

文章编号: 1001-4322(2005)03-0325-05

新型掺 Tb^{3+} 硅酸盐发光玻璃的研制*

江孝国¹, 顾镇南²

(1. 中国工程物理研究院 流体物理研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 在数字 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, 其性能直接影响成像系统的性能。针对特殊用途开发了一种新型掺 Tb^{3+} 硅酸盐发光玻璃转换屏, 可用于 30 MeV 的 γ 光子的成像探测; 在低能 X 光(100 keV)作用下的空间分辨能力与 301 型发光玻璃相当, 而在能量高达 12 MeV 的 X 光的照射下, 其空间分辨能力不低于 1.5 lp/mm, 发光效率约为 301 型发光玻璃的 3 倍。并对其性能进行了实验研究, 相应的测量结果为: SiO_2 的质量分数达到 50% 以上时才能得到玻璃性质较好的材料, 并使发光性能得到提高, BaO 和 Cs_2O 的质量分数接近相等的条件下, Tb^{3+} 离子的质量分数为 10.5% 时发光性能最好; 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; 其它的微量元素则主要影响玻璃的熔融温度。

关键词: 发光玻璃; 高能 X 光; CCD; 辐射成像

中图分类号: O754 **文献标识码:** A

随着 X 射线成像技术的数字化、实时化, 对 X 射线成像系统中的各个部分的性能要求也越来越高。由于很难直接记录 X 光图像, 在这样的系统中总是存在 X 光到可见光的转换过程, 就需要能够完成该功能的发光材料, 并且材料的性能会直接影响 X 射线成像系统的性能; 因此, 发光材料的性能成为该类材料研究的关键。

稀土荧光屏^[1]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, 在 30 MeV 的 X 光的成像系统中并不合适。透明的发光玻璃不存在类似问题。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; 另外, 玻璃可拉制成玻璃纤维, 有利于进一步降低屏内散射^[2]。第二, 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能力^[3], 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, 使其得到实际应用^[4]。第三, 发光玻璃密度大, 可更多地吸收 X 光能量用于转换。北京大学化学系在 X 光发光材料方面曾作过很多深入的研究, 与其它单位合作针对医学 X 射线能量范围内的应用研制成功多种实用的硫氧化物稀土荧光屏材料^[1], 发光激活剂多采用 Tb^{3+} , Eu^{3+} 等; 但在高能 X 光作用下, 这些荧光屏表现出来的图像转换性能并不如意, 存在图像模糊严重、X 光能量吸收效率低、颗粒度大等缺点。针对这些情况, 在已有的技术基础上, 开发研制了 Tb^{3+} 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 30 MeV 的 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。

目前, 国外的发光玻璃主要有 IQI 公司的 301, 302 和 401 等型号, 在低能 X 光(120 keV)的应用中, 报道的空间分辨力可以到达 16 lp/mm; 而在高能 X 光的应用中, 可用于 9 MeV γ 光子的辐照, 此时的空间分辨力大幅降低到 2 lp/mm。本文所述的发光玻璃在效率方面比 301 要高 3 倍, 发光光谱与其相似, 能够适用于 30 MeV 的 γ 光子照射, 视其厚度不同, 空间分辨力可以达到 1~2 lp/mm。

1 发光玻璃的选择

发光玻璃可以根据激活剂离子、玻璃基质来进行分类。激活剂一般有 Tb^{3+} , Eu^{3+} 和 Ce^{3+} 三种, 由于 Tb^{3+} 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 Tb^{3+} 为激活剂。如果按玻璃基质进行划分, 则有下面 4 类: 氟硼酸盐玻璃 (BaF_2 -

* 收稿日期: 2004-09-28; 修订日期: 2004-12-10

基金项目: 国防科技基础研究基金资助项目

作者简介: 江孝国(1968—), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事 CCD 测量系统设计及应用, 图像信号处理技术的研究; E-mail: J_xg_caep@sohu.com。

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);由于国内玻璃生产工艺、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。

2 硅酸盐发光玻璃的制备

为了研究成分对发光玻璃性能的影响,制作了成分不同的多种样品,表 1 是这些样品的典型成分。当 1[#] 和 5[#] 样品在 1 480 °C 下烧制时,可能因为温度不够高,其中的 Al₂O₃ 难以熔融而形成了微晶;所有样品的透明度都很好,其中 3[#] 样品的透明度最好,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 1 480 °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,还逐步增加它们的质量分数减少 SiO₂ 质量分数以形成新的配方,并对根据新配方烧制的样品的性能进行了研究。

