Octrooiraad

(10) A **Terinzagelegging** (11) **8302533**

Nederland (19) **NL**

(54) **Röntgenversterkingsscherm.**

(51) Int.Cl³.: C09K 11/465, C09K 11/477, H01J 31/50, H01J 1/63, H01J 29/20, H01J 9/22.

(71) Aanvrager: Kasei Optonix Ltd. te Tokio.

(74) Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8302533.

(22) Ingediend 14 juli 1983.

(32) Voorrang vanaf 25 juni 1976, 25 juni 1976, 25 juni 1976, 13 augustus 1976, 8 oktober 1976, 8 oktober 1976, 14 oktober 1976, 3 december 1976.

(33) Land van voorrang: Japan (JP).

(31) Nummers van de voorrangsaanvragen: 75267/76 , 75268/76 , 75270/76 , 96846/76 , 120895/76 , 120896/76 , 123288/76 , 145325/76 .

(62) Afsplitsing van O.A. 7707040 (ingediend 24 juni 1977).

(43) Ter inzage gelegd 1 november 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Röntgenversterkingsscherm.

De uitvinding heeft betrekking op een röntgenversterkingsscherm, omvattende een drager met daarop een laag, die met europium gedoteerde luminescerende fluoridehalogeniden van aardalkalimetalen bevat.

Uit de Japanse octrooipublikatie 42.582/1974 is een door Eu^{2+} geactiveerde complexe halogenidefosfor bekend, namelijk een door Eu^{2+} geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor met de samenstelling

$$(Ba_{1-x-y-p},Sr_x,Eu_p)F(Cl_{1-a-b},Br_a,I_b)$$

waarin x, y, p, a en b getallen voorstellen met de volgende waarden:
$y \leqq 0{,}20$, $x + y + p \leqq 1$, $a + b \leqq 1$ en $0{,}001 \leqq p \leqq 0{,}20$

dat wil zeggen een fosfor bereid door een aardalkalimetaalfluorhalogenide, dat een aardalkalimetaalfluoride en een aardalkalimetaalhalogenide omvat, te activeren met Eu^{2+}. Zoals in de Japanse octrooipublikatie 42.582/1974 is beschreven en in fig. 1 is weergegeven vertoont de door Eu^{2+} geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor een zeer efficiënte emissie nabij het ultraviolette gebied onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette strale of kathodestralen. De fosfor kan worden gebruikt voor röntgenversterkingsschermen (in het vervolg aangeduid als "versterkingsschermen"), röntgenfluorescentieschermen (in het vervolg aangeduid als "fluorescentieschermen"), en röntgenbeeldversterkingsbuizen (in het vervolg aangeduid als "versterkingsbuizen"). M.a.w. kan hij worden gebruikt als fosfor voor röntgenbeeldomzetters (de verster-

kingsschermen, fluorescentieschermen en versterkingsbuizen worden in de onderhavige beschrijving in het algemeen aangeduid als "röntgenbeeldomzetters") en als fosfor voor fluorescerende lampen. Kathodestraalbuizen en versterkingsschermen, waarin de fosfors zijn toegepast, zijn in de praktijk in gebruik. Onlangs is vanwege de behoefte aan een hoge gevoeligheid in röntgenbeeldomzetters een behoefte aan fosforen ontstaan, die efficiënter emitteren dan de bovenstaand vermelde Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor.

Hoewel de bovenstaand vermelde Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor een zeer efficiënte emissie onder excitatie door röntgenstraling, ultraviolette straling en kathodestralen vertoont is hij vanwege zijn lange nagloeiing ongeschikt om te worden toegepast in röntgenbeeldomzetters, in het bijzonder versterkingsschermen. Derhalve is er een dringende behoefte aan een fosfor met betere nagloeiingseigenschappen.

De uitvinding is het resultaat van pogingen van de uitvinders om een fosfor te vinden, die de nadelen van de bekende Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfors niet heeft.

Doel van de uitvinding is derhalve om een fosfor te verschaffen, die een efficiëntere emissie vertoont dan de gebruikelijke door Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosforen onder excitatie door röntgenstraling, ultraviolette straling en kathodestralen.

Een ander doel van de uitvinding is om een fosfor te verschaffen, die een kortere nagloeiing vertoont bij excitatie door röntgenstraling, ultraviolette straling en kathodestralen dan de gebruikelijke door Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosforen.

Een ander doel van de uitvinding is om een röntgenbeeldomzetter te verschaffen met een hogergevoeligheid dan de röntgenbeeldomzetter, die een fluorescerende laag waarin de gebruikelijke door Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosforen zijn toegepast, omvat .

Een ander doel van de uitvinding is om een röntgenbeeldomzetter te verschaffen, die een kortere nagloeiing vertoont dan de röntgenbeeldomzetter welke een fluorescerende laag omvat, waarin de bovenstaand vermelde gebruikelijke door Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosforen zijn toegepast.

Om bovenstaande doeleinden van de uitvinding te realiseren hebben de uitvinders verschillende onderzoekingen verricht om gastheermaterialen en activatoren voor door Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosforen te vinden en als resultaat van deze onderzoekingen hebben zij gevonden dat een complexe halogenidefosfor, bereid door een complex halogenidegastheermateriaal, dat een aardalkalimetaalfluoride en een aardalkalimetaalhalogenide omvat (nl. de gastheermateriaalcomponenten van de bovenstaand vermelde Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor) te activeren met Eu^{2+}, waarbij voorts aan het gastheermateriaal een kaliumhalogenide of een kaliumhalogenide en een aardalkalimetaalsulfaat als een vaste oplossing is toegevoegd, een zeer efficiënte emissie vertoont, welke even goed als of beter dan die van gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosforen is en betere nagloeiingseigenschappen vertoont dan de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosforen onder excitatie door röntgenstraling, ultraviolette straling of kathodestralen. Voorts hebben zij gevonden dat de aldus bereide fosfor in het bijzonder geschikt is als fosfor voor röntgenbeeldomzetters. Ook hebben ze ontdekt, dat een complex halogenidefosfor, bereid door het aardalkalimetaal van het aardalkalimetaalfluoride, dat een van de componenten van het gastheermateriaal is waaruit de bovenstaand vermelde Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor bestaat, gedeeltelijk of geheel te vervangen door magnesium, of dat een complex halogenidefosfor, bereid door de bovenstaand vermelde Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor verder te coactiveren met Tb^{3+}, een zeer efficiënte emissie vertoont welke gelijk aan of beter dan die van de door Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor is onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen en ook buitengewoon geschikt is als fosfor voor röntgenbeeldomzetters.

