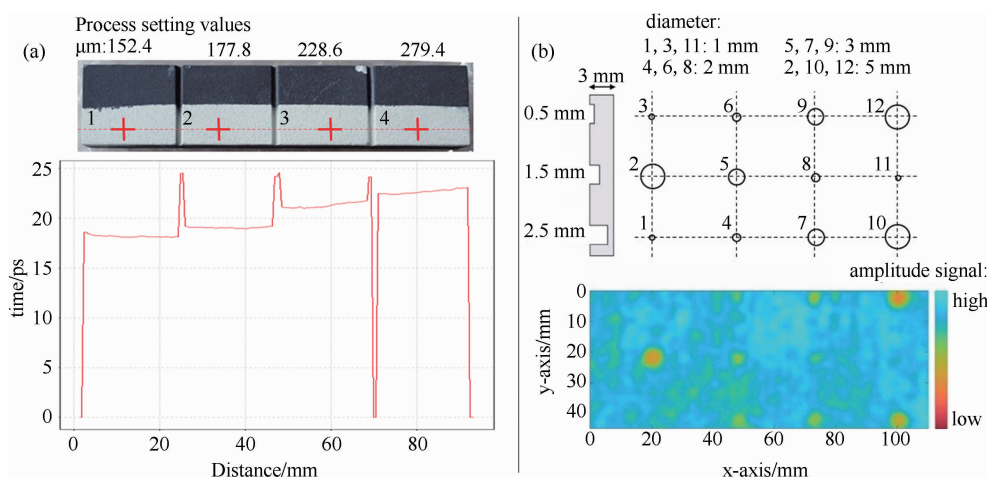


图 2 (a)上图:涂有层状 TBC 的镍基超级合金;下图:沿上图中虚线位置探测到的反射信号强度图。

(b)上图:布有不同大小和深度的风道的陶瓷样品;下图:该陶瓷样品的太赫兹反射强度图像

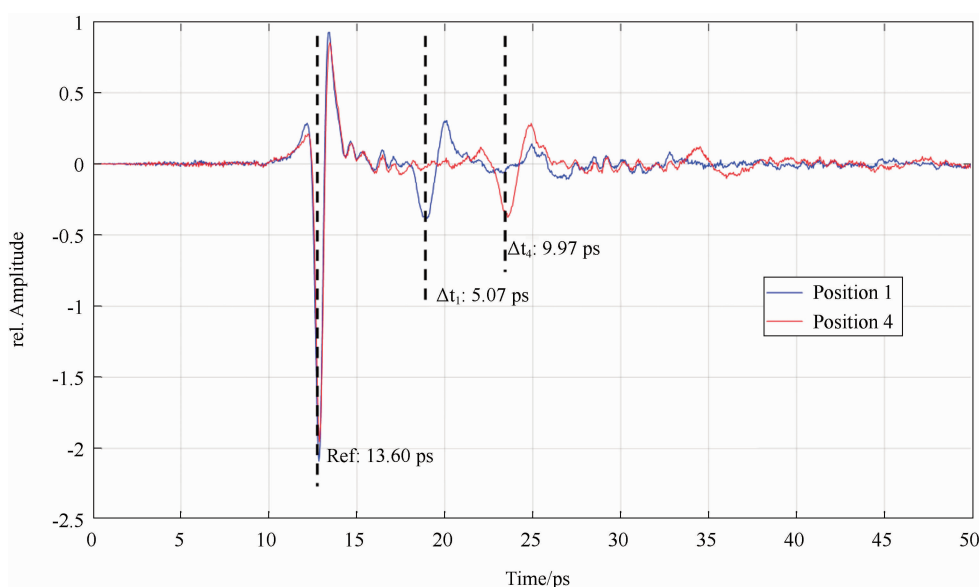


图 3 涂有层状 TBC 的镍基超级合金表面和界面处反射的时域太赫兹信号

中的 ASOPS THz-TDS 系统, 通过交错的梳状模式分辨光谱^[12], 解析出了低压水蒸气的转动跃迁吸收谱线。

图 4 为实验装置的示意图, 其中包括两个“9 字腔”锁模的掺铒光纤激光器(中心波长为 1560 nm, 脉冲宽度为 50 fs, 平均功率为 500 mW)、用于低压气体光谱分析的太赫兹组件、重复频率控制电路和数据采集平台。

为了进行比较, 我们首先把两个激光器的重频设定在完全相同的 250 MHz (没有任何重复频率偏移)。图 5(a)所示为完整的透射光谱。在约 0.3 THz 以下的低频波段, 可以看到一些离散的噪声频率峰。随着太赫兹天线之间距离的增加, 这些噪声峰会减小, 表明在太赫兹透镜和天线之间可能存在多重反射。在 3.0 THz

以上频段, 噪声功率高于信号功率。因此可以判定 3.0 THz 为有效带宽。信号最大值与噪声之间的差值所定义动态范围超过 50 dB。在图 5(a)中可以观察到一些线宽较大的水蒸气吸收谱线, 而对于一些线宽更小的吸收谱线则无法分辨。

