

РАСПРЕДЕЛЕННЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ

© 2007 г. С. В. Волков; Т. П. Янукович, канд. физ.-мат. наук

Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь

E-mail: werraider@date.by, yanukovich@tut.by

Исследована индуцированная гамма-облучением люминесценция кварцевых стекол, изготовленных по золь-гель-технологии, позволяющей получать особо чистые образцы. В результате облучения стекол от источника ^{60}Co в спектрах индуцированной люминесценции появляется полоса при 1,9 эВ. Приведена схема энергетических уровней для объяснения наблюдаемого эффекта. Данное стекло рекомендовано для изготовления оптического волокна. Предложена принципиальная схема оптоволоконного сенсора гамма-излучения на основе оптического волокна, изготовленного по золь-гель-технологии.

Коды OCIS: 160.1890, 300.6280, 230.0040.

Поступила в редакцию 28.04.2006.

Введение

В настоящее время в промышленности, медицине, энергетике – там, где необходимы регистрация и контроль радиоактивного излучения, – большое развитие получил новый класс сенсоров на базе оптического волокна.

Существенные отличия оптоволоконных сенсоров (ОВС) от обычных твердотельных можно сформулировать следующим образом:

оптические волокна выдерживают воздействие высоких температур, влажности, электромагнитного поля и химических реакций, не подвержены воздействию электрических помех,

ОВС может быть изготовлен длиной до сотен километров без изменения качества, диаметр ОВС очень мал ($\sim 10^{-4}$ м),

ОВС позволяет вести наблюдения на расстояниях в сотни километров,

ОВС обладает высокой эластичностью (минимальный радиус изгиба составляет 2 мм) [1].

Существует большой класс сцинтилляционных сенсоров. В качестве чувствительного элемента в них используется пластина, которая под воздействием радиоактивного облучения испускает импульс оптического излучения. Импульсы передаются к месту регистрации с помощью оптического волокна, т. е. волокно используется только в качестве линии передачи. Следовательно, с помощью сцинтиллятора очень сложно создать распределенный сенсор. Поэтому необходимо найти новый тип материала, с помощью которого можно создать именно распределенный сенсор. Подобные сенсоры были разработаны в Naval Research Laboratory (Washington), но остается актуальным вопрос о поиске новых материалов для их изготовления.

Целью данной работы является изучение золь-гель-кварцевого стекла, которое способно люминесцировать под воздействием гамма-излучения. Такое стекло предлагается использовать в качестве материала для изготовления оптического волокна. На его основе предлагается создать сенсор гамма-излучения, который будет регистрировать не только дозу облучения, но и место воздействия.

Золь-гель-технология изготовления стекла

Для исследования было выбрано золь-гель-кварцевое стекло, потому что эта технология позволяет варьировать в широком диапазоне свойства стекла путем незначительных изменений в процессе изготовления и создавать стекла с наиболее однородным распределением примесей, число которых можно контролировать, в том числе особо чистые стекла. Образцы кварцевого стекла готовились по следующей золь-гель-схеме: гидролиз в кислой среде, добавление аэросила, тщательное его диспергирование в гидролизате с помощью ультразвука, затем очистка золя центрифугированием, литье, гелеобразование с помощью раствора аммиака, удаление пузырьков воздуха в вакууме, созревание в воде, промывка геля в воде, сушка при 30–60 °С в наклонном положении. В результате получался ксерогель с плотностью 0,7–0,8 г/см³. Далее ксерогель помещался в горизонтальную печь из чистого кварцевого стекла, где он подвергался заключительной термообработке. В оптимальном варианте процесса формирования золь-гель-кварцевых стекол образцы ксерогелей выдерживались в атмосфере фреона/кислорода в течение 1,5 ч при 1000 °С, а далее спекались в атмосфере гелия при 1280 °С, после

чего подвергались отжигу на воздухе при 1350 °С в течение 1,5 ч. Далее следовало естественное остывание образцов в реакторе [2].

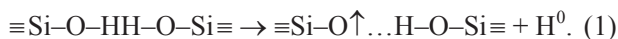
Люминесцентные характеристики золь–гель-кварцевого стекла

Исследование спектров люминесценции проводилось в первую очередь для оценки качества изготовленных образцов. Исследуемые образцы подвергали при комнатной температуре гамма-облучению ^{60}Co (период полураспада 5,3 года, средняя энергия квантов 1,25 МэВ). Наибольшее внимание уделялось сравнению спектров люминесценции образцов, изготовленных с вариациями в технологии. Необходимо было выделить полосы, ответственные за собственные (Si-O-O-Si), наведенные и примесные (OH , F , Si-O-NH-O-Si) дефекты. Интенсивность полос люминесценции, связанных с наведенными дефектами, должна была увеличиваться. На рис. 1 показана интенсивность люминесценции при 650 нм, обусловленной немостиковыми атомами кислорода (НАК) с локализованной дыркой, для исходных и облученных дозой 10^6 Гр образцов.

