

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Februar 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/017352 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01J 9/22**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002429
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2003 (18.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 34 789.1 30. Juli 2002 (30.07.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HELL, Erich** [DE/DE];
Seliger Strasse 43, 89537 Gingen (DE). **FUCHS, Man-
fred** [DE/DE]; Widhalmstrasse 19, 90459 Nürnberg (DE).
MATTERN, Detlef [DE/DE]; Krähenhorst 14, 91056
Erlangen (DE). **RÖHRER, Peter** [DE/DE]; Baumzeil-
strasse 3, 91088 Bubenreuth (DE). **KNÜPFER, Wolfgang**
[DE/DE]; Atzelsberger Steige 17e, 91054 Erlangen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München
(DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR VAPOR-DEPOSITING A SUBSTRATE WITH A NEEDLE-SHAPED X-RAY FLUORESCENT MA-
TERIAL, AND X-RAY FLUORESCENT MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEDAMPFUNG EINES TRÄGERS MIT EINEM NADELFÖRMIGEN RÖNTGEN-
LEUCHTSTOFF SOWIE RÖNTGENLEUCHTSTOFF

$$\left(\left(M'^{+} H'^{-} \right)_a \left(M''^{+} H''^{-} \right)_{(1-a)} \right)_k : \left(M'^{+} x S^{Z+} y H'^{-} x H'''^{-} z y \right)_b \left(M''^{+} x S^{Z+} y H''^{-} x H'''^{-} z y \right)_c \\ \left(M'^{+} x S^{Z+} y H''^{-} x H'''^{-} z y \right)_d \left(M''^{+} x S^{Z+} y H'^{-} x H'''^{-} z y \right)_e$$

(57) Abstract: The invention relates to a method for vapor-depositing a substrate with a layer consisting of a needle-shaped X-ray fluorescent material containing at least one alkali metal, during which alkali halogenide phases are simultaneously vapor-deposited with an alkali halogenide, are mixed in the vapor phase and vapor-deposited onto the substrate. The invention also relates to a needle-shaped X-ray fluorescent material containing at least one alkali metal produced according to the following formula (I), whereby: M⁺ represents at least one alkali halogenide selected from the group consisting of Na, K, Rb and Cs; H⁻ represents at least one halogenide selected from the group consisting of F, Cl, Br and I, and; S^{Z+} represents at least one lanthanide selected from the group consisting of La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb or Lu.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bedampfung eines Trägers mit einer Schicht eines nadelförmigen Röntgenleuchtstoffs mit wenigstens einem Alkalimetall, bei dem Alkalihalogenidphasen gleichzeitig mit einem Alkalihalogenid verdampft, in der Dampfphase gemischt und auf dem Träger aufgedampft werden, sowie einen nadelförmigen Röntgenleuchtstoff mit wenigstens einem Alkalimetall hergestellt gemäss folgender Formel (I), wobei M⁺ wenigstens ein Alkalihalogenid aus der Gruppe Na, K, Rb und Cs, H⁻ wenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F, Cl, Br und I sowie S^{Z+} wenigstens ein Lanthanid aus der Gruppe La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb oder Lu sind.

WO 2004/017352 A2

Beschreibung

Verfahren zur Bedampfung eines Trägers mit einem nadelförmigen Röntgenleuchtstoff sowie Röntgenleuchtstoff

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bedampfung eines Trägers mit einer Schicht eines nadelförmigen Röntgenleuchtstoffs mit wenigstens einem Alkalimetall sowie den Röntgenleuchtstoff. Röntgenleuchtstoff ist dabei als "Platzhalter" für Szintillator mit Fluoreszenz und Speicherleuchtstoff mit Emission durch Stimulieren mit Laser-Licht zu sehen. Unter Fluoreszenz wird allgemein die Anregung eines Leuchtstoffes mit hochenergetischer Strahlung (UV, Röntgen) unter Aussendung von niederenergetischer Strahlung (Emission) verstanden. Beim Speicherleuchtstoff wird mit niederenergetischer Strahlung (z.B. 680 nm) höher energetischer Emission z.B. 420 nm ausgelöst, da die "restliche Energie" beim Röntgen "gespeichert" wurde.

