

文章编号: 0253-2239(2005)07-953-6

用于高能 X 光转换的掺 Tb^{3+} 硅酸盐发光玻璃 性能研究*

江孝国¹ 顾镇南² 祖成奎³

1 中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900
2 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871
3 中国建筑材料科学研究院石英与特种玻璃研究所, 北京 100062

摘要: 在高能的数字 X 射线成像系统中使用的 X 光-可见光转换屏具有相当重要的作用, 直接影响成像系统的性能。针对特殊用途研制的一种掺 Tb^{3+} 硅酸盐发光玻璃转换屏, 可用于能量高达 30 MeV 的 γ 光子的成像探测; 在百 keV 级的低能 X 光作用下的空间分辨力与 301 型发光玻璃相当, 而在能量高达 12 MeV X 光的照射下, 其空间分辨力不低于 1.5 lp/mm, 发光效率约为 301 型发光玻璃的 3 倍, 并对发光玻璃的相关性能与其组成进行了实验研究, 给出了相应的测量结果。

关键词: 光学材料; 发光玻璃; 高能 X 光; 辐射成像; CCD

中图分类号: TQ171.73 文献标识码: A

Research on Performance of Tb^{3+} -Doped Silicate Luminescent Glass for High-Energy X-Ray Application

Jiang Xiaoguo¹ Gu Zhennan² Zu Chengkui³

1 *Institute of Fluid Physics, The Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900*
2 *Chemistry and Molecule Engineering School, Beijing University, Beijing 100871*
3 *Institute of Quartz and Special Type Glass, The Chinese Academy of Architectural Material Sciences, Beijing 100062*

Abstract: X-ray to light convertor in a real time radiography image formation system plays an important role. A new type of Tb^{3+} -doped silicate luminescent glass has been developed recently. It can take the place of traditional rare earth fluorescent screen in high energy radiography applications because of no visible light dispersion in it. For its spatial resolution will not greatly reduce when its thickness increases within a certain range, a thicker glass can be used in order to reach a higher DQE. The luminescent glass can be used in a radiography image formation system which adopt a high energy X-ray source up to 30 MeV. The spatial resolution is about the same as 301 type luminescent glass excited by 100 keV X-ray and the spatial resolution may not be less than 1.5 lp/mm when excited by 12 MeV X-ray. Its luminescence intensity is about 3 times of 301 type. Some effects on its characters of main ingredient materials (BaO , Cs_2O , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , Ce_2O_3) are also researched in the way of changing the mass percentage and appropriate ingredient configuration for high performance is derived. Optical performances are tested and results are given out.

Key words: optical material luminescent glass; high energy X-ray; radiography; CCD

1 引 言

随着 X 射线成像技术^[1,2]的数字化、实时化, 对 X 射线成像系统中的各个部分的性能要求也提高

了。系统中发光材料的性能成为研究的一个重点。硫氧化物稀土荧光屏^[3]是使用得较多的 X 光转换屏。但由于其效率相对较低, 并且在 X 光作用下的

* 国防科技基础研究基金资助课题。

作者简介: 江孝国(1968~), 男, 副研究员, 主要从事加速器电子束参量的测量技术的研究。E-mail: j_xg_caep@sohu.com

收稿日期: 2004-06-24; 收到修改稿日期: 2004-11-15

发光会因为荧光屏内的微粒子的强烈散射作用而引起可见光弥散,导致严重的可见光图像模糊。尤其在高能 X 光的成像系统中存在图像模糊严重、X 光能量吸收效率低、颗粒度大等缺点。透明的发光玻璃则不存在类似问题:第一,由于材料本身透明,不仅消除了可见光在屏内的弥散现象,而且体吸收也很小,有利于可见光的输出;第二,玻璃可拉制成玻璃纤维,制成发光光纤面板,有利于进一步降低屏内散射^[4]。第三,在一定的应用范围内,X 光与物质作用时的康普顿散射效应不会严重地降低转换屏的空间分辨力^[5]。因此可以适当地增加转换屏的厚度以提高其对 X 射线的吸收效率,进而提高转换屏的发光效率^[6]。第四,发光玻璃密度大,可更多地吸收 X 光能量用于转换。针对稀土荧光屏材料在高压应用中存在的问题,有必要研制性能更合适的发光玻璃材料。在已有的技术基础上,开发研制了 Tb³⁺ 激活的发光玻璃转换屏,这种发光玻璃具有光学特性好、X 射线吸收效率高、发光光谱与 CCD 相机响应光谱匹配、抗辐射能力强、易于加工成形等特点,在发光效率、空间分辨力及发光光谱匹配等方面具有合适的性能,可与国外同类产品相比。在高压 X 光的应用中满足了效率高、空间分辨力高、抗辐射能力强的使用要求。

