

Chemische Analytik und Bildgebung mit gepulster Terahertz-Strahlung

Dr. Markus Walther, Alex Ortner, Andreas Bitzer, Andreas Thoman, Jan Wallauer, Stefan Waselikowski, Prof. Hanspeter Helm

Freiburger Materialforschungszentrum (FMF), Stefan-Meier-Straße 21, D-79104 Freiburg

Website: <http://frhethz.physik.uni-freiburg.de/>

Dr. Bernd M. Fischer

The University of Adelaide, EEE, North Terrace, Adelaide SA 5005, Australia & French-German Research Institute of Saint Louis, 5 rue du Général Cassagnou, BP 70034, 68301 Saint Louis Cedex, France

Zur Zeit wird regelmäßig sowohl in der Presse als auch von Forschungseinrichtungen und Firmen über das große Potenzial der Terahertz (THz)-Technologie berichtet [1,2]. Tatsächlich bietet der Einsatz der THz-Strahlung eine Vielzahl neuartiger Möglichkeiten, beispielsweise in der chemischen Analytik, der medizinischen Diagnostik, für zukünftige Telekommunikationsanwendungen oder auch im Bereich der Sicherheitstechnik. Prominentes Beispiel sind die so genannten „Terahertz-Körperscanner“ [3], die trotz persönlichkeitsrechtlicher Bedenken inzwischen schon routinemäßig an internationalen Flughäfen, vornehmlich in den USA, zum Einsatz kommen. Des Weiteren sind bereits verschiedene kommerzielle Systeme erhältlich, welche mittels Transmissionsmessung spektroskopische Informationen zur Bestimmung der Zusammensetzung oder von strukturellen Merkmalen einer Probe nutzen [4]. Diese werden in ersten Anwendungen und Pilotstudien unter anderem zur medizinischen Bildgebung und Diagnostik, in der pharmazeutischen Wirkstoffanalyse oder auch für Kontrollen im sicherheitstechnischen Bereich eingesetzt. Trotz einer Vielzahl potenzieller Einsatzbereiche scheitern viele Anwendungen oft noch an den fundamentalen Einschränkungen der THz-Technologie, wie etwa ihrer unzureichenden Empfindlichkeit, speziell im Bereich der biologischen und chemischen Analytik und Sensorik.

Im Rahmen dieses Beitrages soll ein kurzer Überblick über die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Terahertz-Strahlung, insbesondere zur Analyse chemischer Substanzen, gegeben werden. Gerade die Spektroskopie mit gepulster und damit breitbandiger THz-Strahlung bietet hier große Möglichkeiten. Dabei kann die spektrale Information mit räumlicher Auflösung kombiniert und damit spektrale THz-Bildgebung betrieben werden. Hier sollen neben den Möglichkeiten auch die Begrenzungen der Technologie ausgeführt und aktuelle Ansätze zu deren Überwindung aufgezeigt werden.

Die Technologie

Mit Frequenzen von einigen 100 GHz bis hin zu mehreren THz ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) befindet sich der Terahertz-Frequenzbereich im elektromagnetischen Spektrum zwischen den Mikrowellen und dem mittleren Infrarot (Abbildung 1). Die Wellenlängen der Strahlung erstrecken sich dabei von einigen mm bis in den sub-mm Bereich. Die Spektroskopie mit THz-Strahlung ermöglicht die Untersuchung

verschiedenster Materialien bezüglich ihrer elektronischen und dielektrischen Eigenschaften oder ihrer molekularen Struktur und Zusammensetzung. Wie in Abbildung 1 gezeigt, handelt es sich bei den molekularen Anregungen im THz-Bereich um Molekülschwingungen mit stark kollektivem Charakter, das heißt Moden, an denen große Molekülgruppen und damit viele Atome beteiligt sind. Im Gegensatz dazu werden in der klassischen Infrarotspektroskopie Streck- oder Biegeschwingungen beobachtet, die jeweils einzelnen Bindungen zugeordnet sind. Bei den Moden im THz-Bereich handelt es sich dagegen zum einen um kollektive intramolekulare Schwingungen, wie sie etwa als Torsionsschwingungen ganzer Molekülketten auftreten, zum anderen um intermolekulare Schwingungsmoden zwischen benachbarten Molekülen, beispielsweise im Kristallverbund oder auch in Flüssigkeiten. Da diese Moden aufgrund ihres kollektiven und damit delokalisierten Charakters stark von der molekularen Struktur und Anordnung abhängen, liefert das THz-Spektrum einen charakteristischen „Fingerabdruck“ einer molekularen Substanz. Die THz-Spektroskopie lässt sich somit in besonderer Weise für die Substanzerkennung und Probencharakterisierung einsetzen.