In der Medizintechnik und der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung werden allgemein Röntgenleuchtstoffe verwendet. Bei diesen Anwendungen werden einerseits Szintillatoren mit spontaner Emission unter Röntgenanregung und andererseits Speicherleuchtstoffe mit Bildung und Speicherung von Elektronen und Löchern mit anschließender photostimulierter Emission (PSL) beim Bestrahlen mit beispielsweise Rotlicht eingesetzt. Eine ganz besondere Rolle nehmen dabei die Röntgenleuchtstoffe auf Basis der Alkalihalogenide ein. Beispiele hierfür sind CsI:Na im Röntgenbildverstärker, CsI:Tl in a-Si-Detektoren oder neuerdings CsBr:Eu als Speicherleuchtstoffplatte, wie er beispielsweise in Proc. of SPIE Vol. 4320 (2001), "New Needle-crystalline CR Detector" von Paul J. R. Leblans et.al, Seiten 59 bis 67 beschrieben ist.

Allen genannten medizinischen Anwendungen der Alkalihalogenide ist gemein, dass einerseits zur Erreichung einer hohen DQE in der Alkalihalogenidschicht eine hohe Röntgenabsorption er-

folgen muss und andererseits das Signal (Licht) deutlich über dem Rauschen liegen muss. Eine hohe Röntgenabsorption wird durch eine ca. 500 - 600 μm dicke Alkalihalogenidschicht erreicht. Das Problem einer noch zu niedrigen Lichtausbeute ist bei allen genannten medizinischen Anwendungen noch vorhanden. Insbesondere die mangelnde Lichtausbeute des Speicherleuchtstoffs CsBr:Eu stellt ein noch nicht vollständig gelöstes Problem dar.

In der US 5,028,509, Beispiel 14 ist beschrieben, wie das dort als Speicherleuchtstoff verwendete CsBr:Eu aus CsBr und Eu_2O_3 hergestellt wird. Die allgemeine Formel für die Zusammensetzung des Alkalihalogenide-Leuchtstoff (Cs und Rb) ist wie folgt angegeben:

$$(\text{M}_{1-x}.\text{M}^{\text{I}}_x)\text{X}.\text{aM}^{\text{II}}\text{X}'_2.\text{bM}^{\text{III}}\text{X}''_3 : \text{dB},$$

wobei M = Cs oder Rb, M^{I} wenigstens ein Alkalimetall aus der Gruppe Li, Na, K, Rb und Cs, M^{II} wenigstens ein zweiwertiges Metall aus der Gruppe Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu und Ni, M^{III} wenigstens ein Metall aus der Gruppe Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga und In, B ein Aktivator, der wenigstens ein Metall aus der Gruppe Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Tl, Na, Ag, Cu, Mg, Pb, Bi, Mn and In ist, X, X' and X'' sind gleich oder verschieden und repräsentieren ein Halogenatom aus der Gruppe F, Cl, Br und I.

Aus der WO 01/03156 A1 ist ein Herstellungsverfahren für einen stimulierbaren Speicherleuchtstoff der allgemeinen Formel $\text{CsX} : \text{Eu}$ für die Zusammensetzung des Leuchtstoffs für die Cs-Bromide und/oder -Chloride bekannt. Ein derartiger Speicherleuchtstoff wurde aus CsBr und EuBr_2 , EuBr_3 oder EuOBr hergestellt

In der EP 1 113 458 A1 ist ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats beschrieben, bei dem Eu als EuX_2 , EuX_3 und EuOX eingebracht wird.

Alle diese Leuchtstoffe haben gemeinsam, dass der Dotierstoff ein relativ einfaches Molekül ist. Diese einfachen Moleküle werden oft auf Zwischengitterplätzen angelagert.

Bei Versuchen mit Speicherleuchtstoffpulvern hat sich gezeigt, dass mikroskopisch kleine Phasen des Dotierstoffs im Alkalihalogenid gebildet werden können. In aufgedampften Schichten CsBr:Eu wurden diese Phasen bisher nicht gefunden. Dies liegt einerseits daran, dass die Eu-Konzentration in der Schicht herstellungsbedingt (unterschiedliche Dampfdrücke CsBr und EuBr₂) nur maximal 3000 ppm (0.3 mol%) beträgt, während bei der Verwendung von Pulver Phasen und ein optimales PSL-Signal erst bei Eu-Konzentrationen >1 mol% vorhanden waren.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, einen Röntgenleuchtstoff sowie ein Verfahren zur Herstellung eines nadelförmigen Röntgenleuchtstoffs derart auszubilden, dass eine optimale Lichtausbeute erreicht werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß bezüglich des Verfahrens dadurch gelöst, dass Alkalihalogenidphasen gleichzeitig mit einem Alkalihalogenid verdampft, in der Dampfphase gemischt und auf dem Träger aufgedampft werden. Dabei beginnt der Einsatz bereits beim Beschicken des Verdampfers mit Verdampfungsgut. In keiner der obengenannten Literatur ist das Verdampfen der Phase, sondern eine Bildung der Phase in der Schicht zu entnehmen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Bedampfung bei Temperaturen zwischen 50°C und 300°C und einem Druck zwischen 0,001 Pa und 3 Pa durchgeführt wird.

