



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95101456.0

[51]Int.Cl⁶

C04B 35 / 50

[43]公开日 1995 年 11 月 15 日

[22]申请日 95.1.26

[30]优先权

[32]94.1.26 [33]DE[31]P4402260.3

[71]申请人 西门子公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72]发明人 W·罗斯纳 H·波丁格 J·列佩特

C·格拉布迈耶

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 董巍 萧掬昌

C09K 11 / 84

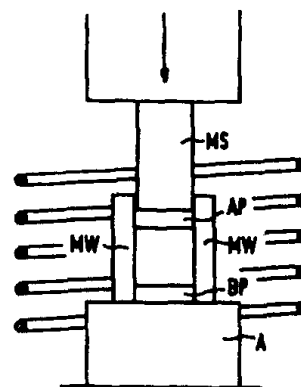
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 一种半透明度高的发光材料制造方法

[57]摘要

在稀土氧化物基础上制造发光陶瓷材料的一种改进了的方法中, 建议采用大约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的高比表面发光材料粉末并且将其在还原气氛中通过单轴热压压制密度高、光学纯度高和半透明度高的陶瓷。



权利要求书

CPEL 945869

1. 一般通用化学式为 $(M_{1-x}Ln_x)_2O_2S$ 的发光陶瓷材料的制造方法, 其中, M 至少包括 Y、La 和 Gd 族中的一个元素, Ln 至少为 Eu、Ce、Pr、Tb、Yb、Dy、Sm 和 Ho 族中的一个元素, $(2 \times 10^{-1}) \geq X \geq (1 \times 10^{-6})$, 其特征在于包括以下步骤:

—比表面最小为 $10m^2/g$ (根据 BET 采用气体吸附法测量)、组分为 $(M_{1-x}Ln_x)_2O_2S$ 的发光材料粉末制备;

—将此发光材料粉末填充在一个压模中、在 0.1 至 $10KN/cm^2$ 压力和 1000 至 $1500^\circ C$ 温度下并且在气压为 $0.1Pa$ 至 $0.1MPa$ 的还原气氛中进行单轴热压。

2. 根据权利要求 1 所述方法, 其特征在于, Ln 包括 Ce 和至少包括 Tb、Pr、Eu 族中的另一个元素。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述方法, 其特征在于, 还原气氛的气压在热压期间恒定地保持在 $5Pa$ 和 $100Pa$ 之间的一个量值上。

4. 根据权利要求 1 至 3 其中之一所述方法, 其特征在于, 为了进行热压首先加热到 $700 - 1000^\circ C$, 其间还原气氛的气压设定在 $0.1 - 50Pa$, 然后在 $500Pa - 0.1MPa$ 的更高气压下继续加热到 $1100 - 1500^\circ C$ 。

5. 根据权利要求 1 至 4 其中之一所述方法, 其特征在于, 在达到 $600 - 800^\circ C$ 温度后保持 120 分钟。

6. 根据权利要求 1 至 5 其中之一所述方法, 其特征在于, 加热速率为 $1 - 5K/min$ 。

7. 根据权利要求 1 至 6 其中之一所述方法, 其特征在于, 在热压时达到最高温度后保持 30 - 240 分钟然后进行冷却。

8. 根据权利要求 1 至 7 其中之一所述方法, 其特征在于, 在热压后以 3 - 10K/min 的速率冷却。

9. 根据权利要求 1 至 8 其中之一所述方法, 其特征在于, 以加热速率 3 - 4K/min 加热、以冷却速率 4 - 5K/min 冷却。

10. 根据权利要求 1 至 9 其中之一所述方法, 其特征在于, 为了进行热压将发光材料粉末置于还原气氛中, 此还原气氛包括氮氢混合气体、氢、硫化氢或一氧化碳气体中的一种气体或若干种气体。

一种半透明度高的发光材料制造方法

用于检测高能射线的探测器可以由发光材料、光电二极管以及光电倍增器构成。这些探测器在核医学和 X 射线诊断中获得了广泛的应用。这里, 发光材料的作用在于吸收高能射线, 吸收的结果是发射可见光。此可见光可以用一个光敏元件 (例如光电二极管、光电倍增器或光敏胶片) 加以探测。

