新型X射线影像存储屏的研究

王永生, 孟宪国, 何大伟*

北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044

* 联系人, E-mail: dwhe@bjtu.edu.cn

2008-10-27 收稿, 2009-08-14 接受

国家自然科学基金(批准号: 60877025)、北京市科技计划项目(编号: Z08000303220803)和北京自然科学基金(编号: 2092024)和国家杰出青年科学基金(批准号: 60825407)资助项目

摘要 室温下在 Eu^{2+} 掺杂的 BaBrCl 中, 发现经 X 射线辐照后的光激励发光(PSL). 光激励谱和差吸收谱(DAS)基本相同, 均为峰值波长位于 550 和 675 nm 处的宽带谱, 表明经 X 射线辐照后 F 心形成. 这使得用半导体激光器代替气体激光器作为读出光源成为可能. PSL 强度与 X 射线辐照剂量呈线性关系, 转化效率为 BaFBr:Eu 富士 IP 板的 29%.

关键词
光激励发光
色心
电子俘获

在工业和医学诊断中, 用X射线影像存储材料制成的存储屏的X射线照相技术, 通过低能量激光俘获特定斑点处的电子实现存储, 具有较小的记录点尺寸和较高的存储密度, 其读、写、擦次数可达 1×10^8 次以上, 而且速率快至纳秒量级^[1]. 人们对这类影像存储屏材料进行了大量的研究, 如 BaFX:Eu^{2+} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[2~5], Eu^{2+} (或 Ga^{3+}) 掺杂的碱金属卤化物 $\text{BaLiF}_3\text{:Eu}^{2+}$ ^[6~9], 稀土离子掺杂的玻璃陶瓷等^[10,11]. 其中 BaFBr:Eu^{2+} 被认为是最有效的光激励发光(PSL)材料^[4], 其PSL相应范围约为 500~600 nm. 因此可以用氩离子激光器(514 nm), YAG:Nd 激光器(533 nm)甚至He-Ne 激光器(633 nm)作为激励光源. 由于这些激光器笨重、价格昂贵或使用不方便, 人们开始寻找一种价廉、小巧、使用方便的激励光源, 这就是波长长于 650 nm 的半导体激光器. 对于 BaFBr:Eu^{2+} , 通过适当改变F和Br的比值, 或掺入其他杂质离子如 Ca^{2+} , Sr^{2+} 和 Al^{3+} , 其PSL的激励峰可红移至 600~645 nm^[12,13]. 与 BaFBr:Eu^{2+} 相比, 从激励光能量的角度来看, 尽管其他一些材料如 CsBr:Eu^{2+} 和 RbBr:Eu^{2+} 具有很好的激励光读出特性, 但很难用这类材料制成有效的存储屏^[14].

最近我们发现铕掺杂的 BaBrCl:Eu^{2+} 也具有X射

线影像存储功能^[15]. 本文就 BaBrCl:Eu^{2+} 的色心和 PSL特性进行了研究. 结果表明, BaBrCl:Eu^{2+} 具有两个PSL激励带, 分别位于 550 和 675 nm附近. 其中位于 670 nm处的激励带使得用半导体激光器代替气体或昂贵的激光器作为读出光源成为可能.

1 实验

采用二次烧结的高温固相反应法, 在还原性气氛中制备了 $\text{BaBr}_x\text{Cl}_{2-x}\text{:Eu}^{2+}$ ($x=0.95, 1.00, 1.05$)系列材料^[15]. Eu的掺杂浓度为 0.5% mol. X射线衍射分析表明样品为单一物相^[16].

光致发光(PL)和PSL的测量采用 Cary Eclipse 荧光光谱仪. 吸收光谱的测量采用 Shimadzu, UV-3101 PC 吸收谱仪. PSL 的测试, X 射线辐照源采用 Poly-mobile Siemens unit (Model No. 8463069×1426)仪器. 吸收光谱的测试, X 射线源采用 ZW-F10 型便携式 X 射线诊断仪. 所有测量均在暗室中室温下进行.

