(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105378031 B
(45)授权公告日 2019.04.19

(21)申请号 201480040286.4
(22)申请日 2014.07.17
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105378031 A
(43)申请公布日 2016.03.02
(30)优先权数据
61/847,101 2013.07.17 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.01.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2014/063166 2014.07.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/008241 EN 2015.01.22
(73)专利权人 皇家飞利浦有限公司
地址 荷兰艾恩德霍芬
(72)发明人 C·R·龙达 G·格罗伊尔
T·于斯特尔 B·赫登
T·科克拉尔
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 柴丽敏 于辉
(51)Int.Cl.
C09K 11/77(2006.01)
G01T 1/20(2006.01)
(56)对比文件
Spijker等.Luminescence and scintillation properties of BaY2F8 : Ce3+,BaLu2F8 and BaLu2F8 : Ce3+.《Journal of Luminescence》.1999,第85卷表1和引言部分.
Ling Zhu等.Facile synthesis and luminescence properties of uniform and monodisperse KY3F10:Ln3+ (Ln=Eu, Ce,Tb) nanospheres.《Journal of Luminescence》.2011,第131卷图4-6.
审查员 狄延鑫

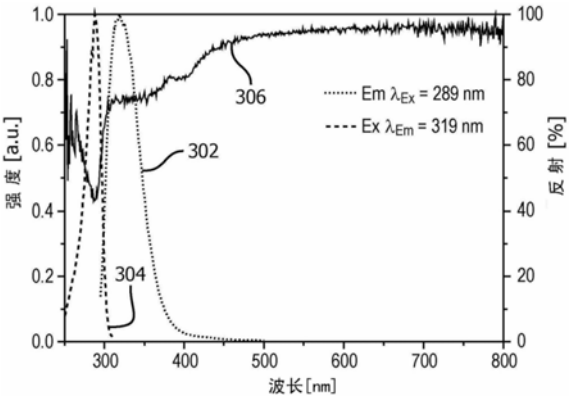
权利要求书2页 说明书8页 附图12页

(54)发明名称

用于成像系统中的CE^{3+}激活的发光组合物

(57)摘要

本申请涉及包含由Ce^{3+}激活的主体基质并且在紫外线范围内显示发射的发光组合物。典型的主体基质包括氟化物、硫酸盐和磷酸盐,特别是$A(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)F_4$、$A(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_3F_{10}$、$BaCa(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_{10}$以及$Ba(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_8$,其中A=Li、Na、K、Rb或Cs。一种或多种这些发光组合物可以作为CT、PET或SPECT扫描仪的陶瓷或单晶转换器,或者作为X射线增强屏的发光粉层来应用。



CN 105378031 B

1.闪烁体材料,其包含由Ce^{3+}激活的主体晶格,其中,所述主体晶格选自:

$A(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)F_4$,

$BaCa(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_{10}$,和

$Ba(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_{10}$,

并且,其中A选自Li、Na、K、Rb、Cs和包含两种或更多种这些元素的混合物的固溶体,并且

其中,0≤x≤1,和0≤y≤1。

2.如权利要求1所述的闪烁体材料,其中,所述材料由0.01%-10%的Ce^{3+}激活。

3.如权利要求1所述的闪烁体材料,其中,所述材料由选自Pr^{3+}、Nd^{3+}、Sm^{3+}、Eu^{3+}、Gd^{3+}、Tb^{3+}、Dy^{3+}、Ho^{3+}、Er^{3+}、Tm^{3+}和Yb^{3+}的至少一种元素共激活。

4.如权利要求1所述的闪烁体材料,其还包含扩散阻挡涂层材料,所述扩散阻挡涂层材料基本上防止H_2O、CO_2以及挥发性有机化合物扩散穿过所述扩散阻挡。

5.PET或SPECT成像系统,其包含如权利要求1所述的闪烁体材料。

6.CT成像系统,其包含如权利要求1所述的闪烁体材料。

7.成像系统,其包含x射线转换器膜,所述x射线转换器膜包含如权利要求1所述的闪烁体材料。

8.发光组合物,其包含与作为激活剂的Ce^{3+}组合的主体基质,其中Ce^{3+}的发射波段最大值等于或低于400nm,

其中,所述主体基质选自:

$A(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)F_4$,

$BaCa(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_{10}$,和

$Ba(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_{10}$,

并且,其中A选自Li、Na、K、Rb、Cs和包含两种或更多种这些元素的混合物的固溶体,并且

其中,0≤x≤1,和0≤y≤1。

9.如权利要求8所述的发光组合物,其中,Ce^{3+}的发射波段最大值等于或高于280nm。

10.如权利要求8所述的发光组合物,其中,所述组合物由0.01%-10%的Ce^{3+}激活。

11.如权利要求8所述的发光组合物,其中,所述组合物由选自Pr^{3+}、Nd^{3+}、Sm^{3+}、Eu^{3+}、Gd^{3+}、Tb^{3+}、Dy^{3+}、Ho^{3+}、Er^{3+}、Tm^{3+}和Yb^{3+}的至少一种元素共激活。

12.如权利要求8所述的发光组合物,其还包括扩散阻挡涂层材料,所述扩散阻挡涂层材料基本上防止H_2O、CO_2以及挥发性有机化合物扩散穿过所述扩散阻挡。

13.成像系统,其包含x射线转换器膜,所述x射线转换器膜包含如权利要求8所述的发光组合物。

14.辐射检测器,其包含x射线转换器膜,所述x射线转换器膜包含如权利要求8所述的发光组合物。

15.成像装置,其包含:

至少一个辐射(50)源;

至少一个辐射检测器(100),其包括包含由Ce^{3+}激活的刚性主体晶格的闪烁体材料(10),其中所述主体晶格选自:

$A(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)F_4$，

$BaCa(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_{10}$，和

$Ba(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_{10}$，

并且，其中A选自Li、Na、K、Rb、Cs和包含两种或更多种这些元素的混合物的固溶体，和其中，$0\leq x\leq 1$，和$0\leq y\leq 1$；以及

光电检测器(20)，其光学耦合到所述闪烁体材料(10)。

16.如权利要求15所述的成像装置，其中，所述成像装置是CT、PET或SPECT成像装置。

用于成像系统中的CE^{3+}激活的发光组合物

技术领域

[0001] 本申请一般涉及成像领域，并且更具体地涉及在成像系统中使用的发光组合物。本申请的主题用于多种成像系统，包括例如计算机断层扫描(CT) 成像系统、正电子发射断层扫描(PET)成像系统以及单光子发射计算机断层扫描(SPECT)系统。它也可以与其它成像系统结合使用，例如作为X射线增感屏的一部分。

背景技术

[0002] 发光组合物的作用是利用入射的高能辐射光子(例如:X射线或γ射线) 的能量，并且将这种能量转化成二次辐射光子(例如，紫外光)，其可以更容易地通过诸如光电二极管或光电倍增管的光电检测器来测量。每一次这样的转化被称为闪烁事件。光电检测器产生表示二次辐射强度的电信号。在典型的应用中，成像检测器阵列包括多个像素，每个像素由光学耦合到光电检测器的闪烁发光组合物的一个或多个块形成。

[0003] 闪烁发光组合物材料的性能取决于所述材料的许多特性，包括例如其阻止本领(stopping power)、亮度以及衰减时间。自从威廉·康拉德·伦琴在 1895年发现X射线以来，一直都有寻找与开发有效地将高能光子转换成低能光子的材料的需求。已经对多种这类闪烁材料进行了研究和使用。X射线探测常用的闪烁发光组合物包括:例如Ce^{3+}掺杂的无机主体基质，例如 Lu_2SiO_5、$LuPO_4$与$Lu_2Si_2O_7$，所有这些具有高密度，其提供相对于入射X 射线辐射有利的高阻止本领。

[0004] 然而，新的发光组合物仍然被高度关注，尤其是如果它们的密度或光输出高，或者如果它们的增长和衰减时间很短。特别是关于衰减时间，发光组合物的衰减时间相应于二次闪烁光余辉下降回落到几乎为零或某个其它的最小值所花费的时间。一般而言，期望减少发光组合物的衰减时间。较短的衰减时间导致较短的成像时间以及成像数据的较高分辨率。同样地，具有较窄波长光谱的余辉优先于具有较宽的波长光谱的余辉。较小的余辉是有利的，因为它增加了可以在给定时间周期中检测到的闪烁事件的数量，并且还增加了检测器的时间分辨率。由于这些以及其它原因，衰减时间是各种发光组合物的必要性能数值，并且衰减时间的缩短产生了应用的优势。

发明内容

[0005] 本公开涉及由Ce^{3+}激活的发光组合物，并且特别涉及Ce^{3+}在紫外线范围内显示发射的发光组合物。本文中定义的“紫外”线对应于大约280nm 与大约400nm之间的波长的光。这些发光组合物包括例如闪烁组合物，其中Ce^{3+}位于施加低晶体场分裂并且与激活剂具有低共价相互作用的晶格位置上。典型的实例是氟化物、硫酸盐与磷酸盐，特别是以下氟化物：

[0006] $A(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)F_4$，

[0007] $A(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_3F_{10}$，

[0008] $BaCa(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_{10}$，和

[0009] $Ba(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_8$，

[0010] 其中A＝Li、Na、K、Rb、Cs或其固溶体组合。本公开还涉及这些发光合物的一种或多种作为CT成像扫描仪、或PET或SPECT成像扫描仪的陶瓷或单晶转换器的应用。本公开还涉及一种或多种这些发光组合物在X 射线增强屏的发光粉层中的应用。

[0011] 一旦阅读了优选实施方案的以下详细描述，对于本领域的普通技术人员，许多额外的优点和益处将变得显而易见。本发明可以以多种化学组合物、多种组分以及组分的设置，以及多种方法操作与方法操作的设置实施。附图仅用于说明优选实施方案的目的，而不应被解释为限制本发明。

[0012] 图1是X射线检测器单元100的示意性横截面图，未按比例绘制；

[0013] 图2显示KYF_4:Ce($\rho=3.53g/cm^3$)的X射线衍射图，与未掺杂的KYF_4参照物比较；

[0014] 图3显示KYF_4:Ce的发射光谱302、激发光谱304以及反射光谱306；

[0015] 图4显示KYF_4:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线，在327nm处监测；

[0016] 图5显示KY_3F_{10}:Ce($\rho=4.27g/cm^3$)的X射线衍射图，与未掺杂的KY_3F_{10}参照物比较；

[0017] 图6显示KY_3F_{10}:Ce的发射光谱602、激发光谱604以及反射光谱606；

[0018] 图7显示KY_3F_{10}:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线，在377nm处监测；

[0019] 图8显示$KLaF_4$:Ce($\rho=4.46g/cm^3$)的x射线衍射图，与未掺杂的$KLaF_4$参照物比较；

[0020] 图9显示$KLaF_4$:Ce的发射光谱902、激发光谱904与反射光谱906；

[0021] 图10显示$KLaF_4$:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线，在317nm 处监测；