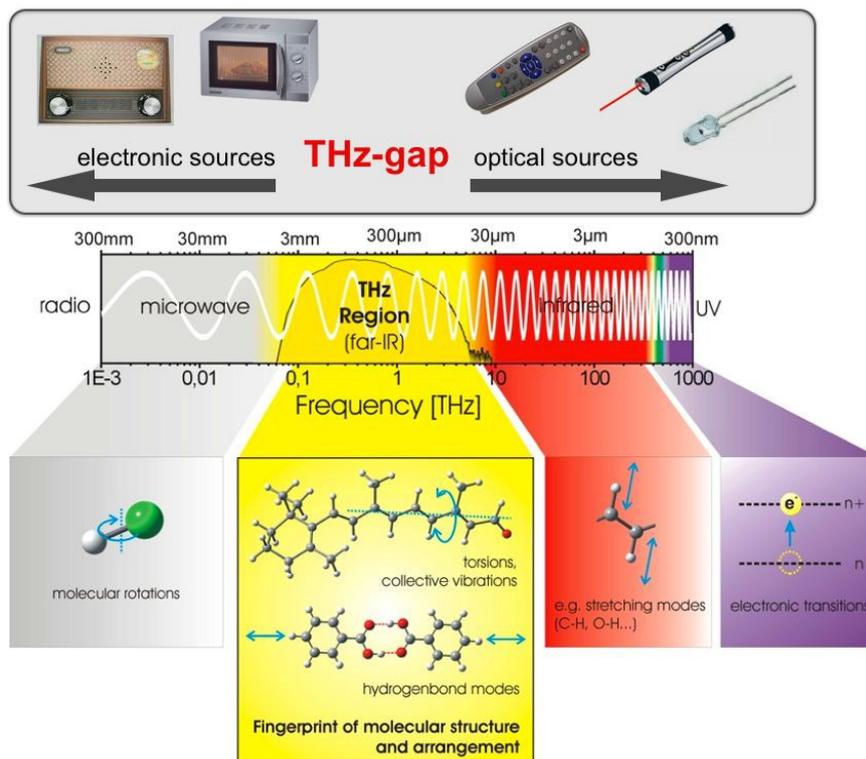


Abbildung 1: Elektromagnetisches Spektrum mit entsprechenden molekularen Anregungen und gängige elektronische und optische Strahlungsquellen.

Lange Zeit jedoch existierten weder brauchbare optische noch elektronische THz-Quellen und Empfänger, wie sie für sichtbares und infrarotes Licht bzw. für Radio- und Mikrowellen zur Verfügung stehen. Erst mit der Entwicklung moderner Femtosekunden-Kurzpuls laser Anfang der 90er Jahre konnte diese Lücke im elektromagnetischen Spektrum erschlossen werden. So ist es nun möglich, durch rein optische Methoden (zum Beispiel optische Gleichrichtung) bzw. opto-

elektronische Verfahren (zum Beispiel photoleitende Halbleiterantennen) gepulste und damit breitbandige THz-Strahlung zu erzeugen und nachzuweisen. Ein typischer THz-Messaufbau basierend auf laserbetriebenen THz-Sender und Empfangsantennen ist in Abbildung 2(a) gezeigt. Diese photoleitenden THz-Antennen [5] bestehen aus einem Elektrodenpaar, das auf einem Halbleitersubstrat (zum Beispiel GaAs) aufgebracht ist und an dem, im Falle des Senders, eine elektrische Spannung angelegt wird. Durch Lichtanregung mit einem kurzen Laserpuls werden im Halbleiter positive und negative Ladungen erzeugt, die zu den vorgespannten Elektroden beschleunigt werden. Dieser kurze Stromfluss strahlt, ähnlich der Dipolantenne eines Radarsenders, ein gepulstes elektromagnetisches Feld ab. Aufgrund der charakteristischen Geschwindigkeiten der Ladungen im Halbleiterchip liegt die dabei erzeugte Strahlung im THz-Frequenzbereich. Abbildung 2(b) zeigt einen am Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) [6] hergestellten THz-Emitterchip, bestehend aus fünf solchen Antennenstrukturen. Der Nachweis der THz-Pulse geschieht in einem baugleichen Empfängerchip. In diesem Fall werden die erzeugten Ladungen jedoch nicht in einem angelegten Spannungsfeld, sondern von dem elektrischen Feld des eingestrahlten THz-Puls bewegt. Mit Hilfe einer empfindlichen Messelektronik kann schließlich ein Strom zwischen den Elektroden aufgezeichnet werden, welcher in Form eines zeitabhängigen Messsignals ein direktes Maß für das empfangene THz-Feld darstellt.

Bringt man nun eine Probe in den Strahlengang zwischen Sender und Empfänger so wird das THz-Messsignal entsprechend deren charakteristischen Materialeigenschaften verändert. Wie in Abbildung 2(c) gezeigt, erfährt der THz-Puls (sample) relativ zu einer Messung ohne Probe (reference) eine zeitliche Verschiebung. Daraus lässt sich der Brechungsindex einer Substanz bestimmen. Zusätzlich wird das zeitliche Messsignal abgeschwächt und der Signalverlauf deformiert. Diese charakteristische Pulsdeformation enthält die wesentliche Information zur Probenabsorption. Durch eine Fourier-Analyse erhält man die entsprechenden Frequenzspektren, aus welchen sich schließlich das Absorptionsspektrum der Probe mit seinen charakteristischen Schwingungsbanden bestimmen lässt (Abbildungen 2(d) und (e)).