De fosfor volgens de uitvinding omvat als hoofdbestanddelen een aardalkalimetaalfluoride en een aardalkalimetaalhalogenide, geactiveerd door Eu^{2+} of Eu^{2+} en Tb^{3+} en beantwoordt aan de volgende formule:

$$(Me_{1-f}.Mg_f)F_2.aMe'X_2.bKX'.cMe''SO_4:dEu^{2+},eTb^{3+}$$

waarin Me, Me' en Me'' elk tenminste één van de aardalkalimetalen van de groep barium, strontium en calcium voorstellen; X en X' elk tenminste

één uit de groep chloor en broom voorstellen; en a, b, c, d, e en f getallen zijn, welke voldoen aan een van de volgende vijf combinaties:

1. $0,80 \leqq a_1 \leqq 1,50$, $0,10 \leqq b_1 \leqq 1,50$, $c_1 = 0$, $0,001 \leqq d_1 \leqq 0,20$, $e_1 = 0$ en $f_1 = 0$.

2. $0,30 \leqq a_2 \leqq 1,50$, $0,10 \leqq b_2 \leqq 2,00$, $0,01 \leqq c_2 \leqq 1,00$, $0,001 \leqq d_2 \leqq 0,20$, $e_2 = 0$ en $f_2 = 0$.

3. $a_3 = 1$, $b_3 = 0$, $c_3 = 0$, $0,01 \leqq d_3 \leqq 0,10$, $0 < e_3 \leqq 0,05$, en $f_3 = 0$.

4. $a_4 = 1$, $b_4 = 0$, $c_4 = 0$, $0,001 \leqq d_4 \leqq 0,20$, $e_4 = 0$ en $0 < f_4 = 1$.

5. $a_5 = 1$, $0 < b_5 \leqq 1,5$, $c_5 = 0$, $0,001 \leqq d_5 \leqq 0,20$, $e_5 = 0$ en $0 < f_5 = 1$.

D.w.z. dat de complexhalogenidefosforen volgens de uitvinding de vijf soorten fosforen omvatten, die door de volgende formules worden weergegeven:

1. $MeF_2.a_1Me'X_2.b_1KX':d_1Eu^{2+}$

waarin Me en Me' elk tenminste één van de aardalkalimetalen uit de groep barium, strontium en calcium voorstellen; X en X' elk tenminste één uit de groep chloor en broom voorstellen; en a_1, b_1 en d_1 getallen zijn, welke voldoen aan de voorwaarden:

$0,80 \leqq a_1 \leqq 1,50$, $0,10 \leqq b_1 \leqq 1,50$ en $0,001 \leqq d_1 \leqq 0,20$,

(in het vervolg "fosfor-I" genoemd).

2. $MeF_2.a_2Me'X_2.b_2KX'.c_2Me''SO_4:d_2Eu^{2+}$

waarin Me, Me' en Me" elk tenminste één van de aardalkalimetalen uit de groep barium, strontium en calcium voorstellen; X en X' elk tenminste één uit de groep chloor en broom voorstellen; en a_2, b_2, c_2 en d_2 getallen zijn, die aan de volgende voorwaarden voldoen:

$0,30 \leqq a_2 \leqq 1,50$, $0,10 \leqq b_2 \leqq 2,00$, $0,01 \leqq c_2 \leqq 1,00$ en $0,001 \leqq d_2 \leqq 0,20$,

(in het vervolg "fosfor-II" genoemd).

3. $MeF_2.Me'X_2:d_3Eu^{2+},e_3Tb^{3+}$

waarin Me en Me' elk tenminste één van de aardalkalimetalen van de groep barium, strontium en calcium voorstellen; X tenminste één van de groep chloor en broom voorstelt; en d_3 en e_3 getallen zijn, welke aan de volgende voorwaarden voldoen:

$0{,}01 \leqq d_3 \leqq 0{,}10$ en $0 < e_3 \leqq 0{,}05$,

(in het vervolg "fosfor-III" genoemd).

4. $(Me_{1-f_4}, Mg_{f_4})F_2.Me'X_2:d_4Eu^{2+}$

waarin Me en Me' elk tenminste één van de aardalkalimetalen uit de groep barium, strontium en calcium voorstellen; X tenminste één van de groep chloor en broom voorstelt; en d_4 en f_4 getallen zijn, welke aan de volgende voorwaarden voldoen:

$0{,}001 \leqq d_4 \leqq 0{,}20$ en $0 < f_4 \leqq 1$,

(in het vervolg "fosfor-IV" genoemd).

5. $(Me_{1-f_5}, Mg_{f_5})F_2.Me'X_2.b_5KX':d_5Eu^{2+}$

waarin Me en Me' elk tenminste een van de aardalkalimetalen uit de groep barium, strontium en calcium voorstellen; X en X' elk tenminste één uit de groep chloor en broom voorstellen; en b_5, d_5 en f_5 getallen zijn, welke aan de volgende voorwaarden voldoen:

$0 < b_5 \leqq 1{,}5$, $0{,}001 \leqq d_5 \leqq 0{,}20$ en $0 < f_5 \leqq 1$

(in het vervolg "fosfor-V" genoemd).

De röntgenbeeldomzetter volgens de uitvinding wordt voorts gekenmerkt doordat deze de fluorescerende laag omvat, welke de door bovenstaande formules weergegeven complexhalogenidefosforen bevat.

De uitvinding wordt aan de hand van de tekening nader toegelicht. Hierin is

Fig.1 een grafiek, waarin emissiespectra van gebruikelijke, bekende Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosforen is weergegeven,

Fig.2 een grafiek, waarin de relatie tussen de toegepaste hoeveelheid $MgCl_2$ als flux bij de bereiding van fosfor-I en de gemiddelde korrelgrootte van de verkregen fosfor en de relatie tussen de hoeveelheid $MgCl_2$ en de standaarddeviatie van de korrelgrootteverdeling van de verkregen fosfor is weergegeven, waarbij kromme a de relatie tussen de hoeveelheid $MgCl_2$ en de gemiddelde korrelgrootte en kromme b de relatie tussen de hoeveelheid $MgCl_2$ en de standaarddeviatie van de korrelgrootteverdeling weergeeft, en de hoeveelheid $MgCl_2$ op de X-as in gew.% ten opzichte van het gewicht van de fosfor is aangegeven,

Fig.3 een grafiek, waarin het emissiespectrum van één type van fosfor-I onder excitatie door röntgenstralen is weergegeven,

Fig.4 en 5 grafieken zijn, waarin de emissiespectra van verschillende typen van fosforen-I onder excitatie door ultraviolette stralen met een golflengte van 253,7 nm zijn weergegeven,

Fig.6 een grafiek, waarin het emissiespectrum van één type van fosfor-II onder excitatie door röntgenstralen is weergegeven,

Fig.7 een grafiek, waarin de emissiespectra van verschillende typen van fosforen-II onder excitatie door ultraviolette straling met een golflengte van 253,7 nm zijn weergegeven,

Fig.8 een aftasttype elektronenmicrofoto van een gebruikelijke, bekende Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor,

Fig.9 een aftasttype elektronenmicrofoto van fosfor-II,

Fig.10 een grafiek, waarin de emissiespectra van twee typen van fosfor-III onder excitatie door röntgenstralen zijn weergegeven,

Fig.11 een grafiek, waarin de emissiespectra van verschillende typen van fosfor-IV onder excitatie door röntgenstralen zijn weergegeven,