[0022] 图11显示$KLuF_4$:Ce($\rho=4.80g/cm^3$)的X射线衍射图，与未掺杂的$KLuF_4$参照物比较；

[0023] 图12显示$KLuF_4$:Ce的发射光谱202、激发光谱204与反射光谱206；

[0024] 图13显示$KLuF_4$:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线，在312nm 处监测；

[0025] 图14显示$NaYF_4$:Ce($\rho=4.30g/cm^3$)的X射线衍射图，与未掺杂的$NaYF_4$参照物比较；

[0026] 图15显示$NaYF_4$:Ce的发射光谱502、激发光谱504与反射光谱506；

[0027] 图16显示$NaYF_4$:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线，在295nm 处监测；

[0028] 图17显示$NaLuF_4$:Ce($\rho=5.70g/cm^3$)的X射线衍射图，与未掺杂的 $NaYF_4$参照物比较；

[0029] 图18显示$NaLuF_4$:Ce的两个发射光谱802a和802b、激发光谱804与反射光谱806；

[0030] 图19显示$NaLuF_4$:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线，在320nm 处监测；

[0031] 图20显示$RbLaF_4$:Ce($\rho=4.94g/cm^3$)的X射线衍射图，与未掺杂的 $RbLaF_4$参照物比较；

[0032] 图21显示$RbLaF_4$:Ce的发射光谱102、激发光谱104与反射光谱106；并且

[0033] 图22显示$RbLaF_4$:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线，在310nm 处监测。

[0034] 图1说明单元100的第一示例性实施方案，其检测入射的高能辐射50。所述辐射检测器单元100可以在例如计算机断层扫描(CT)成像设备中被使用。CT是在许多不同环境中使用的成像模式，包括医学成像。CT成像系统通常采用X射线源(未示出)以产生穿过检查区域的X射线50。置于检查区域中的受试者与穿过的X射线50的一部分相互作用并将其吸收。X射线辐射检测器100的阵列被设置成正对X射线源，以检测并测量所透射的X 射线50的强度。所述辐射检测器阵列一般包括多个检测器100，其中每个检测器100对应于一个成像像素。

[0035] 在替代性的实施例中，所述辐射检测器单元100可以在正电子发射断层扫描(PET)成像设备中使用。PET是在许多不同环境中使用的成像模式，包括医学成像。在PET中，待成像的受试者通常摄取放射性药物，其被配置为行进到受试者的待成像区域。放射性药物发射出γ射线50，其通过并且离开受试者并被围绕受试者而设置的用于检测并且测量发射的γ射线50 的强度的γ射线辐射检测器100阵列所检测。辐射检测器阵列一般包括多个检测器100，其中每个检测器100对应于一个成像像素。

[0036] 不管特定的成像设备，辐射检测器100以基本上相同的方式操作。辐射检测器100与入射辐射50相互作用，以产生代表被检测器100接收到的辐射50的强度与光谱的电子信号。然后，电子信号可以被电子处理，以产生接受调查的受试者的二维或三维图像。图1本质上是示意性的，主要用于说明，而不是作为符合所示元件比例的确切描述。因此，如图所示的相对于其它元件尺寸的给定元件的尺寸未必反映人们在实际辐射检测器单元会发现的相对尺寸。例如，在实际的辐射检测器单元中，反射器材料22相对于闪烁体10的尺寸将比图中所示的薄得多。

[0037] 辐射检测器单元100包括闪烁发光组合物10，从图1中的透视图来看，其具有顶面12、底面14以及四个侧面。只有两个侧面16和18示于图中。相对术语“顶”、“底”与“侧”只在图1的透视图中有意义。其在检测器 100的操作中没有任何功能意义。因此，在特定的应用中，检测器100可以被放置在成像设备中，以使得面12实际上是底面。

[0038] X射线检测器单元100的作用是利用碰撞到顶面12上的入射的高能辐射50，并且产生代表检测到的辐射50的量或者总能量的电信号。此方法的第一步骤通过闪烁体10来执行，其通过吸收入射的高能辐射50的能量并且将此能量转换成次级光子(secondary photons)52而用作转换器。因此，由闪烁体10产生的次级光子52的量代表在给定的读时周期内吸收的入射辐射能量。许多不同的闪烁体10是本领域已知的，并且多种闪烁体10的实施方案在下文中进一步讨论。特定应用的要求可能使一种或多种闪烁体10 特别适合于或特别不适合于所述应用。

[0039] X射线检测器单元100包括光学耦合到闪烁体10的底面14的光电检测器20。这种光耦合可以通过直接接触来实现，或者通过介入元件，例如滤波器、透明或半透明层、透明或半透明粘合剂、光导等。光电检测器20 吸收闪烁体10产生的次级光子52的能量，并且将这种能量转换为电信号。由光电检测器20所产生的电信号代表碰撞到光电检测器20上的次级光子 52的量，因此也代表进入检测器100的辐射50通量。光电检测器包括光电倍增管、光电二极管等。

[0040] 闪烁体10外表的每个部分均被反射器材料22覆盖，其中闪烁体10被光耦合到光电检测器20的区域除外。反射器材料22反射次级光子52，但是允许高能辐射光子50不受影响地通过。因此，次级光子52必须通过光电检测器20(除了一些小的损失)离开闪烁体10(如果它们离开的话)。在其可以到达光电检测器20之前，一些次级光子52将被闪烁体10自行吸收，并且一些可能穿过或围绕反射器材料22逸出。

[0041] 为了帮助确保每个辐射检测器单元100仅对碰撞到单元100的顶面12 上的辐射50进行计数，辐射屏蔽或反射材料28被放置在相邻的单元100 顶面12之间的空间内。例如，普通X射线屏蔽材料28包括铅与钨，两者都基本上防止任何X射线通过屏蔽28。

[0042] 光电检测器20具有一根或多根将光电检测器20连接到电路板32的电引线30。电路

板32接收来自光电检测器20的电信号，并将其传递给信号处理硬件，并再传递给图像处理器34。图像处理器34处理由多个不同的辐射检测器单元100接收的电信号，以根据数学算法或算法形成正在调查的受试者的图像。图像可以在相关联的显示器36上显示。可以给用户提供用户输入38，以控制所述图像处理器34。图像处理器34可以在存储器40内存储相关的成像数据与其它数据。

[0043] 在另一个实施例中，本公开的发光组合物可以被用作X射线增强屏(未示出)。在这类实施方案中，发光组合物通常是粉末形式，而不是在图1所示的闪烁体10的陶瓷或单晶形式。

[0044] 本公开特别涉及具有其中结合Ce^{3+}作为激活剂的主体基质的发光组合物闪烁体。在一些实施方案中，例如，以原子数计，Ce^{3+}可以占主体基质的0.01％-10％。由于其自旋与宇称(parity)允许[Xe]$5d^1$-[Xe]$4f^1$跃迁，Ce^{3+}掺杂剂在紫外线范围内发光。除了Ce^{3+}之外，本公开的发光组合物还可以包括一种或多种其它掺杂剂。这些共激发剂可以包括，例如：Pr^{3+}、Nd^{3+}、Sm^{3+}、Eu^{3+}、Gd^{3+}、Tb^{3+}、Dy^{3+}、Ho^{3+}、Er^{3+}、Tm^{3+}或Yb^{3+}。合适的主体晶格的典型实例包括氟化物、硫酸盐以及磷酸盐，特别是：

[0045] $A(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)F_4$，

[0046] $A(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_3F_{10}$，

[0047] $BaCa(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_{10}$，和

[0048] $Ba(Y_{1-x-y}Lu_xLa_y)_2F_8$，

[0049] 其中A＝Li、Na、K、Rb、Cs或它们的固溶体。此外，$0\leqslant x\leqslant 1$并且$0\leqslant y\leqslant 1$，且$x+y\leqslant 1$。

[0050] 本公开还涉及一种或几种这些发光组合物作为CT成像扫描仪或PET 或SPECT成像扫描仪的陶瓷或单晶转换器的应用。本公开还涉及一种或几种这些发光组合物在X射线增强屏的发光粉层中的应用。下表给出了一些有代表性的发光组合物的实例的概述：

[0051] 表1：发光组合物的密度、发射峰值以及衰减时间。

[0052]

实例	化学组成	密度[g/cm^3]	发射峰值[nm]	衰减时间1/e[ns]
1	KYF_4:Ce	3.53	327	31
2	KY_3F_{10}:Ce	4.27	377	45
3	$KLaF_4$:Ce	4.46	317	26
4	$KLuF_4$:Ce	4.80	312	29
5	$NaYF_4$:Ce	4.30	295	23
6	$NaLuF_4$:Ce	5.70	310	33
7	$RbLaF_4$:Ce	4.94	310	26
8	$BaYF_5$:Ce	5.25	330	41
9	$NaLaF_4$:Ce	4.66		
10	KLu_3F_{10}:Ce	6.78		
11	$CsLaF_4$:Ce			
12	BaY_2F_8:Ce	5.02		
13	$Ba_4Y_3F_{17}$:Ce	5.24		
14	$BaLu_2F_8$:Ce	6.98		

15	$BaCaLu_2F_{10}$:Ce	6.54		

[0053] 这类材料可实现多个优点中的一个或多个。这些优点可包括由于要求较少材料而降低生产成本、较高的成像分辨率以及较短的成像时间。

[0054] 本公开的发光组合物还可以包括涂覆组合物的颗粒、陶瓷或单晶的扩散阻挡。所述扩散阻挡材料起到基本上防止H_2O、CO_2以及挥发性有机化合物扩散穿过该扩散阻挡的作用。这增强了发光组合物的稳定性。

[0055] 本公开的发光组合物能够以与本领域普通技术人员所知道的常规的发光组合物相同的方式制备并使用。

[0056] 提供下列工作实施例，以便充分地描述本公开的发光组合物。

[0057] 实施例1

[0058] 制备并评价KYF_4:Ce(1％)。首先，在玛瑙研钵内将下表的前三种组分充分地掺混在一起：

[0059]

组分	量
KF	0.852g(14.7mmol)
YF_3	2.119g(14.5mmol)
CeF_3	0.029g(0.18mmol)
KBF_4	0.030g(1重量％)

[0060] 然后，将KBF_4以表中确定的量加入到最初的三种组分的共混物，将所得混合物再次研磨，以形成最终共混物。将最终的共混物装入玻碳坩埚内，在650℃下煅烧6小时。AlF_3的少量样品在管式炉内被用作水清除剂，以捕集任何在干燥氮流中剩余的水。在所述煅烧步骤后，在玛瑙研钵内通过研磨将样品磨成粉。

[0061] 图2显示所得的KYF_4:Ce(ρ＝3.53g/cm^3)的X射线衍射图，与未掺杂的 KYF_4参照物比较。

[0062] 图3显示所得的KYF_4:Ce的发射光谱302、激发光谱304以及反射光谱306。

[0063] 图4显示所得的KYF_4:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线，在327 nm处监测。