表 1 发光玻璃样品成分

Table 1 Ingredient of luminescent glass samples

ingredient	samples				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
SiO ₂	56.0	55.1	54.3	53.5	52.7
BaO	12.3	12.1	11.9	11.7	11.6
Cs ₂ O	12.3	12.1	11.9	11.7	11.6
Al ₂ O ₃	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4
Na ₂ O	2.9	2.8	2.8	2.8	2.7
K ₂ O	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Gd ₂ O ₃	5.2	5.1	5.0	4.9	4.9
Tb ₂ O ₃	7.7	9.2	10.5	11.8	13.0
Ce ₂ O ₃	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
color	achromatism			light kelly	
transparence	G	G	best	G	G
micro crystal	Y	N	N	N	Y

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进行充分的混合,在 1 480 °C 和 1550 °C 下进行 5 h 的熔融,并充分搅拌,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坯体,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。

3 BaO, Cs₂O 的质量分数对发光强度的影响

在表 1 中 3[#] 配方的基础上、并在不改变 BaO 和 Cs₂O 在整个玻璃中的总质量分数(总质量分数为 23.8%) 的情况下,逐步改变 BaO 和 Cs₂O 的质量分数比合成了系列样品。结果发现,随着 Cs₂O 质量分数的增加,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。图 1 表示不同的 BaO 和 Cs₂O 质量分数对玻璃的发光强度的影响,综合考虑得知,当 BaO 和 Cs₂O 的质量分数对等时,玻璃的发光强度最大。

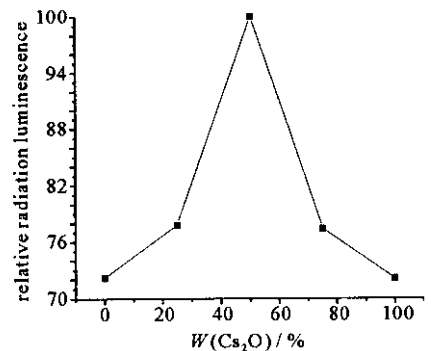


Fig. 1 Luminescence vs mass fraction of BaO, Cs₂O

图 1 BaO, Cs₂O 的质量分数对发光的影响

4 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 2 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分的改变而改变,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 489,492 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 544,545 和 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 620,622 nm。

在玻璃的发光光谱中未出现 Tb³⁺ 的 ⁵D₃~⁷F₅,⁵D₃~⁷F₄ 等可能发生的比较强的跃迁,主要原因是 CeO 的加入使 ⁵D₃ 能级上的电子在热激发的情况下容易跃迁到基质的电荷迁移态,从而使 ⁵D₃~⁷F₅,⁵D₃~⁷F₄ 等跃迁猝灭,这些跃迁也许存在,但已非常弱。如果能够找到一种添加剂将不需要的跃迁猝灭,只保留所需要的单谱线,则将对应用起到很好的促进作用。

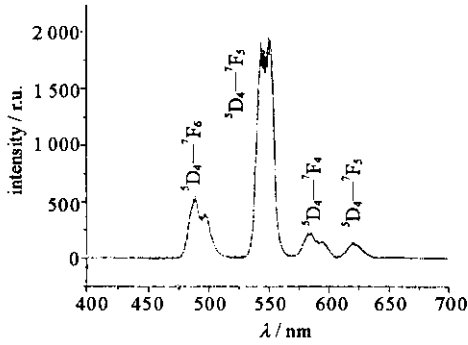


Fig. 2 Typical emitting light spectrum
图 2 典型发光光谱

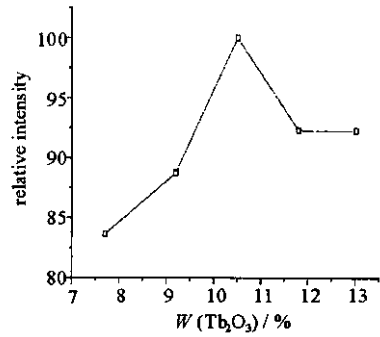


Fig. 3 Luminescence vs mass fraction of Tb₂O₃
图 3 Tb₂O₃ 的质量分数对发光的影响

5 铽质量分数对玻璃发光性能的影响

由于玻璃的发光以 Tb³⁺ 的特征发光为主,因此,Tb³⁺ 的质量分数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 3 表示 Tb₂O₃ 的质量分数对玻璃在 X 射线激发下的发光光谱和发光强度的影响。当 Tb₂O₃ 的质量分数在 10.5% 时,总发光强度是最大的。