Eine bessere Verteilung der eingedampften Phasen und Erhöhung der Lichtausbeute erhält man, wenn nach der Bedampfung und einer Abkühlung eine Temperaturbehandlung der Leuchtstoffschicht durchgeführt wird, wobei die Temperaturbehandlung

nach Abkühlen vorzugsweise auf Raumtemperatur bei Anwesenheit von Wasserdampf erfolgt.

Erfindungsgemäß kann die Temperaturbehandlung im Bereich von 100°C bis 300°C in Umgebungsluft oder einem Inertgas erfolgen.

In vorteilhafter Weise kann als Alkalihalogenidphase $\text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ und als Alkalihalogenid CsBr Verwendung finden, so dass sich ein Röntgenspeicherleuchtstoff der allgemeinen Formel $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ bildet.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn eine Menge x der Alkalihalogenidphase und eine Menge (600g -x) des Alkalihalogenids gemeinsam verdampft werden.

Erfindungsgemäß kann der Träger mit der Schicht des nadelförmigen Röntgenleuchtstoffs eine Speicherleuchtstoffplatte bilden.

Zur erfindungsgemäßen Mischung in der Dampfphase können die Alkalihalogenidphase und das Alkalihalogenid gemischt und in ein Verdampferschiff oder die Alkalihalogenidphase und das Alkalihalogenid getrennt in mehreren Verdampferschiffchen eingebracht werden.

Die Aufgabe wird für den Röntgenleuchtstoff erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass er gemäß folgender Formel hergestellt wird:

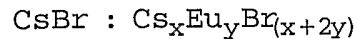
$$\left(\left(\text{M}'^+ \text{H}'^- \right)_a \left(\text{M}''^+ \text{H}''^- \right)_{(1-a)} \right)_k : \left(\text{M}'^+ {}_x\text{S}^{z+} {}_y\text{H}'^- {}_x\text{H}'''^- {}_z{}^*\text{Y} \right)_b \left(\text{M}''^+ {}_x\text{S}^{z+} {}_y\text{H}''^- {}_x\text{H}'''^- {}_z{}^*\text{Y} \right)_c$$

$$\left(\text{M}'^+ {}_x\text{S}^{z+} {}_y\text{H}'^- {}_x\text{H}'''^- {}_z{}^*\text{Y} \right)_d \left(\text{M}''^+ {}_x\text{S}^{z+} {}_y\text{H}''^- {}_x\text{H}'''^- {}_z{}^*\text{Y} \right)_e$$

wobei M^+ wenigstens ein Alkalimetallion aus der Gruppe Na, K, Rb und Cs, H^- wenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F, Cl, Br und I sowie S^{z+} wenigstens ein Lanthanoidion aus der

Gruppe La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb oder Lu sind.

Besonders vorteilhaft ist ein Röntgenspeicherleuchtstoff gemäß folgender Formel:



Der Erfindung lag nun der Gedanke zu Grunde, die Alkalihalogenidphasen herzustellen und diese gleichzeitig mit einem Alkalihalogenid zu verdampfen. Die Verdampfung kann dabei aus einem Verdampferschiff oder aus zwei oder mehreren Verdampferschiffchen erfolgen. Eine nach der Bedampfung und Abkühlung durchgeführte Temperaturbehandlung der Speicherleuchtstoffschicht führt zu einer besseren Verteilung der eingedampften Phasen und erhöht somit die Lichtausbeute um Faktor 2 - 10, typischerweise Faktor 4 - 5.

