

УДК 541.1; 535.37; 535.376

КРИСТАЛЛОФОСФОРЫ ДЛЯ ЗАПОМИНАЮЩИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЭКРАНОВ

© 1992 г. Гурвич А.М., Михайлик В.В.

Приведен обзор работ в области фотостимулируемых кристаллофосфоров для запоминающих люминесцентных экранов, применяемых для дигитальной радиографии. Рассмотрены существенные для этого применения свойства флюорогалогенидов бария, в особенности BaFBr:Eu . Значительное внимание уделено влиянию препартивных условий на эти свойства, физико-химическим закономерностям процессов образования и взаимодействия дефектов кристаллической решетки и представлениям о механизме фотостимулированной люминесценции.

Библиография — 94 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение. Запоминающие люминесцентные экраны как альтернатива галогеносеребряным фотоматериалам	1047
II. Выбор кристаллофосфоров для запоминающих экранов	1048
III. Структура и основные свойства флюорогалогенидов бария	1049
IV. Зависимость свойств BaFBr:Eu -фосфора от условий его получения	1051
V. Дефекты кристаллической решетки BaFBr:Eu -фосфора и механизм ФСЛ	1052
VI. Спектры возбуждения стационарной люминесценции, фосфоресценции и ФСЛ флюорогалогенидов бария	1054
VII. Некоторые применения запоминающих люминесцентных экранов	1056

**I. ВВЕДЕНИЕ. ЗАПОМИНАЮЩИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЭКРАНЫ
КАК АЛЬТЕРНАТИВА ГАЛОГЕНОСЕРЕБРЯНЫМ ФОТОМАТЕРИАЛАМ**

Неорганические люминофоры (кристаллофосфоры), запасающие энергию и освобождающие ее в виде света — фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) под действием излучения инфракрасного (ИК) или видимого диапазонов — известны давно. Они нашли применение в дозиметрии и для визуализации ИК-излучений [1—4]. С появлением компьютеров и лазеров открылись новые возможности для их использования, реализация которых привела к созданию люминесцентной дигитальной (компьютерной) радиографии (ЛДР) [5, 6]. От обычной радиографии этот метод отличается тем, что вместо фотографической (радиографической) пленки или ее комбинации с усиливающими экранами применяют запоминающий изображение экран из кристаллофосфора (называемого сокращенно фосфбром), обладающего способностью к ФСЛ.

Проявление скрытого изображения осуществляется путем сканирования экрана остро сфокусированным лучом гелий-неонового лазера. Возникающие при этом вспышки света преобразуются с помощью фотоэлектронного умножителя в серию электрических сигналов, а затем, после дискретизации, — в цифровой код. Дигитализированная таким образом информация записывается на оптическом диске или

магнитной ленте и после обработки компьютером вновь превращается в аналоговые сигналы, модулирующие интенсивность электронного луча дисплея или излучения второго лазера, сканирующего фотопленку¹.

По сравнению с обычной (пленоочной) радиографией ЛДР обладает рядом преимуществ [7], главным из которых является большой динамический диапазон [8, 9]. Это позволяет, например, достичь высокого контрастного разрешения участков объекта, сильно различающихся поглощением ионизирующего излучения, а также уменьшить риск получения недоброкачественного изображения из-за неправильного выбора экспозиции.

Идея создания ЛДР давно «носилась в воздухе» (см., например [10]), но реализовать ее удалось лишь после того, как были найдены фосфоры, удовлетворяющие всему комплексу необходимых требований.

II. ВЫБОР КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ ДЛЯ ЗАПОМИНАЮЩИХ ЭКРАНОВ

Фосфоры для запоминающих экранов должны обладать [7, 11]: 1) высоким энергетическим выходом ФСЛ при комнатной температуре для уменьшения шума, связанного с флюктуациями световых фотонов; 2) достаточно далеко друг от друга расположеными полосами излучения и стимуляции для обеспечения возможности спектрального разделения стимулирующего света и ФСЛ; 3) быстрым затуханием вызываемых лазером вспышек света для обеспечения необходимой скорости считывания изображения и предотвращения наложения друг на друга сигналов от различных его участков; 4) длительным сохранением запасенной энергии (малым федингом); 5) линейной зависимостью интенсивности ФСЛ от дозы излучения, что является условием достижения большого динамического диапазона; 6) эффективным поглощением ионизирующего излучения для сведения к минимуму квантового шума и уменьшения доз, необходимых для получения высококачественного изображения.

С позиций этих требований была исследована возможность применения большого числа обладающих способностью к ФСЛ люминофоров. К ним относятся: сульфиды цинка и щелочноземельных металлов, например, SrS:Ce, Sm и SrS:Eu, Sm [1, 17]; галогениды щелочных металлов [10, 13], в особенности RbBr:Tl [9, 11]; оксиды (ThO₂:Er) и окисульфиды (La₂O₂S:Eu, Sm) [12]; флюорогалогениды щелочноземельных металлов [5, 14]; некоторые сульфаты, бораты и силикаты [11, 13, 15]; галобораты, галосиликаты, галофосфаты и галогерманаты щелочноземельных металлов, в особенности Ba₅SiO₄Br₆:Eu [11, 16]. Применительно к ЛДР наилучшими из этих люминофоров оказались флюорогалогениды бария, активированные европием (BaFHal:Eu), способность которых к ФСЛ исследована в работах [5, 14], а позднее в большом количестве других публикаций. Особенно благоприятным сочетанием свойств обладает BaFBr:Eu-фосфор [12, 17—19], используемый для выпускаемых в промышленном масштабе запоминающих экранов [17]. Энергетический выход его ФСЛ достигает 5% [19], полосы излучения ($\lambda_{max} = 390$ нм) и стимуляции ($\lambda_{max} = 590 \div 600$ нм) далеко отстоят друг от друга, затухание ФСЛ характеризуется $\tau = 0,8$ мкс [8], фединг по данным [17] не превышает 25% за 8 ч, наличие бария в основании люминофора обеспечивает эффективное поглощение рентгеновского излучения [20]. Следует отметить, что делаются и продолжают делаться небезуспешные попытки улучшить те или иные свойства BaFBr:Eu путем частичной замены Br на Cl или I [13].

¹ В последних системах фирмы «Фуджи» для сканирования запоминающего экрана и фотопленки используется один и тот же лазер.

III. СТРУКТУРА И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФЛЮОРОГАЛОГЕНИДОВ БАРИЯ

Из флюорогалогенидов бария первым привлек к себе внимание BaFCl как объект для исследования центров окраски [21—24] и (при активации европием) как эффективный люминофор для усиливающих рентгеновских экранов [25, 26]. Высокая эффективность фото- и катодолюминесценции MFHal:Eu^{2+} -фосфоров ($\text{M} = \text{Sr, Ba}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) отмечена в работе [27].