2 发光玻璃的选择

发光玻璃的分类可以根据激活剂离子、玻璃基质来进行划分。激活剂一般有 Tb³⁺、Eu³⁺ 和 Ce³⁺ 三

种,由于 Tb³⁺ 激活的发光强度最大,并且所发黄绿光与 CCD 相机的峰值响应波长较匹配,所以制作高能 X 射线转换用的发光玻璃多以 Tb³⁺ 为激活剂的。如果按玻璃基质进行划分,则有下面 4 类:氟硼酸盐玻璃(BaF₂-BaBr₂-B₂O₃ 系)、氟化物玻璃(ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF 系)、硼酸盐玻璃(Gd₂O₃-B₂O₃-CaO-Tb₂O₃ 系)和硅酸盐玻璃(SiO₂-BaO-Cs₂O 系);根据国内玻璃生产工艺、Tb³⁺ 激活的硅酸盐玻璃发光强度比其它材料强 3 倍以及在硅酸盐玻璃中加入少量的 Gd₂O₃ 后 Tb³⁺ 发光强度增加约 25% 等原因,选择了 Tb³⁺ 激活的硅酸盐玻璃作为发光玻璃基质。

3 硅酸盐发光玻璃的制备

为了研究成份对发光玻璃性能的影响,制作了成份不同的多种样品,表 1 是这些样品的典型成份的质量分数比。当 1# 和 5# 样品在 1480 °C 下烧制时,可能因为温度不够高,其中的 Al₂O₃ 难以熔融形成了微晶现象。所有样品的透明度都很好。其中 3# 样品的透明度是最好的,而玻璃颜色从 1# 到 5# 依次为无色透明变化到浅黄绿色透明。由于 Al₂O₃ 对玻璃的烧制有影响,将配方中的 Al₂O₃ 用 K₂O 和 Na₂O 按比例代替,在 1480 °C 下可以烧制透明度较好、略显黄色、无微晶现象的发光玻璃。为了研究 Ce₂O₃ 对玻璃余辉及 Gd₂O₃ 对玻璃发光强度的影响,还逐步以它们的增加量代替 SiO₂ 的减少量形成新的配方烧制了样品进行性能研究。

表 1 发光玻璃样品的质量组份

Table 1 Ingredient of luminescent glass samples

Ingredient	Samples /%				
	1#	2#	3#	4#	5#
$\omega(\text{SiO}_2)$	56.0	55.1	54.3	53.5	52.7
$\omega(\text{BaO})$	12.3	12.1	11.9	11.7	11.6
$\omega(\text{Cs}_2\text{O})$	12.3	12.1	11.9	11.7	11.6
$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4
$\omega(\text{Na}_2\text{O})$	2.9	2.8	2.8	2.8	2.7
$\omega(\text{K}_2\text{O})$	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
$\omega(\text{Gd}_2\text{O}_3)$	5.2	5.1	5.0	4.9	4.9
$\omega(\text{Tb}_2\text{O}_3)$	7.7	9.2	10.5	11.8	13.0
$\omega(\text{Ce}_2\text{O}_3)$	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Color	Achromatism→Light Kelly				
Transparence	Gray	Gray	Best	Gray	Gray
Microcrystal	Yes	No	No	No	Yes

主要工艺:将物料按配方配好并以一定的加料顺序放入白金坩锅内充分地混合;在 1480 °C 和 1550 °C 下进行 5 h 的熔融,充分搅拌,使烧制的玻璃体均匀;在掌握好降温速率的情况下(以保证玻璃液里不会出现条纹和气泡)将其倒出,经过压延成形工艺制成玻璃胚体。再经 4 h 的玻璃退火、表面研磨、抛光处理后得到 50 mm×50 mm×12 mm 的发光玻璃样品,密度达到 3.8 g/cm³。改进压延模具则可以获得 200 mm×200 mm×20 mm 的发光玻璃样品。

4 发光测量装置

图 1 是发光性能测量装置示意图。为了避免环境背景光的干扰和 X 光对仪器的影响,测量系统置于暗箱之中;并且发光经反射镜后到光谱仪,图中的铅主要防止 X 光直接照射在光谱仪上产生不良影响;发光玻璃到光谱仪的距离为 600 mm, X 光机到玻璃样品的距离为 700 mm,发光玻璃样品和对比进口 301 型样品的尺寸均为 50 mm×50 mm×12 mm。