对照 HITRAN 分子光谱数据库, 我们发现在 556.936 GHz ($110 \leftarrow 101$)^[13]处有一条很强的水分子转动跃迁吸收谱线。图 5(b)显示了该水汽吸收线位置周围的区域(蓝色虚线)。从中可以看到太赫兹频率梳的各个模式(黑色实线), 且线宽为 62.5 MHz。该水汽吸收线在 2 mbar 的压力下已经很窄了, 250 MHz 相对较大的重复频率已经无法分辨。然而, 红色数据点显示了交错光谱法的测量结果, 其中每个单独的数据

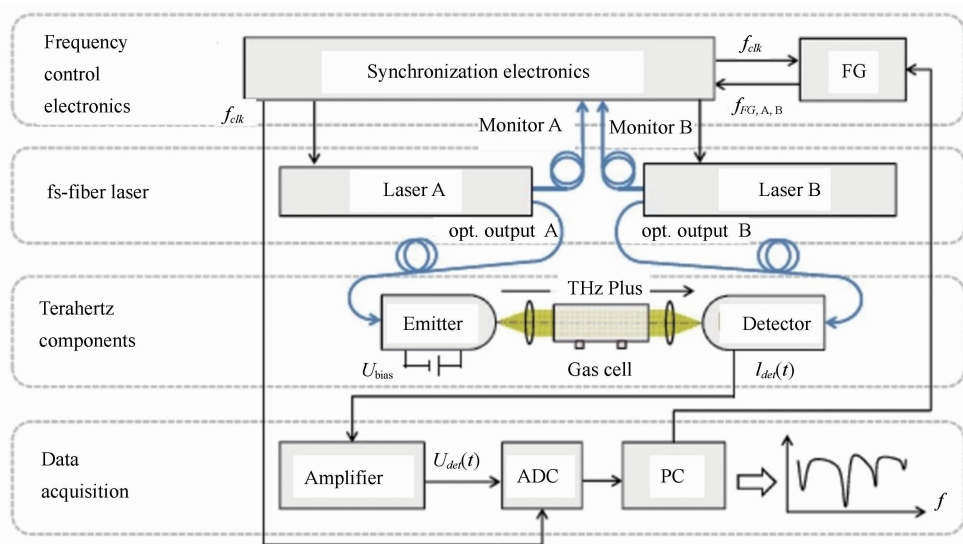


图 4 基于太赫兹异步采样系统的实验结构图(FG: 频率发生器; ADC: 模拟数字转换器; PC: 个人电脑)

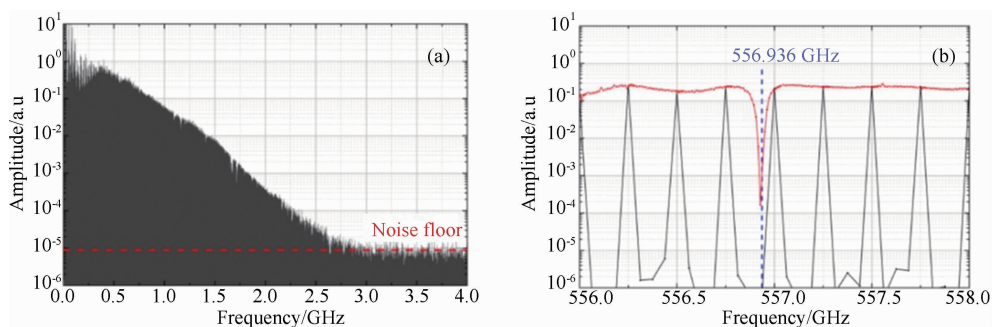


图 5 (a) 在无扫频状态下, 用太赫兹频率梳得到的 2 mbar 气压大气的完整透射谱; (b) 一条较强的水汽吸收线(蓝色虚线)附近的透射谱(无扫频模式下的光谱(黑色)无法分辨, 但可以用扫频的太赫兹频率梳(红色)测定)

点对应于调谐模式的最大值。在重复频率变化率 δ_{frep} 为 5 kHz 的扫频模式下, 叠加的单光谱可用的分辨率约为 10 MHz。与传统的非同步光学扫描方法相比, 交错光谱法的分辨率提高了 25 倍。而与传统的 THz-TDS 相比, 这种 THz-ASOPS 的分辨率提高了 100 倍左右, 因此可对较窄的吸收谱线进行光谱分辨。

通过高斯函数拟合, 可以确定 556.928 GHz 处吸收谱线的位置。实验结果和 HITRAN 谱线之间的差别约为 8 MHz, 因此可以算出系统的准确度约为 1.4×10^{-5} 。这一偏差可能是由吸收谱线的压力变化带来的^[14], 因为 HITRAN 的谱线位置是在 1013 mbar 的压力下得到的, 而本实验中的气压为 2 mbar。此外, 激光的相位噪声对绝对精度也有很大的影响。因此, 改进重复频率的控制精度可以提高测量的绝对精度。另一方面, 通过减小重复频率变化率的步长 δ_{frep} , 可以进一步提高光谱分辨率。