Флюорогалогениды бария и стронция обладают слоистой тетрагональной структурой типа PbFCl [28, 29], которую можно изобразить в виде последовательности слоев $\text{F}_2\text{MHalHalM...}$, расположенных вдоль направления [001] (рис. 1). Индекс 2 при символе фтора означает, что число ионов в слое F^- в два раза больше, чем в слоях Hal и M . Расстояния между ионами F^- в $\sqrt{2}$ раз меньше расстояний между Br^- и Ba^{2+} в соответствующих слоях.

Наличие в кристаллах флюорогалогенидов бария анионов двух типов обуславливает возможность образования двух различных типов центров окраски (F -центров), например, захвативших электроны вакансий фтора² (V_F) и хлора (V_{Cl}) в BaFCl или фтора и брома (V_{Br}) в BaFBr . Появление соответствующих полос в спектре поглощения кристаллов подтверждено экспериментально, причем на основании исследования ЭПР [22] и теоретического анализа [23] коротковолновая полоса приписана V_F -центрам, обозначаемым часто символом F (F^-). Показано также, что при аддитивном окрашивании образуются только F -центры типа V_F [30]. Это можно объяснить тем, что избыток Ba проникает в глубь кристаллов вдоль дислокаций, которые образуются на краю двух смежных слоев F_2 и Ba , обрывающихся внутри кристалла (на краю слоев BrBrBa их образование менее вероятно по стерическим причинам).

В работе [14] изучены характеристики люминесценции системы $\text{BaCl}_2-\text{BaF}_2$ и показано, что избыток BaF_2 образует в BaFCl твердый раствор. Это означает, что часть ионов Cl^- замещается ионами F^- с образованием антиструктурных дефектов F_{Cl} [19]. Наличие подобных дефектов предполагается и в BaFBr [33]. Их ассоциация³ с $V_{\text{Cl}}^-(V_{\text{Br}}^-)$ приводит к возникновению F -центров, несколько отличающихся параметрами от неассоциированных центров этого типа [19].

Флюорогалогениды бария обладают способностью к люминесценции, не связанной с наличием примесей. Как и в случае других галогенидных фосфоров [34], ее объясняют рекомбинацией электронов с V_k -центрами (молекулярными центрами Hal_2 , образующимися при захвате дырки двумя соседними ионами галогена) [35, 36]. Наличие в кристалле двух различных галогенов обуславливает возможность образования по крайней мере двух типов V_k -центров, например, F_2 и Cl_2 в BaFCl . С F_2 связывают коротковолновую полосу излучения, наблюдаемую линь при низких температурах во всех флюорогалогенидах и в BaF_2 [35]. Люминесценция неактивированных BaFCl и BaFBr при комнатной температуре приписывается рекомбинации электронов с Cl_2^- и Br_2^- -центрами соответственно. Они образуются ионами Hal^- , расположенными на кратчайшем расстоянии друг от друга в смежных слоях. При этом вследствие меньшей электроотрицательности Br^- по сравнению с Cl^- в смешанных кристаллах

² Индекс при символе дефекта указывает узел решетки, в котором этот дефект образуется, или междуузлие (i), как это принято в литературе по физической химии твердого тела [31, 32].

³ Здесь и ниже точкой обозначен эффективный положительный заряд дефекта по отношению к окружающей решетке, а штрихами — эффективный отрицательный заряд (их число указывает величину заряда).

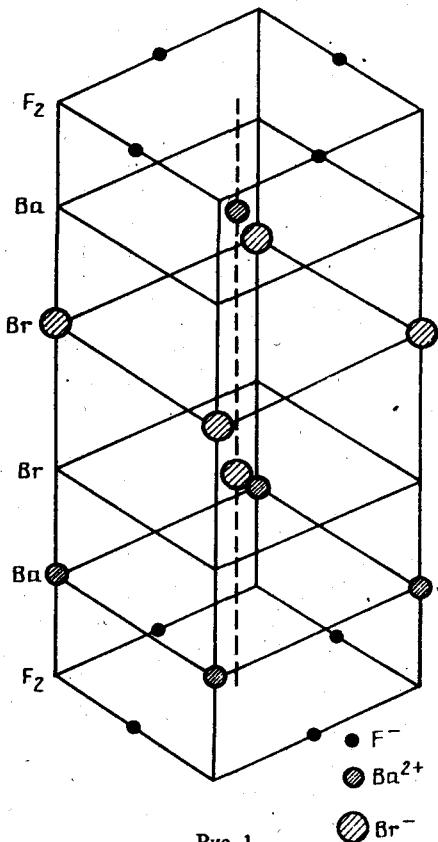


Рис. 1

Рис. 1. Схема расположения ионов в кристаллической решетке BaFBr

Символами F, Ba, Br указаны слои, образованные ионами F^- , Ba^{2+} , Br^- соответственно

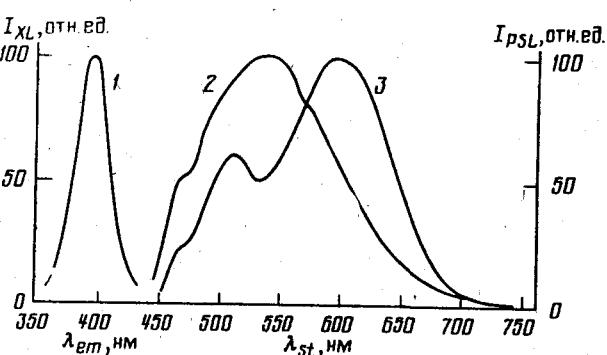


Рис. 2

Рис. 2. Спектр излучения (I) и стимуляции (2, 3) $BaFBr:10^{-4}$ Еу-люминофора, полученного прокаливанием шихты при $800^{\circ}C$ без дополнительного отжига (2) и с отжигом при $550^{\circ}C$ (3) по данным измерений при $20^{\circ}C$

По оси абсцисс — длина волны испускаемого (λ_{em}) и стимулирующего (λ_{st}) света, по оси ординат — интенсивность рентгенолюминесценции (I_{XL}) и ФСЛ (I_{PSL}). Спектральное распределение ФСЛ $BaFBr$:Еу-фосфора совпадает со спектром рентгенолюминесценции. Кривые нормированы по максимуму [41]

$BaFCl_xBr_{1-x}$ преобладают V_k -центры типа Br^- [35]. Наличие вакансий бария V''_{Ba} может оказывать стабилизирующее влияние на образующиеся по-соседству с ними V_k -центры.