[0064] 实施例2

[0065] 制备并评价KY_3F_{10}:Ce(1％)。首先，在玛瑙研钵内将下表的前三种组分充分地掺混在一起：

[0066]

组分	量
KF	0.350g(6.0mmol)
YF_3	2.614g(17.9mmol)
CeF_3	0.036g(0.23mmol)
KBF_4	0.030g(1重量％)

[0067] 然后，将KBF_4以表中确定的量加入到最初的三种组分的共混物，并且将所得混合物再次研磨，以形成最终共混物。将最终的共混物装入玻碳坩埚内，在650℃下煅烧6小时。AlF_3的少量样品在管式炉内被用作水清除剂，以捕集任何在干燥氮流中剩余的水。在所述煅烧步骤后，在玛瑙研钵内通过研磨将样品磨成粉。

[0068] 图5显示所得的KY_3F_{10}:Ce(ρ＝4.27g/cm^3)的X射线衍射图,与未掺杂的KY_3F_{10}参照物比较。

[0069] 图6显示所得的KY_3F_{10}:Ce的发射光谱602、激发光谱604以及反射光谱606。在327nm处的波段是由于杂质KYF_4:Ce。

[0070] 图7显示所得的KY_3F_{10}:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线,在377 nm处监测。

[0071] 实施例3

[0072] 制备并评价$KLaF_4$:Ce(1%)。首先,在玛瑙研钵内将下表的前三种组分充分地掺混在一起:

[0073]

组分	量
KF	0.686g(11.8mmol)
LaF_3	2.291g(11.7mmol)
CeF_3	0.029g(0.18mmol)
KBF_4	0.030g(1重量%)

[0074] 然后,将KBF_4以表中确定的量加入到最初的三种组分的共混物,并且将所得混合物再次研磨,以形成最终共混物。将最终的共混物装入玻碳坩埚内,在650℃下煅烧6小时。AlF_3的少量样品在管式炉内被用作水清除剂,以捕集任何在干燥氮流中剩余的水。在所述煅烧步骤后,在玛瑙研钵内通过研磨将样品磨成粉。

[0075] 图8显示所得的$KLaF_4$:Ce(ρ＝4.46g/cm^3)的x射线衍射图,与未掺杂的 $KLaF_4$参照物比较。

[0076] 图9显示所得的$KLaF_4$:Ce的发射光谱902、激发光谱904与反射光谱 906。

[0077] 图10显示所得的$KLaF_4$:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线,在317 nm处监测。

[0078] 实施例4

[0079] 制备并评价$KLuF_4$:Ce(1%)。首先,在玛瑙研钵内将下表的前三种组分充分地掺混在一起:

[0080]

组分	量
KF	0.602g(10.4mmol)
LuF_3	2.378g(10.3mmol)
CeF_3	0.020g(0.13mmol)
KBF_4	0.030g(1重量%)

[0081] 然后,将KBF_4以表中确定的量加入到最初的三种组分的共混物,并且将所得混合物再次研磨,以形成最终共混物。将最终的共混物装入玻碳坩埚内,在650℃下煅烧6小时。AlF_3的少量样品在管式炉内被用作水清除剂,以捕集任何在干燥氮流中剩余的水。在所述煅烧步骤后,在玛瑙研钵内通过研磨将样品磨成粉。

[0082] 图11显示所得的$KLuF_4$:Ce(ρ＝4.80g/cm^3)的X射线衍射图,与未掺杂的KYF_4参照物比较。在准备本公开时,发明人并不能容易地获得未掺杂 $KLuF_4$的X射线衍射图数据。

[0083] 图12显示所得的$KLuF_4$:Ce的发射光谱202、激发光谱204与反射光谱206。

[0084] 图13显示所得的$KLuF_4$:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线,在312 nm处监测。

[0085] 实施例5

[0086] 制备并评价$NaYF_4$:Ce(1%)。首先,在玛瑙研钵内将下表的前三种组分充分地掺混在一起:

[0087]

组分	量
NaF	0.669g(15.9mmol)
YF_3	2.300g(15.8mmol)
CeF_3	0.031g(0.19mmol)
$NaBF_4$	0.030g(1重量%)

[0088] 然后,将$NaBF_4$以表中确定的量加入到最初的三种组分的共混物,并且将所得混合物再次研磨,以形成最终共混物。将最终的共混物装入玻碳坩埚内,在700℃下煅烧6小时。AlF_3的少量样品在管式炉内被用作水清除剂,以捕集任何在干燥氮流中剩余的水。在所述煅烧步骤后,在玛瑙研钵内通过研磨将样品磨成粉。

[0089] 图14显示所得的$NaYF_4$:Ce(ρ=4.30g/cm^3)的X射线衍射图,与未掺杂的$NaYF_4$参照物比较。

[0090] 图15显示所得的$NaYF_4$:Ce的发射光谱502、激发光谱504与反射光谱506。

[0091] 图16显示所得的$NaYF_4$:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线,在 295nm处监测。

[0092] 实施例6

[0093] 制备并评价$NaLuF_4$:Ce(1%)。首先,在玛瑙研钵内将下表的前三种组分充分地掺混在一起:

[0094]

组分	量
NaF	0.460g(11.0mmol)
LuF_3	2.518g(10.9mmol)
CeF_3	0.022g(0.14mmol)
$NaBF_4$	0.030g(1重量%)

[0095] 然后,将$NaBF_4$以表中确定的量加入到最初的三种组分的共混物,并且将所得混合物再次研磨,以形成最终共混物。将最终的共混物装入玻碳坩埚内,在700℃下煅烧6小时。AlF_3的少量样品在管式炉内被用作水清除剂,以捕集任何在干燥氮流中剩余的水。在所述煅烧步骤后,在玛瑙研钵内通过研磨将样品磨成粉。

[0096] 图17显示所得的$NaLuF_4$:Ce(ρ=5.70g/cm^3)的X射线衍射图,与未掺杂的$NaYF_4$参照物比较。在准备本公开时,发明人并不能容易地获得未掺杂 $NaLuF_4$的X射线衍射图数据。

[0097] 图18显示所得的$NaLuF_4$:Ce的在260nm激发光下的第一发射光谱802a、在295nm激发光下的第二发射光谱802b、激发光谱804与反射光谱 806。

[0098] 图19显示所得的$NaLuF_4$:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线,在 320nm处监测。

[0099] 实施例7

[0100] 制备并评价$RbLaF_4$:Ce(1%)。首先,在玛瑙研钵内将下表的前三种组分充分地掺混在一起:

[0101]

组分	量
RbF	1.043g(10.0mmol)
LaF_3	1.937g(9.9mmol)
CeF_3	0.020g(0.13mmol)
$RbBF_4$	0.030g(1重量%)

[0102] 然后,将$RbBF_4$以表中确定的量加入到最初的三种组分的共混物,并且将所得混合物再次研磨,以形成最终共混物。将最终的共混物装入玻碳坩埚内,在700℃下煅烧6小时。AlF_3的少量样品在管式炉内被用作水清除剂,以捕集任何在干燥氮流中剩余的水。在所述煅烧步骤后,在玛瑙研钵内通过研磨将样品磨成粉。

[0103] 图20显示所得的$RbLaF_4$:Ce(ρ=4.94g/cm^3)的X射线衍射图,与未掺杂的$RbLaF_4$参照物比较。

[0104] 图21显示所得的$RbLaF_4$:Ce的发射光谱102、激发光谱104与反射光谱106。

[0105] 图22显示所得的$RbLaF_4$:Ce在265nm激发(4f-5d)下的衰减曲线,在 310nm处监测。

[0106] 已经参照优选实施方案对本发明进行描述。显然,一旦阅读并理解了前述的详细描述,其他人将会想到修改与变更。本发明意在被解释为包括所有这些修改与变更,只要它们落入权利要求书或其等同物的范围之内。本发明可以采用所公开的实施方案的要素的多种化学组合物、组分以及设置、组合以及子组合的形式。