2 结果与讨论

图 1 示出了 BaBrCl:Eu^{2+} 的PL(激发波长为 270 nm)和PSL(激励波长为 675 nm)的发射谱. PL发射谱为峰值波长位于 412 nm处的宽带发射, 与前面研究结果一致^[15]. PSL的发射谱中也有一个位于 412 nm处

引用格式: 王永生, 孟宪国, 何大伟. 新型 X 射线影像存储屏的研究. 科学通报, 2009, 54: 3079~3082

Wang Y S, Meng X G, He D W. New BaBrCl:Eu^{2+} phosphors for X-ray image recording. Chinese Sci Bull, 2009, 54: 3639–3642, doi: 10.1007/s11434-009-0604-6

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2009-54-20-3079>

的宽带发射, 这表明该发射带也应归于 Eu^{2+} 离子的 $5d-4f$ 跃迁. 此外, 在PSL的发射谱的长波段, 还存在一个较弱的发射, 峰值波长位于460 nm附近. 目前尚未见关于该发射带的报道. 在其他一些X射线影像存储材料中(如 BaFCl:Eu^{2+} 和 BaFBr:Eu^{2+}), 作为电荷补偿, O^{2-} 很容易进入基质晶格成为空穴陷阱. 在这些材料中 O^{2-} 离子作为空穴陷阱在室温下能够稳定存在. 由 O^{2-} 离子引起的发光峰位于2.8 eV^[17,18]或2.43 eV^[19]. 因此, 引起 BaBrCl:Eu^{2+} 460 nm处的PSL的宽带发射可能是由于氧心的电子跃迁所致.

图1 归一化的 BaBrCl:Eu^{2+} 的PL发射谱(—), 激发波长为270 nm; PSL发射谱(...), 激励波长为675 nm

测量了 BaBrCl:Eu^{2+} 经X射线辐照前后的吸收光谱, 由此得到了相应的差吸收谱(DAS)如图2(实线)所示. 测量了 BaBrCl:Eu^{2+} 经X射线辐照后的PSL激励谱如图2(点线)所示. 可见, 在500~800 nm范围内, DAS谱和激励谱的谱型非常相似, 都表现为两个宽带谱, 峰值波长分别位于550和675 nm附近. 这表明, 经X射线辐照后, 可能形成了两种色心, 且这两种色心都对PSL有贡献. 既然在 BaBrCl 中存在两种阴离子(Cl^- 和 Br^- 离子), 因此上述两个DAS带(或PSL激励带)很可能是源于这两种阴离子空位俘获电子后所引起的吸收. 这一点与 BaFX ($X=\text{Cl}, \text{Br}$)相似. 根据Mollwo关系, 位于550和675 nm的DAS带应分别归于 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 心和 $\text{F}(\text{Br}^-)$ 心的吸收, 且这两种F心都能产生PSL. 既然这两个DAS带都能被675 nm的光漂白^[15], 因此可以用能量较低的激光器作为读出光源, 如680 nm的半导体激光器. 此外, 为了便于比较, $\text{BaF}_{1.05}\text{Br}_{0.95}\text{:Eu}^{2+}$ 的PSL激励谱也于图2中示出, 可

图2 归一化的 BaBrCl:Eu^{2+} 的DAS(—)和PSL激励谱(...), $\text{BaF}_{1.05}\text{Br}_{0.95}\text{:Eu}^{2+}$ 的PSL激励谱(---)

见 BaBrCl:Eu^{2+} 中电子陷阱的深度要明显小于 $\text{BaF}_{1.05}\text{Br}_{0.95}\text{:Eu}^{2+}$ 中的电子陷阱深度.