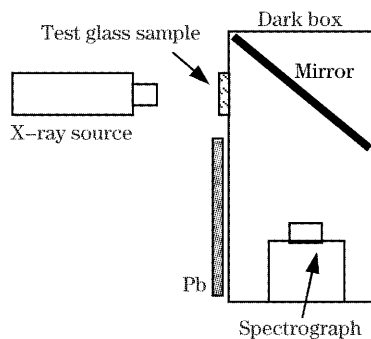


图 1 测量装置

Fig. 1 Measurement setup

5 BaO, Cs₂O 的含量对发光强度的影响

在表 1 中的 3[#] 配方的基础上,在不改变 BaO, Cs₂O 的总质量分数(23.8%)的情况下,逐步改变 BaO 和 Cs₂O 之间的质量百分比合成了系列样品。结果发现,随着 Cs₂O 含量的增加,玻璃颜色(淡黄色)变浅,透明度降低,并且内部气泡增多、发光强度也在下降。在 550 nm 的波长上测量了不同的 BaO, Cs₂O 的相对含量对玻璃的发光强度的影响,如图 2 所示。综合各种性质,当 BaO, Cs₂O 的含量对等时,玻璃的发光强度最大。

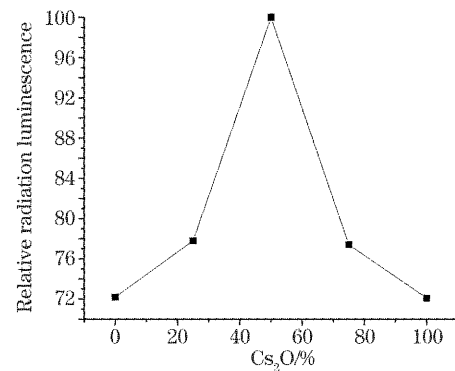


图 2 发光强度与 BaO₂ 和 Cs₂O 的相对含量的系数

Fig. 2 Luminescence vs mass fraction of BaO₂, Cs₂O

6 发光玻璃的紫外和 X 射线激发发光光谱

在紫外线($\lambda=239$ nm)和 X 射线的激发下,测量了玻璃的发光光谱。无论是紫外光激发还是 X 射线激发,玻璃的发光光谱的形状基本相同,如图 3 所示。并且具有典型的特征发光光谱的性质。其发光光谱主要由 4 组谱线组成,这些谱线的强度随基质成份的改变而改变,但位置基本不变。波长位于 480~505 nm 间的发光谱源于 Tb³⁺ 的 ⁵D₄~⁷F₆ 跃迁所对应的 489 nm, 492 nm; 波长位于 535~555 nm 间的发光谱源于 Tb³⁺ 的 ⁵D₄~⁷F₅ 跃迁所对应的 544 nm, 545 nm, 549 nm; 波长位于 570~590 nm 间的发光谱源于 Tb³⁺ 的 ⁵D₄~⁷F₄ 跃迁所对应的 587 nm; 波长位于 610~630 nm 间的发光谱源于 Tb³⁺ 的 ⁵D₄~⁷F₃ 跃迁所对应的 620 nm, 622 nm。

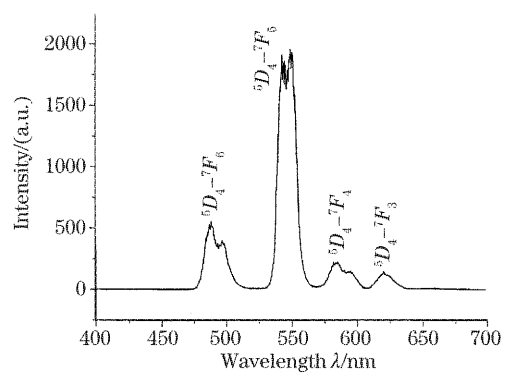


图 3 典型的发光光谱

Fig. 3 Typical emitting light spectrum

在玻璃发光光谱中未出现 Tb^{3+} 的 $^5D_3 \sim ^7F_5$ 、 $^5D_3 \sim ^7F_4$ 等可能发生的比较强的跃迁。主要因为 CeO 的加入使 5D_3 能级上的电子在热激发时容易跃迁到基质的电荷迁移态,从而使 $^5D_3 \sim ^7F_5$ 、 $^5D_3 \sim ^7F_4$ 等跃迁被猝灭,这些跃迁也许存在,但已非常弱。