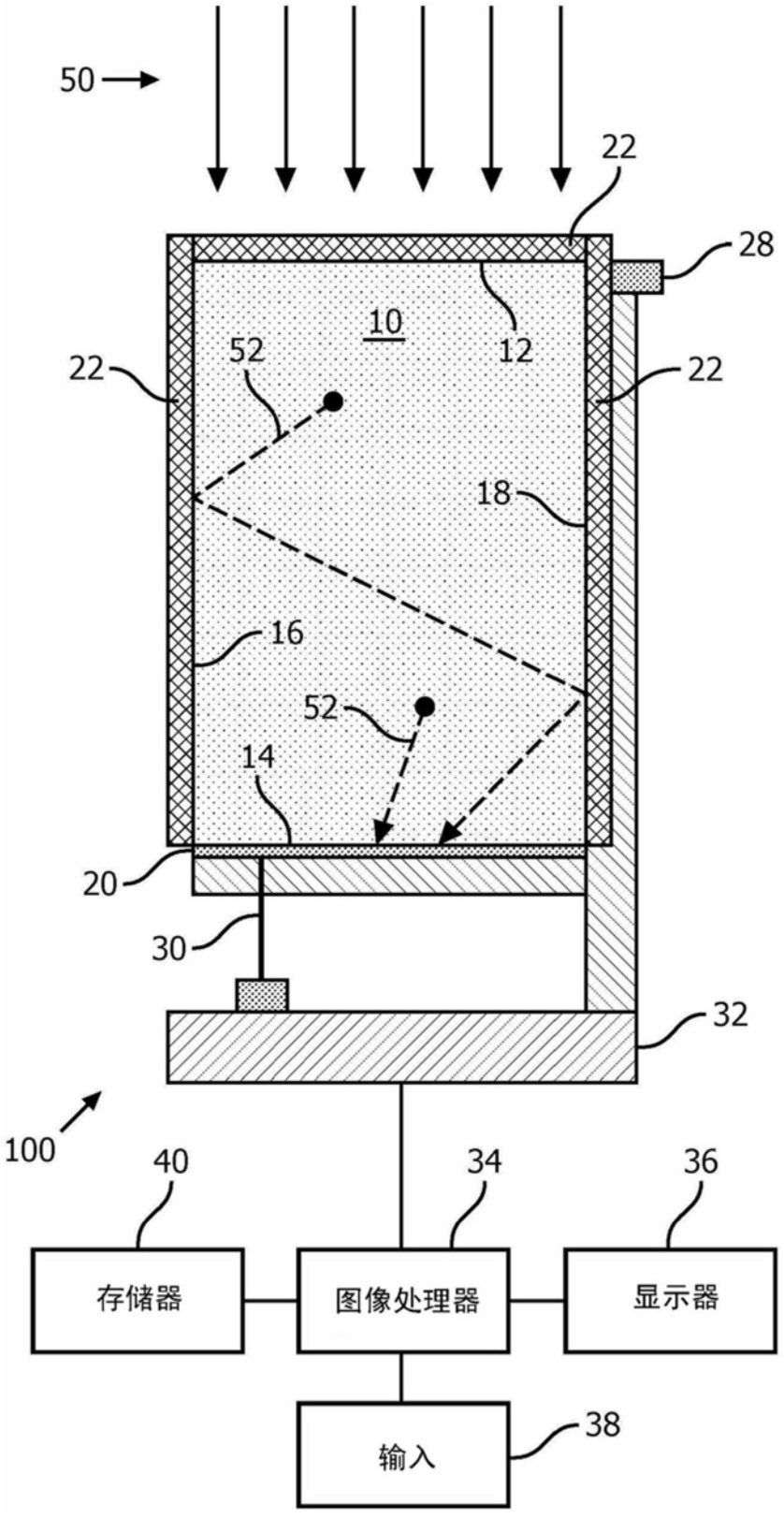

50
22
28
10
12
52
22
22
18
16
52
14
20
30
32
100
40
34
36
存储器
图像处理器
显示器
输入
38

图1

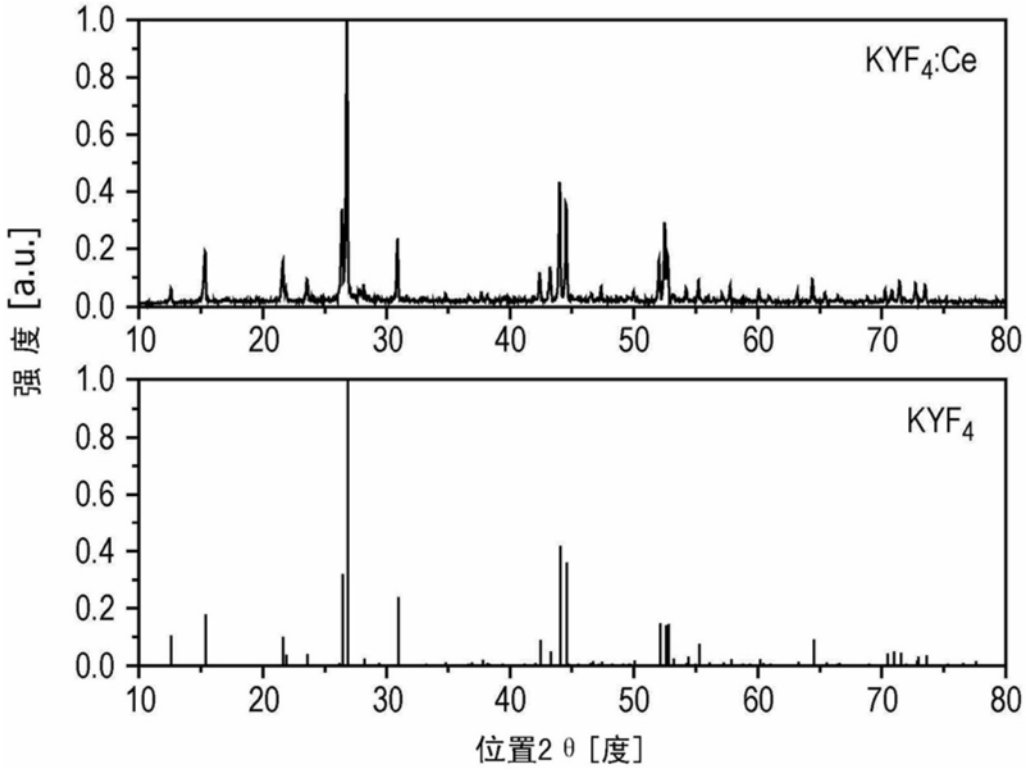

KYF4:Ce
KYF4
强 度 [a.u.]
位置2 θ [度]

图2

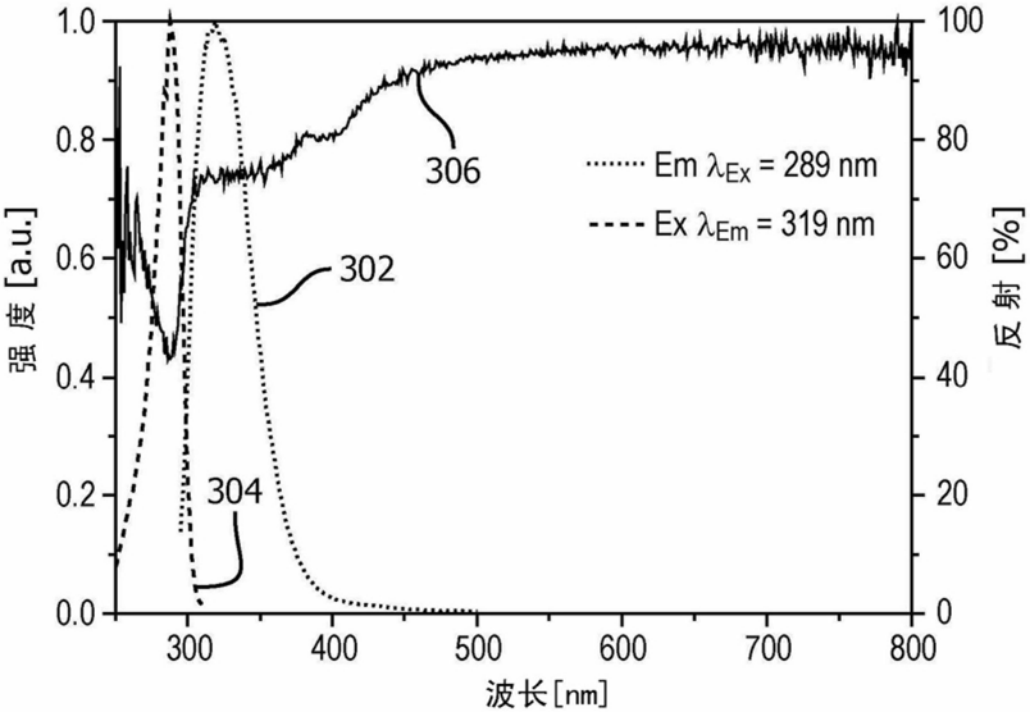

306
302
304
Em λEx = 289 nm
Ex λEm = 319 nm
强 度 [a.u.]
反 射 [%]
波长 [nm]

图3

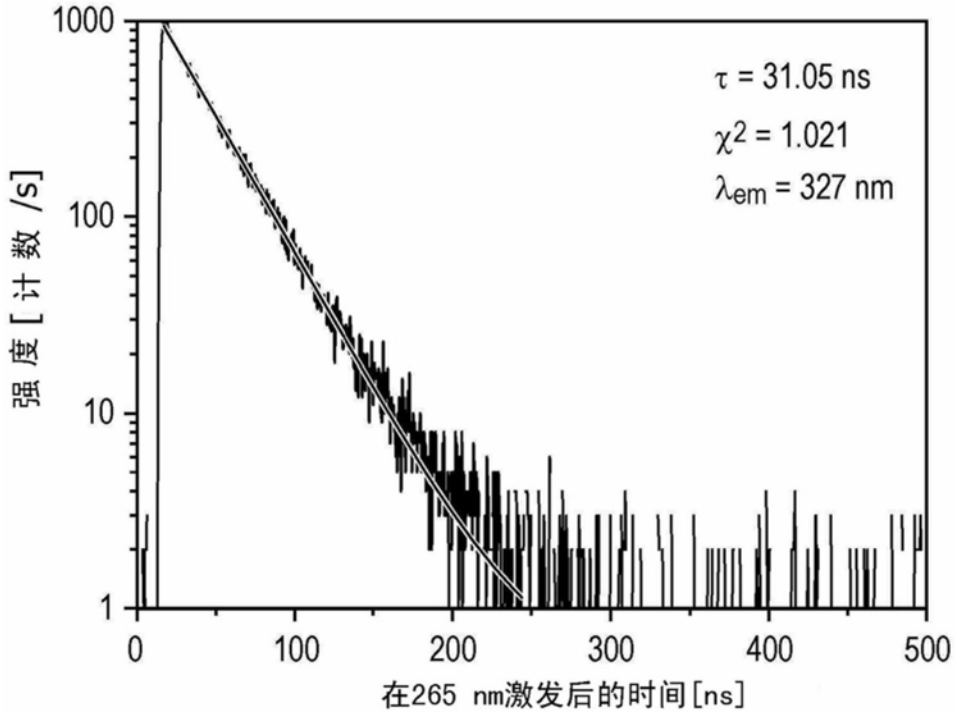

τ = 31.05 ns
χ2 = 1.021
λem = 327 nm
强度[计数/s]
在265 nm激发后的时间[ns]

图4

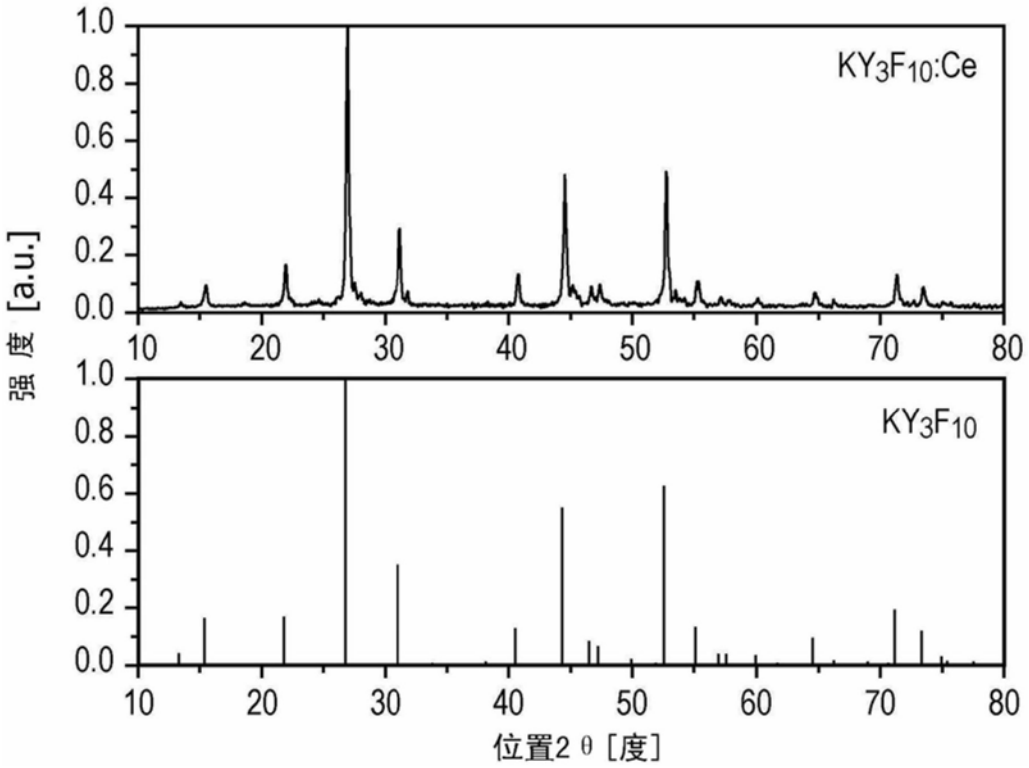

KY3F10:Ce
KY3F10
强度[a.u.]
位置2θ[度]

