



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 K / 294 821 8

(22) 30.09.86

(44) 19.10.88

(71) Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Domstraße 11, Greifswald, 2200, DD

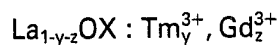
(72) Herzog, Gerhard, Prof. Dr. sc. nat., DD; Starick, Detlef, Dipl.-Chem., DD; Tews, Walter, Dr. sc. nat., DD; Braunholz, Franz, DD; Gurvič, Aleksandr Markovič, Prof. Dr., SU; Golovkova, Svetlana I., Dipl.-Chem., SU; Dietzel, Karl, Dipl.-Chem., DD

(54) Kristalliner seltenerdaktiver Lanthanoxidhalogenidleuchtstoff

(57) Die Erfindung betrifft einen kristallinen seltenerdaktivierten Lanthanoxidhalogenidleuchtstoff, der bei Anregung mit energiereicher Strahlung, insbesondere mit Röntgenstrahlung im ultravioletten und blauen Spektralbereich emittiert. Solche Leuchtstoffe werden z. B. in Röntgenbildwandlern, insbesondere in Röntgenverstärkerfolien eingesetzt. Ziel und Aufgabe ist es, einen neuen Oxidhalogenidleuchtstoff veränderter Zusammensetzung anzugeben, der eine hohe Abbildungsgüte entsprechender Verstärkerfolien sichert und bei ausreichend geringem Nachleuchten eine optimale Umwandlung der Röntgenstrahlen in eine photographisch wirksame Lumineszenzstrahlung ermöglicht. Dies wird dadurch gelöst, daß als Aktivatoren Thulium und gleichzeitig Gadolinium verwendet werden, wobei der Leuchtstoff die allgemeine Formel $\text{La}_{1-y-z}\text{OX}:\text{Tm}_y^{3+}, \text{Gd}_z^{3+}$ aufweist, in der $X = \text{Cl}$ und/oder Br bedeutet und y Werte von 0,0001 bis 0,1, vorzugsweise von 0,0005 bis 0,005 sowie z Werte von 0,001 bis 0,3, vorzugsweise von 0,002 bis 0,05 annimmt. Diese Leuchtstoffe lassen sich in einfacher Weise z. B. durch Umsetzung von Lanthan-Thulium-Gadolinium-Mischoxid mit einem entsprechenden Ammoniumhalogenid und anschließende Rekristallisation der erhaltenen Materialien unter Zusatz von Schmelzmitteln herstellen. Das Emissionsspektrum eines solchen Leuchtstoffes ist in der Figur 1 dargestellt.

Erfindungsanspruch:

Kristalliner seltenerdaktivierter Lanthanoxidhalogenid-Leuchtstoff zur Umwandlung energiereicher Strahlung, insbesondere von Röntgenstrahlung in photographisch wirksame an die spektrale Empfindlichkeit unsensibilisierter Röntgenfilme angepaßte ultraviolette und blaue Lumineszenzstrahlung und zur Anwendung in Röntgenbildwandlern, insbesondere in Röntgenverstärkerfolien, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Aktivatoren Thulium und gleichzeitig Gadolinium verwendet werden, wobei der Leuchtstoff die allgemeine Formel



aufweist in der

X = Cl und/oder Br bedeutet und für y Werte von 0,001 bis 0,1, vorzugsweise von 0,0005 bis 0,005 sowie für z Werte von 0,001 bis 0,3, vorzugsweise von 0,002 bis 0,05 gelten.