7 铽含量对玻璃发光性能的影响

由于玻璃的发光以 Tb^{3+} 的特征发光为主,因此, Tb^{3+} 的浓度对发光玻璃的性能有至关重要的作用。在合理的范围内对此进行了研究,图 4 是 Tb_2O_3 的含量对玻璃在 X 射线激发下在 550 nm 波长上发光强度的影响。当 Tb_2O_3 的含量在 10.5% 时,发光强度最大。

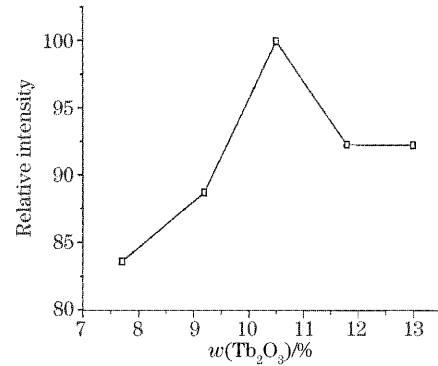


图 4 发光强度与 Tb_2O_3 的质量分数的关系

Fig. 4 Luminescence and mass fraction of Tb_2O_3

分数,并以减少 SiO_2 相应的含量代替,烧制了玻璃样品,对其在 X 射线的激发下的发光性能进行了研究。图 5 是发光总强度(a)和主要谱线的发光强度(b)随 Gd_2O_3 含量变化的规律。当 Gd_2O_3 的质量分数为 4% 时,其 X 射线激发的发光强度最大。

8 Gd_2O_3 对玻璃发光性能的影响

在表 2 配方的基础上,逐渐增加 Gd_2O_3 的质量

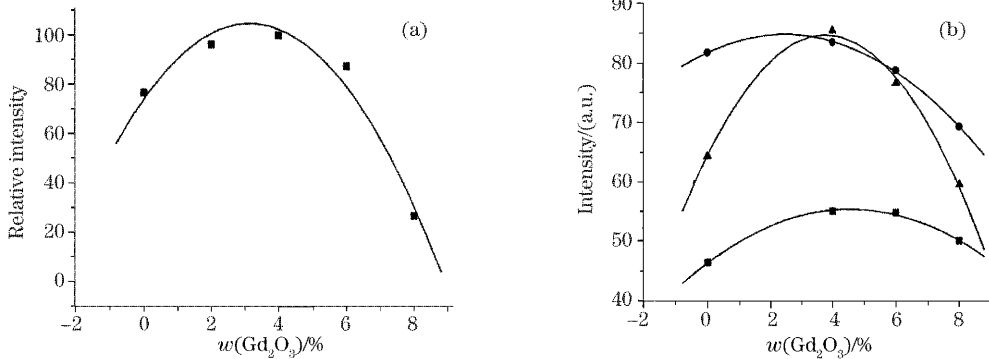


图 5 (a)发光总强度和(b)主要谱线的发光强度与 Tb_2O_3 的质量分数的关系

Fig. 5 (a) Total luminescence, (b) main spectrum luminescence and mass fraction of Gd_2O_3

表 2 实验样品的质量分数 / %
Table 2 Ingredient of test samples / %

Base ingredient	$\omega(BaO)$	$\omega(Cs_2O)$	$\omega(Na_2O)$	$\omega(K_2O)$	$\omega(Tb_2O)$	$\omega(Ce_2O_3)$
	11.8	11.6	3.8	1.8	13	0.2
$\omega(SiO_2)$	57.8	55.8	53.8	51.8	49.8	
$\omega(Gd_2O_3)$	0	2.0	4.0	6.0	8.0	

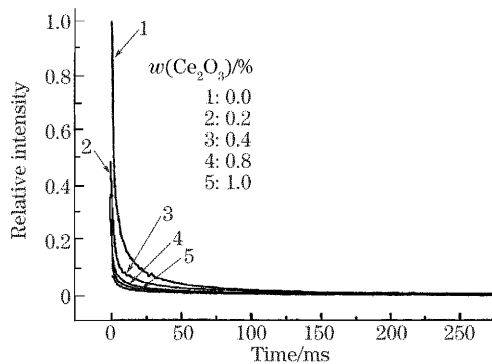
9 Ce_2O_3 对发光玻璃余辉的影响

Ce_2O_3 的含量主要对玻璃发光的余辉产生重要作用,而发光玻璃的余辉对其在实时系统中的应用有相当的限制,对此应予以重视。也是在表 2 配方的基础上改变 Ce_2O_3 的质量分数对其影响进行了研究,在本组实验中, Ce_2O_3 和 SiO_2 的总质量分数为 52.0%, Gd_2O_3 的质量分数为 6.0%。图 6 是 Ce_2O_3 的质量分数对玻璃发光余辉的影响。图 6 明