Versuche haben gezeigt, daß die Temperaturbehandlung erst nach Abkühlung auf Raumtemperatur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserdampf wirksam wird. Der Wasserdampf kann sowohl z.B. einem Inertgas Ar, N₂, He, Ne, Kr zugesetzt werden oder auch in der Umgebungsluft sein. Ein direktes Hochheizen - auch nach Abkühlung nach der Bedampfung - hat keine Verbesserung der Lichtausbeute zur Folge. Die Schicht muss also zunächst "Wasserdampf gesehen haben".

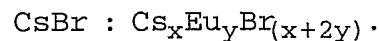
Bedingt durch die Druck- und Temperaturführung beim Bedampfen entstehen nadelförmige Schichten, die eine homogene Verteilung des Phasenmaterials im Alkalihalogenid ermöglichen. Als Folge davon reichen bereits 100 - 800 ppm des Phasenmaterials (Mittelwert über die Schichtdicke) aus, um eine optimale Lichtausbeute zu erreichen.

Beim Bedampfen werden Temperaturen zwischen 50°C und 300°C und Drücke zwischen 0,001 Pa und 3 Pa eingestellt. Die Temperatur beim anschließenden Tempern ist vorteilhafterweise so hoch, wie die mittlere Substrattemperatur beim Bedampfen war.

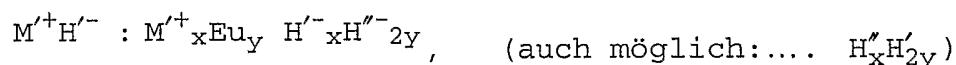
Die Temperzeit wird so gewählt, dass die gewünschte Lichtausbeute erreicht wird.

Als Ergebnis dieser Mischung in der Dampfphase aus Alkalihalogenid und Alkalihalogenidphase wird ein neuer nadelförmiger Leuchtstofftyp hergestellt, der sich wie folgt mit chemischen Formeln beschreiben lässt.

Durch die Bildung einer Phase $\text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ in CsBr ergibt sich ein Speicherleuchtstoff mit sehr hoher Lichtausbeute der Zusammensetzung:

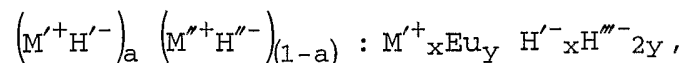


Die allgemeine Formel für die M^+ -Alkalihalogenide Na, K, Rb und Cs sowie H^- -Halogenide F, Cl, Br und I lautet:



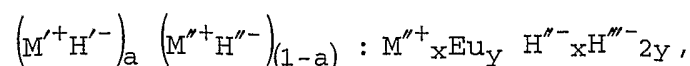
wobei die Halogenide H'^- und H''^- gleich oder verschieden sein können.

Es können als Wirtsgitter auch zwei (oder mehr) Alkalihalogenide zur Anwendung kommen, die allgemeine Summenformel lautet dann:



wobei die Alkalihalogenide M'^+ und M''^+ gleich, als auch verschieden sein können. Ebenso können die Halogenide H'^- , H''^- und H'''^- gleich oder verschieden sein.

Nach obiger Konfiguration sind auch andere Phasen denkbar:



und

$$\left(M'^+H'^-\right)_a \left(M''^+H''^-\right)_{(1-a)} : M'^+x\text{Eu}_yH'^-xH'''^--_{2y} M''^+x\text{Eu}_yH''^--xH'''^--_{2y}$$

und verallgemeinert:

$$\left(M'^+H'^-\right)_a \left(M''^+H''^-\right)_{(1-a)} : \left(M'^+x\text{Eu}_yH'^-xH'''^--_{2y}\right)_b \left(M''^+x\text{Eu}_yH''^--xH'''^--_{2y}\right)_c \\ \left(M'^+x\text{Eu}_yH''^--xH'''^--_{2y}\right)_d \left(M''^+x\text{Eu}_yH'^-xH'''^--_{2y}\right)_e$$

(oder auch ohne H''' , nur aus H'^- , H''^-), wobei a gleich 1, b , c , d und e gleich 0 werden können und H'^- , H''^- und H'''^- gleich oder verschieden sein können.