Hierzu 1 Seite Tabelle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen kristallinen seltenerdaktivierten Lanthanoxidhalogenidleuchtstoff, der bei Anregung mit energiereicher Strahlung (z. B. γ -, Röntgen- oder Kathodenstrahlung) hauptsächlich im ultravioletten und blauen Bereich des Spektrums emittiert. Solche Leuchtstoffe werden z. B. in der Röntgentechnik, insbesondere in Röntgenverstärkerfolien und anderen Röntgenbildwandlern, aber z. B. auch in Kathodenstrahlröhren eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Seltenerdaktivierte Lanthanoxidhalogenidleuchtstoffe sind aus der Literatur bekannt. Sie wurden z. B. in den US-Patentschriften 3617743, 3666676 und 3795814 beschrieben. Für den Einsatz in Röntgenbildwandlern, die aus Kombinationen zwischen Röntgenverstärkerfolien und unsensibilisierten Röntgenfilmen bestehen, sind vor allem die terbiumaktivierten und die thuliumaktivierten Lanthanoxidhalogenidleuchtstoffe geeignet. Dabei zeichnen sich die thuliumdotierten Luminophore gegenüber den $\text{LaOX} : \text{Tb}^{3+}$ -Leuchtstoffen (X = Cl und/oder Br) durch eine erhöhte Abbildungsgüte aus. Das ist vor allem auf die Verringerung des cross-over-Effektes bei den $\text{LaOX} : \text{Tm}^{3+}$ -Luminophoren zurückzuführen. Dieser Effekt besteht darin, daß ein Teil der Lumineszenzstrahlung der Verstärkerfolie die ihr zugewandte Emulsionsschicht und den Träger des doppelseitig begossenen Röntgenfilms durchdringt und die der Folie gegenüberliegende Emulsionsschicht schwärzt. Diese Erscheinung ist mit einer Erhöhung der Bildunschärfe verbunden.

Die thuliumaktivierten Lanthanoxidhalogenidleuchtstoffe ermöglichen eine effektive Umwandlung der Röntgenstrahlen in ultraviolette und blaue und damit photographisch wirksame Lumineszenzstrahlung. Allerdings muß der Tm^{3+} -Aktivatorgehalt über den als optimal anzusehenden Wert hinaus gesteigert werden, um das unerwünschte Nachleuchten, das die genannten Leuchtstoffe bei zu kleiner Aktivatorkonzentration zeigen, auf das erforderliche Niveau zu reduzieren. Das hat eine Verringerung der erreichbaren Leuchtstoff- bzw. Folieneffektivität zur Folge. Die im Falle der terbiumdotierten Lanthanoxidhalogenidleuchtstoffe praktizierte Methode, das Nachleuchten z. B. durch den zusätzlichen Einbau von Ytterbium in das LaOBr -Grundgitter zu verringern (US-Patentschrift 3666676), führt bei den thuliumdotierten LaOX -Luminophoren (X = Cl, Br) nicht zum Erfolg.

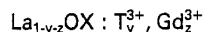
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, einen neuen kodotierten Lanthanoxidhalogenidleuchtstoff anzugeben, der sich durch verbesserte Eigenschaften gegenüber den ausschließlich mit Thulium aktivierten Lanthanoxidhalogeniden auszeichnet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Nach dem bisherigen Stand der Technik werden in bestimmten Röntgenbildwandlern, insbesondere in den in der medizinischen Röntgendiagnostik verwendeten Röntgenverstärkerfolien, Tm^{3+} -dotierte Lanthanoxidhalogenidleuchtstoffe verwendet, die eine effektive Umwandlung der Röntgenstrahlen in photographisch wirksames Licht ermöglichen und auf Grund des im Vergleich zu anderen Luminophoren geringeren cross-over-Effektes eine hohe Abbildungsgüte bei entsprechender Röntgenaufnahme sichern. Allerdings besitzen diese Leuchtstoffe den Nachteil, daß der Tm^{3+} -Aktivatorgehalt über den optimalen Wert hinaus gesteigert werden muß, um das unerwünschte Nachleuchten dieser Luminophore auf das erforderliche Niveau zu reduzieren. Das hat zur Folge, daß die Leistungsfähigkeit des Systems nicht in vollem Maße für die Röntgenstrahlungsumwandlung ausgenutzt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen seltenerdaktivierten Lanthanoxidhalogenidleuchtstoff veränderter Zusammensetzung anzugeben, bei dem die für die Abbildungsgüte entsprechender Röntgenbildwandler, insbesondere von Röntgenverstärkerfolien, günstigen Eigenschaften der Tm^{3+} -dotierten Lanthanoxidhalogenidleuchtstoffe erhalten bleiben, und der bei ausreichend niedrigem Nachleuchten gleichzeitig eine optimale Umwandlung der Röntgenstrahlen in eine an die spektrale Empfindlichkeit unsensibilisierter photographischer Emulsionen angepaßte Lumineszenzstrahlung und damit eine Erhöhung der Verstärkerwirkung gegenüber $\text{LaOBr} : \text{Tm}^{3+}$ -Röntgenverstärkerfolien ermöglicht. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Aktivatoren Thulium und gleichzeitig Gadolinium verwendet werden, so daß der Leuchtstoff die allgemeine Formel