Fig.12 een grafiek waarin de relatie tussen de hoeveelheid (b_5-waarde) van KX' van één type van fosfor-V vóór het wassen met koud water en de hoeveelheid (b_5-waarde) van het resterende KX' van de fosfor na het wassen met koud water is weergegeven,

Fig.13 en 14 een grafiek, waarin de emissiespectra van verschillende typen van fosfor-V onder excitatie door röntgenstralen zijn weergegeven,

Fig.15A en 15B een grafiek, waarin de relatie tussen de snelheid van de twee fluorescerende lagen omvattende intensiveringsschermen volgens de uitvinding en de hoeveelheid van de $CaWO_4$-fosfor in de $CaWO_4$-fluorescerende laag en de relatie tussen deze snelheid en de dikte van de $CaWO_4$-fluorescerende laag van de intensiveringsschermen zijn weergegeven,

Fig.16A en 16B een grafiek, waarin de relatie tussen de scherpte van de twee fluorescerende lagen omvattende intensiveringsschermen volgens de uitvinding en de hoeveelheid van de $CaWO_4$-fosfor in de $CaWO_4$-fluorescerende laag en de relatie tussen deze snelheid en de dikte van de $CaWO_4$-fluorescerende laag van de intensiveringsschermen zijn weergegeven,

Fig.17A en 17B een grafiek, waarin de relatie tussen de korreligheid van de twee fluorescerende lagen omvattende intensiveringsschermen volgens de uitvinding en de hoeveelheid van de $CaWO_4$-fosfor in de $CaWO_4$-fluorescerende laag en de relatie tussen deze snelheid en de dikte van de $CaWO_4$-fluorescerende laag van de intensiveringsschermen zijn weergegeven, en

Fig.18A en 18B een grafiek, waarin de relatie tussen het contrast van de twee fluorescerende lagen omvattende intensiveringsschermen volgens de uitvinding en de hoeveelheid van de $CaWO_4$-fosfor in de $CaWO_4$-fluorescerende laag en de relatie tussen deze snelheid en de dikte van de $CaWO_4$-fluorescerende laag van de intensiveringsschermen zijn weergegeven.

In alle grafieken van de fig.15A en 15B tot 18A en 18B gelden de krommen a, b, c en d voor gevallen, waarin de gemiddelde korrelgrootten van de $CaWO_4$-fosforen resp. 1,0 µ, 3,0 µ, 6,0 µ en 12,0 µ bedragen.

De complexhalogenidefosforen volgens de uitvinding, nl. de "fosfor-I", "fosfor-II", "fosfor-III", "fosfor-IV" en "fosfor-V" zullen aan de hand van het onderstaande nader worden toegelicht.

i) Fosfor-I.

"Fosfor-I" wordt op de volgende wijze bereid.

Men gaat uit van de volgende uitgangsmaterialen:

1) Een aardalkalimetaalfluoride, dat beantwoordt aan de formule MeF_2 (waarin Me tenminste één van de aardalkalimetalen van de groep barium, strontium en calcium voorstelt),

2) een aardalkalimetaalhalogenide, dat beantwoordt aan de formule $Me'X_2$ (waarin Me' tenminste één van de aardalkalimetalen van de groep barium, strontium en calcium voorstelt en X tenminste één uit de groep chloor en broom voorstelt),

3) een kaliumhalogenide, dat beantwoordt aan de formule KX' (waarin X' tenminste één uit de groep chloor en broom voorstelt), en

4) tenminste één europiumhalogenide, dat beantwoordt aan de formule EuX_3" (waarin X" tenminste één uit de groep chloor en broom voorstelt), europiumoxyde (Eu_2O_3) en europiumverbindingen, die gemakkelijk in Eu_2O_3 bij hoge temperaturen kunnen worden omgezet zoals europiumni-

traat, een europiumsulfaat enz.

Bovenstaand vermelde vier uitgangsmaterialen worden in een stoechiometrische verhouding, overeenkomend met de formule

$$MeF_2.a_1Me'X_2.b_1KX'.d_1Eu^{3+}$$

waarin Me, Me', X en X' dezelfde betekenis hebben als bovenstaand vermeld en a_1, b_1 en d_1 getallen zijn, welke voldoen aan de voorwaarden: $0,80 \leqq a_1 \leqq 1,50$, $0,10 \leqq b_1 \leqq 1,50$ en $0,001 \leqq d_1 \leqq 0,20$, afgewogen en met behulp van een kogelmolen, een mengmolen enz. voldoende gemengd. Met het oog op de emissiedoelmatigheid en de nagloeiingseigenschappen van de verkregen fosforen voldoen a_1, b_1 en d_1 bij voorkeur aan de voorwaarden $0,95 \leqq a_1 \leqq 1,20$, $0,20 \leqq b_1 \leqq 1,00$ en $0,01 \leqq d_1 \leqq 0,10$. Bovendien kunnen, wanneer Me hetzelfde aardalkalimetaal is als Me' en $a_1 = 1$, MeF_2 en $Me'X_2$ in de uitgangsmaterialen als $MeF_2.Me'X_2$ worden gecoprecipiteerd. D.w.z. dat een waterige oplossing van een alkalimetaalfluoride, zoals NaF, KF enz. in een equivalente hoeveelheid aan een waterige oplossing van $Me'X_2$ wordt toegevoegd om een chemisch precipitaat $Me'F_2.Me'X_2$ te verkrijgen. Deze reactie kan door de volgende formule worden weergegeven:

$$2Me'X_2 + 2NaF \longrightarrow Me'F_2.Me'X_2 + 2NaX$$

Voorts kan een flux, die vaak voor de bereiding van complexhalogenidefosforen wordt toegepast zoals een ammoniumhalogenide (b.v. NH_4Cl, NH_4Br of $NH_4F.HF$) of iets dergelijke samen met de bovenstaand vermelde vier uitgangsmaterialen worden toegepast.

Daarna wordt het bovenstaand vermelde uitgangsmaterialenmengsel in een warmtebestendige houder geplaatst en verhit.De verhitting wordt uitgevoerd in een zwak gereduceerde atmosfeer zoals b.v. een stikstofatmosfeer, welke 2% waterstof bevat voor de omzetting van Eu^{3+} in Eu^{2+}. Indien het verhitten wordt uitgevoerd in een reducerende atmosfeer worden de aardalkalimetalen van het gastheermateriaal gedeeltelijk bevrijd waardoor een grijszwarte of geelgrijze lichaamskleur aan de fosfor wordt gegeven, waardoor de emissie-doelmatigheid van de fosfor aanzienlijk wordt verkleind. Een geschikte verhittingstemperatuur ligt tussen 600 en 1000°C en bij voorkeur tussen 700 en 800°C. De verhittingsduur hangt af van de hoeveelheid uitgangsmateriaal, de verhittingstemperatuur enz., maar geschikte tijdsperioden bedragen 1 - 5 uren in

het bovenstaand vermelde temperatuurgebied. Bovendien kan een fosfor met een betere emissiedoelmatigheid worden verkregen door het uitgangsmaterialenmengsel onder de bovenstaand vermelde verhittingsomstandigheden te verhitten voor de vorming van een fosfor en vervolgens de fosfor nog tenminste één keer onder dezelfde omstandigheden als de bovenstaand vermelde verhittingsomstandigheden opnieuw te verhitten.