6 Gd₂O₃ 对玻璃发光性能的影响

在表 2 配方的基础上,逐渐增加 Gd₂O₃ 的质量分数,并减少 SiO₂ 的质量分数,烧制了玻璃样品,对其在 X 射线激发下的发光性能进行了研究。图 4 和图 5 是发光总强度和主要谱线的发光强度随 Gd₂O₃ 质量分数变化的规律。明显地,当 Gd₂O₃ 的质量分数为 4% 时,其 X 射线激发的发光强度最大。

表 2 测试样品的成分

Table 2 Ingredient of test samples

base ingredient	BaO	CS ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Tb ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃
	11.8	11.6	3.8	1.8	13.0	0.2
SiO ₂	57.8	55.8	53.8	51.8	49.8	
Gd ₂ O ₃	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	

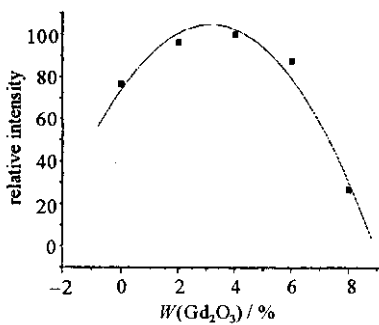


Fig. 4 Total luminescence vs mass fraction of Gd₂O₃
图 4 Gd₂O₃ 的质量分数对总发光的影响

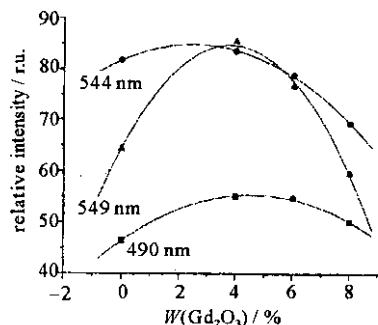


Fig. 5 Main spectrum luminescence vs mass fraction of Gd₂O₃
图 5 Gd₂O₃ 的质量分数对主要发光谱线的影响

7 Ce₂O₃ 对发光玻璃余辉的影响

Ce₂O₃ 的质量分数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。在表 2 配方的基础上改变 Ce_2O_3 的质量分数并对余辉的影响进行了研究。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 表示 Ce_2O_3 的质量分数对玻璃发光余辉的影响,该图同时明显地反映了 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,但很明显, 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大大降低而影响系统的效率。

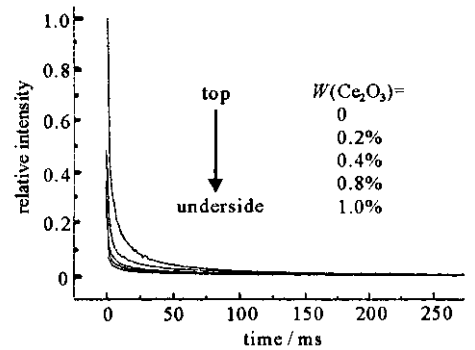


Fig. 6 Decay time vs mass fraction of Ce_2O_3

图 6 Ce_2O_3 的质量分数对发光余辉的影响

8 其它性能的研究

这方面对可见光吸收谱、发光亮度、空间分辨率、抗辐射能力进行了研究。

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,其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的样品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。可明显地看到,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,玻璃的 X 射线激发发光所受的影响较小,该玻璃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,明显地,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。

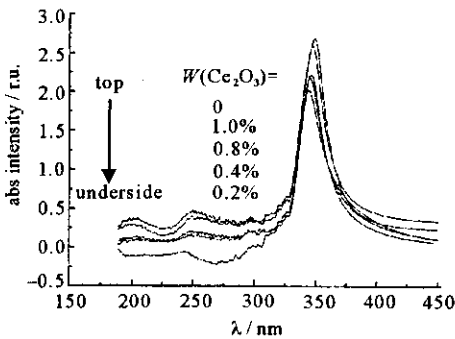


Fig. 7 Absorption spectrum with different mass fraction of Ce_2O_3

图 7 不同质量分数下 Ce_2O_3 的吸收谱

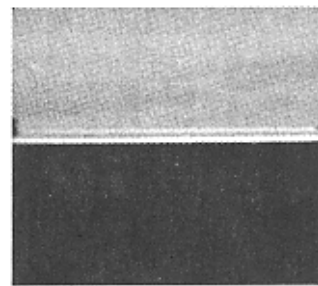


Fig. 8 Contrastive luminance result between 301 type and this sample luminescent glass