aufweist, in der

X = Cl und/oder Br bedeutet und y Werte von 0,0001 bis 0,1, insbesondere von 0,0005 bis 0,005 und z Werte von 0,001 bis 0,3, vorzugsweise von 0,002 bis 0,05 annimmt. Dabei hat sich überraschenderweise gezeigt, daß der zusätzliche Einbau von Gd^{3+} -Ionen in die Tm^{3+} -dotierten LaOX -Gitter (Koaktivierung) zu einer beträchtlichen Steigerung der photographischen Wirkung der Luminophore bzw. der daraus hergestellten Röntgenverstärkerfolien führt. Das ist in der Tabelle 1 veranschaulicht und kann auf die durch die Gd^{3+} -Ionen bewirkte Umwandlung eines von den Tm^{3+} -Ionen nicht ausgenutzten Teils der Anregungsenergie in eine bei 310 bis 320 nm auftretende zusätzliche photographisch wirksame Lumineszenzstrahlung (Eigenemission) bzw. auf die Erhöhung der Tm^{3+} -Lumineszenzintensität durch eine effektive $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ -Energieübertragung (Sensibilisierung) zurückgeführt werden. Welche der genannten Effekte überwiegt, hängt u. a. vom Mengenverhältnis der Tm^{3+} - und der Gd^{3+} -Ionen ab. Die in der Tabelle 1 angeführten Daten wurden bei Anregung mit einer 80-kV-Röntgenstrahlung (0,4 mm Cu-Filterung) erhalten. Als Strahlungsdetektor diente ein handelsüblicher unsensibilisierter Röntgenfilm vom Typ HS-11. Die Tabelle zeigt auch, daß das Nachleuchten der $\text{La}_{1-y-z}\text{OX} : \text{Tm}_y^{3+}, \text{Gd}_z^{3+}$ -Leuchtstoffe z. B. durch geeignete Wahl des Tm_y^{3+} -Gehaltes auf dem erforderlichen Niveau gehalten werden kann.

Die Tm^{3+} - und Gd^{3+} -kodotierten Lanthanoxidbromidleuchtstoffe können z. B. nach dem in der DDR-PS 226900 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Seltenerdoxidhalogeniden und Seltenerdoxidhalogenidleuchtstoffen synthetisiert werden, wobei im vorliegenden Fall von Lanthan-Thulium-Gadolinium-Mischoxiden bzw. Lanthan-Thulium-Gadolinium-Mischoxalaten ausgegangen werden muß. Das Lanthan-Thulium-Gadolinium-Mischoxid bzw. ein entsprechendes Mischoxalat wird zunächst im Temperaturbereich zwischen 650 und 1400 K z. B. mit einem bestimmten Ammoniumhalogenidüberschuß zu einem Seltenerdoxidhalogenid/Seltenerdtrihalogenid-Gemisch umgesetzt. Anschließend werden die Oxidhalogenidleuchtstoffe z. B. durch einstündiges Glühen dieses Gemisches in einem Temperaturbereich von 1055 bis 1500 K rekristallisiert, wobei dem Glühgut gegebenenfalls eine bestimmte Menge Alkalihalogenid beigegeben werden kann. Die verwendeten Schmelzmittel können nach Beendigung des Rekristallisationsprozesses z. B. durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Nach dem Trocknen liegen die Leuchtstoffe in gut kristallisierter Form vor und weisen die beschriebenen für den Einsatz in Röntgenbildwandlern, insbesondere in Röntgenverstärkerfolien günstigen Eigenschaften auf.