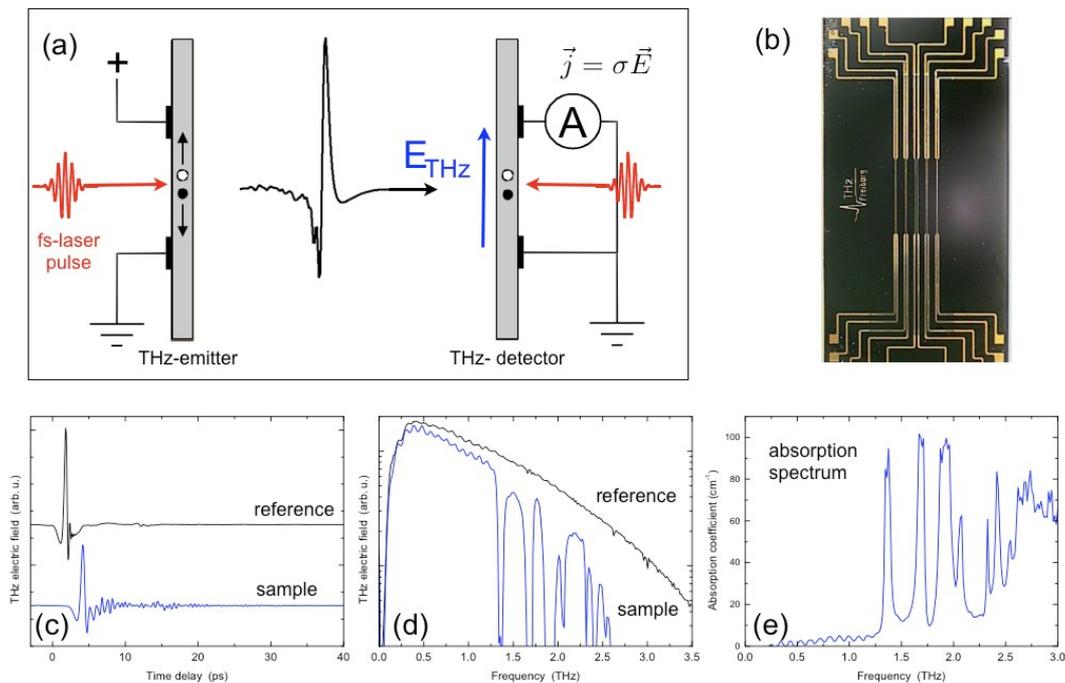


Abbildung 2: (a) THz-Puls Erzeugung und Nachweis mit Hilfe kurzer Laserpulse und photoleitenden THz-Antennen. (b) THz-Emitterchip hergestellt am Freiburger Materialforschungszentrum (Größe: 10 x 20 mm). (c) Zeitabhängige THz-Messsignale nach Durchgang durch Luft (reference) und durch eine Probe (sample). Durch Fourier-Analyse der Zeitsignale erhält man die entsprechenden Frequenzspektren (d), welche sich in das charakteristische Absorptionsspektrum der untersuchten Probe umrechnen lassen (e).

Chemische Analytik und Substanzerkennung mit Terahertz-Strahlung

Die THz-Schwingungsspektren verschiedener Substanzen stellen also einen charakteristischen „Fingerabdruck“ dar und können somit zu deren Erkennung und Analyse genutzt werden. Beispielhaft werden in Abbildung 3 die THz-Spektren von Kristallzucker (Sucrose) [7] und von Acetylsalicylsäure (Aspirin) [8] gezeigt. Da die THz-Spektren sehr charakteristisch von der jeweiligen molekularen Struktur abhängen, lassen sich verwandte chemische Substanzen damit deutlich unterscheiden, wie in Abbildung 3(b) am Beispiel von Aspirin gezeigt wird. Dieses unterscheidet sich spektral eindeutig von Benzolsäure, einer seiner chemischen Ausgangsstoffe. Durch eine Analyse der relativen Absorptionsstärken lassen sich damit sogar quantitative Aussagen zu Mischverhältnissen bei Mischungen durchführen, wodurch etwa in der pharmazeutischen Industrie unerwünschte Kontaminierungen bei der Wirkstoffherstellung erkannt werden können.

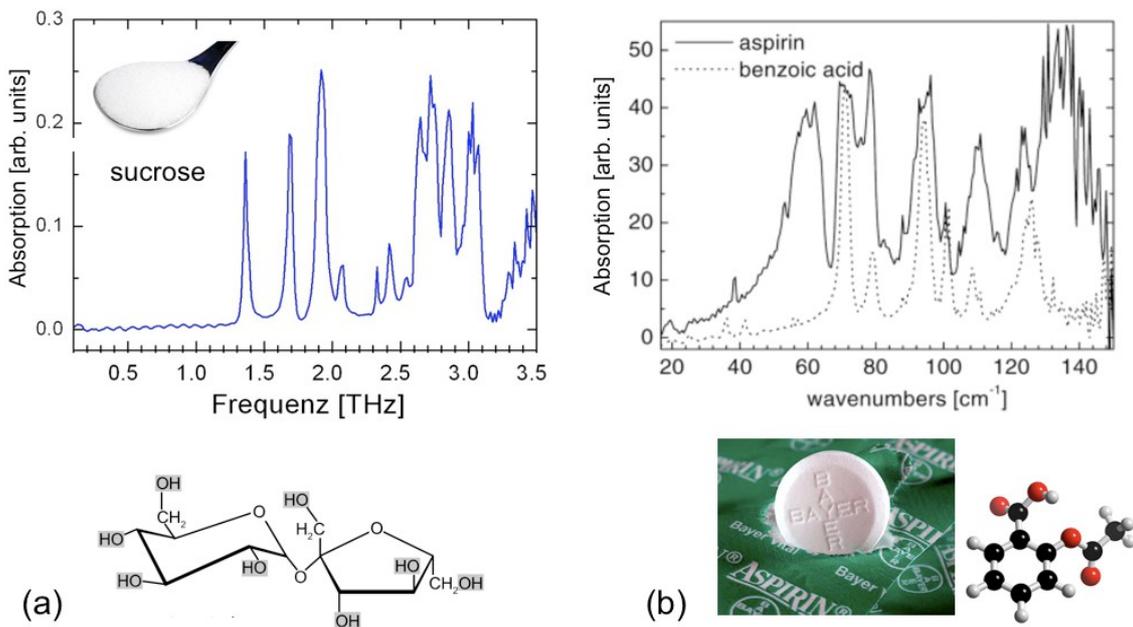


Abbildung 3: Charakteristische THz-Spektren von (a) Kristallzucker (Sucrose) und (b) Acetylsalicylsäure (Aspirin) im Vergleich zu Benzolsäure [aus Ref. 7 und 8].