图5

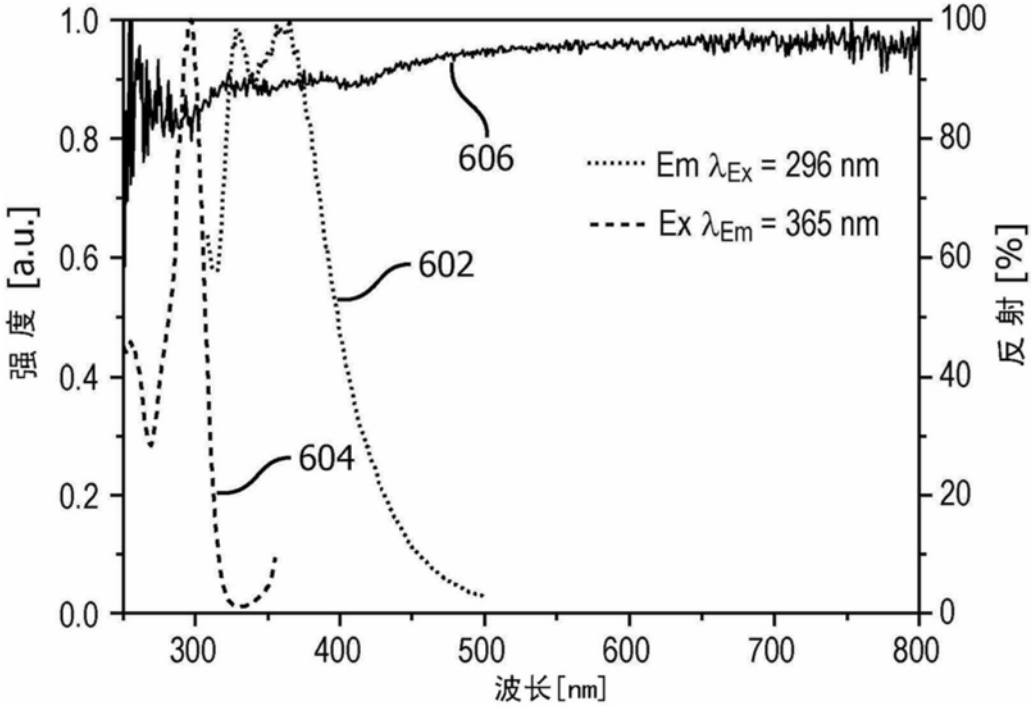

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
强度 [a.u.]
100
80
60
40
20
0
反射 [%]
300
400
500
600
700
800
波长[nm]
606
602
604
Em λEx = 296 nm
Ex λEm = 365 nm

图6

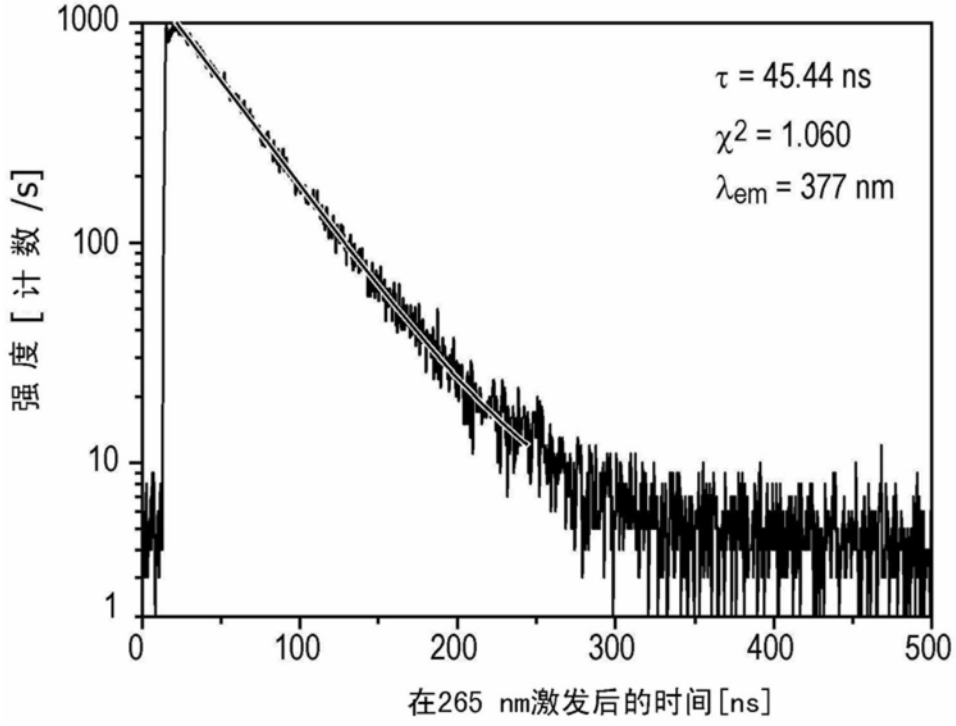

1000
100
10
1
强度 [计数 /s]
0
100
200
300
400
500
在265 nm激发后的时间[ns]
τ = 45.44 ns
χ2 = 1.060
λem = 377 nm

图7

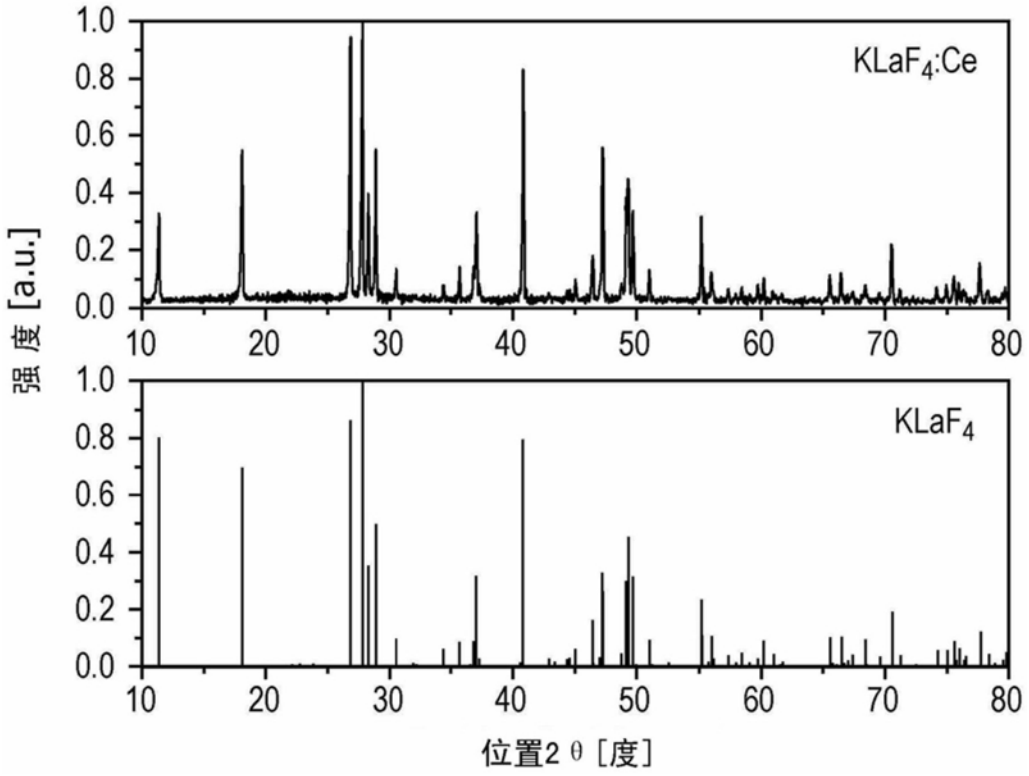

KLaF4:Ce
KLaF4
强 度 [a.u.]
位置2θ[度]

图8

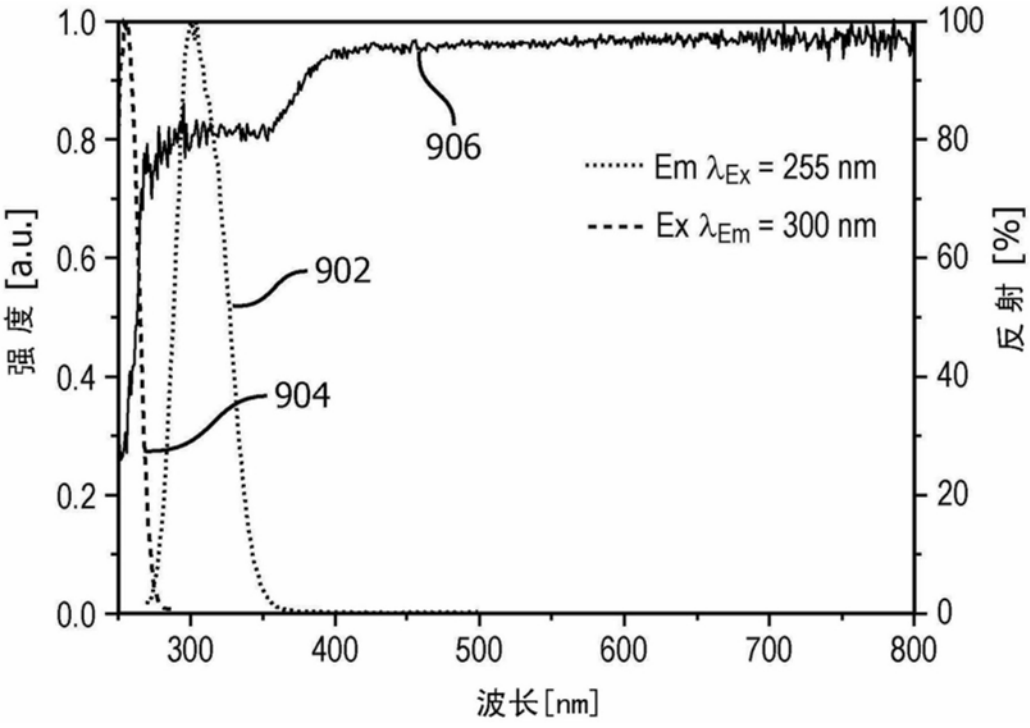

906
902
904
Em λEx = 255 nm
Ex λEm = 300 nm
强 度 [a.u.]
反 射 [%]
波长[nm]