In der allgemeinen Formel der angegebenen neuen Leuchtstoffzusammensetzung kann das Lanthan gegebenenfalls auch teilweise durch Yttrium und/oder Luthetium ersetzt sein. Außerdem können zur Erzielung bestimmter Leuchtstoffeigenschaften zusätzlich zum Thulium und Gadolinium auch andere Elemente, wie z. B. Cerium, Praseodymium, Ytterbium, Blei und Thallium, eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand eines Präparationsbeispiels und einer Zeichnung erläutert. 100 g eines Lanthan-Thulium-Gadolinium-Mischoxides der Zusammensetzung $\text{La}_{1,976}\text{Tm}_{0,004}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_3$ werden mit 82 g Ammoniumbromid intensiv vermischt und im Verlaufe von zwei Stunden bei 700 K in bedeckten Sinterkorundtiegeln zu einem entsprechenden kodotierten Lanthanoxidbromidleuchtstoff-Lanthantribromid-Gemisch umgesetzt.

Anschließend werden 100 g dieses Gemisches mit 12 g Kaliumbromid vermischt und noch einmal eine Stunde bei 1170 K in bedeckten Tiegeln geglüht. Nach Beendigung der Rekristallisation werden die verbleibenden Schmelzmittel durch Waschen mit Wasser entfernt, der erhaltene Leuchtstoff wird getrocknet und weist dann die beschriebenen vorteilhaften Lumineszenzeigenschaften auf.

