[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09K 11/84
C04B 35/50

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95101798.5

[45]授权公告日 2002 年 8 月 21 日

[11]授权公告号 CN 1089359C

[22]申请日 1995.1.26
[21]申请号 95101798.5
[30]优先权
[32]1994.1.26 [33]DE [31]P4402258.1
[73]专利权人 西门子公司
地址 联邦德国慕尼黑
[72]发明人 W·罗斯纳 C·格拉布迈耶
H·波丁格 J·列佩特 A·扬克
W·舒伯特
[56]参考文献
US4863882 1989. 9. 5 C04B35/8
审查员 沈 琏

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 低余辉发光物质

[57]摘要

提出了一种用于辐射探射器的新的发光物质,该物质以已知 的稀土元素氧硫化物的发光物质陶瓷为基础,但含有钼作掺杂物 质以降低余辉。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 用于幅射探射器的发光物质，其组成基于通式为$(M_{1-X}Ln_XMo_V)_2O_2S$的颜料粉末，式中M包括Y、La和Gd中至少一种元素，Ln为Eu、Ce、Pr、Tb、Yb、Dy、Sm和Ho一组中至少一种元素，且$(2\times10^{-1})\geqslant X\geqslant(1\times10^{-6})$和$(6\times10^{-3})\geqslant V\geqslant(6\times10^{-8})$。

2. 按照权利要求1的发光物质，其中Ln包括Ce和选自Tb、Pr和Eu一组中的至少另外一种元素。

3. 按照权利要求1或2的发光物质，其中含有5×10^{-2}至1×10^{-5}%(摩尔)钼。

4. 一种降低余辉的发光物质陶瓷的制备方法，包括以下步骤：

－提供并均化通式为$(M_{1-X}Ln_XMo_V)_2O_2S$的颜料粉末，式中M包括Y、La和Gd中至少一种元素，Ln为Eu、Ce、Pr、Tb、Yb、Dy、Sm和Ho一组中至少一种元素，且$(2\times10^{-1})\geqslant X\geqslant(1\times10^{-6})$和$(6\times10^{-3})\geqslant V\geqslant(6\times10^{-8})$，

－在1200℃以上温度和惰性或还原气氛下加压以将颜料粉末压制成为一种陶瓷，和

－在氧化条件下退火处理压制的陶瓷。

5. 按照权利要求4的方法，其中在600至900℃温度下进行退火。

6. 按照权利要求4或5的方法，其中退火在空气中进行1至100小时。

7. 按照权利要求4或5的方法，其中采用按BET确定的比表面至少为$10m^2/g$的颜料粉。

8. 按照权利要求4或5的方法，其中使退火后的发光物质陶瓷经受一次还原条件下的控制的温度处理，以便将余辉调节到一

个所希望的较高数值上。

9. 浓度范围为 10^{-1} 至 10^{-6}%(摩尔)的钼用作稀土元素氧硫化物发光物质陶瓷的掺杂物以降低余辉。

说　明　书

低余辉发光物质

为了测定高能射线，可由一种发光物质和一个光电二极管或一个光电倍增器构制辐射探射器。这样的幅射探射器在核医学和X射线诊断中已经得到了应用。发光物质在这里的任务是吸收高能射线并发射可见光作为吸收的结果。可用一个光敏元件例如一个光电二极管、一个光电倍增器或一层光敏膜来探测该可见光。

在例如用于计算机X射线层析摄影的现代幅射探射器中，需要余辉极低的发光物质，以便得到足够高的读出频率。一种广泛流传的发光物质是掺杂铊的碘化铯$C_sI:Tl$，它在切断高能幅射20 毫秒后的余辉强度为初始光强度的大约10^{-2}至10^{-3}。对于新型的幅射探射器，则要求发光物质5至10毫秒后的余辉降至初始光强度的10^{-4}以下。

在现代幅射探射器中，应用的有前景的发光物质被认为是稀土元素的氧硫化物中。DE3629180c2公开了一种制备发光物质陶瓷的方法，该陶瓷的通用组成为$(L_{n1-x-y}M_xCey)_2O_2S:X$，其中Ln=Gd、La或y；M=Eu、Pr或Tb，X=F或Cl，0<X、y<1。将用作原料的颜料粉装入一个真空密封的金属容器中，并通过热等静压将其压制成一种陶瓷。

J.Eletiochem.Soc.，136卷，第9期，1989年9月，2713 页的一篇文章提出用铈掺杂一种稀土元素氧硫化物的发光物质陶瓷，

以降低其余辉。然而，添加铈却同时降低了发光物质的光输出，从而劣化了发光物质的另一个重要性质。

因此，本发明的任务在于提供一种基于一种种稀土元素氧硫化物的发光物质，该物质具有改进或降低的余辉，而与此同时不大幅度降低辉光强度。

按照本发明，由权利要求 1 特征所表示的发光物质完成了该任务。

本发明其它的方案及该发光物质的制备方法可由其余的权利要求得到。

令人惊奇地发现，掺杂少量钼可将余辉大幅度降低三个数量级以下。与迄今为至用以降低余辉而导致光输出降低的已知添加物相反，本发明甚至可以稍稍改进总的光输出。

钼添加物在通式$(M_{1-x}L_{nx})_2O_2S$ 的稀土氧硫化物中是有效的，其中 M 包括 Y、La 和 Gd 一组中的至少一种元素，Ln 为 Eu、Ce、Pr、Tb、Yb、Dy、Sm 和 Ho 一组中至少一种元素，且$(2\times10^{-1})\geqslant X\geqslant(1\times10^{-6})$。

优选地 Ln 为 Ce 和上述一组中至少另一种元素，该另一种元素优选地为 Tb、Pr 或 Eu。

按照本发明，陶瓷中的钼含量为 1×10^{-1} 至 1×10^{-6} 摩尔百分数，优选地为 5×10^{-2} 至 1×10^{-5} 摩尔百分数。

优选地将本发明的发光物质加工成一种高密半透明的发光物质陶瓷，它可以用于成像过程，例如用于计算机层析 X 射线摄影。

本发明还涉及一种降低余辉的发光物质陶瓷的制备方法，包括以下步骤:

－提供并均化通式为$(M_{1-X}Ln_XMo_V)_2O_2S$ 的颜料粉末，式中 M 包括 Y、La 和 Gd 中至少一种元素，Ln 为 Eu、Ce、Pr、Tb、Yb、Dy、Sm 和 Ho 一组中至少一种元素，且$(2\times10^{-1})\geqslant X\geqslant(1\times10^{-6})$和$(6\times10^{-3})\geqslant V\geqslant(6\times10^{-8})$,

－在 1200℃以上温度和惰性或还原气氛下加压以将颜料粉末压制成为一种陶瓷，和

－在氧化条件下退火处理压制的陶瓷。

发光物质粉可按传统方法制备，由该粉制成发光物质或发光物质陶瓷。例如可按助熔法制备该发光物质粉。为此，使发光物

质中含有的金属作为氧化物、碳酸盐、氯化物、氟化物、 硫化物或其它合适的化合物与硫和适合用作助熔剂的碱金属化合物一起熔化。熔融物凝固后提纯并洗涤， 以脱除用作助熔剂的碱金属化合物。

也可以将金属按所需比例加入溶液，然后沉淀成合适的形式。该稀土元素氧硫化物例如可以氧化形式作为亚硫酸氢盐络合物加入溶液中，并作为亚硫酸盐沉淀出来。 然后必须在下一步骤中将亚硫酸盐还原成所需的氧硫化物。

通过由溶液中沉淀来制备发光物质粉的优点是含量很低的掺杂物可以均匀地分布在所有粉末上。 这确保了制备一种均匀的发光物质陶瓷，各种性质均匀地分布在陶瓷体上。

例如德国老申请P4224931.7公开了一种改进方法， 其中稀土元素氧硫化物作为亚硫酸盐由溶液中沉淀出来， 并接着还原成氧硫化物。 那里通过沉淀得到的亚硫酸盐粉末在一个炉子中于氮氢混合气气氛下还原成氧硫化物， 接着在另一个退火步骤中于氢蒸汽气氛下处理。用该方法得到一种发光物质粉， 该粉末没有杂质相进入，除了精确的化学计量外，还具有超过每克10m²(按BET 测量)的大的表面积。

一种按所述方法制备的具有本发明组成的发光物质粉在制成陶瓷之前先研磨并在需要时均化。 一种适合用于成相过程的发光物质陶瓷必须具有96%以上的高密度(以理论最大密度为基准)，以便具有所要求的光学纯度和半透明性。 这种高密度例如可以通过热等静压发光物质粉末而得到。为此， 将其装入一个气密性且由可变形金属制得的容器中。然后在800至1700℃温度下从各方面向

容器提供50至200Mpa的压力。

在一种不太昂贵的方法中，可以通过单向热压将发光物质粉加工成一种高密度发光物质陶瓷。为此要求发光物质粉具有按BET法测量大于10m²/g的高表面积。迄今为止，这样的粉末只有用已提到的德国老专利申请P4224931.7所述的方法才能得到。

虽然用直到添加钼以前本身已知的方法可以生产高密度发光物质陶瓷，但是与已知材料相比丝毫没有改善余辉。按照本发明通过后处理成品陶瓷才得到了这种效果。为此，使其在氧化条件下进行退火处理。优先选择的温度范围为600至900℃。按照氧化条件，尤其是氧化气氛的温度，也按照所选择的发光物质粉的制备工艺，可以改变所必需的退火时间。例如用空气时要求退火时间为1至100小时，但多数情况下为2至40小时。在高氧含量和/或高温下退火要求的退火时间则短。

现本发明的陶瓷具有降低了最多三个数量级的余辉。估计通过添加钼，接着进行氧化处理，发光物质陶瓷中的深的能量吸收中心转变成了平坦的能量吸收中心。这样就迅速地重新释放出所捕集的载流子，所以由此产生的对总的光输出的光贡献可与主信号一起被测定，该测量方法不再受太长余辉的干扰。

还发现，若在还原条件下对降低了余辉的发光物质陶瓷重新进行退火，则本发明的效果是可逆的。通过选择退火条件，可以将余辉重新提高到所希望的数值。例如，为了将一种发光物质陶瓷中多种不同的电荷调整到一个总体一级的余辉值，这可能是必要的。

这种重新退火例如可在氮氢混合气氛下于600至900 ℃温度下

进行。

下面借助于一个实施例详细说明本发明。

发光物质粉的制备。

制备一种总组成$(Gd_{1-x-y}Ce_xPr_yMo_v)_2O_2S$的发光物质粉，式中$x=1\times10^{-4}$，$y=3\times10^{-3}$和$v=2\times10^{-5}$。按照德国老申请P4224931.7所述的方法进行。为此将合适的钆化合物例如氧化钆Gd_2O_3转化成相应的亚硫酸氢盐络合物：

$$Gd_2O_3+6SO_3^{2-}+6H_3O^+\rightarrow 2(Gd(SO_3)_3)^{3-}+9H_2O$$

将二氧化硫送入例如Gd_2O_3的水悬浮液中。形成一种澄清的亚硫酸氢盐络合物溶液。

为了脱去颗粒，使该溶液泵流通过一台0.2μm的过滤器。尚缺少的掺杂物铈、镨和钼可在该阶段以式中给定的正确比率加入。优选作为这些金属或掺杂物的相应的氧化物、硫化物、氯化物、硝酸盐、碳酸盐或其它合适化合物的溶液或悬浮液加入。

现在由溶液中排出二氧化硫，同时钆与掺杂物质一起作亚硫酸盐完全由溶液中沉淀：

$$2(Gd(SO_3)_3)^{3-}+6H_3O^+\rightarrow Gd_2(SO_3)_3.3H_2O+3SO_2+6H_2O$$

整个工艺，特别是固体粉末的处理在惰性气体或在还原气氛下进行，以防止亚硫酸氢盐络合物的氧化或防止固体亚硫酸盐氧化成硫酸盐。

在还原气氛中，例如在组成为$80\%N_2/20\%H_2$的氮气混合气中将干燥的亚硫酸钆粉加热到例如700℃。这时亚硫酸钆还原成氧硫化钆Gd_2O_2S。

亚硫酸钆的还原也可由其它有还原作用的气体进行，例如通

过引入一氧化碳、氢气或其它组成的氮氢混合气。 还原所要求的温度也可在400至800℃之间选择。

这样得到的发光物质粉具有所希望的高比表面例如35m²/g。还可以具有与上述总组成式不相应的杂质相杂质。 当在工艺步骤中制得纯氧硫化钆并将其接着与掺杂物的合适化合物相混合时，尤其可以观察到这种现象。为了完成该化学式， 在此情况下可以再进行一个还原步骤，使得到的发光物质粉置于一种氢气/硫蒸汽气氛中。同时选择与第一还原步骤相同的退火条件。

在一个对比试验中，用相同方法制备另一种发光物质粉， 该物质不含钼，其它总式相同。

由发光物质粉制成发光物质陶瓷圆片，例如通过单向热压法。为此，将粉末填入挤压模中，并在50Mpa压力下首先冷干预压。然后在热压机中先无压加热到温度为1100至1300℃， 此时发光物质粉烧结到理论密度的约80至85%。此后才加到约50Mpa的最终压力，将发光物质粉完全压制成一种发光物质陶瓷。

在不同的条件下X射线照射由模中取出的发光物质陶瓷体，以定量地确定其发光性质尤其是余辉。然后在600至900℃， 例如在800℃用空气将发光物质陶瓷退火处理，从1至100小时，优选2至40小时，以活化钼掺杂物，并再次试验其发光性质。得到下列测量值：

实施例	掺杂物	退火处理	相对光输出	余辉强度
- 1 -	无	无 有	1,00 1,05	$10^{-3,4}$ $10^{-3,5}$
- 2	无	无 有	1,00 0,92	$10^{-3\ 8}$ $10^{-4,0}$
- 3 -	Mo	无 有	1,00 1,16	$10^{-3,1}$ $10^{-4,2}$
- 4 -	Mo	无 有	1,00 1,14	$10^{-3,4}$ $10^{-4,2}$

事实表明， 不掺杂钼而后补退火处理发光物质陶瓷仅可少量改善或改变其性质。在实施例2中，5毫秒后的余辉强度为$10^{-3.8}$，光输出降低了8%，这对在幅射探射器中的应用是不利的。相反，退火对含钼的发光物质陶瓷可产生强烈的影响。 例如对含钼的发光物质陶瓷进行退火处理导致了余辉强度的降低， 结果是幅射结束5毫秒后，强度值由退火前的$10^{-3.1}$降到$10^{-4.2}$(退火后)。同时，与未退火的发光物质陶瓷相比， 退火处理过的含钼发光物质陶瓷的光输出提高了16%。

由于改进了余辉性质， 本发明的发光物质特别适合用于计算机层析X射线摄影。