图9

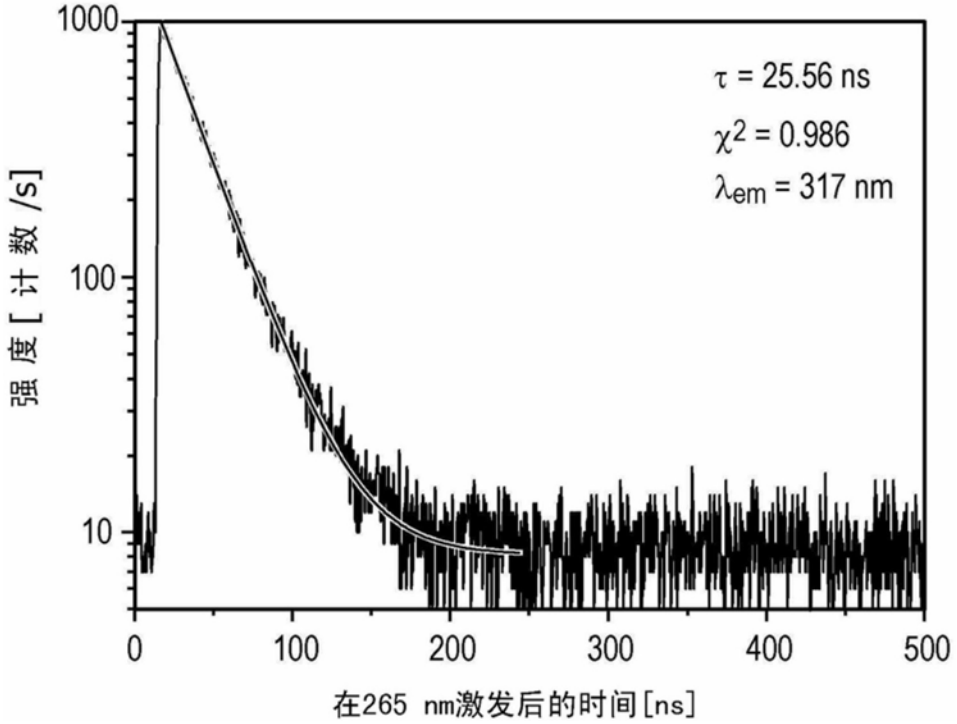

1000
100
10
强 度 [计 数 /s]
τ = 25.56 ns
χ2 = 0.986
λem = 317 nm
0
100
200
300
400
500
在265 nm激发后的时间[ns]

图10

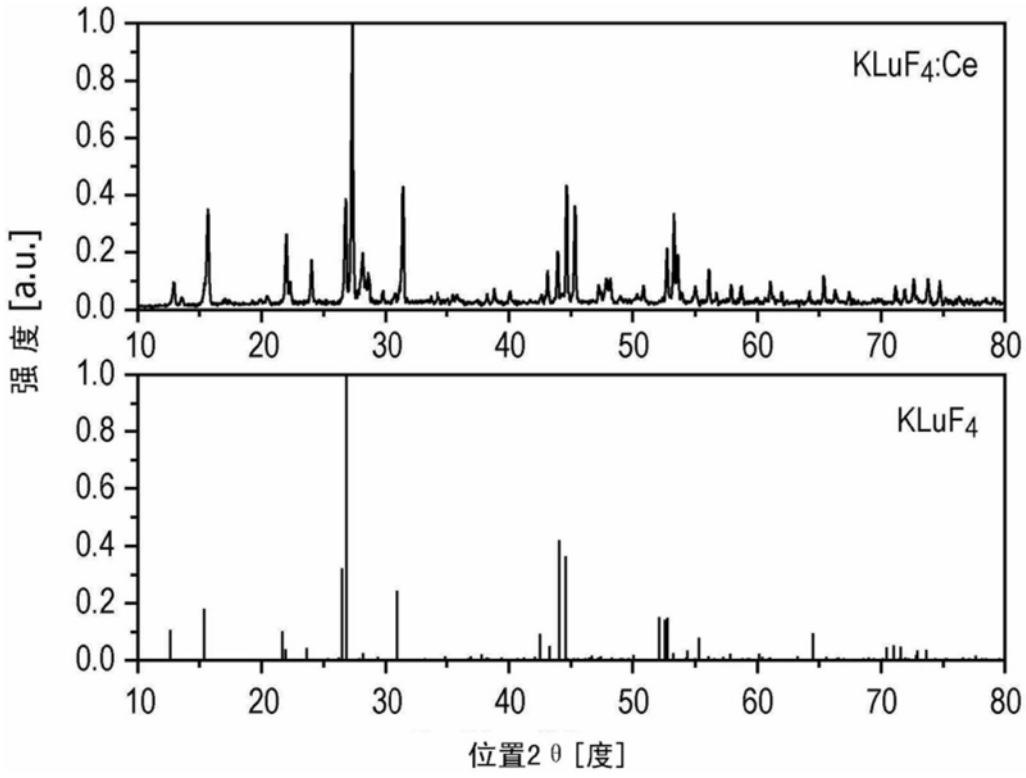

KLuF4:Ce
KLuF4
强 度 [a.u.]
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
10
20
30
40
50
60
70
80
位置2θ[度]

图11

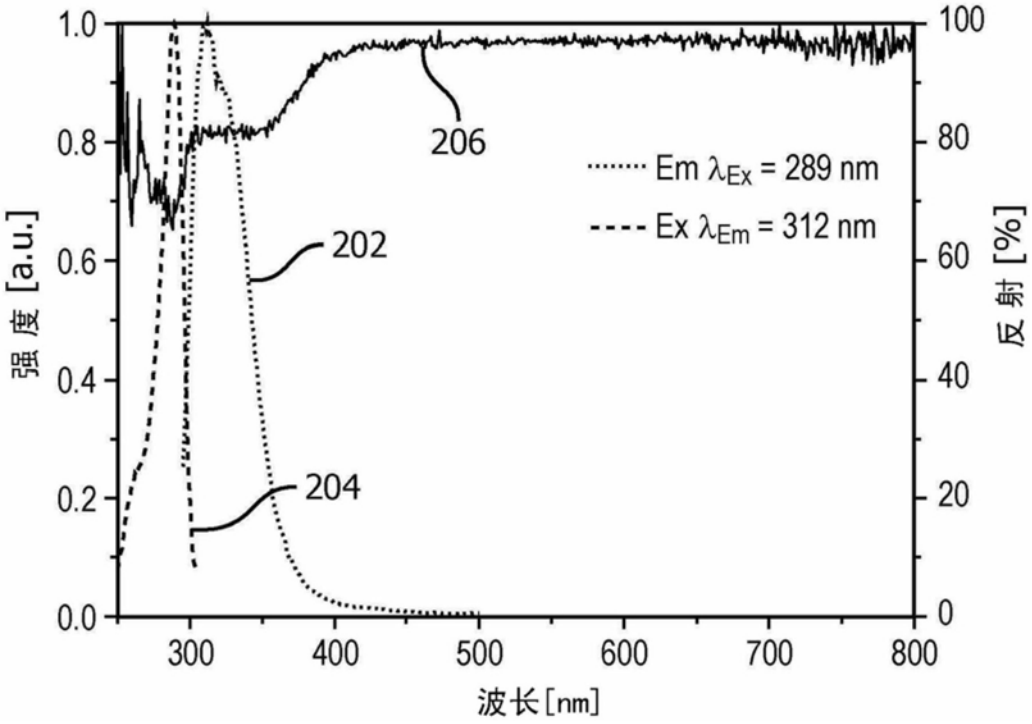

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
强 度 [a.u.]
100
80
60
40
20
0
反 射 [%]
300
400
500
600
700
800
波长[nm]
206
202
204
Em λEx = 289 nm
Ex λEm = 312 nm

图12

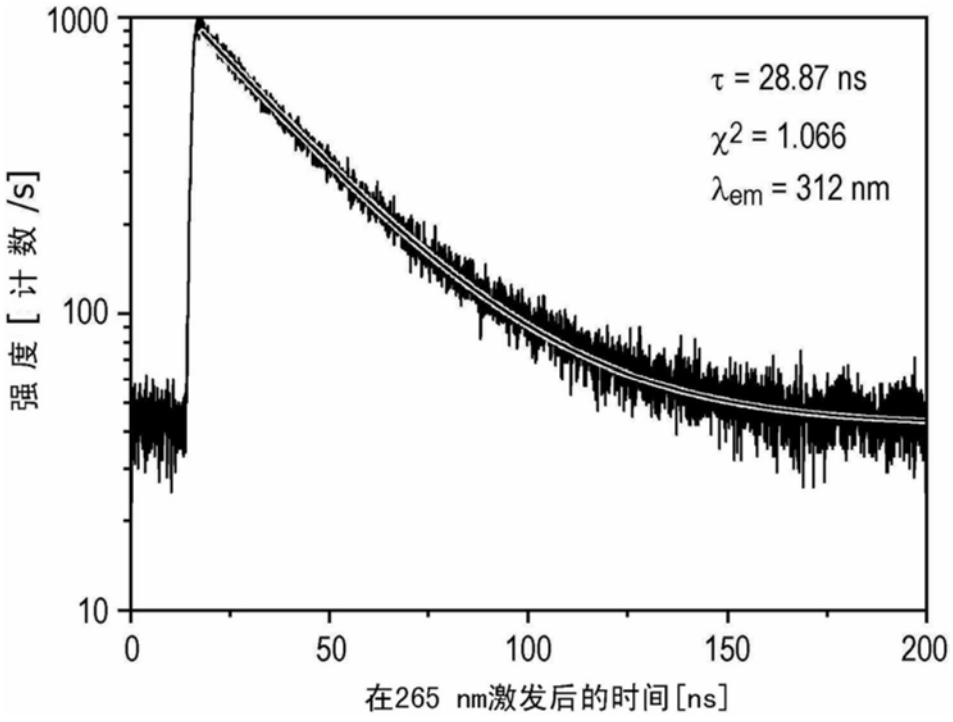

1000
100
10
强 度 [计 数 /s]
0
50
100
150
200
在265 nm激发后的时间[ns]
τ = 28.87 ns
χ2 = 1.066
λem = 312 nm

图13

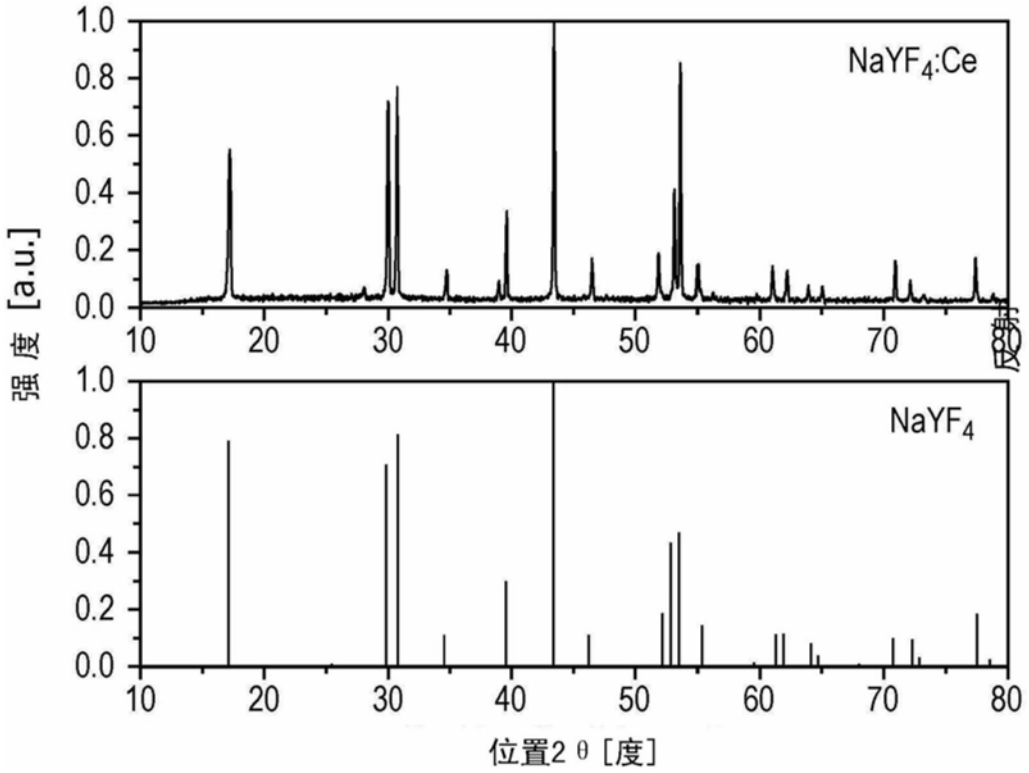

NaYF4:Ce
NaYF4
强度 [a.u.]
位置2θ[度]

图14

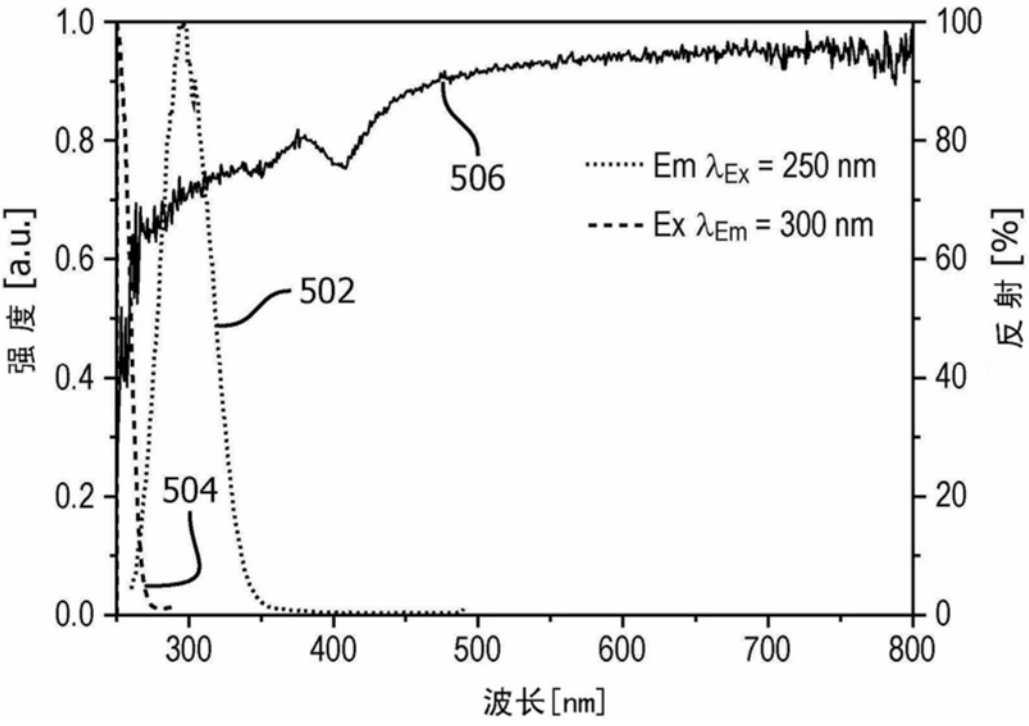

Em λEx = 250 nm
Ex λEm = 300 nm
506
502
504
强度 [a.u.]
反射 [%]
波长[nm]

图15

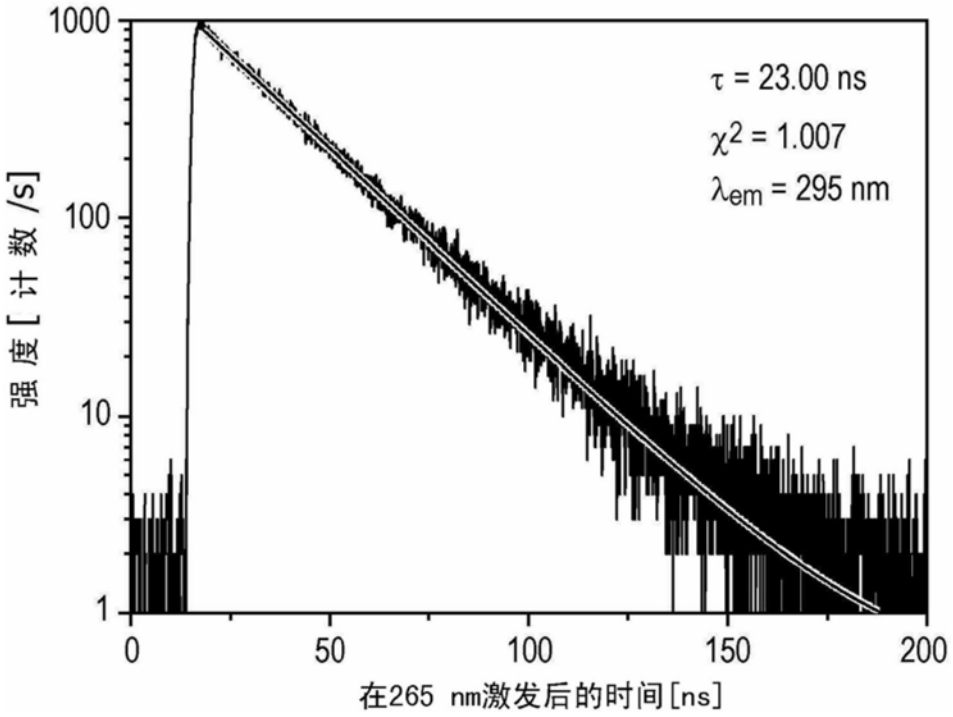

1000
100
10
1
强 度 [计 数 /s]
0
50
100
150
200
在265 nm激发后的时间[ns]
τ = 23.00 ns
χ2 = 1.007
λem = 295 nm

图16

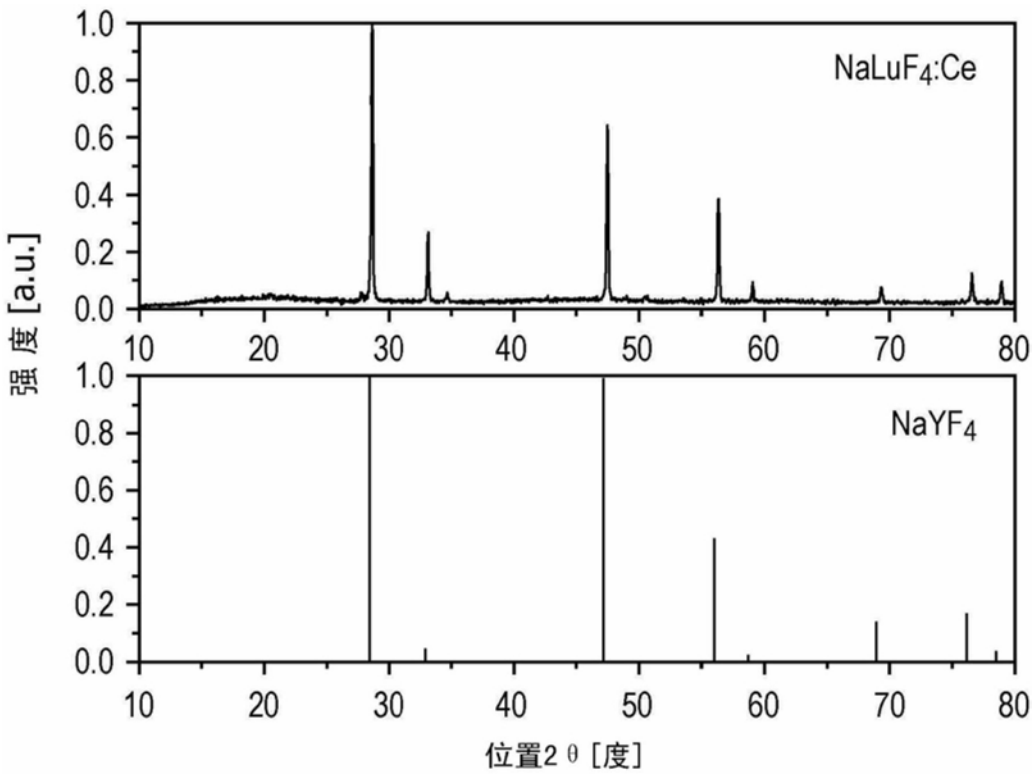

NaLuF4:Ce
NaYF4
强 度 [a.u.]
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
10
20
30
40
50
60
70
80
位置2θ[度]

图17

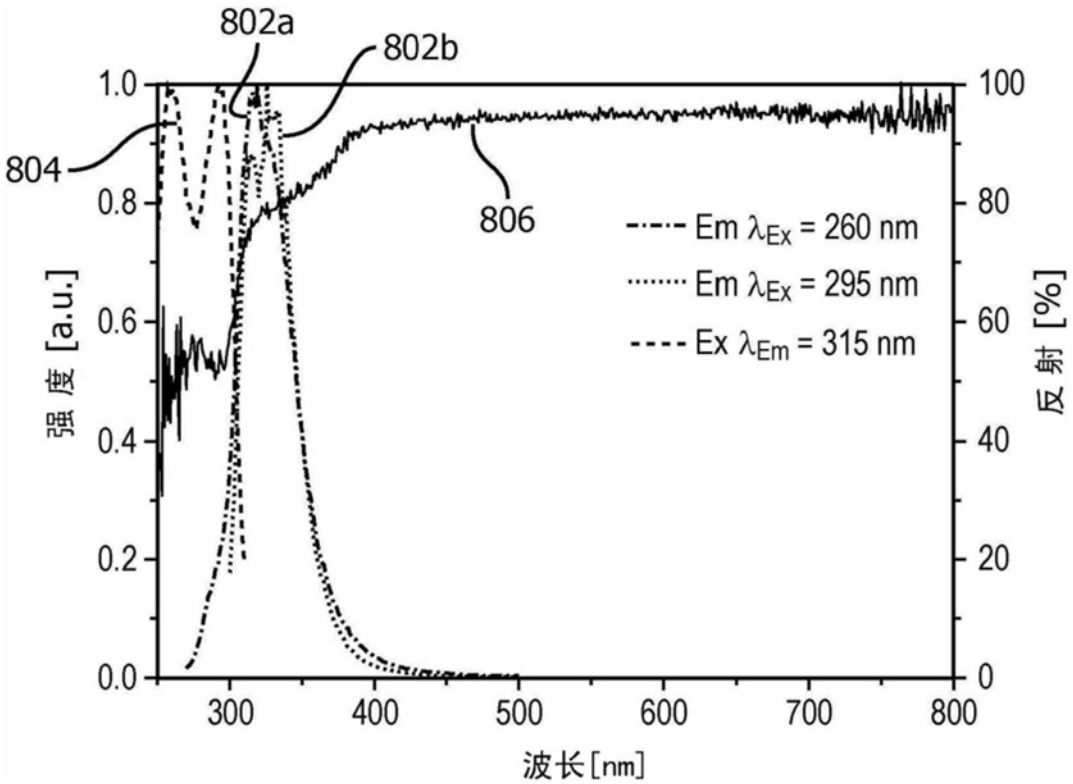

802a
802b
804
806
Em λEx = 260 nm
Em λEx = 295 nm
Ex λEm = 315 nm
强 度 [a.u.]
反 射 [%]
波长[nm]

图18

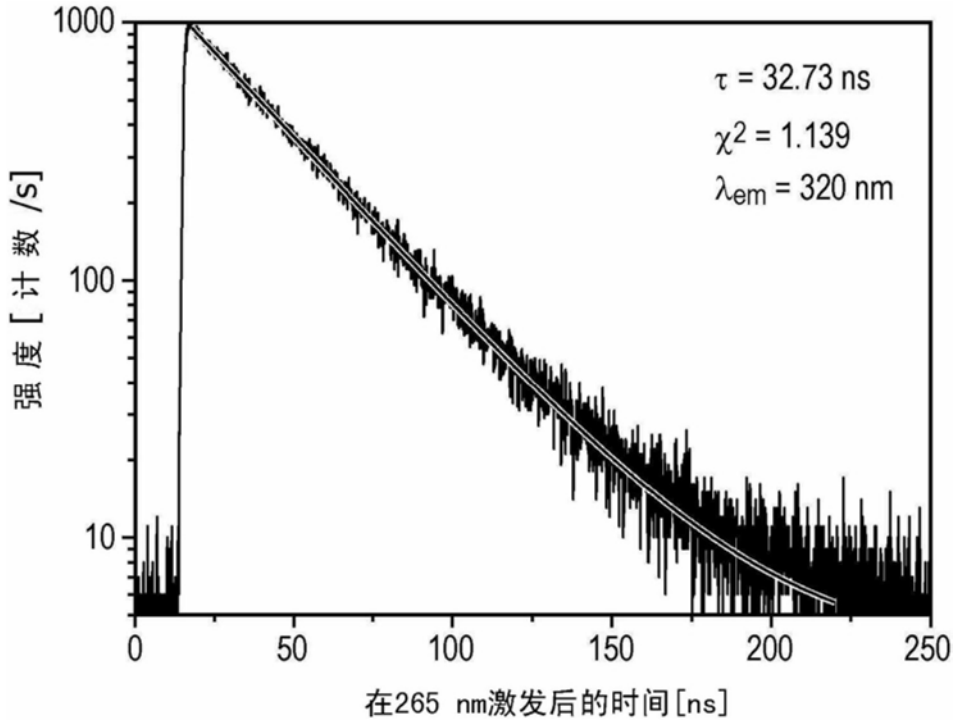

τ = 32.73 ns
χ2 = 1.139
λem = 320 nm
强 度 [计 数 /s]
在265 nm激发后的时间[ns]

图19

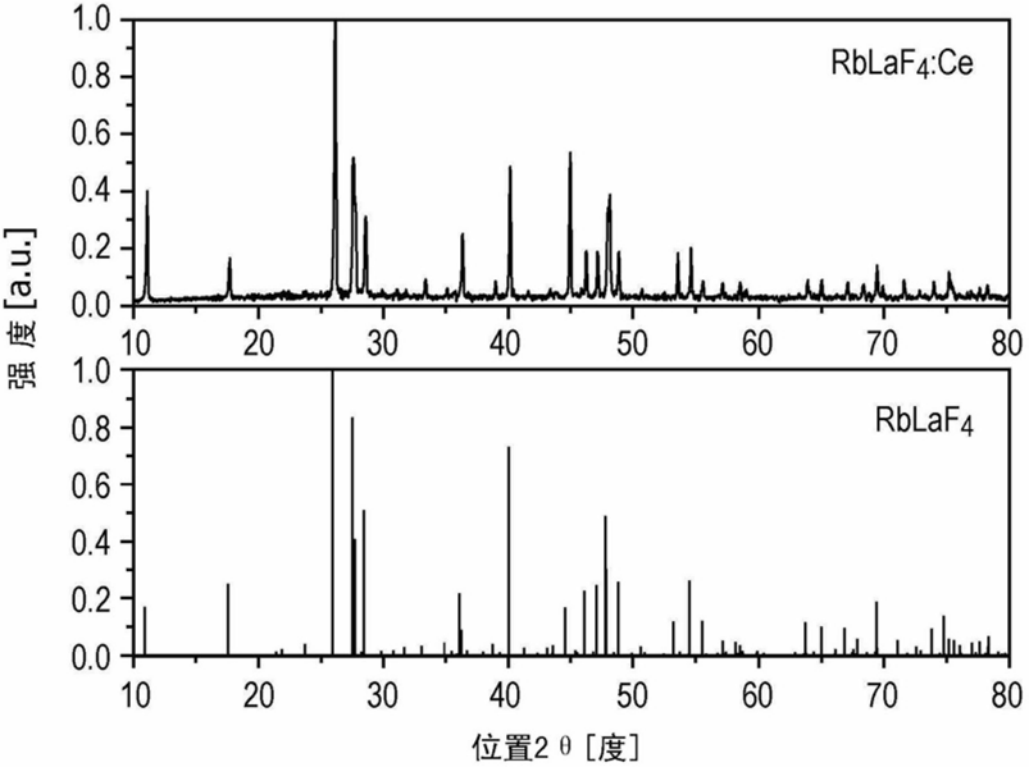

RbLaF4:Ce
RbLaF4
强度 [a.u.]
位置2θ [度]

图20

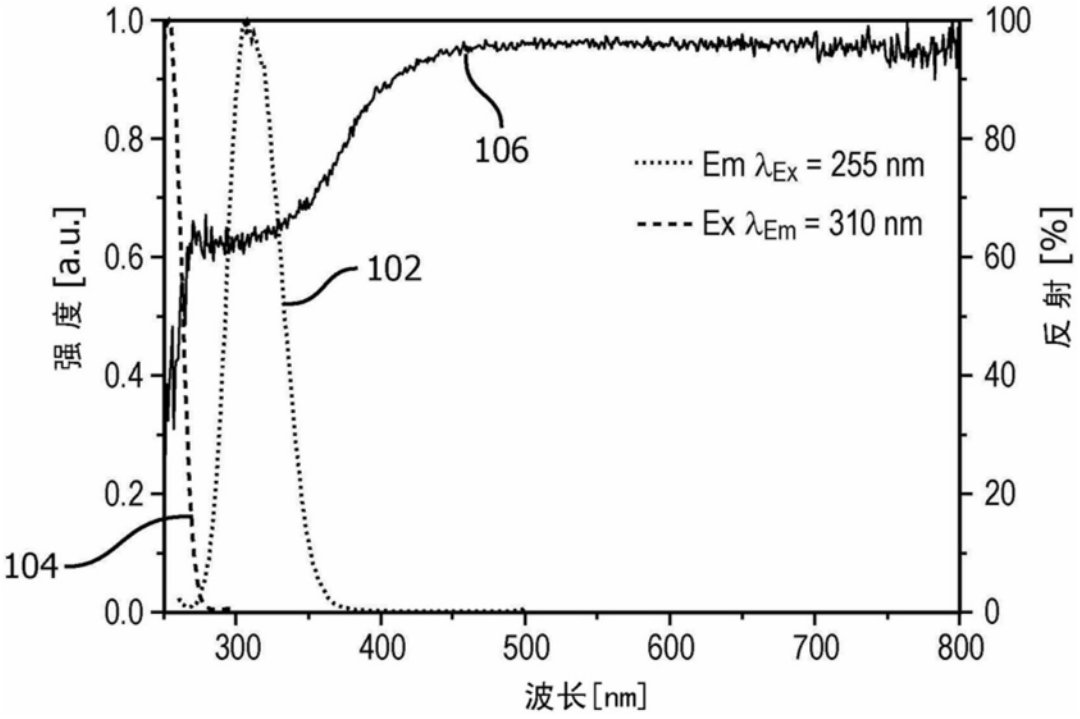

106
102
104
Em λEx = 255 nm
Ex λEm = 310 nm
强度 [a.u.]
反射 [%]
波长 [nm]

图21

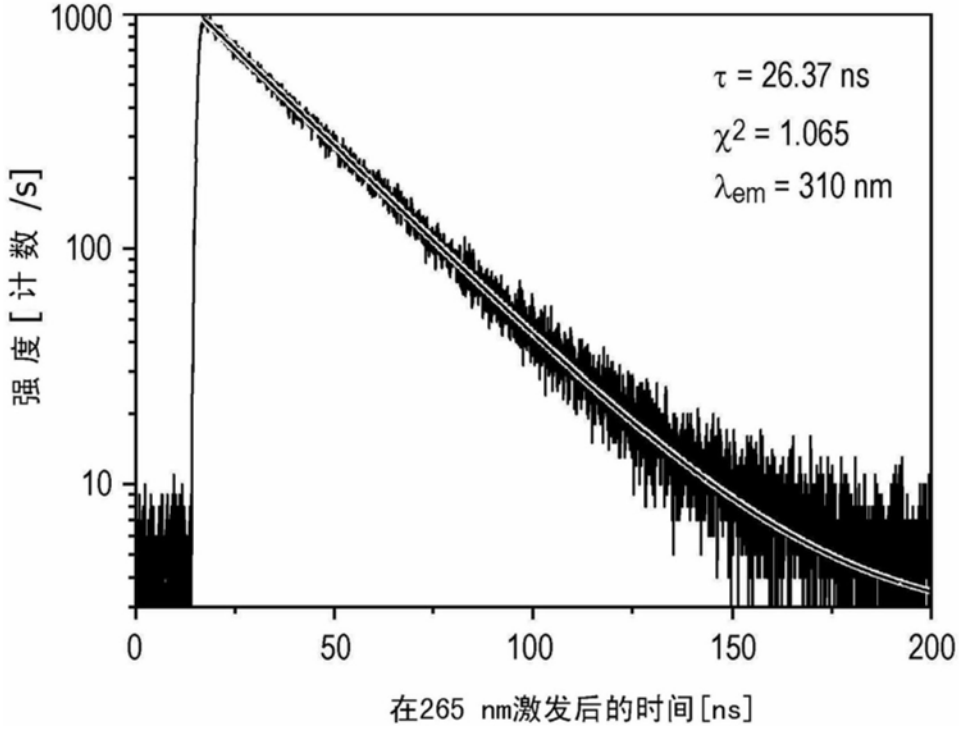

1000
100
10
强 度 [计 数 /s]
0
50
100
150
200
在265 nm激发后的时间[ns]
τ = 26.37 ns
χ2 = 1.065
λem = 310 nm

图22