Флюорогалогениды бария и стронция легко активируются двухвалентными ионами редкоземельных элементов — Eu^{2+} [5, 25, 37, 38] и Sm^{2+} [39, 40], поскольку такая активация не требует компенсации заряда. Спектр излучения Eu^{2+} , характеризующийся наличием при комнатной температуре интенсивной полосы излучения с максимумом при 385 нм у $BaFCl$ и 390 нм у $BaFBr$, весьма благоприятен для использования этих люминофоров в ЛДР, поскольку он отвечает области максимальной чувствительности обычных фотокатодов и в то же время значительно смещён по отношению к полосам стимуляции [5], как это показано на рис. 2 на примере $BaFBr:10^{-4}$ Eu [41].

⁴ Числом перед символом активатора указана его концентрация в г-атом · моль⁻¹ в шихте, из которой получается фосфор.

Кроме полосы излучения, отвечающего переходу $4f^65d \rightarrow 4f^7$ в ионе Eu^{2+} , может наблюдаться линия при 363 нм, обусловленная $4f^7 \rightarrow 4f^7(6P_{7/2} \rightarrow 8S_{7/2})$ -переходом [37]. Последний становится возможным благодаря тому, что из-за относительно слабого расщепления $5d$ -состояния на $2e_g$ и $2t_{2g}$ наиболее низко расположенный возбужденный $4f$ -уровень оказывается несколько ниже уровня $2e_g$. Линия 363 нм ослабляется по отношению к полосе излучения при замещении Sr на Ba и Cl на Br или I и при повышении температуры [37], так что у BaFBr:Eu и BaFI:Eu при комнатной температуре она уже практически не наблюдается.

При использовании BaFCl:Eu-фосфора для изготовления усиливающих экранов одной из наиболее сложных проблем оказалось устранение слабого, но очень длительного послесвечения [26, 38, 42], указывающего на наличие глубоких центров захвата. Именно изучение этого явления, более четко выраженного у BaFBr:Eu [25], привело к обнаружению способности флюорогалогенидов к запасанию большой светосуммы и освобождению ее при оптической стимуляции. Разделение зарядов, являющееся условием запасания энергии, обусловливается эффективным захватом дырок Eu^{2+} -центрами и электронов анионными вакансиями. Участие вакансий V_F^* и V_{Hal}^* в этом процессе подтверждается сопоставлением спектров стимуляции со спектрами поглощения F -центров, образующихся при захвате электронов [43]. Энергетический выход ФСЛ у BaFBr:Eu-фосфора, возбужденного рентгеновским излучением, достигает 5% [19]. Существенно также быстрое затухание вспышек ФСЛ, обусловленное тем, что лимитирующей скорость процесса стадией является разрешенный внутрицентровой переход $4f^65d \rightarrow 4f^7$. При непрерывной оптической стимуляции скорость опустошения ловушек (τ_{em}^{-1}) пропорциональна максимальной интенсивности ФСЛ (I_{PSL}), которая в свою очередь определяется интенсивностью стимулирующего света (I_{st}) и начальной концентрацией захваченных F -центрами электронов (n_F):

$$I_{PSL} = \sigma I_{st} n_F. \quad (1)$$

Здесь τ_{em} — время, в течение которого интенсивность ФСЛ в условиях непрерывной стимуляции уменьшается в e раз, σ — поперечное сечение оптической стимуляции [44].

IV. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ BaFBr:Eu-ФОСФОРА ОТ УСЛОВИЙ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Из ряда известных способов получения флюорогалогенидов бария [20, 25, 29, 45] для приготовления BaFBr:Eu-фосфора нашли применение три способа. Один из них, упоминаемый в большинстве работ (см., например, [12, 18, 44]), состоит в проведении твердофазной реакции, осуществляющейся путем прокаливания шихты из смеси BaF_2 и BaBr_2 , содержащей бромид [12] или фторид [42] европия. Второй способ отличается от первого тем, что начальная стадия процесса проводится в водной суспензии мелкодисперсного BaF_2 в растворе BaBr_2 [25, 46, 47]. После упаривания суспензии и добавления EuBr_3 полученная шихта прокаливается, как правило, в восстановительной среде. Особенностью третьего способа является то, что источником фтора служит NH_4F [19, 41, 48, 49], взаимодействующий с BaBr_2 вначале в растворе, а затем (после его упаривания) — в твердой фазе.

Свойства BaFBr:Eu чрезвычайно сильно зависят от условий его получения [10, 41, 50, 51]. Для достижения наибольшего выхода ФСЛ концентрация европия должна быть, как правило, ниже, чем для обеспечения максимального выхода стационарной люминесценции [41]. При использовании NH_4F в качестве фторирующего агента эта концентрация почти на порядок ниже, чем при взаимодействии BaBr_2 с BaF_2 , и составляет 10^{-4} г-атом/моль [52]. Фторирующее действие NH_4F благоприятствует также встраиванию в решетку других редкоземельных активаторов и удалению из нее

кислорода⁵, увеличивающего фосфоресценцию и снижающего интенсивность ФСЛ, подвидимому, вследствие образования дефектов типа $O'_{Br} V_{Br}^*$ [19]. Хотя активация $BaFBr$ двухвалентным европием довольно эффективно происходит при прокаливании шихты с NH_4F и плавнем (например, KBr [41]) на воздухе, предпочтительно использование слабо восстановительной среды — азота с примесью водорода [12, 44] или CO [19, 26, 53]. Впрочем, и в этом случае не исключено образование O'_{Hal} -центров [54]. Природа плавня заметно влияет на спектр стимуляции [52], а его концентрация (наряду с температурой прокаливания) — на размер зерен [45]. При выборе способа удаления плавня следует иметь в виду, что гигроскопичность соединений $MFHAl$ и их склонность к гидролизу возрастают с уменьшением размера катиона M^{2+} и увеличением размера аниона Hal^- [29], так что у $BaFBr$ она заметно больше, чем у $BaFCl$.