在太赫兹光梳的实际应用中, 得益于“9 字型”腔技术对超快激光器紧凑性和鲁棒性的提升效果, 可在一个机箱中集成两个重复频率互相关联的紧凑型激光器。此时无需机械延迟线就可实现高速采样应用, 这称为光学采样引擎 (Optical Sampling Engine, OSE)。由于具有模块化设计且可连接光纤耦合光电导天线, OSE 是构建 THz-ASOPS 时最通用的双激光系统。传统的 THz-ASOPS 系统中需要一台放置在光学平台上的脉冲飞秒激光器, 而其他的控制器件 (例如锁相放大器和激光驱动器) 则需放到一个高度接近 1 m 的机架中。现在 ASOPS 所需的所有设备都被集成到尺寸为 19 in 的 3U 机箱中, 所以 OSE 更适合实际环境中的应用。

3 总结

THz-TDS 技术在科学研究和工业领域的应用日益丰富, 所有这些场景都需要可靠和易用的 THz-TDS 系统。本文提出了一种集成了紧凑型光纤短脉冲激光器的稳定且灵活的

THz-TDS, 并将其应用到了 CMC 材料的太赫兹无损检测装置中。结果表明, 这一技术在汽车和航空工业的涂层检测方面具有很大的应用潜力。此外, THz-ASOPS 被用于双太赫兹梳状光谱的产生和研究。实验结果表明, 在 0.56 THz 处可以测得精确的水蒸气跃迁谱线 (分辨率达到 10 MHz, 准确度达到 1.4×10^{-5})。

未来, 我们将持续提高太赫兹天线的能量转换效率并优化太赫兹探测光路, 以得到更高功率的太赫兹脉冲和更高分辨率的太赫兹图像。对于 THz-ASOPS 双太赫兹梳光谱, 我们将通过减小重复频率变化率的步长 δ_{frep} 来进一步提高光谱分辨率, 从而为探索更精细的谱线提供可能。

参考文献

- [1] Udem Th, Holzwarth R, Hänsch T W. Optical frequency metrology [J]. *Nature*, 2002, **416** (6877): 233–237.
- [2] Pernot G, Stoffel M, Savic I, et al. Precise control of thermal conductivity at the nanoscale through individual phonon-scattering barriers [J]. *Nature Material*, 2010, **9**(6): 491–495.
- [3] Dietz R J B, Globisch B, Gerhard M, et al. 64 μ W pulsed terahertz emission from growth optimized InGaAs/InAlAs heterostructures with separated photoconductive and trapping regions [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **103** (6): 061103.
- [4] Hänsel W, Hoogland H, Giunta M, et al. All polarization maintaining fiber laser architecture for robust femtosecond pulse generation [J]. *Applied Physics B*, 2017, **123**(1): 41.
- [5] Huber A J, Keilmann F, Wittborn J, et al. Terahertz near-field nanoscopy of mobile carriers in single semiconductor nanodevices [J]. *Nano Letters*, 2008, **8**(11): 3766–3770.
- [6] Aghmiri N A, Huth F, Huber A J, et al. Hyper-spectral time-domain terahertz nanoimaging [J]. *Optics Express*, 2019, **27**(17): 24231–24242.
- [7] Krimi S, Klier J, Jonuscheit J, et al. Highly

- accurate thickness measurement of multi-layered automotive paints using terahertz technology [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, **109** (2): 021105.
- [8] Zou P, Peters O, Gleichweit C, et al. THz hyperspectral images analyzed by multivariate statistical methods [C]. Changsha: 9th International Symposium on Ultrafast Phenomena and Terahertz Waves, 2018.
- [9] Rosenband T, Hume D B, Schmidt P O, et al. Frequency ratio of Al^+ and Hg^+ single-ion optical clocks metrology at the 17th decimal place [J]. *Science*, 2008, **319**(5781): 1808–1812.
- [10] Adler F, Thorpe M J, Cossel K C, et al. Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy: technology and applications [J]. *Reviews in Analytical Chemistry*, 2010, **3**: 175–205.
- [11] Yasuia T, Kabetani Y, Saneyoshi E, et al. Terahertz frequency comb by multifrequency-heterodyning photoconductive detection for high-accuracy, high-resolution terahertz spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(24): 241104.
- [12] Hsieh Y, Iyonaga Y, Sakaguchi Y, et al. Spectrally interleaved, comb-mode-resolved spectroscopy using swept dual terahertz combs [J]. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 3816.
- [13] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, **203**: 3–69.
- [14] Markov V N, Krupnov A F. Measurements of the pressure shift of the $1_{10}-1_{01}$ water line at 556 GHz produced by mixtures of gases [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1995, **172** (1): 211–214.