Die chemische Empfindlichkeit der THz-Spektren lässt sich auch für sicherheitstechnische Anwendungen ausnutzen. So lassen sich verborgene Substanzen in Kleidung, Gepäckstücken oder Verpackungen aufspüren. Viele Verpackungsmaterialien sind für THz-Strahlung transparent. In verschiedenen Demonstrationsexperimenten konnten wir zum Beispiel Sprengstoffe oder illegale Drogen in Briefumschlägen und Kleidungsstücken (Schuhen) nachweisen (Abbildung 4).

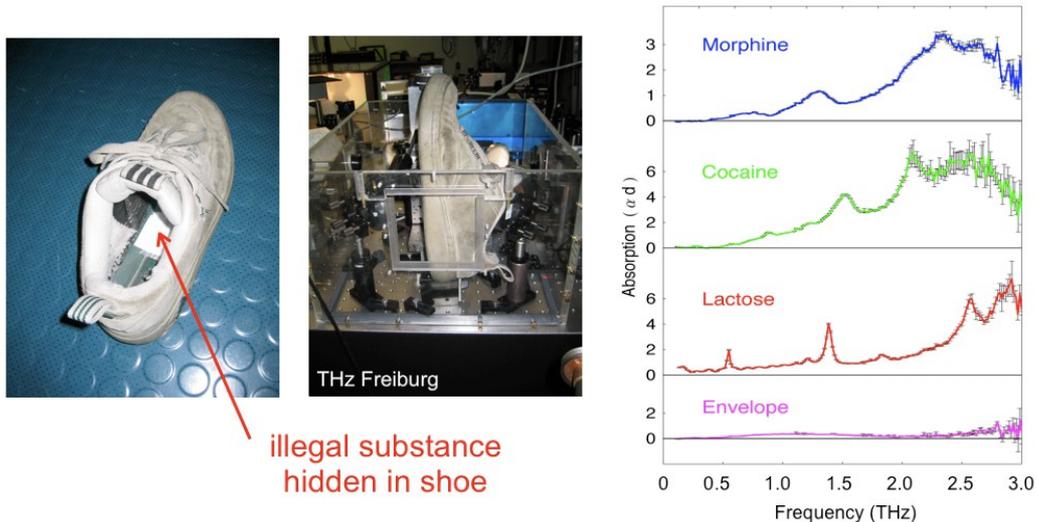


Abbildung 4: Verborgene Substanzen, zum Beispiel versteckt in einem Schuh, können mit Hilfe der THz-Spektroskopie entdeckt werden [aus Ref. 9].

Neben der Erkennung und Differenzierung unterschiedlicher Chemikalien lassen sich mit Hilfe der THz-Spektroskopie auch strukturelle Änderungen in ein und derselben Substanz erfassen. So zeigt Abbildung 5(a) die THz-Spektren des Farbstoffs Retinal in verschiedenen isomeren Molekülstrukturen. Retinal bildet den lichtempfindlichen Farbstoff in der Augennetzhaut, der nach

Lichtabsorption seine isomere Struktur ändert und damit den Sehprozess im Auge auslöst. Bei unterschiedlichen Retinalisomeren beobachtet man entscheidende Variationen der Absorptionsstärke und der Zentralfrequenzen ihrer charakteristischen Schwingungsmoden. So zeigt sich beispielsweise Mode A bei den geknickten Konfigurationen (13-cis und 9-cis) wesentlich schwächer und zu tieferen Frequenzen hin verschoben als im gestreckten Molekül (all-trans Retinal). Andererseits tritt Mode B in allen drei Strukturen relativ unverändert auf. Dies deutet darauf hin, dass die Schwingungsmode A im Wesentlichen der gestreckten Molekülkette, also dem bei Strukturänderung am stärksten variierenden Molekülteil, zugeordnet werden kann, wohingegen Mode B auf dem unveränderten Ring lokalisiert ist. Tatsächlich zeigen Molekulardynamikrechnungen (Abbildung 5(b)), dass es sich bei den Moden um eine Kettentorsion bzw. eine Ringdeformation handelt [10]. Dieses Beispiel demonstriert auf eindrückliche Weise die Struktursensitivität THz-spektroskopischer Untersuchungen.