显地反映了 Ce_2O_3 的质量分数还对发光玻璃起始发光强度产生了较大的作用。可根据对余辉时间和起始发光强度的要求决定 Ce_2O_3 的质量分数。但 Ce_2O_3 的质量分数不能太高,否则发光玻璃的起始发光强度将降低得太多而影响系统的效率。

10 其他性能的研究

这方面以可见光吸收谱、发光亮度、空间分辨

图 6 Ce_2O_3 质量分数与余辉时间Fig. 6 Decay time versus mass fraction of Ce_2O_3

力、抗辐射能力为主进行了研究。

发光玻璃一方面要在 X 射线的激发下发光,同时又要将所产生的可见光尽量输出,对可见光的吸收应尽量小。利用用于测量发光余辉的实验样品组进行了吸收光谱的测量,图 7 显示了发光玻璃的吸收光谱与 Ce_2O_3 的质量分数的关系。发光玻璃的可见光吸收谱峰值在 350 nm 附近,远离其发光光谱的峰值,这样就对玻璃的 X 射线激发发光的影响较小,它能够最大限度地输出激发发光能量。图 8 是将 301 型发光玻璃(下)与本组发光玻璃(上)放在一起作对比的实验结果。在相同的 X 光激发下,本发光玻璃的亮度要大,约为 301 型发光玻璃的 3 倍。

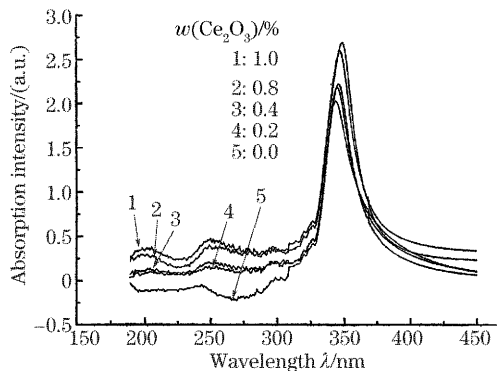
图 7 Ce_2O_3 质量分数与吸收谱Fig. 7 Absorption spectrum versus mass fraction of Ce_2O_3

表 3 是几种发光玻璃样品及 301 型发光玻璃在 140 kV, 2 mA 的射线源上所作的空间分辨力的实验结果。由于用于 X 射线测试的高分辨力板较难制作(尤其针对高能 X 光的)及射线源尺寸的影响,目前还没有得到非常高的分辨力结果。但表中结果已显示,它们的空间分辨力是相当的。在 12 MeV 的 X 光^[7]照射下,用刃边系统测量后计算^[8]得到的空间分辨力不低于 1.5 lp/mm,而该结果还包括了 X 光源尺寸的影响。

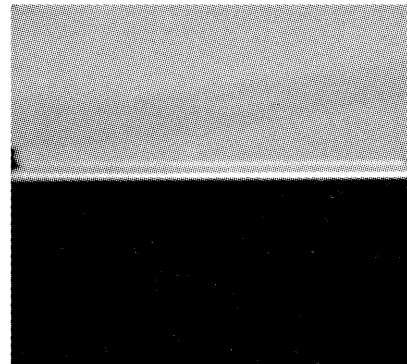


图 8 301 型玻璃与样品亮度对比

Fig. 8 Contrastive luminance result between 301 type and this sample luminescent glass

表 3 空间分辨力实验结果

Table 3 Spatial resolution results

Sample	1#	4#	5#	301
Spatial resolution / (lp/cm)	33	36	40	32

将发光玻璃经过多次的强辐射照射(每次照射量不小于 0.13 C/kg, 即约为 500 R), 均未发现其外观及颜色发生变化。表明其物理、化学性能较稳定, 发光玻璃的抗瞬间强辐射的能力较强。而 X 光累积照射量对发光玻璃性能的影响应通过长时间的 X 光辐照来考查。