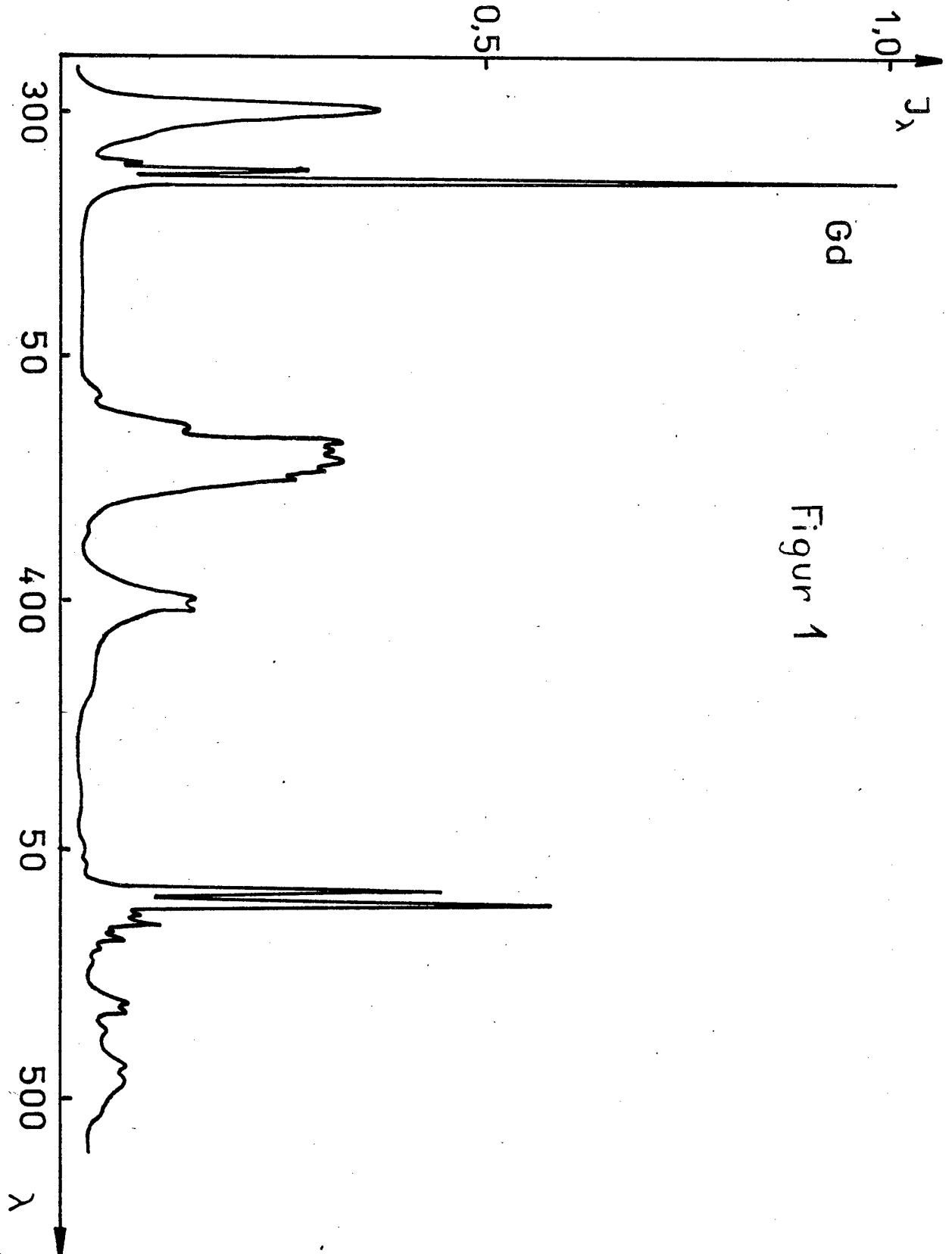
Die Fig. 1 zeigt das bei Röntgenstrahlanregung (30 kV, 5 mA, 0,1 mm Al-Filterung) aufgezeichnete Emissionsspektrum dieses Leuchtstoffes, der die Zusammensetzung $\text{La}_{0,998}\text{OBr} : \text{Tm}_{0,002}^{3+}, \text{Gd}_{0,01}^{3+}$ aufweist. In dieser Figur ist auf der horizontalen Achse die Wellenlänge λ und auf der vertikalen Achse die relative spektrale Lumineszenzintensität in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Die Figur verdeutlicht, daß bei dem Leuchtstoff im Vergleich zum $\text{LaOBr} : \text{Tm}_{0,002}^{3+}$ -Luminophor eine zusätzliche mit Gd bezeichnete Emissionsbande im Bereich zwischen 310 und 320 nm auftritt. Ein Leuchtstoff mit einem solchen Emissionsspektrum weist ein geringes cross-over auf und ermöglicht somit die Herstellung von Röntgenverstärkerfolien mit hoher Abbildungsgüte.

Tabelle 1:

Leuchtstoff- zusammensetzung	photographische Wirkung	
	(Schwärzung über dem Schleier) der Lumineszenzstrahlung	der Phosphoreszenz (Nachleuchten) Röntgen- strahlanregung: 1 min Dunkelpause: 3 min Filmkontakt: 24 h
$\text{La}_{0,998}\text{OBr} : \text{Tm}_{0,002}^{3+}$	0,95	0,06
$\text{La}_{0,997}\text{OBr} : \text{Tm}_{0,002}^{3+}, \text{Gd}_{0,001}^{3+}$	0,98	0,01
$\text{La}_{0,996}\text{OBr} : \text{Tm}_{0,002}^{3+}, \text{Gd}_{0,002}^{3+}$	1,21	0,03
$\text{La}_{0,993}\text{OBr} : \text{Tm}_{0,002}^{3+}, \text{Gd}_{0,005}^{3+}$	1,43	0,04
$\text{La}_{0,988}\text{OBr} : \text{Tm}_{0,002}^{3+}, \text{Gd}_{0,01}^{3+}$	1,32	0,04

261169

-3-



Figur 1

30 9.86- 376065