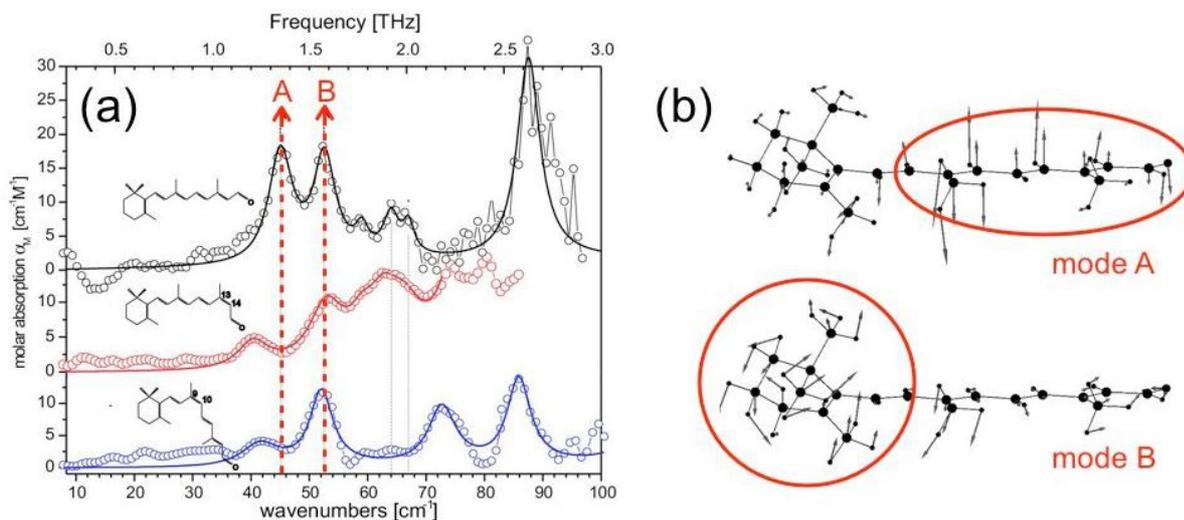


Abbildung 5: (a) THz-Spektren verschiedener Retinal Isomere (all-trans, 13-cis und 9-cis). (b) Ergebnisse von Molekulardynamiksimulationen der beiden niederfrequenten Schwingungsmoden des all-trans Isomers [aus Ref. 10].

Chemisch sensitive Bildgebung

Nicht nur die spektrale, sondern auch die räumliche Information kann in einer Terahertz-Messung gewonnen werden [9,11]. Für diese Form der THz-Bildgebung wird im einfachsten Fall das zu untersuchende Objekt durch den Fokus eines gepulsten THz-Strahls gerastert. Wie in Abbildung 6 gezeigt, erhält man damit an jedem räumlichen Pixel ein komplettes Spektrum, welchem im endgültigen Bild, entsprechend dem Auftreten charakteristischer Absorptionsbanden, eindeutig eine Substanz und damit eine kennzeichnende Falschfarbe zugeordnet werden kann. In dem hier gezeigten Beispiel können damit optisch ununterscheidbare Tabletten mit chemischer Empfindlichkeit abgebildet und damit unterschieden werden. Die räumliche Auflösung betrug dabei 2 mm. Grundsätzlich ist diese durch den minimal erreichbaren THz-Strahldurchmesser begrenzt,

der bestenfalls im Bereich der Wellenlänge liegt, also bei ca. 1 mm. Diese prinzipielle Begrenzung der räumlichen Auflösung ist allerdings für viele Anwendungen im Bereich der biologischen und chemischen Analytik nicht akzeptabel und schränkt damit die Anwendbarkeit dieser Technologie stark ein. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt, kann eine wesentliche Verbesserung der Auflösung nur durch grundlegend neuartige Bildgebungsverfahren wie etwa der Nahfeldmikroskopie erreicht werden.

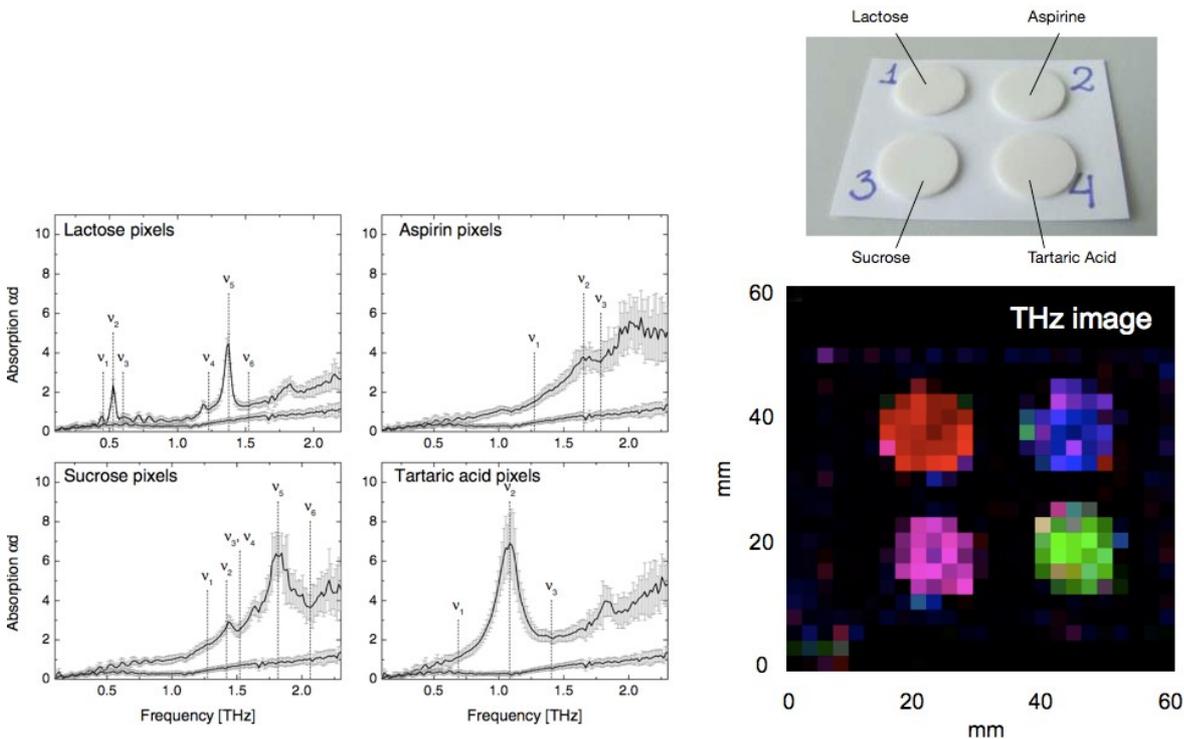


Abbildung 6: Die Kombination aus THZ-Bildgebung und spektraler Information ermöglicht die Darstellung der räumlichen Verteilung unterschiedlicher Chemikalien [aus Ref. 9].

Aktuelle Ansätze zur Erhöhung der Empfindlichkeit und der räumlichen Auflösung durch THZ-Wellenleitung und THZ-Nahfeldmikroskopie

Trotz dem großen bestehenden Interesse seitens der Industrie und der Forschung können aktuelle THZ-Messsysteme, die an sie gerichteten Anforderungen oft nicht erfüllen. Grundlegende Hürden für den möglichen Einsatz beispielsweise in der chemischen Sensorik oder der Bioanalytik sind die bisher nicht ausreichende spektrale Empfindlichkeit sowie die begrenzte räumliche Auflösung in der THZ-Bildgebung. So werden typischerweise mehrere mg bzw. ml einer Probensubstanz benötigt, um diese gezielt nachzuweisen. In potentiellen Anwendungen stehen allerdings oft nur wenige µg bzw. µl zur Verfügung. Des Weiteren sind erreichbare räumliche Auflösungen in aller Regel im Bereich von Millimetern, die Spotgrößen auf gängigen Biochips sind aber oft nur wenige µm groß. Diese fundamentalen Einschränkungen THZ-spektroskopischer Anwendungen beruhen auf den großen Wellenlängen (im Millimeterbereich) und der Tatsache, dass sich die elektromagnetischen Felder mit konventionellen Optiken nur auf Größenordnungen der Wellenlänge

konzentrieren lassen. Die drastische Reduzierung der benötigten Probenmengen, das heißt die Erhöhung der Sensitivität, sowie die Verbesserung der räumlichen Auflösung in der Bildgebung sind somit Grundvoraussetzungen für eine erfolgreiche Implementierung dieser Technologie und werden in unserer Arbeitsgruppe im Rahmen aktueller Forschungsprojekte vorangetrieben [1]. Ein viel versprechender Ansatz zur Erhöhung der Messempfindlichkeit beruht auf dem Einsatz von Wellenleitern. Diese ermöglichen es, die THz-Strahlung zu führen und zu konzentrieren. Verschiedenste THz-Wellenleiter wurden bereits entwickelt, die eine weitgehend breitbandige, verlustarme und dispersionsfreie Wellenleitung ermöglichen, so zum Beispiel poröse Fasern [12], metallische Parallelplatten-Wellenleiter [13,14] oder Metalldrähte [15,16]. Durch die damit erreichbare Führung der THz-Wellen und der entsprechenden Feldkonzentrationen im Wellenleiter oder an dessen Oberfläche können wesentlich empfindlichere Messungen durchgeführt werden als das mit Freistrahlen möglich ist. Abbildung 7(a) zeigt ein von uns entwickeltes THz-Wellenleitersystem, bei dem THz-Pulse über mehrere Zentimeter entlang eines Drahtwellenleiters geführt und anschließend nachgewiesen werden. Damit kann die charakteristische Absorption von weniger als einem mg einer Testsubstanz beobachtet werden, wie in Abbildung 7(b) gezeigt. Dies entspricht gegenüber konventionellen THz-Spektroskopiemessungen einer Reduktion der Probenmenge um etwa eine Größenordnung.

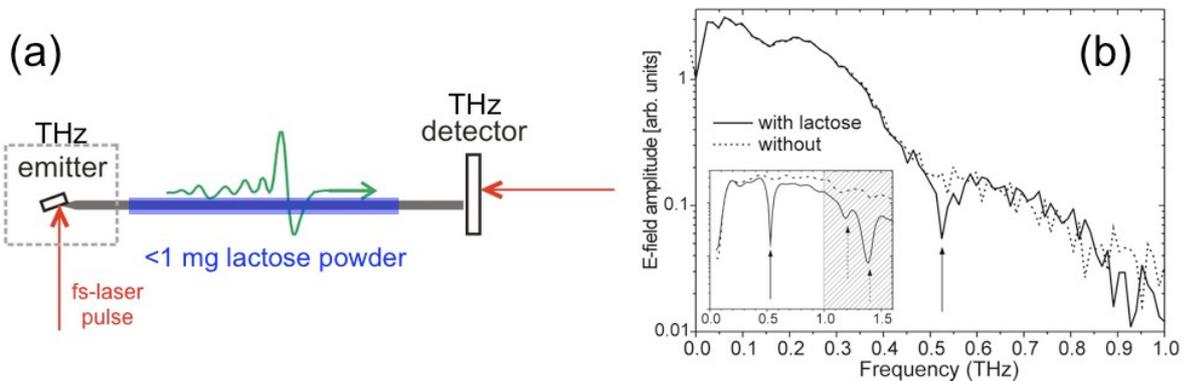


Abbildung 7: THz-Wellenleiterspektroskopie: (a) Weniger als ein mg einer Testsubstanz (Laktose) wurde auf einen Drahtwellenleiter aufgebracht. (b) Im gemessenen THz-Spektrum erkennt man deutlich eine charakteristische Absorption von Laktose [aus Ref. 16].

In weiterführenden Experimenten mit Parallelplatten-Wellenleitern konnten die erforderlichen Substanzmengen weiter reduziert werden, so dass nur noch weniger als 100 µg einer kristallinen Probe [13] bzw. Flüssigkeitsschichten von nur wenigen Nanometern Dicke [14] ausreichen, um diese spektral nachzuweisen. Durch die Weiterentwicklung solcher wellenleiterbasierter Messsysteme können zukünftig die für viele Analyseanwendungen benötigten Empfindlichkeiten erreicht werden. Die Problematik der begrenzten räumlichen Auflösung hingegen kann durch Nahfeldmessungen, das heißt Messungen in unmittelbarer Nähe zur Probe, gelöst werden. So wird beispielsweise bei einem in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Verfahren [17-20] der THz-Detektor direkt hinter der mit gepulster THz-Strahlung beleuchteten Probe verfahren, um ein

räumlich aufgelöstes Transmissionsbild zu erhalten. In unserem Beispiel in Abbildung 8(a) wurde damit ein nur 5x5 mm großer Ausschnitt eines Pflanzenblattes aufgenommen. Deutlich ist die Blattstruktur mit den wasserführenden Adern zu erkennen. Die räumliche Auflösung ist bei diesem Verfahren nicht mehr durch die Größe des beleuchtenden THz-Fokus begrenzt, sondern ergibt sich ausschließlich durch die räumliche Auflösung des THz-Detektors, welche hier im Wesentlichen durch die Elektrodenstruktur bestimmt wird. Im gezeigten THz-Bild beträgt die räumliche Auflösung 25 μm und ist damit etwa 12-mal kleiner als die Wellenlänge bei einem THz. Dagegen lassen sich mit einem herkömmlichen THz-System (Abbildung 8(b)) bestenfalls Auflösungen von knapp unter einem Millimeter erreichen. Im selben Bildausschnitt lässt sich damit keinerlei Struktur mehr erkennen.

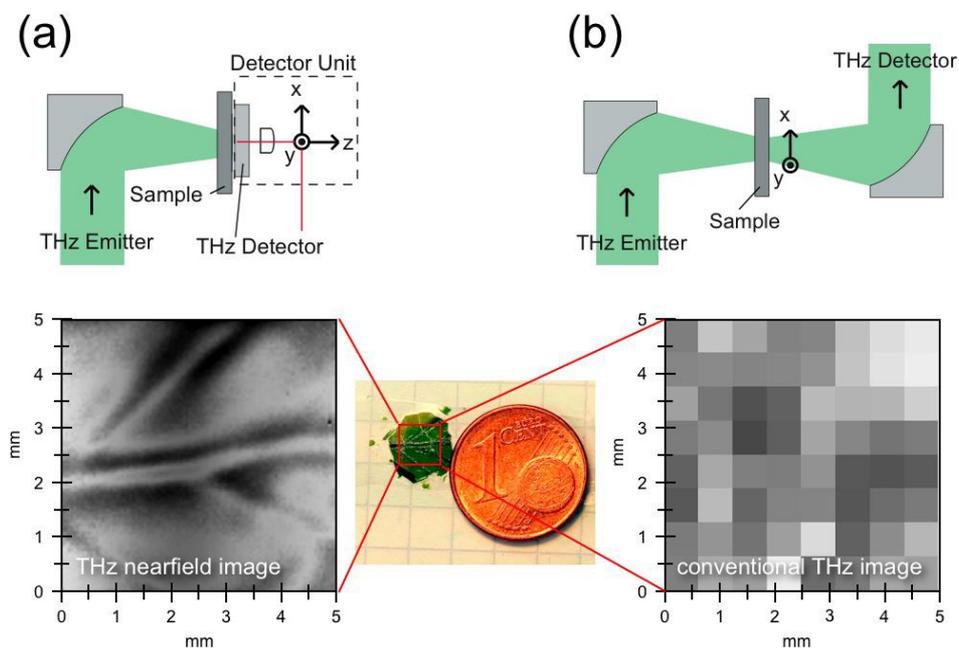


Abbildung 8: THz-Nahfeldmikroskopie: (a) Schematischer Aufbau des Nahfeld-Mikroskops und damit gemessenes THz Bild eines nur 5x5 mm großen Ausschnitts eines Blatts (räumliche Auflösung: 0.025 mm). (b) Konventioneller THz-Aufbau und damit gemessenes THz-Bild des gleichen Ausschnitts (bestmögliche Auflösung: 0.7 mm).

Was bringt die Zukunft?

Voraussichtlich werden THz-Systeme auf Wellenleiterbasis die für viele Anwendungen in der chemischen und biochemischen Analytik erforderlichen hohen Empfindlichkeiten erreichen können. Diese Technologie bietet außerdem die Möglichkeit, sehr kompakte THz-Spektrometer zu realisieren. So ließe sich dabei sowohl THz-Emitter und Detektor als auch der Wellenleiter selbst auf einem nur wenige Zentimeter großen Chip integrieren, wodurch verschiedene „lab-on-chip“ Applikationen möglich werden. Erste Ansätze zur vollen Integration und Miniaturisierung von THz-Messsystemen werden in unserer Arbeitsgruppe an der Universität Freiburg verfolgt.

In der THz-Bildgebung sind Nahfeld-Methoden das Mittel der Wahl, um räumliche Auflösungen vom Millimeter- in den Mikrometerbereich und schließlich weiter in Nanometerbereiche zu bringen. Solche THz-Nahfeldmikroskopiemethoden werden aktuell von uns entwickelt. So konnten wir kürzlich ein auf photoleitenden THz-Antennen basierendes System realisieren, welches mit extrem hoher Auflösung elektromagnetische THz-Felder an Grenzflächen sichtbar macht [18-20]. Damit können beispielsweise elektrische Ströme in Mikrostrukturen auf extrem schnellen Zeitskalen (Pikosekunden) verfolgt werden. Dieses Verfahren wurde bisher zwar nur auf metallische Strukturen angewendet, könnte aber auch völlig neuartige Perspektiven für die Untersuchung biochemischer Prozesse, zum Beispiel Ladungstransfer, Ionenfluss, etc. eröffnen.

Literatur

- [1] Website: frhethz.physik.uni-freiburg.de
- [2] z.B. Der Spiegel 47, (2002): „Splitternackt auf dem Monitor“, Spiegel online (vom 02.06.2005): „Super-Strahlung macht Unsichtbares sichtbar“, Spiegel online (vom 20.02.2008): „Strip-Scanner spürt verborgene Kunst auf“, Spektrum der Wissenschaft April (2008): „Vorstoß in die Terahertzlücke“,
- [3] Websites: www.l-3com.com, www.thruvision.com, www.brijot.com
- [4] Websites: www.bruckeroptics.com/terahertz.html, www.teraview.com
- [5] D. Grischkowsky, S. Keiding, M. van Exter, and Ch. Fattinger, "Far-Infrared Time-Domain Spectroscopy with Terahertz Beams of Dielectrics and Semiconductors", J. Opt. Soc. Am. B 7, 2006 (1990).
- [6] Website: www.fmf.uni-freiburg.de
- [7] M. Walther, B. M. Fischer, and P. Uhd Jepsen, "Noncovalent intermolecular forces in polycrystalline and amorphous saccharides in the far infrared", Chem. Phys. 288, 261 (2003).
- [8] M. Walther, P. Plochocka, B. Fischer, H. Helm, and P. Uhd Jepsen, "Collective vibrational modes in biological molecules investigated by terahertz time-domain spectroscopy", Biopolymers (Biospectroscopy) 67, 310 (2002).
- [9] B. Fischer, M. Hoffmann, H. Helm, G. Modjesch and P. Uhd Jepsen, "Chemical recognition in terahertz time-domain spectroscopy and imaging", Semicond. Sci. Technol. 20, 246 (2005).
- [10] M. Walther, B. Fischer, M. Schall, H. Helm, and P. Uhd Jepsen, "Far-infrared vibrational spectra of all-trans, 9-cis and 13-cis retinal measured by THz time-domain spectroscopy", Chem. Phys. Lett. 332 (3-4), 389 (2000).
- [11] B. M. Fischer, M. Hoffmann, H. Helm, R. Wilk, F. Rutz, T. Kleine-Ostmann, M. Koch and P. Uhd Jepsen, "Terahertz time-domain spectroscopy and imaging of artificial RNA", Opt. Express 13, 5205 (2005).
- [12] S. Atakramians, A. V. Shahraam, B.M. Fischer, D. Abbott, and T.M. Monroe, "Porous fibers: a novel approach to low loss THz waveguides", Opt. Express 16, 8845 (2008).
- [13] N. Laman, S. S. Harsha, D. Grischkowsky, and J. S. Melinger, "7 GHz resolution waveguide THz spectroscopy of explosives related solids showing new features", Opt. Express 16, 4094-4105 (2008).
- [14] J. Zhang and D. Grischkowsky, "Waveguide terahertz time-domain spectroscopy of nanometer water layers", Opt. Lett. 29 (14), 1617 (2004).
- [15] K. Wang and D. Mittleman, "Metal wires for terahertz wave guiding", Nature, 432, 376 (2004).

- [16] M. Walther, M. R. Freeman, and F. A. Hegmann, "Metal-wire terahertz time-domain spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 87 (26), 261107 (2005).
- [17] A. Bitzer, H. Helm and M. Walther, "Beam-Profiling and Wavefront-Sensing of THz Pulses at the Focus of a Substrate-Lens", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 14 (2), 476-481 (2008).
- [18] A. Bitzer and M. Walther, "Terahertz near-field imaging of metallic subwavelength holes and hole arrays", *Appl. Phys. Lett.* 92 (7), 231101 (2008).
- [19] A. Bitzer, H. Merbold, A. Thoman, T. Feurer, H. Helm, and M. Walther, "Terahertz near-field imaging of electric and magnetic resonances of a planar metamaterial", *Opt. Express* 17 (5), 3826-3834 (2009).
- [20] V. A. Fedotov, N. Papasimakis, E. Plum, A. Bitzer, M. Walther, P. Kuo, D. P. Tsai, and N. I. Zheludev, "Collective resonances in metamaterials from microwaves to optics: larger samples show sharper response", submitted