11 结 论

发光玻璃主要以掺 Tb^{3+} 的硅酸盐玻璃作为发光玻璃基质, 主要峰值发光波长为 545 nm 和 549 nm, 可与通常 CCD 的峰值响应波长相匹配。由于密度较大, 对 X 射线的吸收效率高, 对几 MeV 级的高能 X 光的吸收效率可达 15% (1 cm 厚), 有利于提高系统的探测效率^[9]; 在相同的条件下, 空间分辨力与国外同类产品相当。经过对影响硅酸盐发光玻璃性能的因素进行研究, 发现了下列一些现象: 1) SiO_2 的含量达到 50% 以上时, 它才能在玻璃中形成较好的网络以得到玻璃性质较好的材料, 并使发光性能得到提高。2) 玻璃中碱金属及碱土金属的种类和含量对发光玻璃的性能有非常重要的作用。轻原子氧化物虽然易形成玻璃, 但密度较小; 重原子氧化物虽然能使玻璃密度增加, 但也使玻璃的熔融温度升高。BaO 和 Cs_2O 的含量接近时最好。3) Tb^{3+} 离子的最佳质量分数有一定的范围。4) 适量的 Gd^{3+} 离子可以敏化 Tb^{3+} 发光, 也能增加玻璃密度; 而 Ce^{3+} 离子可以降低发光的余辉。5) 已发现的其他微量元素则主要影响玻璃的熔融温度。

致谢：感谢山西省现代无损检测工程技术研究中心及中国原子能研究院在发光玻璃的测试中所提供的帮助。

参 考 文 献

- 1 Gao Hongyi, Xie Honglin, Chen Jianwen *et al.*. Experimental research on hard X-ray phase-contrast imaging [J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(2): 167~169 (in Chinese)
高鸿奕, 谢红兰, 陈建文等. 硬 X 射线相位衬度成像的实验研究 [J]. *中国激光*, 2005, **32**(2): 167~169
- 2 Guo Peiji, Gao Qingfeng, Dong Yuzhi. Optical system of the grazing in incident soft X-ray microscope for ICF [J]. *Chin. J. Lasers*, 2001, **A28**(4): 359~361 (in Chinese)
郭培基, 高清峰, 董玉芝. 用于 ICF 实验的轴对称掠入射软 X 射线显微镜中的光学系统 [J]. *中国激光*, 2001, **A28**(4): 359~361
- 3 Huang Zhupo, Xu Gengwang. The applications and Luminescence of rare earth oxysulfide excited under X-ray [J]. *Luminescence and Display Devices*, 1984, **5**(4): 1~7 (in Chinese)
黄竹坡, 许庚望. 稀土硫氧化物固溶体在 X 射线激发下的发光与应用 [J]. *发光与显示*, 1984, **5**(4): 1~7
- 4 Jiang Xiaoguo, Tan Zhao, Wang Wanli *et al.*. Study on image contrast affected by scattering from the back side of a convertor [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, **15**(1): 29~32 (in Chinese)
江孝国, 谭肇, 王婉丽等. 转换屏背底散射对图像对比度的影响研究 [J]. *强激光与粒子束*, 2003, **15**(1): 29~32
- 5 Tan Chun, Yang Chenglong, Jiang Xiaoguo *et al.*. Study on spatial resolution of luminescent glass conversion screen [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2000, **12**(6): 673~676 (in Chinese)
唐淳, 杨成龙, 江孝国等. 发光玻璃转换屏空间分辨率研究 [J]. *强激光与粒子束*, 2000, **12**(6): 673~676
- 6 Zhang Qi. The applications of glass scintillator in real-time X-ray image-formation system [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 1999, **11**(3): 299~301 (in Chinese)
张奇. 发光玻璃在 X 射线实时成像系统中的作用 [J]. *强激光与粒子束*, 1999, **11**(3): 299~301
- 7 Shi Jinshui, Ding Bonan, Deng Jianjun *et al.*. 12 MeV linear induction accelerator [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 1997, **9**(4): 599~603 (in Chinese)
石金水, 丁伯南, 邓建军等. 12 MeV 直线感应电子加速器 [J]. *强激光与粒子束*, 1997, **9**(4): 599~603
- 8 Wu Shifa. *The Recent Image Formation and Process Technology* [M]. Beijing: National Defence Industrial Press, 1997. 32~43 (in Chinese)
吴世法. 近代成像技术与图像处理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1997, 32~43
- 9 Scott Watson, Todd Kauppila, Louis Movrison *et al.*. The pulsed high-energy radiographic machine emitting X-rays (PHERMEX) flash radiographic camera [C]. *Proc. SPIE*, 1996, **2896**: 920~928