Anstatt Eu^{2+} können auch andere Lanthaniden S^{z+} aus der Gruppe La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb oder Lu verwendet werden. Die entsprechende allgemeine Formel lautet dann:

$$\left(\left(M'^+H'^-\right)_a \left(M''^+H''^-\right)_{(1-a)}\right)_k : \left(M'^+xS^{z+}_yH'^-xH'''^--_{z*y}\right)_b \left(M''^+xS^{z+}_yH''^--xH'''^--_{z*y}\right)_c \\ \left(M'^+xS^{z+}_yH''^--xH'''^--_{z*y}\right)_d \left(M''^+xS^{z+}_yH'^-xH'''^--_{z*y}\right)_e$$

Der Faktor k kann auch 0 sein, so dass man „reines“ Phasenmaterial erhält.

Unter den genannten Röntgenleuchtstoffen sind sowohl Szintillatoren (Leuchtstoffe), als auch Speicherleuchtstoffe enthalten.

Nachfolgend sind einige Ausführungsbeispiele zur Herstellung des erfindungsgemäßen Leuchtstoffes beschrieben:

- a) 50 g CsEuBr_3 werden mit 550 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.

- b) 20 g CsEu_2Br_5 werden mit 580 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- c) 100 g CsEu_3Br_7 werden mit 500 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- d) 10 g Cs_2EuBr_4 werden mit 590 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- e) 10 g Cs_3EuBr_5 werden mit 590 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- f) 100 g Cs_4EuBr_6 werden mit 500 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- g) 30 g $\text{Cs}_2\text{Eu}_2\text{Br}_6$ werden mit 570 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- h) 70 g $\text{Cs}_3\text{Eu}_2\text{Br}_7$ werden mit 530 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- i) 35 g $\text{Cs}_3\text{Eu}_3\text{Br}_9$ werden mit 565 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- j) 25 g CsEuBr_3 und 25 g $\text{Cs}_2\text{Eu}_2\text{Br}_6$ werden mit 550 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- k) 15 g CsEuBr_3 und 25 g $\text{Cs}_3\text{Eu}_3\text{Br}_9$ werden mit 560 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- l) 20 g CsEuBr_3 und 10 g CsEu_2Br_5 werden mit 570 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.

- m) 10 g CsEuBr_3 und 40 g CsEu_3Br_7 werden mit 550 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- n) 30 g CsEuBr_3 und 20 g Cs_2EuBr_4 werden mit 550 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- o) 60 g CsEuBr_3 und 20 g Cs_3EuBr_5 werden mit 520 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.
- p) 40 g CsEuBr_3 und 20 g $\text{Cs}_3\text{Eu}_2\text{Br}_7$ werden mit 540 g CsBr gemischt und anschließend mit der üblichen Aufdampfmethode ein Speicherleuchtstoff $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ (nadelförmig) hergestellt.

Es können auch noch andere Mischungen aus zwei Stoffen der $\text{Cs}_2\text{...}$ - und $\text{Cs}_2\text{...}$ -Verbindungen und $\text{Cs}_2\text{...}$ - und Cs_3 oder $\text{Cs}_4\text{...}$ -Verbindungen - wie am Beispiel Cs... gezeigt wurde - zur Herstellung der Speicherleuchtstoffe verwendet werden. Auch sind andere Mengen-, Mischungs- und Konzentrationsverhältnisse von 0.1 mol% - 20 mol% für die Herstellung von Speicherleuchtstoff geeignet. Auch sind Mischungen nicht nur aus zwei, sondern aus drei, vier... Stoffen als Speicherleuchtstoffbasis geeignet.

Verbleibt ein nicht verdampfbarer Rest im Verdampferschiffchen zurück, in der Regel $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$, so kann auch reines CsBr nachgefüllt und anschließend diese Mischung verdampft werden. Dies kann auch mehrfach erfolgen, bis die $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ -Konzentration unter 0.1 mol% abgefallen ist.

Anstelle einer Mischung können auch die Einzelsubstanzen $\text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ und CsBr aus zwei oder mehreren Verdampferschiffchen verdampft werden. Auch kann aus einem Verdampfer-

schiffchen CsBr und $\text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ als Mischung und aus einem anderen eine Reinsubstanz z.B. CsBr verdampft werden.

Es kann auch eine Europium/Bromverbindung (z.B. EuBr_2 , EuBr_3) zusammen mit dem $\text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ und CsBr verdampft werden.

Statt den Bromiden können auch die Fluoride, Chloride und/oder Iodide verwendet werden.