Существен выбор температурного режима прокаливания шихты [41] и соотношения компонентов, образующих основание люминофора. Это соотношение влияет на полноту протекания твердофазной реакции [29, 57], спектр стимуляции и фединг [12]. Особенно примечательны изменения свойств $BaFBr:Eu$ -фосфора в зависимости от скорости его охлаждения и условий отжига [41, 55, 56]. Как оказалось, при условии предварительного удаления избытка $BaBr_2$ [52] отжиг люминофора при 450—650°C приводит к смещению максимума спектра стимуляции (см. рис. 2) из желто-зеленой области (520—540 нм) в оранжево-красную (595—600 нм). Одновременно уменьшается интенсивность стационарной рентгенолюминесценции, резко ослабляется фосфоресценция при комнатной температуре и по крайней мере на порядок величины снижается светосумма, освобождаемая при термической стимуляции, причем высокотемпературные пики на кривой термовысвечивания (КТВ) ослабляются значительно больше, чем низкотемпературные. В то же время выход ФСЛ в ряде случаев даже возрастает. Измерение спектров стимуляции при температуре жидкого азота в процессе последовательного отжига пиков КТВ дало дополнительные указания на отсутствие прямой связи между характеристиками термически и оптически стимулированной люминесценции [41]. Это следует и из того, что оптическое высвечивание люминофора не устраняет термolumинесценцию и фосфоресценцию [50, 52].

V. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ $BaFBr:Eu$ -ФОСФОРА И МЕХАНИЗМ ФСЛ

В предположении, что возможно термическое разупорядочение решетки $BaFBr$ как по Френкелю, так и по Шоттки, а также антиструктурное разупорядочение, следует принять во внимание образование в $BaFBr:Eu$ -фосфоре следующих точечных дефектов [19, 33, 57, 58]: V''_{Ba} , V_F^* , V_{Br}^* , F'_i , Br'_i , F_{Br} и Eu_{Ba} . Компьютерное моделирование дефектов в кристаллах [59] позволило вычислить энталпию и энтропию процессов разупорядочения решетки $BaFBr$ [33]. Основанный на этих данных термодинамический анализ показал [58], что из числа эффективно заряженных точечных дефектов в регулярной решетке при температурах образования и отжига преобладают V_{Br}^* и F'_i (при 550°C их концентрация на порядок ниже, чем при 800°C). При этом равновесию отвечает приближенное уравнение

$$[F'_i] \approx [V_{Br}^*]. \quad (2)$$

Между тем сопоставление спектра стимуляции со спектрами ослабления ЭПР под действием стимулирующего света [8] приводит к заключению, что вакансиям V_{Br}^*

⁵ Источником кислорода может служить кристаллизационная вода, с которой галогениды бария легко взаимодействуют [21].

принадлежит лишь длинноволновая область спектра стимуляции с максимумом при 595—600 нм, в то время как коротковолновая область, преобладающая у неотожженного люминофора (см. рис. 2), связана с V_F^* .

Это кажущееся несоответствие между теоретическим расчетом и экспериментом устраняется, если учесть приведенные в предыдущем разделе данные о влиянии отжига BaFBr:Eu на его термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) и ФСЛ [41, 58]. Очевидно, отжиг, подобно медленному охлаждению при получении ZnS:Cu-электролюминофоров [32, 60], приводит к сегрегации точечных дефектов в области дислокаций и границ блоков. Как уже отмечено (см. раздел III), дислокации скорее всего образуются на краю двух смежных слоев F_2 и Ba. Такие дислокации могут генерировать вакансии V_F^* (как и V_{Ba}''), которые, однако, остаются в области кристалла, прилегающей к протяженному дефекту. При отжиге люминофора вакансии V_{Br}^* , преобладающие в объеме кристалла, а также междоузельные ионы F_i' и примесные дефекты Eu_{Ba} выходят в область дислокаций и межблочных поверхностей. Этот процесс, сопровождающийся взаимодействием F_i' с V_F^* ,

$$F_i' + V_F^* = F_F, \quad (3)$$

приводит к увеличению отношения концентраций $[V_{Br}^*]/[V_F^*]$. Если теперь предположить, что ФСЛ разыгрывается преимущественно в области линейных и поверхностных дефектов, в то время как ТСЛ обусловлена в основном процессами, происходящими в регулярной решетке, то становятся понятными все приведенные данные в отношении влияния отжига: усиление ФСЛ в длинноволновой области спектра стимуляции, принадлежащей V_{Br}^* , отсутствие прямой связи между ТСЛ, ослабляющейся при отжиге, и ФСЛ, которая может при этом даже усилиться, и уменьшение послесвечения, а также выхода стационарной люминесценции при отжиге. Более того, получают объяснение и данные ряда работ, говорящие в пользу туннельного механизма ФСЛ. К числу таких данных относятся слабая зависимость времени затухания ФСЛ от температуры при стимуляции короткими импульсами света [18] (что имеет место также у фосфоров типа KI:Tl [10]), и отсутствие фотопроводимости при стимуляции в условиях, когда ФСЛ происходит при участии почти одних только V_F -центров [61]. С изложенной точки зрения возможность туннельного перехода электронов является результатом того, что вследствие сегрегации точечных дефектов вблизи линейных и поверхностных центров свечения (Eu_{Ba}) и анионные вакансии оказываются близко друг от друга [41]. То обстоятельство, что ФСЛ с участием V_{Br} -центров сопровождается фотопроводимостью, спектр возбуждения которой сходен со спектром стимуляции [43, 61], следует рассматривать как указание на существование туннельного механизма оптической стимуляции с ФСЛ, происходящей в результате перехода электронов через зону проводимости [41], хотя преобладает, по-видимому, первый механизм. В то же время ТСЛ и наблюдаемая при комнатной температуре фосфоресценция во всех случаях происходят при участии зоны проводимости и обусловлены преимущественно дефектами, расположеными в регулярной решетке.

В процессе измерения спектров стимуляции BaFBr:Eu при температуре жидкого азота после производившегося последовательно отжига пиков КТВ установлено, что такой отжиг приводит к значительному увеличению выхода ФСЛ и доли коротковолновых составляющих в спектре стимуляции [41]. Это можно объяснить переселением электронов из ловушек, отвечающих преимущественно за ТСЛ, в ловушки, наиболее активно участвующие в ФСЛ. Такое же объяснение дано и эффекту частич-

ного восстановления ФСЛ после полного оптического высыпчивания фосфора [52]. Кинетика этого процесса, характеризуемая уравнением

$$I_{PSL} = k\sqrt{t} \quad (4)$$

(где t — время выдержки фосфора после высыпчивания, k — коэффициент), свидетельствует о диффузионном характере переселения электронов. Следует заметить, что предложенная с учетом туннельного механизма ФСЛ модель, базирующаяся на предположении о радиационном создании F -центров в результате образования $F-H$ -пар при распаде околоактиваторного экситона [18, 36], не объясняет всей совокупности описанных фактов, в частности сильного влияния режима охлаждения и отжига люминофора на спектр стимуляции и выход ФСЛ.

При внимательном изучении спектра стимуляции обнаруживается, что он имеет сложную структуру, не сводимую к наличию двух полос [19, 41]. Это можно объяснить тем, что определяющие форму спектра F -центры отличаются друг от друга не только природой анионной вакансии (V_F , V_{Br}), но и ее окружением, в частности, вследствие упоминавшейся выше ассоциации с другими дефектами, в первую очередь с антиструктурными типа F_{Br} [19, 62]. Определенную роль может играть также расщепление возбужденного p -состояния F -центров [22, 63].

При исследовании активированных Eu^{2+} и Sm^{2+} фосфоров на основе $BaFCl$ обнаружено резкое изменение их свойств, в том числе усиление фосфоресценции, при избытке BaF_2 [38, 39, 45]. Есть указания на то, что избыток BaF_2 влияет и на свойства $BaFBr:Eu$, увеличивая в спектре стимуляции долю полос, связанных с V_{Br} [12]. Это может быть связано с интеркристаллическими реакциями типа

$$F_{Br} = V_{Br}^* + F'_i, \quad (5)$$

$$F_{Br} + V_F^* = F_F + V_{Br}^*. \quad (6)$$

Первая из них может быть названа антиструктурным разупорядочением по Френкелю [52]. Она, по-видимому, играет особенно важную роль, поскольку в ней участвуют доминирующие в регулярной решетке дефекты V_{Br}^* и F'_i . Отсюда следует сделать вывод о необходимости строго контролировать препартивные условия, влияющие на избыток BaF_2 , в частности на стадии отмычки от плавки и отжига $BaFBr:Eu$ -фосфора [52, 64] (вследствие гидролиза при отмычке из $BaFBr$ удаляется некоторое количество $BaBr_2$).

VI. СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ СТАЦИОНАРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ И ФСЛ ФЛЮОРОГАЛОГЕНИДОВ БАРИЯ

В ряде работ [14, 36, 38—40, 50, 64—70] исследованы в широком интервале энергий спектры возбуждения стационарной люминесценции, фосфоресценции и ФСЛ флюорогалогенидов бария и стронция, представляющие интерес как в познавательном отношении, так и с утилитарной точки зрения. По длинноволновому краю главной, наиболее интенсивной полосы возбуждения фосфоресценции, которая, очевидно, связана с междузонными переходами, оценена ширина запрещенной зоны (E_g) $BaFCl$ [14]. Она составляет 8,5—9 эВ. Соответствующая величина для $BaFBr$ равна 8—8,5 эВ [40, 43, 71].

При $E < E_g$ спектры возбуждения стационарной люминесценции зависят от природы центров свечения и потому различны для неактивированных люминофоров и люминофоров, содержащих Eu^{2+} и Sm^{2+} [38, 40]. Зависят они, по крайней мере при активации европием, и от окислительно-восстановительных свойств среды, в которой производится прокаливание люминофора [38]. Так, спектр возбуждения $BaFCl:2 \cdot 10^{-2} Eu$, полученного в среде CO , содержит интенсивную активаторную полосу, простираю-

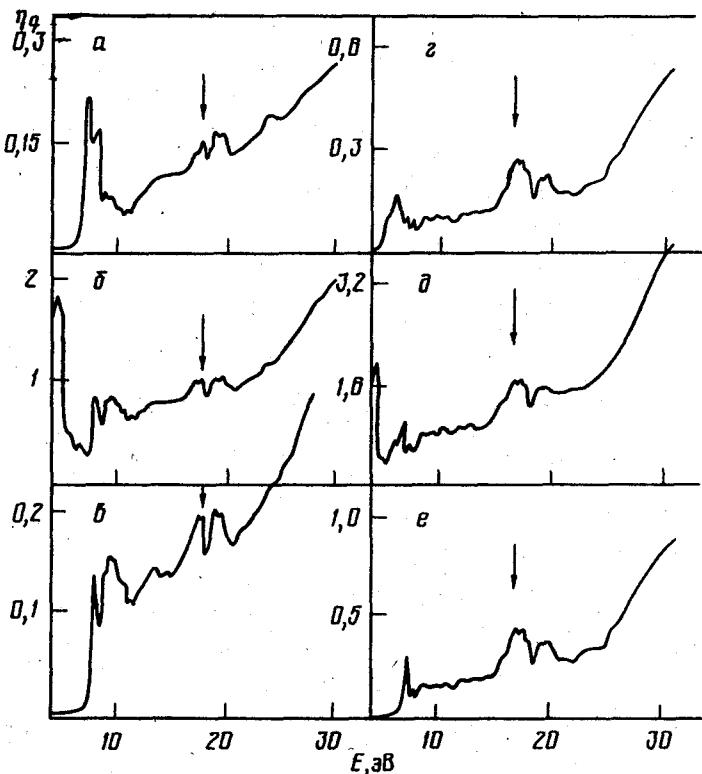


Рис. 3. Спектры возбуждения стационарной люминесценции неактивированного BaFCl (a), BaFCl:2·10⁻² Eu (b), BaFCl:10⁻² Sm (c), неактивированного BaFBr (d), BaFBr:10⁻³ Eu (d), BaFBr:10⁻² Sm (e). По оси ординат отложен относительный (по сравнению с салицилатом натрия) квантовый выход. Стрелками указаны вычисленные значения энергии плазмона [40]

щуюся от 3,3 до 5,4 эВ с едва намечающимся расщеплением на две полосы, принадлежащие $5d(^2e_g)$ и $5d(^2t_{2g})$ -состояниям иона Eu^{2+} . При прокаливании же люминофора на воздухе при 650—700°С полоса Eu^{2+} резко ослабляется (хотя интенсивность стационарной рентгенолюминесценции даже несколько возрастает [26]). При этом в длинноволновой части полосы возбуждения остается слабый пик при 318 нм, а в коротковолновой части, отвечающей $^2t_{2g}$ -состоянию, возникает структура, которая объясняется переходами электронов с уровня $4f^7(^8S)$ на уровни расщепленного спин-орбитальным взаимодействием $4f(^6F_J)5d(^2t_{2g})$ -состояния. Прокаливание в СО размывает эту структуру из-за восстановления европия на поверхности люминофора, где ионы Eu^{2+} могут находиться в различном окружении [38]. Структуру участка спектра, расположенного между полосой, отвечающей внутрицентровым переходам, и E_g , приписывают ионизации Eu^{2+} и наличию краевых Г-эксситонов (при 8,4 эВ у BaFCl и при 7,4 и 7,9 эВ у BaFBr [39, 66, 71]), связанных с $4p$ -состояниями ионов Cl^- и Br^- .