Na de verhitting wordt het verhitte produkt onderworpen aan de gewoonlijk bij de bereiding van fosforen toegepaste behandelingen zoals wassen, drogen, zeven enz. om de gewenste fosfor te verkrijgen. De wasbehandeling na het verhitten wordt uitgevoerd met organisch oplosmiddel zoals aceton, ethylacetaat, butylacetaat, ethylalcohol enz. De reden om deze oplosmiddelen te gebruiken is dat de complexe halogeniden, die het gastheermateriaal van de fosfor zijn, in heet of warm water neigen te ontleden en wanneer het verhitte produkt met heet of warm water gewassen wordt zoals in het geval van de bereiding van gewone fosforen ontleedt het produkt geleidelijk vanaf het kristaloppervlak tot MeF_2, $Me'X_2$ en KX'.

Met behulp van de bovenstaand beschreven werkwijze kan fosfor-I met de samenstelling

$$MeF_2 . a_1 Me'X_2 . b_1 KX' : d_1 Eu^{2+}$$

waarin Me, Me', X, X', a_1, b_1 en d_1 dezelfde betekenissen als bovenstaand vermeld hebben, worden verkregen. De door deze werkwijze verkregen fosfor-I heeft echter een grote gemiddelde korrelgrootte en een brede korrelgrootteverdeling of m.a.w. een grote standaarddeviatie (log σ) in de korrelgrootte. In de praktijk hebben een groot gemiddelde korrelgrootte en een brede korrelgrootteverdeling een slechte invloed op de bekledingseigenschappen van de fosforen wanneer deze gebruikt worden voor de vorming van de fluorescerende laag van een versterkingsbuis, fluorescerende lamp, kathodestraalbuis enz., en bovendien heeft de verkregen fluorescerende laag een gebrekkige dichtheid en hechting. Wanneer een fosfor met een grote gemiddelde korrelgrootte en een brede korrelgrootteverdeling als de fluorescerende laag voor een versterkingsscherm of een fluorescerend scherm wordt gebruikt, heeft deze voorts een slechte invloed op de beeldkwaliteit. Verder is een brede korrelgrootteverdeling ongewenst omdat daardoor de opbrengst ver-

laagd wordt waarmee de fosfor onderworpen wordt aan een strikte klassificatie in een specifiek korrelgroottegebied.

Ook zijn verscheidene onderzoekingen verricht om een fosfor-I te verkrijgen met een gewenste gemiddelde korrelgrootte en een korrelgrootteverdeling, welke geschikt is voor praktische toepassing door de bij de bereiding van de fosfor toegepaste flux te selecteren en als resultaat werd gevonden, dat bij toepassing van magnesiumchloride ($MgCl_2$) als flux een fosfor met een gewenste gemiddelde korrelgrootte en een korrelgrootteverdeling, geschikt voor praktische toepassing kan worden verkregen.

Fig.2 is een grafiek, waarin de relatie (kromme a) tussen de hoeveelheid (gew.%) van het toegepaste $MgCl_2$ voor de bereiding van de fosfor met de samenstelling $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$ en de gemiddelde korrelgrootte van de verkregen fosfor en de relatie (kromme b) tussen de hoeveelheid $MgCl_2$ en de standaarddeviatie van de korrelgrootteverdeling van de verkregen fosfor zijn weergegeven. De hoeveelheid $MgCl_2$ op de X-as is aangegeven in gew.% ten opzichte van het gewicht van de fosfor, $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$. Zoals uit fig.2 blijkt worden wanneer de hoeveelheid $MgCl_2$ tussen 2 en 20 gew.% bedraagt, fosforen met een gemiddelde korrelgrootte en korrelgrootteverdeling, welke geschikt zijn voor praktische toepassing, verkregen. Indien de hoeveelheid $MgCl_2$ minder dan 2 gew.% bedraagt, worden zowel de gemiddelde korrelgrootte als de standaarddeviatie groter, waardoor de bovenstaand beschreven ongewenste invloeden optreden. Anderzijds wordt, indien de hoeveelheid $MgCl_2$ meer dan 20 gew.% bedraagt, de gemiddelde korrelgrootte ongewenst klein hoewel met betrekking tot de standaarddeviatie geen problemen optreden. Liefst wordt het $MgCl_2$ toegepast in een hoeveelheid van 5 - 15 gew.% van de fosfor. Het toegepaste $MgCl_2$ wordt verwijderd door met een organisch oplosmiddel te wassen na het verhitten. Hoewel fig.2 de relatie tussen de hoeveelheid $MgCl_2$, dat bij de bereiding van de specifieke fosfor $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$ is toegevoegd en de gemiddelde korrelgrootte van deze fosfor en de relatie tussen de toegevoegde hoeveelheid $MgCl_2$ en de standaarddeviatie van de korrelgrootteverdeling van deze fosfor weergeeft, bleek dat de overeenstemmende krommen voor andere typen van fosfor-I zeer weinig van die voor

de bovenstaand vermelde specifieke fosfor afwijken.

Uit de bovenstaand beschreven resultaten is duidelijk, dat de als flux ter verkrijging van fosforen met een gemiddelde korrelgrootte en korrelgrootteverdeling, die geschikt is voor praktische toepassingen, toegepaste hoeveelheid $MgCl_2$ 2 - 20 gew.%, liefst 5 - 15 gew.% van de fosfor met de bovenstaand vermelde formule bedraagt.

De fosfor-I vertoont een buitengewoon doelmatige emissie van bijna ultraviolette stralen tot blauw licht onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen en vertoont tevens uitstekende nagloeiingseigenschappen. De fig.3, 4 en 5 geven de emissiespectra van verschillende typen van fosfor-I weer. In fig.3 is een grafiek weergegeven, waarin het emissiespectrum van één type van fosfor-I onder excitatie door röntgenstralen is gegeven en de fig.4 en 5 zijn grafieken, waarin de emissiespectra van verschillende typen van fosfor-I onder excitatie door ultraviolette stralen zijn gegeven. Zoals uit de fig.3, 4 en 5 blijkt, heeft het emissiespectrum van fosfor-I twee emissiepieken, d.w.z. de emissiepiek in de nabijheid van het ultraviolette gebied van 390 - 400 nm en de emissiepiek in het blauwe gebied van 420 - 435 nm; voorts wordt zoals in fig.4 is aangegeven de emissiepiek in het blauwe gebied van 420 - 435 nm bij een stijgende hoeveelheid KCl, dat een bestanddeel van het gastheermateriaal van de fosfor vormt, geleidelijk groter. Hoewel fig.4 een grafiek is, waarin de emissiespectra van drie typen fosforen met de formule $BaF_2.BaCl_2.b_1KCl:0,06Eu^{2+}$ onder excitatie door ultraviolette stralen zijn weergegeven, is ook bevestigd dat in het geval van andere fosforen van dit type met andere samenstellingen dan de bovenstaand vermelde of in het geval van excitatie door röntgenstralen of kathodestralen de emissiepiek in het blauwe gebied van 420 - 435 nm geleidelijk groter wordt naarmate de hoeveelheid KCl toeneemt. Ook bleek, hoewel het in de tekening niet is aangegeven, dat de emissiespectra van de bovenstaand vermelde fosforen onder excitatie door een elektronenbundel nagenoeg gelijk waren aan de emissiespectra onder excitatie door röntgenstralen.

ii) Fosfor-II.

"Fosfor-II" wordt op de volgende wijze bereid.

Men gaat uit van de volgende uitgangsmaterialen:

1)Een aardalkalimetaalfluoride, dat beantwoordt aan de formule MeF_2 (waarin Me tenminste één van de aardalkalimetalen van de groep barium, strontium en calcium voorstelt),

2) een aardalkalimetaalhalogenide, dat beantwoordt aan de formule $Me'X_2$ (waarin Me' tenminste één van de aardalkalimetalen van de groep barium, strontium en calcium en X tenminste één van de groep chloor en broom voorstellen),

3) een kaliumhalogenide, dat beantwoordt aan de formule KX' (waarin X' tenminste één van de groep chloor en broom voorstelt)

4) een aardalkalimetaalsulfaat, dat beantwoordt aan de formule $Me''SO_4$ (waarin Me'' tenminste één van de aardalkalimetalen van de groep barium, strontium en calcium voorstelt), en

5) tenminste één europiumhalogenide, dat beantwoordt aan de formule EuX''_3 (waarin X'' tenminste één van de groep chloor en broom voorstelt), europiumoxyde (Eu_2O_3) en europiumverbindingen, die gemakkelijk in Eu_2O_3 bij hoge temperaturen kunnen worden omgezet zoals europiumnitraat, europiumsulfaat enz.

De bovenstaand vermelde vijf uitgangsmaterialen worden afgewogen in een stoechiometrische verhouding, die beantwoordt aan de formule

$$MeF_2.a_2Me'X_2.b_2KX'.c_2Me''SO_4.d_2Eu^{3+}$$

waarin Me, Me', Me'', X en X' dezelfde betekenis als bovenstaand vermeld en a_2, b_2, c_2 en d_2 getallen zijn, die aan de volgende voorwaarden voldoen: $0{,}30 \leqq a_2 \leqq 1{,}50$, $0{,}10 \leqq b_2 \leqq 2{,}00$, $0{,}01 \leqq c_2 \leqq 1{,}00$ en $0{,}001 \leqq d_2 \leqq 0{,}20$, en worden met behulp van een kogelmolen, een mengmolen enz. goed gemengd.

Met het oog op de emissiedoelmatigheid, de nagloeiingseigenschappen, de korrelgrootte en de specifieke oppervlakte van de verkregen fosfor voldoen a_2, b_2, c_2 en d_2 bij voorkeur aan de volgende voorwaarden: $0{,}80 \leqq a_2 \leqq 1{,}20$, $0{,}20 \leqq b_2 \leqq 1{,}20$, $0{,}05 \leqq c_2 \leqq 0{,}40$ en $0{,}01 \leqq d_2 \leqq 0{,}10$. Bovendien kunnen, wanneer Me hetzelfde aardalkalimetaal is als Me' en $a_2 = 1$, MeF_2 en $Me'X_2$ in de bovenstaand vermelde uitgangsmaterialen als $MeF_2.Me'X_2$ worden gecoprecipiteerd zoals in het geval van de bereiding van fosfor-I.

Voorts kan een gewoonlijk in het geval van de bereiding van fosforen toegepaste flux zoals een ammoniumhalogenide (b.v. NH_4Cl, NH_4Br,

$NH_4F.HF$) of ammoniumsulfaat $(NH_4)_2SO_4$ samen met de bovenstaand vermelde vijf uitgangsmaterialen worden toegepast.

Het uitgangsmaterialenmengsel wordt vervolgens in een warmtebestendige houder geplaatst en verhit. De verhittingsomstandigheden zijn volledig gelijk aan die in het geval van de bereiding van fosfor-I.

Na de verhitting wordt het verhitte produkt aan de gewoonlijk bij de bereiding van fosforen toegepaste behandelingen zoals wassen, drogen en zeven onderworpen. Bovendien wordt het wassen na de verhitting uitgevoerd met een organisch oplosmiddel zoals aceton, ethylacetaat, butylacetaat, ethylalcohol enz. zoals in het geval van de bereiding van fosfor-I. De reden om deze oplosmiddelen te gebruiken is dat de complexe halogeniden, die het gastheermateriaal van de fosfor zijn, in heet of warm water neigen te ontleden en wanneer het verhitte produkt met heet of warm water gewassen wordt zoals in het geval van de bereiding van gewone fosforen, ontleedt het produkt geleidelijk vanaf het kristaloppervlak tot MeF_2, $Me'X_2$, KX' en $Me''SO_4$.

Door de bovenstaand beschreven werkwijze kan de fosfor-II met de formule

$$MeF_2.a_2Me'X_2.b_2KX'.c_2Me''SO_4:d_2Eu^{2+}$$

waarin Me, Me', X, X', a_2, b_2, c_2 en d_2 dezelfde betekenis alsbovenstaand vermeld hebben, worden verkregen.

De fosfor-II vertoont een zeer efficiënte emissie van bijna ultraviolet tot blauw licht onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen en ook uitstekende nagloeiingseigenschappen. Voorts heeft de fosfor een geschikte korrelvorm en een geschikte specifieke oppervlakte voor het vormen van een fluorescerende laag.

De fig.6 en 7 tonen de emissiespectra van verschillende typen van fosfor-II. Fig.6 is een grafiek, waarin het emissiespectrum van één type van fosfor-II onder excitatie door röntgenstralen is weergegeven en fig.7 is een grafiek, waarin de emissiespectra van verschillende typen van fosfor-II onder excitatie door ultraviolette stralen zijn weergegeven. Zoals uit de fig.6 en 7 blijkt ligt het emissiespectrum van de fosfor-II volgens de uitvinding bij het bijna ultraviolette tot blauwe gebied en zoals uit fig.7 blijkt verschuift, bij een toe-

nemende hoeveelheid KCl, dat een bestanddeel van het gastheermateriaal van de fosfor vormt, de emissiepiek geleidelijk naar de kant van langere golflengten en wordt de emissie in het blauwe gebied derhalve geleidelijk groter. Hoewel fig.7 de emissiespectra van drie typen fosforen met de samenstelling $BaF_2.BaCl_2.d_2KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$ onder excitatie met ultraviolette stralen weergeeft, is ook bevestigd, dat in het geval van andere fosforen van hetzelfde type met verschillende samenstellingen en in het geval dat deze fosforen de röntgenstralen en kathodestralen worden geëxciteerd, de emissie in het blauwe gebied geleidelijk groter wordt naarmate de hoeveelheid KCl toeneemt. Verder bleken, hoewel het in de tekening niet is aangegeven, de emissiespectra van de fosforen onder excitatie door kathodestralen bijna gelijk te zijn aan de emissiespectra van de fosforen onder excitatie door röntgenstralen.

Fosfor-II vertoont een zeer doelmatige emissie onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen en heeft ook uitstekende nagloeiingseigenschappen. Voorts bezit de fosfor geschikte korrelvorm en een geschikte specifieke oppervlakte voor de vorming van een fluorescerende laag.

Fig.9 toont een aftasttype elektronenmicrofoto van fosfor-II. Zoals in deze figuur is aangegeven hebben de korrels van fosfor-II een duidelijke bolvorm en zijn ze niet plaatvormig zoals de korrels van de gebruikelijke door Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor, die in fig.8 is weergegeven. Fosfor-II volgens de uitvinding heeft derhalve een kleinere specifieke oppervlakte dan de gebruikelijke door Eu^{2+} geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor.

In tabel A zijn de olieabsorptievolumes (voor 100 g fosfor) van de $CaWO_4$-fosfor, de gebruikelijke $BaF_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$ fosfor, de $BaF_2.BaCl_2.0,2KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-I) en de $BaF_2.BaCl_2.0,2KCl.c_2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-II) samen met hun specifieke oppervlakten aangegeven. Het in de tabel weergegeven olieabsorptievolume werd op de volgende wijze bepaald. Men droogde 2 - 20 g van het fosfor met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 µ gedurende 2 uren bij 105 - 110°C, geplaatst op een glazen plaat, en terwijl gezuiverde lijnolie daaraan druppelsgewijze met een buret werd toegevoegd werd de fosfor met de lijnolie met behulp van een spatel gekneed. Zodra het geknede mengsel

staafvormig werd werd de toevoeging van lijnolie beëindigd, de hoeveelheid verbruikte lijnolie gemeten, en vervolgens het olieabsorptievolume voor 100 g van de fosfor bepaald aan de hand van de volgende vergelijking. Hoe kleiner het olieabsorptievolume is, des te kleiner is de specifieke oppervlakte.

$$\text{Olieabsorptievolume voor 100 g fosfor} = \frac{A}{B} \times 100 \text{ g}$$

A: de hoeveelheid (g) gebruikte lijnolie

B: de hoeveelheid (g) van de fosfor.

De specifieke oppervlakte, welke in tabel A is aangegeven, werd direct met behulp van een specifieke oppervlaktemeter gemeten.

Tabel A

Fosfor	Gewicht van het olieabsorptie-volume voor 100 g fosfor (g)	Waarde van de specifieke oppervlakte (m^2/g)
$CaWO_4$	12	1,0
$BaF_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	28	3,0
$BaF_2.BaCl_2.0,2KCl:0,06Eu^{2+}$ (fosfor-I)	25	1,9
$BaF_2.BaCl_2.0,2KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	17	1,4
$BaF_2.BaCl_2.0,2KCl.0,4BaSO_4:0,06Eu^{2+}$ (fosfor-II)	16	1,3

Zoals uit de in tabel A weergegeven resultaten blijkt, heeft fosfor-II een aanzienlijk kleinere specifieke oppervlakte dan de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor en de specifieke oppervlakte ervan lijkt op die van de $CaWO_4$-fosfor. Ook is, zoals duidelijk blijkt uit de vergelijking van het resultaat van de $BaF_2.BaCl_2.0,2KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-I) en het resultaat van de $BaF_2.BaCl_2.0,2KCl.c_2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-II), het bestanddeel, dat het effect heeft dat bolvormige korrels worden gevormd en de specifieke oppervlakte wordt verminderd in fosfor-II in hoofdzaak $Me"SO_4$ dat een bestanddeel van het gastheermateriaal van de fosfor vormt. D.w.z. dat in de $BaF_2.BaCl_2.0,2KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-I) die geen $Me"SO_4$ als bestanddeel van het gastheermateriaal bevat, geen aanmerkelijke verlaging van de specifieke oppervlakte zoals in fosfor-II optreedt.

Zoals bovenstaand beschreven zijn de korrels van fosfor-II bolvormig en hebben ze een kleine specifieke oppervlakte. Een fluorescerende laag, waarin de fosfor-II is toegepast, heeft derhalve een hoge pakkingsdichtheid en heeft daarom een uitstekende dichtheid en hechting. Omdat fosfor-II uitstekende nagloeiingseigenschappen heeft in vergelijking met de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor, een geschikte korrelvorm en een geschikte specifieke oppervlakte voor het vormen van een fluorescerende laag, en een zeer doelmatige emissie onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen vertoont, is de fosfor derhalve zeer geschikt voor röntgenbeeldomzetters, fluorescerende lampen en kathodestraalbuizen.

iii) Fosfor-III.

"Fosfor-III" wordt op de volgende wijze bereid:

Men gebruikt de volgende uitgangsmaterialen:

1) Een aardalkalimetaalfluoride, dat beantwoordt aan de formule MeF_2 (waarin Me tenminste één van de groep barium, strontium en calcium voorstelt),

2) een aardalkalimetaalhalogenide, dat beantwoordt aan de formule $Me'X_2$ (waarin Me' tenminste één van de groep barium, strontium en calcium en X tenminste één van de groep chloor en broom voorstellen), en

3) tenminste één terbiumhalogenide, dat beantwoordt aan de formule TbX'_3 (waarin X' tenminste één van de groep chloor en broom voorstelt), terbiumoxyde (Tb_4O_7) en terbiumverbindingen die gemakkelijk in Tb_4O_7 bij hoge temperaturen kunnen worden omgezet, zoals terbiumnitraat, terbiumsulfaat enz., of tenminste één europiumhalogenide, dat beantwoordt aan de formule EuX'_3, waarin X' dezelfde betekenis als bovenstaand gedefinieerd heeft, europiumoxyde (Eu_2O_3) en europiumverbindingen die gemakkelijk bij hoge temperaturen in Eu_2O_3 kunnen worden omgezet zoals europiumnitraat, europiumsulfaat enz.

De bovenstaand vermelde drie uitgangsmaterialen worden afgewogen in stoechiometrische verhouding volgens de formule

$$MeF_2.Me'X_2.d_3Eu^{3+}.e_3Tb^{3+}$$

waarin Me, Me' en X dezelfde betekenis als bovenstaand gedefinieerd, hebben en d_3 en e_3 getallen zijn die aan de volgende voorwaarden vol-

doen: $0,01 \leqq d_3 \leqq 0,10$ en $0 < e_3 \leqq 0,05$, en met behulp van een kogelmolen, een mengmolen enz. goed gemengd. Bovendien kunnen wanneer Me hetzelfde aardalkalimetaal als Me' is, MeF_2 en $Me'X_2$ in de uitgangsmaterialen worden gecoprecipiteerd zoals in het geval van de bereiding van fosfor-I.

Ook kan een vaak in het geval van de bereiding van complexe halogenidefosforen toegepaste flux zoals een ammoniumhalogenide (b.v. NH_4Cl, NH_4Br, $NH_4F.HF$) of iets dergelijks samen met de bovenstaand vermelde drie uitgangsmaterialen worden toegepast.

Daarna wordt het bovenstaand vermelde uitgangsmaterialenmengsel in een warmtebestendige houder geplaatst en verhit. De verhittingsomstandigheden zijn volledig dezelfde als bij de bereiding van fosfor-I.

Na de verhitting wordt het verhitte produkt aan de gewoonlijk bij de bereiding van fosforen toegepaste behandelingen zoals wassen, drogen, zeven enz. onderworpen om de gewenste fosfor te verkrijgen. Bovendien wordt de wasbehandeling na het verhitten met koud water beneden 15°C of met een organisch oplosmiddel zoals aceton, ethylacetaat, butylacetaat, ethylalcohol enz. zoals in het geval van de bereiding van fosfor-I uitgevoerd. De reden waarom een van deze oplosmiddelen wordt gebruikt is dat de complexe halogenide, die het gastheermateriaal vormen, in heet of warm water neigen te ontleden en daarom indien het produkt met heet of warm water gewassen wordt, zoals bij de bereiding van gebruikelijke fosforen, het produkt geleidelijk vanaf het kristaloppervlak ontleedt in MeF_2 en $Me'X_2$.

Met behulp van de bovenstaand beschreven werkwijze kan fosfor-III met de formule

$$MeF_2.Me'X_2:d_3Eu^{2+},e_3Tb^{3+}$$

waarin Me, Me', d_3 en e_3 dezelfde betekenis als bovenstaand vermeld hebben, worden verkregen.

Fosfor-III vertoont een buitengewoon doelmatige emissie van bijna ultraviolet tot groen licht onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen.

In fig.10 zijn de emissiespectra van twee typen van fosfor-III onder excitatie door röntgenstralen weergegeven. Zoals uit fig.10

blijkt vertoont fosfor-III een bijna ultraviolette en groene emissie. Ook bleken, hoewel het in de tekening niet is aangegeven, de emissiespectra van de fosforen onder excitatie door ultraviolette stralen en kathodestralen nagenoeg gelijk te zijn aan de emissiespectra daarvan onder excitatie door röntgenstralen.

iv) Fosfor-IV.

"Fosfor-IV" wordt op de volgende wijze bereid.

Men gebruikte de volgende uitgangsmaterialen:

1) een aardalkalimetaalfluoride, dat beantwoordt aan de formule MeF_2 (waarin Me tenminste één van de groep barium, strontium en calcium voorstelt),

2) magnesiumfluoride, dat beantwoordt aan de formule MgF_2

3) een aardalkalimetaalhalogenide, dat beantwoordt aan de formule $Me'X_2$ (waarin Me' tenminste één van de groep barium, strontium en calcium voorstelt en X tenminste één van de groep chloor en broom voorstelt), en

4) tenminste één europiumhalogenide, dat beantwoordt aan de formule EuX'_3 (waarin X' tenminste één van de groep chloor, broom en fluor voorstelt), europiumoxyde (Eu_2O_3) en europiumverbindingen die bij hoge temperatuur gemakkelijk in Eu_2O_3 kunnen worden omgezet zoals europiumnitraat, europiumsulfaat enz.

De bovenstaand vermelde vier uitgangsmaterialen worden afgewogen in een stoechiometrische verhouding, die beantwoordt aan de formule

$$(Me_{1-f_4},Mg_{f_4})F_2.Me'X_2.d_4Eu^{3+}$$

waarin Me, Me' en X dezelfde betekenis hebben als bovenstaand vermeld en d_4 en f_4 getallen zijn, die voldoen aan de voorwaarden $0{,}001 \leqq d_4 \leqq 0{,}20$ en $0 < f_4 \leqq 1$, en met behulp van een kogelmolen, een mengmolen enz. goed gemengd. Met het oog op de emissiedoelmatigheid hebben d_4 en f_4 bij voorkeur waarden van $0{,}01 \leqq d_4 \leqq 0{,}10$ en $0 < f_4 \leqq 0{,}5$. Wanneer $f_4 = 1$ in het bovenstaand vermelde mengsel, d.w.z. wanneer het mengsel beantwoordt aan de formule

$$MgF_2.Me'X_2.d_4Eu^{3+}$$

is het uitgangsmateriaal 1) van de vier uitgangsmaterialen, die bovenstaand zijn vermeld, vanzelfsprekend overbodig.

Voorts kan een vaak bij de bereiding van complexe halogenidefosforen toegepaste flux zoals een ammoniumhalogenide (b.v. NH_4Cl, NH_4Br, $NH_4F.HF$) of iets dergelijks samen met de bovenstaand vermelde drie of vier uitgangsmaterialen worden toegepast.

Daarna wordt het bovenstaand vermelde uitgangsmaterialenmengsel in een warmtebestendige houder geplaatst en verhit. De verhittingsomstandigheden zijn volledig gelijk aan die in het geval van de bereiding van fosfor-I.

Na de verhitting wordt het verhitte produkt aan de gewoonlijk bij de bereiding van fosforen toegepaste behandelingen onderworpen zoals wassen, drogen, zeven enz. om de gewenste fosfor te verkrijgen. Bovendien wordt de wasbehandeling na de verhitting met koud water beneden 15°C of met een organisch oplosmiddel zoals aceton, ethylacetaat, butylacetaat, ethylalcohol enz. uitgevoerd. De reden hiervoor is dat de complexe halogeniden, die het gastheermateriaal vormen, in heet of warm water de neiging hebben te ontleden en indien het produkt met heet of warm water gewassen wordt zoals in het geval van de bereiding van gewone fosforen ontleedt het produkt geleidelijk vanaf het kristaloppervlak in $(Me_{1-f_4},Mg_{f_4})F_2$ en $Me'X_2$.

Derhalve kan met behulp van de bovenstaand beschreven werkwijze fosfor-IV, beantwoordend aan de formule

$$(Me_{1-f_4},Mg_{f_4})F_2.Me'X_2:d_4Eu^{2+}$$

waarin Me, Me', X, d_4 en f_4 dezelfde betekenis hebben als bovenstaand vermeld, worden verkregen.

Fosfor-IV vertoont een zeer doelmatige emissie van bijna ultraviolet tot blauw licht onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen. Fig.11 toont de emissiespectra van verschillende typen van fosfor-IV onder excitatie door röntgenstralen. Zoals uit fig.11 blijkt vertoont fosfor-IV een bijna ultraviolette tot blauwe emissie en bij een toename van de hoeveelheid (f_4-waarde) magnesium, dat een bestanddeel van het gastheermateriaal uitmaakt, verschuift de emissiepiek geleidelijk naar langere golflengten waarbij de blauwe emissie geleidelijk groter wordt. Hoewel fig.11 een grafiek is, waarin

de emissiespectra van de $(Ba_{1-f_4},Mg_{f_4})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$ fosforen onder excitatie door röntgenstralen zijn weergegeven, is ook bevestigd dat in het geval van fosforen van hetzelfde type met andere samenstellingen dan de bovenstaande of in het geval van excitatie door ultraviolette stralen en kathodestralen, bij een toenemende hoeveelheid magnesium, dat een bestanddeel van het gastheermateriaal vormt, de emissiepiek geleidelijk naar langere golflengten verschuift en de blauwe emissie geleidelijk groter wordt.

v) Fosfor-V.