Из рисунка видно, что исключение операции фторирования спекаемых гелей (образцы 3, 4) приводит к значительному возрастанию интенсивности фотолюминесценции, обусловленной НАК облученных стекол. Минимальная интенсивность люминесценции зарегистрирована для образца 6. Таким образом, наименьшую люминесценцию дают стекла, которые подвергались фторированию, и, наоборот, наибольшую люминесценцию дают стекла, которые фторированию не подвергались [2].

Зависимость поглощения в золь–гель-кварцевом стекле от дозы облучения проводилась в работе [3]. Сходные результаты были получены при изучении отжиговых характеристик оптического волокна в работе [4].

Так как все рассмотренные образцы содержат гидроксильные группы, можно предположить, что в решетке кварцевых стекол из пар $\equiv\text{Si-O-H}$ под воздействием гамма-излучения освобождается водород и образуется дефект НАК с локализованной на нем дыркой с водородной связью по схеме



Содержание OH -групп в исследованном образце достаточно высоко. Образец характеризуется более высоким содержанием кислорода, так как при изготовлении он не подвергался обработке во фреоновой среде в соответствии с золь–гель-технологией. Ранее было показано, что в спектре поглощения образца 2 существует еще одна полоса поглощения (1,75 эВ). Наиболее вероятным дефектом,

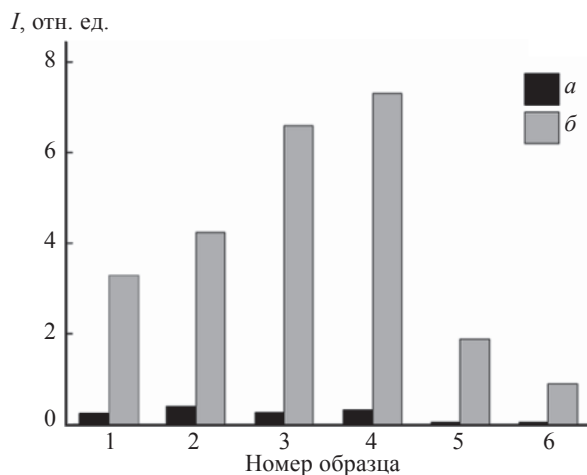


Рис. 1. Интенсивности полос люминесценции при 650 нм облученного (а) и необлученного (б) образцов стекол (1–6).

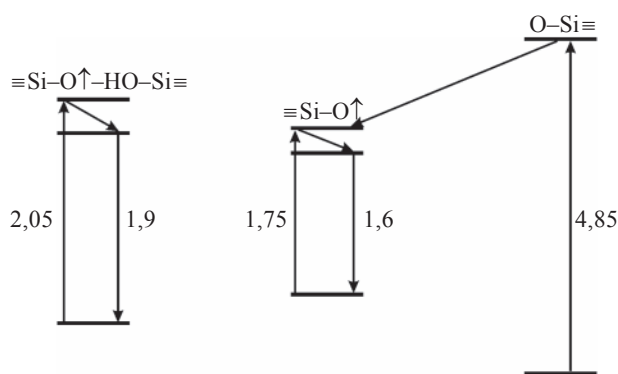


Рис. 2. Схема энергетических уровней кварцевых стекол.

ответственным за нее, является НАК с локализованной дыркой, получаемый в реакции



На основании вышеизложенного можно предложить схему энергетических уровней кварцевых стекол, которая объединяет частоты поглощения и люминесценции для обоих типов НАК с локализованной дыркой, как образованных водородной связью, так и содержащих $\equiv\text{Si-O}^-$ (рис. 2) [3, 4].

Следует отметить, что во многих источниках указываются иные значения энергетических уровней. Это связано с тем, что неупорядоченность структуры стекла приводит к появлению “хвостов” локализованных состояний в запрещенной щели, которые составляют 0,01 эВ у дна зоны проводимости и 0,17 эВ у потолка валентной зоны в энергетическом спектре электронов стеклообразного кремнезема. Такие значения по порядку величины согласуются с изменениями средней энергии крем-

ний-кислородной связи при разбросе величин угла Si–O–Si от 120° до 180° [5]. Это ведет к разбросу энергетических состояний электронов для собственных дефектов в стеклообразном кремнеземе, определяющему неоднородное уширение соответствующих спектроскопических характеристик.

Неупорядоченность структуры ведет также к уширению колебательных уровней атомов в стеклообразном кремнеземе. Из-за неточного совпадения разрешенных энергий для колебательных состояний ближайших атомов одного сорта эти колебания примерно в 2 раза больше локализованы в стекле по сравнению с кристаллом. Поэтому дефекты в стеклообразном кремнеземе в основном взаимодействуют с разрешенными колебаниями атомов ближайшего окружения. (Следует отметить, что точное положение уровней определить сложно из-за низкой интенсивности полос поглощения.)

Принципиальная схема оптоволоконного сенсора

Рассмотрим концепцию оптоволоконного распределенного сенсора гамма-излучения. Для работы распределенного сенсора гамма-излучения в качестве чувствительного элемента предлагается использовать оптическое волокно, изготовленное из золь–гель–стекла. В местах облучения оптического волокна формируются центры поглощения типа НАК с локализованной на нем дыркой. Поглощение импульсов света этими центрами вызывает люминесценцию. Импульсы люминесценции регистрируются с двух сторон волокна [6]. По разности времени прихода этих импульсов на фотодиоды FD можно вычислить местоположение облученных участков. Принципиальная схема такого сенсора представлена на рис. 3.

В качестве исходного материала для сенсоров такого типа применимо особо чистое золь–гель–стекло с большим содержанием ОН-групп, т. е. стекло, при изготовлении которого не проводилась операция фторирования. Для получения люминесценции на других длинах волн необходимо исполь-

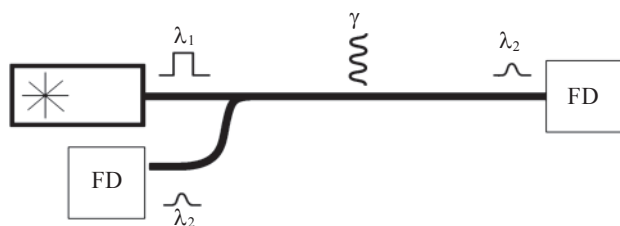


Рис. 3. Принципиальная схема оптоволоконного сенсора.

зовать оптическое волокно с различными примесями. Длительность и скважность импульсов в измерительной установке варьируется в зависимости от времени генерации люминесценции в оптическом волокне. Импульсы люминесценции, вызванные разными импульсами исходного оптического сигнала, не должны перекрываться.

После однократного облучения тестовое волокно в каждом типе сенсора необходимо привести в первоначальное состояние. Для этого волокно в лабораторных условиях отжигают в муфельной печи. Однако это неудобно проводить в процессе работы установки. Проблема отжига решается по-разному в различных условиях. Один из путей решения этой проблемы – заключение волокна в оболочку из металлической сетки. При пропускании электрического тока по сетке она будет нагревать волокно. Под воздействием температур выше 200 °С после второго отжига полосы поглощения в волокне исчезают, характеристики становятся стабильными и сенсор можно использовать вновь.

Другое решение проблемы – нагрев оптического волокна с помощью мощного импульса лазерного излучения. Однако в таком случае сложно обеспечить равномерный прогрев волокна по всей длине. Количество отжигов практически не ограничено, так как согласно данным исследований сенсор может служить бесконечно долго, вплоть до физического разрушения волокна.

Предложенный сенсор предназначен в основном для регистрации дозы гамма-излучения и определения местоположения источника излучения. Сенсор предназначен для использования в труднодоступных местах, в том числе в местах захоронения ядерных отходов, а также там, где необходим постоянный контроль дозы облучения: на предприятиях промышленности, ядерной энергетики, в медицинских учреждениях.

Заключение

Рассмотрено золь–гель–кварцевое стекло. Исследованы его люминесцентные свойства. Установлена причина возникновения полосы в спектре люминесценции при 1,9 эВ в результате облучения стекла гамма-радиацией. Предложена принципиальная схема оптоволоконного сенсора гамма-излучения на основе оптического волокна, изготовленного по золь–гель-технологии. Время распространения импульсов дает возможность определить местоположение источника гамма-излучения. Особое внимание уделено проблеме отжига оптического волокна после каждого измерения.

Работа выполнена при поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Окоси Т., Окамото К., Оцу М., Нисихара Х., Кюма К., Хататэ К.* Волоконно-оптические датчики. Л.: Энергоатомиздат, 1990. 254 с.
 2. *Сачников В.А., Чернявская Э.А., Лисовский Г.А., Янукович Т.П., Мельниченко И.М., Подденежный Е.Н.* Влияние примеси фтора на спектроскопические характеристики кварцевых стекол при гамма-облучении // ЖПС. 2000. Т. 67. № 6. С. 773–776.
 3. *Saetchnikov V.A., Chernyavskaya E.A., Yanukovich T.P.* The nature of radiation absorption centers in silica glass // Proc. SPIE. 1998. V. 3573. P. 196–199.
 4. *Munekuni S., Yamanaka T., Shimogaichi Y. et al.* Various Types of non-bridging oxygen center in high-purity silica glass // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 3. P. 1212–1217.
 5. *Силинь А.Р., Трухин А.Н.* Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. Рига.: Зинатне, 1985. 244 с.
 6. *Chubarov S.I., Volkov S.V., Yanukovich T.P.* Sensors of gamma-irradiation on the basis of luminescent quartz glass with localization of source // Proc. of 1st Int. Conf. “Electronics and Applied Physics”. Kyiv, 2005. P. 18–19.
-