Вид спектров возбуждения стационарной люминесценции при $E > E_g$ практически не зависит от активатора, причем имеет место значительное качественное сходство между спектрами BaFCl и BaFBr (рис. 3). Наиболее примечательной особенностью их в области 9—30 эВ является наличие двугорбого максимума при 16—20 эВ у BaFCl и 15—19,5 эВ у BaFBr. Его можно связать с совместным влиянием образования плазмона и остовного экситона [40], обусловленного возбуждением электронов $5p$ -оболочки ионов Va^{2+} . Вызывая рост коэффициента поглощения, образование

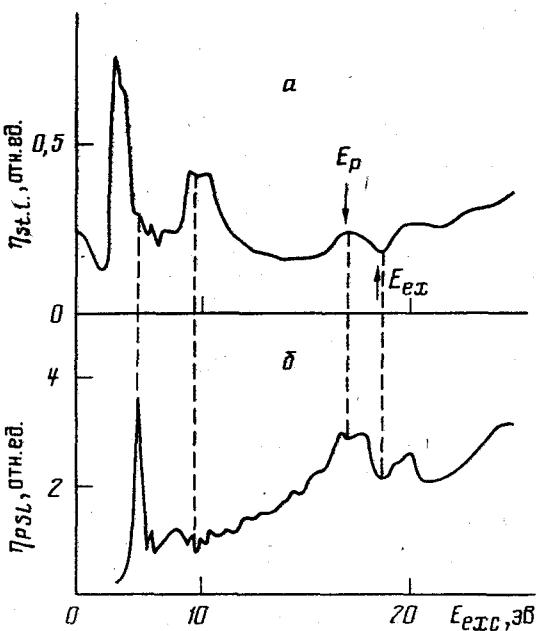


Рис. 4. Спектры возбуждения стационарной люминесценции (а) и ФСЛ (б) $\text{BaFBr}:10^{-4}$ Eu-фосфора, отожженного при 550°C . Стрелками указаны вычислённое значение энергии плазмона (E_p) и энергии оставшегося экситона (E_{ex}), образующегося при возбуждении электронов $2p$ -оболочки иона Ba^{2+} [50].

экситона приводит к увеличению приповерхностных потерь и к соответствующему узкому провалу в спектре при $18,1$ — $18,3$ эВ. Что касается фотонного умножения, то оно проявляется в большей степени в тенденции к установлению постоянного энергетического выхода люминесценции η , нежели в скачкообразном увеличении квантового выхода η_k [39, 40]. Уже в области 20 — 30 эВ η достигает значений, примерно равных энергетическому выходу рентгенолюминесценции:

11 — 12% у $\text{BaFCl}:10^{-2}$ Eu и 16 — 18% у $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ [40, 41]. Применительно к $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ постоянство η подтверждено измерениями в интервале от 10 до 1000 эВ [70]. Отжиг $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ при $550 \pm 100^{\circ}\text{C}$ уменьшает выход стационарной люминесценции при $E > 11$ эВ примерно в 2 раза; в то же время в области 10 эВ выявляется интенсивная полоса возбуждения (рис. 4, а), малозаметная у неотожженных люминофоров. Возможно, что она обусловлена образованием кластеров F_Br (10 эВ — начальная энергия возникновения экситонов, связанных с $2p$ -состояниями ионов F [36]).

Спектр возбуждения ФСЛ $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ был в несколько различных условиях измерен двумя группами исследователей независимо друг от друга [36, 50, 64—66]. Как видно из рис. 4, при $E > 11$ эВ этот спектр в основном сходен со спектром возбуждения стационарной люминесценции. В то же время при $E < 11$ эВ эти два спектра существенно различаются. Так, при 10 эВ вместо максимума, наблюдаемого в спектрах возбуждения стационарной люминесценции отожженных фосфоров, в соответствующем спектре ФСЛ имеет место провал. Весьма характерен для спектра возбуждения ФСЛ узкий интенсивный пик при 7 эВ. Соответственно двум изложенным выше концепциям относительно механизма ФСЛ этот пик связывают с переходом электрона от Eu^{2+} к расположенной по-соседству анионной вакансии или с экситоном, при распаде которого образуется $\text{F}-\text{H}$ -пара [36, 50]. Существенно, что фосфоресценция $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ начинает эффективно возбуждаться при более высоких энергиях — около 8 эВ [50].

VII. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАПОМИНАЮЩИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЭКРАНОВ

Создание запоминающих люминесцентных экранов и основанного на их использовании метода ЛДР открыло новые возможности перед рентгенодиагностикой. Эти возможности базируются на сочетании компьютерной техники с требуемой для медицины площадью изображения, относительно высоким пространственным разрешением и большим динамическим диапазоном. Уже есть ряд сообщений о применении ЛДР для исследования легких, молочных желез и других органов [72—77], а также для проверки положения пучка излучения и для получения данных о распределении доз в облучаемом теле при лучевой терапии [56, 78, 79]. Широкое рас-

пространение метода в медицине сдерживается пока технико-экономическими трудностями [7, 80].

В ряде работ [81, 87] описано применение ЛДР для получения дифрактограмм, в особенности при исследовании биологических объектов с помощью синхротронного излучения. Таким путем удается получать высококачественные снимки при времени экспозиции, в десятки раз меньшем, чем обычно [81, 84, 85]. Имеются предложения об использовании ЛДР для трансмиссионной электронной микроскопии [88] и для регистрации различных излучений, как электромагнитных — от ВУФ-области [40, 89] до тормозного излучения ускорителей электронов [56], так и корпускулярных [89], включая измерение естественного фона. При этом, правда, следует учесть, что соли бария, используемые в качестве фосфоров, содержат обычно небольшую примесь радия [17, 20]. Очевидно, что ЛДР может быть использована и для астрофизических исследований, в том числе в рентгеновской астрономии, где большой динамический диапазон запасающих энергию люминесцентных экранов может быть особенно полезен.

В связи с различными применениями таких экранов появились исследования их параметров, определяющих качество получаемых с помощью ЛДР изображений и пороговые значения плотности потока детектируемых излучений [6, 81, 90—92]. Как и обычно, определяющую роль играют эффективность преобразования энергии возбуждающего люминесценцию излучения, шум, частотно-контрастная характеристика, динамический диапазон и кинетические параметры [93]. В то же время на эти показатели качества экранов и системы в целом влияет ряд факторов, специфичных для ЛДР [7, 90]. К числу таких факторов, зависящих от свойств применяемых фосфоров и экранов, относятся рассеяние стимулирующего света [11], фединг [13, 94] и флуктуации световых фотонов (люминесцентный шум) [87]. Последний из перечисленных факторов приобретает существенное значение как составляющая общего шума при малом выходе ФСЛ и больших потерях света на пути от экрана к фотоэлектронному умножителю.