图 8 本发光玻璃与 301 型发光玻璃的发光亮度对比

表 3 是几种新型发光玻璃样品及 301 型发光玻璃在 140 kV 及 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^[5]照射下,用刃边系统测量后计算^[6]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。

表 3 空间分辨力测量结果
Table 3 Spatial resolution results

sample	1 [#]	4 [#]	5 [#]	301
spatial resolution	33 lp/cm	36 lp/cm	40 lp/cm	32 lp/cm

将发光玻璃经过多次强辐射照射(每次照射量不小于 0.13 C/kg),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,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 光辐照来考察。

9 结 论

通过对各种组份的玻璃样品的性能研究,获得了在 1480 °C 下能够很好地熔融的发光玻璃配方和发光玻璃样品。该发光玻璃主要以掺 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^[7];在相同的条件下,其空间分辨能力与国外同类

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 的质量分数达到 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质量分数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,因此 BaO 和 CaO 的质量分数接近相等时最好;(3) Tb^{3+} 离子的最佳质量分数约为 10.5%;(4) 适量的 Gd^{3+} 离子可以敏化 Tb^{3+} 发光,也能增加玻璃密度, Gd_2O_3 的质量分数为 4% 时 X 射线激光发光强度最大,而 Ce^{3+} 离子可以降低发光的余辉;(5) 其它的微量元素则主要影响玻璃的熔融温度。

致谢 感谢中国建筑材料科学研究院石英与特种玻璃研究所、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研制、测试中提供的大量帮助。

参考文献:

- [1] 黄竹坡,许庚望. 稀土硫氧化固溶体在 X 射线激发下的发光与应用[J]. 发光与显示,1984,5(4):1—7. (Huang Z P, Xu G W. The applications and luminescence of rare earth oxysulfide excited under X-ray. *Luminescence and Display Devices*, 1984, 5(4): 1—7)
- [2] 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. (Jiang X G, Tan Z, Wang W L, et al. Study on image contrast affected by scattering from the back side of a convertor. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, 15(1): 29—32)
- [3] 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. (Tan C, Yang C L, Jiang X G, et al. Study on spatial resolution of luminescent glass conversion screen. *High Power Laser and Particle Beams*, 2000, 12(6): 673—676)
- [4] 张奇. 发光玻璃屏在 X 射线实时成像系统中的应用[J]. 强激光与粒子束,1999,11(3):299—301. (Zhang Q. The applications of glass scintillator in real-time X-ray image-formation system. *High Power Laser and Particle Beams*, 1999, 11(3): 299—301)
- [5] 石金水,丁伯南,邓建军,等. 12 MeV 直线感应加速器[J]. 强激光与粒子束,1997,9(4):599—603. (Shi J S, Ding B N, Deng J J, et al. 12 MeV linear induction accelerator. *High Power Laser and Particle Beams*, 1997, 9(4): 599—603)
- [6] 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. (Wu S F. The recent image formation and process technology. Beijing: National Defence Industry Press, 1997. 32—43)
- [7] Watson S, Kaupilla T, Morrison L, et al. The pulsed high-energy radiographic machine emitting X-rays (PHERMEX) flash radiographic camera[A]. Proc of SPIE[C]. 1996, 2896: 920—928.

A new type Tb^{3+} doped silicate luminescent glass

JIANG Xiao-guo¹, GU Zhen-nan²

(1. Institute of Fluid Physics, CAEP, P. O. Box 919-106, Mianyang 621900, China;

2. Academy of Chem and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: X-ray to light convertor in a real time radiography image formation system plays an important role. A new type Tb^{3+} doped silicate luminescent glass has been developed recently. There is no visible light dispersion in the glass and it can take the place of traditional rare earth fluorescent screen in high energy radiography applications. For its spatial resolution will not be greatly reduced when its thickness increases in a certain range, a thicker glass can be used to reach a higher DQE. The luminescent glass can be used in a radiography image formation system which adopts 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 , CaO , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 and Ce_2O_3) are also researched in the way of changing the mass fraction and appropriate ingredient configuration for high performance. Optical performances are tested and results are given out in the paper.

Key words: Luminescent glass; High energy X-ray; CCD; Radiography