Auch Europiumoxibromide (z.B. EuOBr , $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$, Eu_3OBr_4 , Eu_4OBr_6) können zusammen mit dem $\text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ und CsBr verdampft werden. Statt den Oxybromiden können auch die Oxyfluoride, Oxychloride und/oder Oxyiodide verwendet werden.

Es können auch die Europiumoxide (z.B. EuO , Eu_2O_3) zusammen mit dem $\text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ und CsBr verdampft werden.

Auch Europiumoxibromid und Europiumoxid können zusammen mit dem $\text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ und CsBr verdampft werden.

Statt des beschriebenen Cesiums können auch andere Alkalimetalle (Na, K, Rb) und alle Halogenide (F, Cl, Br, I) in den Mischungen entsprechend der geschilderten allgemeinen Summenformeln eingesetzt werden.

Durch die Dotierung eines Alkalihalogenids mit einer Alkalihalogenid-seltenen-Erden-Phase wurde ein neuer nadelförmiger Leuchtstofftyp hergestellt, der in seiner Lichtausbeute den bisher bekannten überlegen ist. Dabei können - je nach Leuchtstoffzusammensetzung sowohl Szintillatoren, als auch Speicherleuchtstoffe entstehen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bedampfung eines Trägers mit einer Schicht eines nadelförmigen Röntgenleuchtstoffs mit wenigstens einem Alkalimetall, bei dem Alkalihalogenidphasen gleichzeitig mit einem Alkalihalogenid verdampft, in der Dampfphase gemischt und auf dem Träger aufgedampft werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , dass die Bedampfung bei Temperaturen zwischen 50°C und 300°C und einem Druck zwischen 0.001 Pa und 3 Pa durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass nach der Bedampfung und einer Abkühlung eine Temperaturbehandlung der Leuchtstoffschicht durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , dass die Temperaturbehandlung nach Abkühlen vorzugsweise auf Raumtemperatur bei Anwesenheit von Wasserdampf erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Temperaturbehandlung im Bereich von 100°C bis 300°C erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Temperaturbehandlung in einem Gemisch aus Inertgas und Wasserdampf erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Temperaturbehandlung in feuchter Luft erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, da -
 durch gekennzeichnet, dass als Alkali-
 halogenidphase $\text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ und als Alkalihalogenid CsBr
 Verwendung findet, so dass sich ein Röntgenspeicherleucht-
 stoff der allgemeinen Formel $\text{CsBr} : \text{Cs}_x\text{Eu}_y\text{Br}_{(x+2y)}$ bildet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, da -
 durch gekennzeichnet, dass eine Men-
 ge x der Alkalihalogenidphase und eine Menge (600g -x) des
 Alkalihalogenids gemeinsam verdampft werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, da -
 durch gekennzeichnet, dass die Alka-
 lihalogenidphase und das Alkalihalogenid gemischt und in ein
 Verdampferschiff eingebracht werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, da -
 durch gekennzeichnet, dass die Alka-
 lihalogenidphase und das Alkalihalogenid getrennt in mehreren
 Verdampferschiffchen eingebracht werden.

12. Nadelförmiger Röntgenleuchtstoff mit wenigstens einem
 Alkalimetall hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der
 Ansprüche 1 bis 11 gemäß folgender Formel:

$$\left(\left(\text{M}'^+ \text{H}'^- \right)_a \left(\text{M}''^+ \text{H}''^- \right)_{(1-a)} \right)_k : \left(\text{M}'^+ \text{xS}^{z+} \text{yH}'^- \text{xH}'''^- \text{z*y} \right)_b \left(\text{M}''^+ \text{xS}^{z+} \text{yH}''^- \text{xH}'''^- \text{z*y} \right)_c$$

$$\left(\text{M}'^+ \text{xS}^{z+} \text{yH}''^- \text{xH}'''^- \text{z*y} \right)_d \left(\text{M}''^+ \text{xS}^{z+} \text{yH}'^- \text{xH}'''^- \text{z*y} \right)_e$$

wobei M^+ wenigstens ein Alkalimetallion aus der Gruppe Na,
 K, Rb und Cs, H^- wenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F,
 Cl, Br und I sowie S^{z+} wenigstens ein Lanthanoidion aus der
 Gruppe La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb
 oder Lu sind.

13. Röntgenleuchtstoff nach Anspruch 12, da durch
 gekennzeichnet, dass er ein Röntgenspeicher-
 leuchtstoff gemäß folgender Formel ist:

