09.1

Спектральная идентификация нитросоединений с использованием терагерцового источника на основе лавинно-пролетного диода

© А.А. Плеханов, А.Э. Акмалов, Г.Е. Котковский, Ю.А. Кузищин, И.Л. Мартынов, Е.В. Осипов, А.А. Чистяков

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия E-mail: AAPlekhanov@mephi.ru

Поступило в Редакцию 26 сентября 2023 г. В окончательной редакции 21 декабря 2023 г. Принято к публикации 21 декабря 2023 г.

> Исследованы терагерцовые (THz) спектры пропускания слоев нитросоединений с использованием THz-источника на основе лавинно-пролетного диода, а также фотопроводящей антенны. Для регистрации THz-спектров применялся фурье-спектрометр на основе интерферометра Майкельсона. В качестве детектора THz-излучения использовалась THz-видеокамера с микроболометрической матрицей. Экспериментально продемонстрирована возможность спектральной идентификации нитросоединений с помощью THz-источника на основе лавинно-пролетного диода за счет наличия в диапазоне его гармоник (0.58–1.45 THz) интенсивных характеристических полос поглощения таких веществ.

Ключевые слова: THz, спектроскопия, IMPATT, нитросоединения, идентификация.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.07.57468.19738

Множество азотсодержащих органических соединений имеет в терагерцовом (THz) диапазоне частот характеристические полосы поглощения. За счет этого существует возможность обнаружения и идентификации таких опасных веществ с помощью методов ТНz-спектроскопии [1-5]. На данный момент для исследования THz-спектров конденсированных сред активно используются фотопроводящие антенны, позволяющие получать излучение с частотой в интервале от 0.3 до 3 THz и более, где находятся характеристические полосы поглощения целого ряда молекулярных кристаллов и полимеров [1]. Однако использование сложных и громоздких фемтосекундных лазеров для возбуждения ТНz-излучения в фотопроводящих антеннах ограничивает их применение в основном лабораторными исследованиями.

В настоящее время начинают активно применяться компактные THz-источники высокой мощности на основе лавинно-пролетных (IMPATT) диодов [6,7]. Однако основная рабочая частота таких источников обычно не превышает 0.6 THz. Известно, что THz-спектр излучения источников такого типа помимо линии основной рабочей частоты может содержать линии гармоник [8,9], мощность излучения которых значительно ниже мощности излучения основной частоты. Учитывая прогресс в разработке IMPATT-диодов высокой мощности [8,10], можно ожидать также мощностных характеристик излучения гармоник, достаточных для спектральных исследований в области по крайней мере до 1.5 THz.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению возможности спектральных исследований и идентификации нитросоединений с помощью ТН*z*-источника на основе лавинно-пролетного диода с основной рабочей частотой 0.29 THz.

Отметим также, что развитие такого подхода позволит разрабатывать компактные THz-сканеры (досмотровые системы) и системы THz-радиовидения, способные обнаруживать потенциально опасные объекты не только за счет регистрации контрастных THz-изображений, но и прежде всего в результате спектральной идентификации, причем высокая проникающая способность THz-излучения для многих видов диэлектрических преград и отсутствие ионизирующего воздействия на биологические объекты делают его крайне привлекательным для разработки досмотровых THz-систем безопасности.

Исследуемые образцы представляли собой слои гексогена (RDX) и тротила (TNT), высаженные из растворов в ацетоне на пленки из полиэтилена низкого давления (LDPE). На область натянутой полиэтиленовой пленки диаметром 5 ст с помощью автоматической пипетки наносился раствор одного из указанных веществ. При этом средняя толщина натянутой LDPE-пленки составляла 10 µm. Выбор полиэтилена в качестве материала подложки обусловлен его малым показателем поглощения (< 5 сm⁻¹), а также отсутствием спектральных особенностей во всей исследуемой частотной области [11]. В результате были созданы образцы с поверхностными концентрациями 10 mg/cm². Растворы нитросоединений были изготовлены в РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия) и предназначены для сертификации аналитического оборудования согласно регламентам, действующим в Российской Федерации. Исследование изготовленных образцов с помощью оптической микроскопии показало, что характерный размер неоднородностей в них не превышает 50 µm.



Рис. 1. Экспериментальная установка. *1* — фемтосекундный лазер, *2* — линза для лазерного излучения, *3* — фотопроводящая антенна, *4* — ТН*z*-линза, *5* — плоское металлическое зеркало, *6* — лучеделительная пластина, *7* — неподвижное зеркало, *8* — подвижное зеркало, *9* — исследуемый образец, *10* — ТН*z*-видеокамера.

Для регистрации THz-спектров пропускания использовалась экспериментальная установка THz-радиовидения со спектральным разрешением (рис. 1) с двумя THz-источниками: фотопроводящей антенной и источником на основе лавинно-пролетного диода.

В качестве первого источника THz-излучения использовалась фотопроводящая антенна iPCA-21-05-1000-800-х (Ваtор GmbH). Для воздействия на антенну и получения THz-импульсов применялось сфокусированное излучение фемтосекундного титан-сапфирового лазера TiF-100ST-F12-M (Avesta Project Ltd.) со средней мощностью излучения W = 2.3 W и длиной волны $\lambda = 800$ nm. Длительность лазерного импульса составляла $\tau = 60$ fs, частота следования импульсов f = 80 MHz. При проведении измерений постоянно осуществлялся контроль средней мощности лазерного излучения, воздействующего на фотопроводящую антенну.

Помимо фотопроводящей антенны в работе также использовался компактный THz-источник на основе лавинно-пролетного диода (Terasense Group, Inc.) с основной рабочей частотой 0.29 THz и номинальной средней мощностью 20 mW. При этом лазер, линза для лазерного излучения и фотопроводящая антенна исключались из оптической схемы установки (рис. 1) и заменялись на указанный источник с ослабителем THz-излучения.

Для исследования спектров пропускания с использованием как непрерывных, так и импульсных THz-источников удобно применять фурье-спектрометрию. В нашем случае спектры образцов исследовались с помощью фурье-спектрометра ФТ-Скан (Avesta Project Ltd.) на основе интерферометра Майкельсона (выделен штриховой линией на рис. 1). В качестве детектора излучения в установке использовалась THz-видеокамера Microxcam-384I-THz (INO) на основе микроболометрической матрицы. Видеокамера была оборудована объективом f/1.3 и фильтром для подавления фоновой ИК-засветки. Во время всех измерений матрица видеокамеры располагалась в задней фокальной плоскости объектива. Исследуемые образцы размещались непосредственно перед видеокамерой. THz-излучение падало на поверхность образцов по нормали. Видеокамера использовалась также для контроля рассеяния излучения исследуемыми образцами [12], которое оказалось незначительным во всем исследуемом частотном диапазоне.

Исследования проводились в атмосфере воздуха при температуре 23°C и относительной влажности 30%.

На рис. 2 показаны полученные спектры излучения ТНz-источника на основе лавинно-пролетного диода и фонового сигнала.

Измерения проводились в режиме максимального спектрального разрешения для используемой экспериментальной установки. Полная ширина на уровне половины высоты (FWHM) каждой линии на рис. 2 составляет около 5 GHz. Видно, что помимо линии на основной рабочей частоте 0.29 THz в спектре излучения THz-источника также присутствуют линии гармоник в области 0.58–1.45 THz (показаны стрелками на рис. 2), причем амплитуда каждой из них многократно превышает амплитуду фонового сигнала. Важно, что указанная область гармоник практически совпадает с диапазоном $\sim 0.8-1.5$ THz, в котором находится сразу несколько известных полос поглощения RDX [1].



Рис. 2. Спектры излучения ТН*z*-источника на основе лавиннопролетного диода (*1*) и фонового сигнала (*2*) (без учета спектральной чувствительности ТН*z*-видеокамеры).



Рис. 3. *a* — ТН*z*-спектры пропускания образца RDX, полученные с использованием ТН*z*-источника на основе лавинно-пролетного диода и с использованием фотопроводящей антенны (доверительная вероятность 0.99). *I* — образец RDX (фотопроводящая антенна), *2* — образец RDX (источник на основе лавинно-пролетного диода), *3* — чистая подложка (фотопроводящая антенна), *4* — чистая подложка (источник на основе лавинно-пролетного диода). *b* — то же для образца TNT. *I* — образец TNT (фотопроводящая антенна), *2* — образец TNT (источник на основе лавинно-пролетного диода). *b* — то же для образца TNT. *I* — образец TNT (фотопроводящая антенна), *4* — чистая подложка (источник на основе лавинно-пролетного диода). *b* — то же для образца TNT. *I* — образец TNT (фотопроводящая антенна), *4* — чистая подложка (источник на основе лавинно-пролетного диода).

На рис. 3, *а* показаны спектры пропускания образца RDX, полученные с использованием THz-источника на основе лавинно-пролетного диода (точки 2) и с использованием фотопроводящей антенны (точки 1).

Согласно результатам, THz-спектр пропускания образца RDX, полученный с помощью фотопроводящей антенны, содержит несколько локальных минимумов, связанных с характеристическими полосами поглощения гексогена (показаны стрелками на рис. 3, *a*), что хорошо согласуется с известными спектрами RDX [1]. Важно, что не только в случае фотопроводящей антенны, но и в случае источника на основе лавинно-пролетного диода THz-спектр пропускания RDX содержит особенность в виде локального минимума в области интенсивной полосы поглощения ~ 0.8 THz (по отношению к значениям коэффициента пропускания на частотах указанных выше линий 0.29, 0.58 и 1.16 THz). При этом оба зарегистрированных THz-спектра имеют хорошее согласие с учетом погрешности измерений во всем исследуемом диапазоне.

Для сравнения со спектрами RDX на рис. 3, b показаны спектры пропускания образца TNT, полученные с использованием THz-источника на основе лавиннопролетного диода (точки 2) и с использованием фотопроводящей антенны (точки 1). Видно (рис. 3, b), что спектры пропускания TNT вне зависимости от используемого THz-источника имеют монотонный характер без выраженных особенностей. Это объясняется тем, что поглощение TNT в отличие от поглощения RDX растет монотонно с частотой и при этом не имеет интенсивных полос в диапазоне 0.29–1.45 THz [1].

Таким образом, в работе показано, что помимо линии на основной рабочей частоте 0.29 THz в спектре излучения THz-источника на основе лавинно-пролетного диода также присутствуют линии гармоник в области 0.58–1.45 THz с мощностью, достаточной для проведения спектральных исследований. Экспериментально продемонстрировано, что идентификация RDX может осуществляться по его THz-спектру пропускания, полученному с помощью такого THz-источника. Использование мощных и компактных THz-источников на основе лавинно-пролетных диодов позволит упростить конструкцию THz-систем спектральной идентификации веществ и значительно повысить дальность обнаружения объектов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Национального исследовательского ядерного университета "МИФИ" (программа "Приоритет 2030").

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- С.-Ч. Чжан, Д. Шю, Терагерцовая фотоника, под ред. С.В. Гарнова, А.П. Шкуринова (Ин-т компьютерных исследований, М.–Ижевск, 2016), с. 295–320. [X.-C. Zhang, J. Xu, Introduction to THz-wave photonics (Springer, N.Y., 2010), p. 201–219. DOI: 10.1007/978-1-4419-0978-7].
- [2] В.Л. Вакс, В.А. Анфертьев, В.Ю. Балакирев, С.А. Басов, Е.Г. Домрачева, А.В. Иллюк, П.В. Куприянов, С.И. Приползин, М.Б. Черняева, УФН, 190 (7), 765 (2020). DOI: 10.3367/UFNr.2019.07.038613 [V.L. Vaks, V.A. Anfertev, V.Y. Balakirev, S.A. Basov, E.G. Domracheva, A.V. Illyuk, P.V. Kupriyanov, S.I. Pripolzin, M.B. Chernyaeva, Phys. Usp., 63 (7), 708 (2020). DOI: 10.3367/UFNe.2019.07.038613].
- [3] G.A. Komandin, S.V. Chuchupal, S.P. Lebedev, Y.G. Goncharov, A.F. Korolev, O.E. Porodinkov, I.E. Spektor, A.A. Volkov, IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol., 3 (4), 440 (2013). DOI: 10.1109/TTHZ.2013.2255914
- [4] S. Sabchevski, M. Glyavin, Photonics, 10 (2), 189 (2023). DOI: 10.3390/photonics10020189
- [5] S.A. Nomoev, I.S. Vasilevskii, A.N. Vinichenko, K.I. Kozlovskiy, in 2nd Int. Symp. "Physics, engineering and technologies for biomedicine" (KnE Energy, M., 2018), p. 355–360. DOI: 10.18502/ken.v3i2.1836
- [6] G. Tzydynzhapov, P. Gusikhin, V. Muravev, A. Dremin, Y. Nefyodov, I. Kukushkin, Int. J. Infrared Millimeter Waves, 41 (6), 632 (2020). DOI: 10.1007/s10762-020-00683-5
- [7] M. Strag, W. Świderski, Proc. SPIE, 12274, 122740V (2022).
 DOI: 10.1117/12.2636196
- [8] A. Acharyya, P. Das, Advanced materials for future terahertz devices, circuits and systems, Ser. Lecture Notes in Electrical Engineering (Springer, Singapore, 2021), vol. 727, p. 261– 279. DOI: 10.1007/978-981-33-4489-1
- [9] D. Llewellyn-Jones, R.J. Knight, H.A. Gebbie, J. Phys. E, 9 (8), 690 (1976). DOI: 10.1088/0022-3735/9/8/025
- [10] V.M. Muravev, I.V. Andreev, I.V. Kukushkin, in 5th Int. Conf. "Terahertz and microwave radiation: generation, detection and applications" (TERA-2023) (Our Style, M., 2023), p. 117–118. DOI: 10.59043/9785604953914_117_2
- [11] T. Ogishima, C. Kuroda, N. Hirai, Y. Ohki, High Voltage, 4
 (3), 161 (2019). DOI: 10.1049/hve.2019.0074
- A.A. Plekhanov, A.E. Akmalov, G.E. Kotkovskii,
 K.I. Kozlovskii, Y.A. Kuzishchin, I.L. Martynov,
 E.M. Maksimov, E.V. Osipov, A.A. Chistyakov, Opt. Eng., 62 (3), 034109 (2023). DOI: 10.1117/1.OE.62.3.034109