通过改变Cl/Br比值的方法, 对 $\text{BaBr}_x\text{Cl}_{2-x}\text{:Eu}^{2+}$ 中的色心进行了研究. 由此测量了不同Cl/Br样品在X射线辐照前后的DAS谱, 如图3所示. 随着 x 值(即 Br^- 离子的浓度)的减小, Br^- 离子空位增加, 即 $\text{F}^+(\text{Br}^-)$ 心增加. 经X射线辐照后, $\text{F}^+(\text{Br}^-)$ 心俘获电子成为 $\text{F}(\text{Br}^-)$ 心. 因此随着Br/Cl比值的减小, 对应于 $\text{F}(\text{Br}^-)$ 心的吸收应增加, 同理, 对应于 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 心的吸收应减弱. 图3中位于550和675 nm处的两个DAS带的变化规律符合这一推论. 因此我们把550 nm处的DAS带归于 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 心的吸收, 675 nm处的DAS带归于 $\text{F}(\text{Br}^-)$ 心的吸收. 这与前面根据Mollwo关系得出的结论一致. 此外, 我们发现增加Cl/Br的比值, 导致 $\text{F}(\text{Cl}^-)$ 心

图3 $\text{BaBr}_x\text{Cl}_{2-x}\text{:Eu}^{2+}$ 的DAS

的吸收带变窄,而对 $F(Br^-)$ 基本不存在影响.这表明,可以通过适当改变 Cl^-/Br^- 的比值对材料的光存储性质进行优化,使其更接近实用.此外,在 $BaBrCl:Eu^{2+}$ 的F心吸收的高能侧,仍存在一个明显的DAS带,且随 Br^- 离子浓度的增加而增强,这很可能是由于相关的空穴陷阱(如 V_k 心)的吸收所致.相似的过程也存在于其他一些电子俘获光存储材料中,如 $BaFCl:Eu^{2+}$ ^[20]和 $CaS:Eu, Sm$ ^[21].

采用 Xe 灯 680 nm 的光作为读出光源,监测样品 412 nm 处的 PSL 强度,测量了 $BaBrCl:Eu^{2+}$ 的 PSL 强度与 X 射线辐照剂量的关系曲线,如图 4 所示.可见 $BaBrCl:Eu^{2+}$ 的 PSL 强度与 X 射线辐照剂量成线性关系,符合用于 X 射线影像存储中对材料性能的要求.

采用 675 nm 的光作为读出光,监测样品 412 nm 处的 PSL 强度,测量了 $BaBrCl:Eu^{2+}$ 的 PSL 强度与辐照时间的关系曲线.以富士 IP 板(I^- 掺杂的 $BaFBr:Eu$ (1000 ppm))作为标准,由此计算了 $BaBrCl:Eu^{2+}$ 的转化效率 (conversion efficiency-CE).结果表明 $BaBrCl:Eu^{2+}$ 的 CE 为富士 IP 板的 29%.该 CE 有望通过对材料的优化进一步提高,如优化 Eu^{2+} 的掺杂浓度,适当改变 Br/Cl 的比值,掺入其他杂质离子等.更为深入的认识需要进一步的研究.

图 4 $BaBrCl:Eu^{2+}$ 的 PSL 强度与 X 射线辐照剂量的关系曲线

3 结论

$BaBrCl:Eu^{2+}$ 做为一类新型的 X 射线影像存储屏材料存在两种色心.其中 $F(Br^-)$ 心的吸收位于 675 nm 附近,与 680 nm 的半导体激光器匹配的较好.在 $BaBrCl:Eu^{2+}$ 的 F 心吸收的高能侧,仍存在一个明显的 DAS 带,且随 Br^- 离子浓度的增加而增强;PSL 强度与 X 射线的辐照剂量成线性关系.目前 $BaBrCl:Eu^{2+}$ 的转化效率为富士 IP 板的 29%.通过适当改变 Cl^-/Br^- 的比值对材料的光存储性质进行优化,使其更接近实用.