在先进的射线探测器中 (例如用于 X 射线计算机断层摄影术中) 的探测器有必要采用余辉极小的发光材料以获得足够高的选择频率。一种广泛应用的发光材料是铯掺杂的碘化铯 CsI: Tl, 这种发光材料例如在高能射线切断后的 20ms 内其余辉强度还约为初始光强的 10^{-2} 至 10^{-3} 。然而, 一些新型的射线探测器所需的发光材料在射线切断后约 5~10ms 内其余辉应降至初始光强的 10^{-4} 以下。

用于先进射线探测器的一些很有前途的发光材料常见于稀土元素氧硫化物中。在专利 DE 3629180C2 中公开了一种用于制造一般化学组分为 $(\text{Ln}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Ce}_y)_2\text{O}_2\text{S}:\text{X}$ 的发光陶瓷材料的方法, 这里 $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}$ 或 Y ; $\text{M} = \text{Eu}, \text{Pr}$ 或 Tb , $\text{X} = \text{F}$ 或 Cl ; $0 < (x, y) < 1$ 。其中, 用作原材料的颜料粉末填充到一个真空金属容器中并且通过均衡的热压而压制成陶瓷。

在一份比较早期的德国专利 P42 24 931.7 中公开了一种改进了的方法。那里, 稀土亚硫酸盐是由溶液沉淀出来的, 然后还原成氧

硫化物。这样获得的颜料粉末具有大于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的高比表面 (根据 BET) 并且可以通过一种简单的单轴热压方法压制成高密度并且具有优良发光特性的半透明发光陶瓷材料。

这种方法的缺点在于由高比表面所决定的颜料粉末以及还没有完全压制好的发光陶瓷材料具有高反应性, 以至在对这种颜料粉末作技术处理时实际上无法阻止其表面氧化成稀土氧硫酸盐 (Oxisulfat)。这就阻碍了在热压过程中形成最佳显微结构并且导致了由氧硫酸盐产生余相从而又减小了发光强度。

因此, 本发明的目的在于采用其它途径改进稀土氧化物的制造方法以获得一种余辉小、半透明度高以及光强较高的发光材料。

此目的在本发明中是通过一种具有如下所述特征的发光材料加以解决的:

一般通用化学式为 $(\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ 的发光陶瓷材料的制造方法, 其中, M 至少包括 Y、La 和 Gd 族中的一个元素, Ln 至少为 Eu、Ce、Pr、Tb、Yb、Dy、Sm 和 Ho 族中的一个元素, $(2 \times 10^{-1}) \geq x \geq (1 \times 10^{-6})$, 其特征在于包括以下步骤:

—比表面最小为 $10\text{m}^2/\text{g}$ (根据 BET 采用气体吸附法测量)、组分为 $(\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ 的发光材料粉末的制备;

—将此发光材料粉末填充在一个压模中、在 0.1 至 $10\text{KN}/\text{cm}^2$ 压力和 1000 至 1500°C 温度下并且在气压为 0.1Pa 至 0.1MPa 的还原气氛中进行单轴热压。

采用本发明所述方法可以制造一般化学通式为 $(\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ 的稀土氧化物发光材料, 在此化学式中, M 至少包括 Y、La 和 Gd

族中的一个元素, Ln 至少采用 Eu、Ce、Pr、Tb、Yb、Dy、Sm 和 Ho 族中的一个元素, 其中, $(2 \times 10^{-1}) \geq x \geq (1 \times 10^{-6})$ 。

Ln 优先采用 Ce 和所述族中的至少另一个元素、优先选择 Tb、Pr 或 Eu。

本发明所述发光陶瓷材料可以应用在显像方法中, 例如 x 射线计算机断层摄影术。

本发明所述方法的关键是在热压时发光材料粉末加热和/或压制过程中还原条件的设定。适宜的气氛例如可以是氮氢混合气体 ($N_2/H_2 = 95/5, 90/10, 80/20$ 或介于其间的其它配比)、氢、硫化氢、一氧化碳和其它一些还原气体或某些还原气体的混合物。

压制过程在降低了的气压下进行。此气压可以在发光材料粉末的整个压制过程中保持恒定。然而此气压最好随着所达到的不同压制程度加以调节或改变。通常在最强和最快的压制阶段 (例如在 600 和 1000°C 之间时) 将气压调节到最低值, 而在此阶段之前和/或之后可以选择比较高一些的气压。

发光材料粉末的制造可以采用专利 P42 24 931.7 中所述的方法: 其中, n 种金属以所期望的比例、以氧化后的形式、作为亚硫酸氢盐络合物溶于溶液中, 然后作为亚硫酸盐沉淀出来。在下一步骤中, 有必要将这些亚硫酸盐还原成所期望的各种氧硫化物。为此, 通过沉淀所获得的亚硫酸盐粉末在一个炉子中, 在氮氢混合气体气氛下还原成氧硫化物。由溶液中沉淀出的发光材料粉末其优点在于仅含有的少量掺杂物均匀分布在所有粉末中。这就保证了在整个陶瓷体上具有均匀分布特性的发光陶瓷材料的制造。

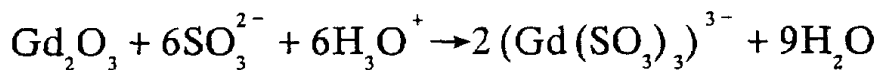
在上述德国专利 P4224 931.7 公开的方法中, 此发光材料粉末

接下来在下一个热处理步骤中，在氢-硫蒸汽气氛中加以处理，其中，可以得到完全没有异质相夹杂物的并且可用精确化学计量的每克大于 10m^2 的大表面(根据 BET) 的发光材料粉末。只有具有大表面时在压制过程中才能得到理论上最大密度的 96% 或更高的密度。只有在这种情况下发光材料才具有显像方法所必需的高光学纯度和半透明度。

下面借助于几个实施例和附图对本发明进一步加以阐述。附图示出了一个适用于实施此方法的装置。

发光材料粉末的制造。

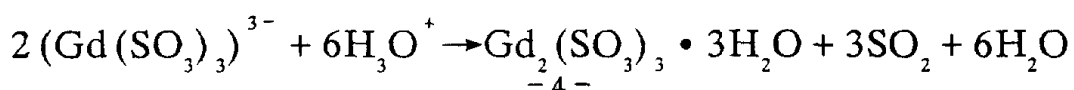
所要制造的是总化学组分为 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb})_2\text{O}_2\text{S}$ 的发光材料粉末，其中 $x = 0.02$ 。为此，采用了在早期德国专利 P4224 931.7 中所描述的方法。首先将一种适宜的钆化合物、例如氧化钆 Gd_2O_3 转变为亚硫酸氢盐络合物：



为此将二氧化硫导入 Gd_2O_3 的水悬浮液中，从而产生了一种清澈的亚硫酸氢盐络合物溶液。

将此溶液泵入 $0.2\ \mu\text{m}$ 的过滤器进行颗粒物去除。有关钆这样的尚缺的掺杂材料添加物只有在此步骤中才能以公式给出的正确比例添加进去。添加过程优先以相应氧化物、硫化物、氯化物、硝酸盐、碳酸盐或其它适宜的金属化合物以及掺杂材料的溶液或悬浮液方式进行。

现在，将二氧化硫由溶液中排出，在此过程中钆与掺杂材料一起作为亚硫酸盐由溶液中沉淀出来。



此整个过程，特别是固态粉末的处理是在惰性气体或还原气氛中进行的，以便阻止亚硫酸氢盐络合物或以后的固态亚硫酸盐氧化成硫酸盐。

现在将干燥了的亚硫酸钆粉末在还原气氛中、例如在配比为80%氮/20%氢的氮氢混合气体中加热到例如700°C。在此过程中，亚硫酸钆将还原成氧硫化钆 Gd_2O_2S 。

亚硫酸钆的还原也可以通过其它起还原作用的气体进行，例如通过一氧化碳、氢或其它配比的氮氢混合气体进行。还原所需要的温度也可以在400至800°C之间任意选择。这样获得的发光材料粉末具有所期望的例如 $35m^2/g$ 的高比表面。也可能还有不符合所给定的化学通式的异质相夹杂物质。这一点特别是在此方法的一个方案中制造纯氧硫化钆然后与适当的掺杂材料化合物混合时可以观察到。在此情况下，为了完全满足化学计量可以再重复一次还原步骤，其中，将所获得的发光材料粉末置于氢-硫蒸汽气氛中，所选择的加热条件与第一个还原步骤相同。

在此步骤中，采用X射线衍射分析方法测量出所获得的发光材料粉末晶粒的大小为10至20nm。

现在将这些发光材料粉末填充到一个压模中进行压制。压模可以由 Al_2O_3 、Ta、W、SiC 或 Si_3N_4 构成。

附图示出了一个适用于热压的装置。颜料粉末填充到由底板BP、模具壁MW和盖板AP构成的、例如圆柱形的压模中。压力是用液压方法产生的并且通过模具冲头MS作用到盖板AP上。其中，模具安置在砧台A上。压模周围的加热器H以及(未绘出的)一个在减小了的剩余气压下产生还原气氛的设备使此加热装置更加完善。

在热压时首先在 0.1 至 10KNcm^{-2} 的压力下进行干冷预压。然后可以有选择地先在无压力情况下加热到 1100 至 1300°C 的温度，其中，发光材料粉末将烧结到理论密度的约 80% 至 85% 的密度。交替地或在其后加到 0.1 至 20KNcm^{-2} 的最后压力并且将此发光材料粉末完全压制制成发光陶瓷材料。

在此方法实施过程中可以设定不同的温度/时间关系。同样也可以令发光材料粉末在热压时所保持的还原气氛剩余气压随压制程度而变化。

在本发明第一实施方案中，将发光材料粉末在热压时以恒定的速率加热到 1100°C 和 1500°C 之间，优先选择 1200°C 和 1300°C 之间的最高温度。速率可设定为 1 至 5K/min 、优先选择 3 至 4K/min 。其中，还原气氛的气压恒定地保持在 0.1 至 10^5Pa 的压力。优选 5 至 100Pa 的压力。在最高温度下保持 30 至 240 分钟、优选 60 至 120 分钟，然后进行冷却。冷却速率设定在 3 至 10K/min 、优选 4 至 5K/min 。

在本发明第二种实施方案中，首先在 0.1 至 50Pa 气压下、优选 1Pa 至 5Pa 、加热到 700 和 1000°C 之间的温度、优选 750 和 900°C 之间的温度。然后将气压提高到 500Pa 至 0.1MPa ，优选 0.01MPa 至 0.1MPa 。接下来如第一种方案那样加热至最高温度、保持一段时间然后进行冷却。

在第三种方案中，首先在 200Pa 至 0.1MPa 气压下，优选 0.05MPa 至 0.1MPa 的气压、加热到 600 至 800°C 、优选 650 至 700°C 的第一个中间温度。然后将气压降到 0.1Pa 至 50Pa 、优选 1Pa 至 5Pa ，之后继续加热到 900 至 1100°C 、优选 950°C 至 1050°C 的第二

温度。达到此温度后再提高气压到 200Pa 至 0.1MPa、优选 0.05MPa 至 0.1MPa 的压力。最后,如上所述,加热到最高温度,保持一段时间然后进行冷却。

通过主要在温度范围 700 至 1000°C、特别是在 750 至 900°C 之间进行的最低气压的设定将不再有气体残留在所制成的发光陶瓷材料体的微孔中。这样就可以使发光材料粉末的压制更加完美。

在本发明方法的另一个结构形式中,在所有方案中直接在最强压制过程之前或其间、在恒定温度下最长可保持 120 分钟。在第一种方案中,温度保持时间安排在达到 600 和 900°C 之间时,优选 700 至 800°C。在第三种方案中保持时间安排在达到第一中间温度和气压下降之前时。

现在将压制好的发光陶瓷材料体由模具中取出并且在不同条件下用 X 射线照射以测定它们的发光特性。

与按照上述早期德国专利的方法制造的发光陶瓷材料相比,按本发明制造的发光陶瓷材料显示出更高的半透明度。这就导致了在 X 射线作用下、即在作为发光材料应用时其光强提高了 5% 至 10%。这是由于在发光陶瓷材料内部光的传播更少受到干扰所致。

发光陶瓷材料的密度达到了理论密度的 99.9% 以上。

由于各种发光特性的改善,按本发明制造的发光材料特别适用于 X 射线计算机断层摄影术。