Таким образом, разработка эффективных кристаллофосфоров для запоминающих изображение экранов и основанного на их применении метода ЛДР положила начало новой области исследований, которая в настоящее время интенсивно развивается в различных направлениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов-Романовский В.В., Левшин В.Л., Моргенштерн З.Л., Трапезникова З.А. // ДАН СССР. 1946. Т. 54. С. 19.
2. Левшин В.Л., Митрофанова Н.В., Тимофеев Ю.П. и др. // Труды Физ. ин-та АН СССР. 1972. Т. 59. С. 64.
3. McKeever S.W.S. Thermoluminescence of solids. Cambridge: Univ. Press, 1985.
4. Тимофеев Ю.П., Фридман С.А., Фок М.В. Преобразование света. М.: Наука, 1985. 176 с.
5. Sonoda M., Takano M., Miyahara J., Kato H. // Radiology. 1983. V. 148. P. 833.
6. Digital imaging in diagnostic radiology / Ed. J.D. Newell, Ch. A. Kelsey. N.Y.; Edinburg; L.; Melbourne: Churchill Livingstone, 1990. 163 p.
7. Гурвич А.М., Мягкова М.Г., Рюдигер Ю. // Мед. техника. 1990. № 3. С. 27.
8. Takahashi K., Miyahara J., Shibahara V. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 1492.
9. Seggern von H., Voigt T., Schwarzmichel K. // Siemens Forsch. Entwickl. Ber. 1988. B. 17. № 3. S. 125.
10. Власов Г.И., Калныньш Р.А., Нагли Л.Е. и др. // Автометрия, 1980. № 1. С. 66.
11. Meijernink A. Luminiscence of new X-ray storage phosphors. Utrecht: Drukkerij Elinkwijk BV, 1990. 175 p.
12. Takahashi K., Nakamura T. Pat. USA. 4535237. 13.12.83/13.08.85.
13. Degenhardt H. Pat. FRG (OS) DE 3347207 A1, 27.12.83/11.07.85.

14. Гурвич А.М., Ильшина М.А., Кавторова В.П. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 38. С. 765.

15. Meijering A., Blasse G., Glasbeek M. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 6303.

16. Meijering A., Blasse G. // Mat. Chem. and Phys. 1989. V. 21. P. 261.

17. Miyahara J. // Computed radiography / Ed. Y. Tateno, T. Linuma, M. Takano. Berlin: Springer-Verlag, 1987. P. 7.

18. Seggern von H., Voigt T., Knüpfer W., Lange G. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 1405.

19. Gurvič A.M., Kavtorova W.P., Mjagkova M.G. et al. // Second internation meeting on luminescence — 35 years luminescence in Greifswald, proceedings. Greifswald: Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 1989. P. 114.

20. Gurvič A.M. Röntgenleuchtstoffe und Röntgenlumineszenzbildwandler. Leipzig: Akad. Verlag. Geest & Portig. K.-G, 1988. 164 S.

21. Nicklaus E., Fischer F. // Phys. stat. sol. (b). 1972. V. 52. P. 453.

22. Yuste M., Taurel L., Rahmani M., Lemiyne D. // J. Phys. Chem. Solids. 1976. V. 37. P. 961.

23. Lefrant S., Harker A.H. // Solid State Commun. 1975. V. 19. P. 853.

24. Somaiah K., Veeresham P., Prasad K.L.N., Hari Babu V. // Physica stat. sol. (a). 1979. V. 56. P. 737.

25. Stevels A.L., Pingault F. // Philips Res. Repts. 1975. V. 30. P. 737.

26. Гурвич А.М., Катомина Р.В., Сощин Н.П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1977. Т. 41. С. 1372.

27. Sommerdijk J.L., Versteegen J.M.P.J., Bril A. // J. Luminesc. 1974. V. 8. P. 502.

28. Sauvage M. // Acta Cryst. (B.). 1974. V. 30. P. 2786.

29. Beck H.P. // J. Solid State Chemistry. 1976. V. 17. P. 275.

30. Lemoigne D., Duran J., Yuste M., Brillardon M. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1975. V. 8. P. 1455.

31. Kröger F.A. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1974.

32. Гурвич А.М. Введение в физическую теорию кристаллофосфоров. М.: Высш. шк., 1971. 336 с; 1982. 376 с.

33. Baetzold R.C. // Phys. Rev. (B.). 1987. V. 36. P. 9182.

34. Калдер К.А. Электронные возбуждения кристаллов А^{II}В^{VII}. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1972.

35. Crawford M.K., Brixner L.H., Somaiah K. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. P. 3758.

36. Rütter H.H., Seggern von H., Reininger R., Saile V. // Phys. Rev. Letters. 1990. V. 65. P. 2438.

37. Sommerdijk J.L., Versteegen J.M.P.J., Bril A. // J. Luminesc. 1974. V. 8. P. 502.

38. Гурвич А.М., Гутан В.Б., Ильшина М.А. и др. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. С. 289.

39. Гурвич А.М., Ильшина М.А., Михайлин В.В. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 49. С. 246.

40. Гурвич А.М., Михайлин В.В., Мягкова М.Г., Терехин М.А. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1990. Т. 31. С. 44.

41. Гурвич А.М., Мягкова М.Г., Рюдигер Ю., Кавторова В.П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. С. 56.

42. Brixner L.H. // Mat. Chem. and Phys. 1987. V. 16. P. 253.

43. Takahashi K., Kohda K., Miyahara J. et al. // J. Luminesc. 1984. V. 31. № 32. P. 266.

44. De Leeuw D.M., Kovats T., Herko S.P. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. P. 491.

45. Research Disclosure. 1978. № 165. P. 17.

46. Campbell A.N. Campbell A.J.R. // Trans. Faraday Soc. 1939. V. 35. P. 241.

47. Stevels A.L.N., Schrama-de Pauw A.D.M., Pingault F. Пат. США. 4157981. 3.04.78/12.06.79.

48. Su Mian-Zeng, Xu Xiao-Lin, Ruan Shen-Kang, Gong Man-Lin // J. Less-Common Metals. 1983. V. 93. P. 361.

49. Гурвич А.М., Головкова С.И., Ильшина М.А. и др. // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Новосибирск: Наука, 1985. С. 72.

50. Belskiy A.N., Gurvich A.M., Kamenskikh I.A. et al. // Nucl. Instr. Methods. (A). 1991. V. 308. P.190.

51. Starick D., Gurvich A.M., Miagkova M.G. et al. // Third international meeting on luminescence: Abstr. Trassenheide. 1991. P. 16.