参考文献

- Edgar A, Williams G V M, Hamlin J, et al. New materials for glass-ceramic X-ray storage phosphors. *Current Appl Phys*, 2004, 4: 193—196^[DOI]
- Meng X, Wang Y, Sun L, et al. Study on magnetic properties for $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{3-\delta}/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-\delta}/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ trilayer epitaxial film. *J Phys: Cond Matt*, 2003, 15: 7063—7072^[DOI]
- Meng X, Wang Y, Jin H, et al. Colour centres and energy transfer in $BaF_{2-x}Cl_x:Eu^{2+}$ phosphors. *J Rare Earths*, 2006, 24: 129—133^[DOI]
- Chen W, Wang S, Sarah L, et al. Structure and luminescence of $BaFBr:Eu^{2+}$ and $BaFBr:Eu^{2+}, Tb^{3+}$ phosphors and thin films. *J Appl Phys*, 2005, 97: 083506-1—8^[DOI]
- Zimmermann J, Kolb R, Hesse S, et al. Preparation-induced F-centre transformation in $BaFBr:Eu^{2+}$. *J Phys D Appl Phys*, 2004, 37: 2352—2357^[DOI]
- Rogulis U, Schweizer S, Assmann S, et al. Photostimulated luminescence process in the x-ray storage phosphor $CsBr:Ga^{+}$. *J Appl Phys*, 2000, 87: 207—211^[DOI]
- Selvasekarapandian S, Subramaniam N, Ganapathi Savitha T, et al. Time-dependent PSL studies on $CsBrCl:Eu^{2+}$: A promising image screen phosphor. *Mate Chem and Phys*, 2005, 89: 300—304^[DOI]
- Xia C, Shi C. $BaLiF_3(Eu^{2+})$: A promising X-ray storage phosphor. *Mater Res Bull*. 1996, 32: 107—112^[DOI]
- Zhou Y, Wang D, Zhang G, et al. VUV spectroscopy of $LiBaF_3:Eu^{2+}$. *Chin J Lumin*. 2002, 23: 393—397
- Edgar A, Williams G V M, Secu M, et al. Optical properties of a high-efficiency glass ceramic X-ray storage phosphor. *Radiat Meas*, 2004, 38: 413—416^[DOI]
- Schweizer S, Hobbs L W, Secu M, et al. Photostimulated luminescence from fluorochlorozirconate glass ceramics and the effect of

- crystallite size. *J Appl Phys*, 2005, 97: 083522[DOI]
- 12 Schweizer S, Willems P, Leblans P J R, et al. Electron traps in Ca^{2+} - or Sr^{2+} -doped BaFBr:Eu^{2+} X-ray storage phosphors. *J Appl Phys* 1996, 79: 4157—4165[DOI]
- 13 Yu H, Xiong G, Li Y. Effect of TSL and PSL in Al^{3+} -doped BaFBr:Eu^{2+} at difference synthesis conditions. *J Rare Earths*, 2003, 21: 149—152
- 14 Spaeth J M. Recent developments in X-ray storage phosphor materials. *Radiat Meas*, 2001, 33: 527—532[DOI]
- 15 Meng X, Wang Y, Jin H, et al. BaBrCl:Eu^{2+} : A new promising X-ray storage phosphor. *J Rare Earths*, 2006, 24: 503—505[DOI]
- 16 Hodorowicz S A, Hodorowicz E K, Eick H A. Preparation and characterization of the system $\text{BaBr}_x\text{Cl}_{2-x}$: The structure of BaBrCl . *J Solid State Chem*, 1983, 48: 351—356[DOI]
- 17 Iwabuchi Y, Mori N, Takahashi K, et al. Mechanism of photostimulated luminescence process in BaFBr:Eu^{2+} phosphors. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33: 178—185[DOI]
- 18 Kondo Y, Konno Y, Tamura N, et al. Effects of X-ray irradiation on BaFBr single crystals at LHeT. *Nucl Instr Meth Phys Res B*, 1994, 91: 219—222[DOI]
- 19 Koschnick F K, Hangleiter Th, Song K S, et al. Optically detected magnetic resonance study of an oxygen-vacancy complex in BaFBr . *J Phys Cond Matt*, 1995, 7: 6925—6937[DOI]
- 20 Meng X, Wang Y, Jin H, et al. Study on the hole-type traps in BaFCl:Eu^{2+} phosphor. *J Lumin*, 2007, 122—123: 385—388[DOI]
- 21 He Z, Wang Y, Sun L, et al. Optical absorption studies on the trapping states of CaS:Eu, Sm . *J Phys Cond Matt*, 2001, 13: 3665—3675[DOI]