52. Gurvich A.M., Mjagkova M.G., Rüdiger J., Kavtorova V.P. // International Sympos. «Luminescent detectors and transformers of ionizing radiation». Proc. Riga: Univ. of Latvia, 1991. D1.

53. Ye Biao, Nin Jian-Hua, Su Miang-Zeng // J. Luminesc. 1988. V. 40. № 41. P. 323.

54. Spaeth J.-M. // International sympos. «Luminescent detectors and transformers of ionizing radiation»: Proc. Riga: Univ. of Latvia, 1991. P. 13.

55. Gurvich A.M., Kavtorova V.P., Mjagkova M.G. et al. // International Sympos. «Luminescent X-ray screens»: Abstr. M., 1989. P. 29.

56. Gurvich A.M., Mil'stejn R.S., Myakhova M.G. et al. // Radiation Protection Dosimetry. 1990. V. 34. P. 265.

57. Baetzold R.C. // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. P. 915.

58. Гурвич А.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1992. Т. 56. С. 139.

59. Catlow C.R.A., Dixon M., Mackrodt W.C. Computed simulation of solids. Berlin: Springer-Verlag, 1982.

60. Казанкин О.Н. // Сб. тр. Гос. ин-та прикладной химии. Л., 1966. Вып. 53. С. 12.

61. Imabuchi Y., Umemoto Ch., Takahashi K., Shionoya S. // International Conf. on luminescence: Abstr. Lisbon, 1990. P. 158.

62. Gurvich A.M., Kavtorova V.P., Myagkova M.G. et al. // International symp. on imaging systems-150 years photography: Abstr. Dresden, 1989. P. 179.

63. Sun Xiao-Ping, Su Mian-Zeng // J. Luminesc. 1988. V. 40. № 41. P. 171.

64. Gurvich A.M., Myagkova M.G., Rudiger Ju. et al. // J. Rare Earths (Special issue): Proc. 2nd Int. Conf. Rare Earths, Development & Applications. Beijing, 1991. V. 2. P. 730.

65. Rüter H.-H., Seggern von H., Reininger R., Saile V. HASYLAB Jahresbericht. 1989. S. 149.

66. Rüter H.-H., Seggern von H., Reininger R., Saile V. // International conf. on luminescence Abstr. Lisbon, 1990. P. 629.

67. Алексеев В.И., Васильев А.Н., Гурвич А.М. и др. // Препринт Физического ин-та им. П.Н. Лебедева АН СССР. 1986. № 20.

68. Тернов И.М., Михайлич В.В. Синхротронное излучение. Теория и эксперимент. М.: Энергоатомиздат, 1986. 296 с.

69. Mikhailin V.V., Terekhin M.A. // Nucl. Inst. Meth. (A). 1989. V. 282. P. 607.

70. Rüter H.-H. Erzeugung photostimulierbarer Zentren im VUV und XUV Spektralbereich. Hamburg: HASYLAB, 1991. 169 S.

71. Nicklaus E. // Phys. stat. sol. (a). 1979. V. 53. P. 217.

72. Müller R.D., John V., Voss M., Löhr E. et al. // International sympos. «Luminescent X-ray screens»: Abstr. M., 1989. P. 27.

73. Goodman L.R., Wilson C.R., Foley W.D. // Amer. J. Roentgenol. 1988. V. 150. P. 1241.

74. Schwermer B., Witte G., Spielman R.P. et al. // Fortschr. Röntgenstr. 1990. B. 153. S. 161.

75. Boijen E. // Charite-sympos. «CT and MR medicine»: Abstr. book. Berlin, 1988. P. 130.

76. Bergh B., Döhring W. // Digital Radiographie: Referate und Vorträge. Konstanz: Schnetzer-Verlag GmbH, 1989. S. 117.

77. Neufang K.F., Krug B., Lorenz R., Steinbrich N. // Fortschr. Röntgenstr. 1990. B. 152. S. 501.

78. Wilenick R.M., Merritt C.R.B., Balter S. // Med. Phys. 1987. V. 14. P. 389.

79. Gur D., Deutsch M., Fuhrmann C.R. et al. // Ibid. 1989. V. 16. P. 132.

80. Schittenhelm R. // Electromedica. 1986. B. 54. S. 72.

81. Miyahara J., Takahashi K., Amemiya Y., Kamiya N. et al. // Nucl. Instr. Meth. (A.). 1986. V. 246. P. 572.

82. Amemiya Y., Kamiya N., Miyahara J. // Oyo Buturi. 1986. V. 55. P. 978 (in Japanese).

83. Kamiya N., Amemiya Y., Miyahara J. // J. Crystallogr. Soc. Jap. 1986. V. 28. P. 350.

84. Amemiya Y., Matsushita T., Nakagawa A., Satow Y. et al. // Nucl. Instr. Meth. (A). 1988. V. 266. P. 645.

85. Amemiya Y., Wakabayashi K., Tanaka H., Ueno Y. et al. // Science. 1987. V. 237. P. 164.

86. Whiting R.B., Owen J.F., Rubin B.H. // Nucl. Instr. Meth. (A). 1988. V. 266. P. 628.

87. Bilderbeck D., Moffat K., Owen J. et al. // Nucl. Instr. Meth. (A). 1988. V. 266. P. 636.

88. Mori N., Oikawa T., Katoh T. et al. // Ultramicroscopy. 1988. V. 25. P. 195.

89. Miyahara J. // J. Soc. Instrum. Control. Eng. 1987. V. 26. P. 657 (in Japanese).

90. *Hillen W., Schiebel U., Zaengel T.* // *Med. Phys.* 1987. V. 14. P. 744.
91. *Fujita H., Ueda K., Morishita J., Fujikawa T. et al.* // *Ibid.* 1989. V. 16. P. 52.
92. *Klingenbeck K., Conrad B.* // *Siemens Forsch. und Entwickl. Ber.* 1987. B.16. S.192.
93. *Гурвич А.М. Физические основы радиационного контроля и диагностики.* М.: Энергогатомиздат, 1989. 168 с.
94. *Seggern von H.* // *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 1989. V. 18. P.399.

Московский научно-исследовательский
рентгенорадиологический институт,
Московский государственный
университет

PHOSPHORS FOR THE STORAGE LUMINESCENT SCREENS

Gurvich A.M., Mikhailin V.V.

The review of research on the photostimulable phosphors for storage luminescent screens applicable in the digital radiography has been presented. The sufficient usage properties of barium fluorohalides and BaFBr:Eu in particular have been discussed. A particular attention has been drawn to the effect of preparation conditions on the mentioned properties, to physico-chemical regulations of processes of formation and interaction of crystall defects as well as to the photo-stimulated luminescent mechanism.

The bibliography contains 94 references.