"Fosfor-V" wordt op de volgende wijze bereid.

Men gebruikt de volgende uitgangsmaterialen:

1) een aardalkalimetaalfluoride, beantwoordend aan de formule MeF_2 (waarin Me tenminste één van de groep barium, strontium en calcium voorstelt),

2) magnesiumfluoride, beantwoordend aan de formule MgF_2,

3) een aardalkalimetaalhalogenide, beantwoordend aan de formule $Me'X_2$ (waarin Me' tenminste één van de groep barium, strontium en calcium en X tenminste één van de groep chloor en broom voorstellen),

4) een kaliumhalogenide, beantwoordend aan de formule KX' (waarin X' tenminste één van de groep chloor en broom voorstelt), en

5) tenminste één europiumhalogenide, beantwoordend aan de formule $EuX"_3$ (waarin X" tenminste één van de groep chloor, broom en fluor voorstelt), europiumoxyde (Eu_2O_3) en europiumverbindingen die bij hoge temperaturen gemakkelijk in Eu_2O_3 kunnen worden omgezet zoals europiumnitraat, europiumsulfaat enz.

De bovenstaand vermelde vijf uitgangsmaterialen worden afgewogen in een stoechiometrische verhouding beantwoordend aan de formule

$$(Me_{1-f_5},Mg_{f_5})F_2.Me'X_2.b_5KX'.d_5Eu^{3+}$$

waarin Me, Me', X en X' dezelfde betekenis als bovenstaand vermeld hebben en b_5, d_5 en f_5 getallen zijn, die voldoen aan de voorwaarden $0 < b_5 \leq 1,5$, $0,001 \leq d_5 \leq 0,20$ en $0 < f_5 \leq 1$, en met behulp van een kogelmolen, een mengmolen enz. goed gemengd. Met het oog op de emissiedoelmatigheid en de nagloeiingseigenschappen voldoen b_5, d_5 en f_5 bij voorkeur aan de voorwaarden $0,005 \leq b_5 \leq 0,70$, $0,01 \leq d_5 \leq 0,10$ en $0 < f_5 \leq 0,50$. Bovendien is wanneer $f_5 = 1$ in het bovenstaande mengsel

d.w.z. wanneer het mengsel beantwoordt aan formule

$$MgF_2.Me'X_2.b_5KX'.d_5Eu^{3+}$$

uitgangsmateriaal 1) in de bovenstaande vijf uitgangsmaterialen vanzelfsprekend overbodig. Voorts kan een vaak bij de bereiding van complexe halogenidefosforen toegepaste flux zoals een ammoniumhalogenide (b.v. NH_4Cl, NH_4Br, $NH_4F.HF$) of iets dergelijks tezamen met de bovenstaand vermelde vier of vijf uitgangsmaterialen worden toegepast.

Vervolgens wordt het bovenstaand vermelde uitgangsmaterialenmengsel in een warmtebestendige houder geplaatst en verhit. De verhittingsomstandigheden zijn volledig gelijk aan die van het geval van de bereiding van fosfor-I.

Na de verhitting wordt het verhitte prodúkt aan de gewoonlijk bij de bereiding van fosforen toegepaste behandelingen zoals wassen, drogen, zeven enz. onderworpen. Bovendien wordt de wasbehandeling na de verhitting ook met koud water beneden 15°C of met een organisch oplosmiddel zoals aceton, ethylacetaat, butylacetaat, ethylalcohol enz. zoals in het geval van de bereiding van fosfor-I uitgevoerd. De reden hiervoor is dat de complexe habgeniden die het gastheermateriaal van de fosfor uitmaken, in heet of warm water neigen te ontleden en derhalve wanneer het produkt met heet of warm water gewassen wordt zoals in het geval van de bereiding van gewone fosforen het produkt geleidelijk vanaf het kristaloppervlak ontleedt in $(Me_{1-f_5},Mg_{f_5})F_2$, $Me'X_2$ en KX'.

In dit geval voert men de wasbewerking echter bij voorkeur met koud water uit. De redenen hiervoor zijn als volgt:

1) een fosfor met een hoge dispergeerbaarheid wordt verkregen wanneer het wassen wordt uitgevoerd met koud water,

2) wanneer in het bijzonder een flux bij de verhitting wordt toegepast kan de flux gemakkelijker uit het verhitte produkt door wassen met koud water worden verwijderd,

3) in het geval dat het organische oplosmiddel voor het wassen wordt toegepast bestaat er een mogelijkheid dat brand uitbreekt bij de droogtrap na het wassen, maar een dergelijke mogelijkheid is in het geval dat koud water wordt gebruikt niet aanwezig,

4) het gebruik van koud water voor het wassen is economisch voor-

deliger dan het gebruik van organisch oplosmiddel.

Wanneer het verhitte produkt echter met koud water gewassen is wordt de kaliumhalogenide (KX') component van het gastheermateriaal van de fosfor opgelost. Fig.12 geeft een grafiek, waarin de relatie tussen de hoeveelheid (b_5-waarde) van KX' van fosfor-V voor het wassen met koud water en de hoeveelheid (b_5-waarde) van het resterende KX' na het wassen met koud water is aangegeven. Hoewel fig.12 een grafiek geeft, waarin de relatie tussen de b_5-waarde van de specifieke fosfor $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.b_5KCl:0,06Eu^{2+}$ voor het wassen met koud water en de b_5-waarde van dezelfde fosfor nadat deze één keer met koud water gewassen is in een hoeveelheid van 1 dm^3 per 200 g van de fosfor is weergegeven, werd door proefnemingen bevestigd, dat in het geval van fosforen van hetzelfde type als het bovenstaande met van bovenstaande formule afwijkende samenstellingen, de relatie tussen de b_5-waarde vóór het wassen en de b_5-waarde na het wassen nagenoeg hetzelfde is als de in fig.12 weergegeven relatie wanneer de wasomstandigheden gelijk zijn. Zoals uit fig.12 blijkt wordt, wanneer de fosfor met een b_5-waarde van 1,5, wat de bovengrens voor de hoeveelheid KCl is, met koud water gewassen wordt, de b_5-waarde na het wassen 0,5. D.w.z. dat wanneer de fosfor met de formule $(Me_{1-f_5},Mg_{f_5})F_2.Me'X_2.b_5KX':d_5Eu^{2+}$, waarin Me en Me' ieder tenminste één uit de groep barium, strontium en calcium voorstellen; X en X' elk tenminste één uit de groep chloor en broom voorstellen; en b_5, d_5 en f_5 getallen zijn, die aan de volgende voorwaarden voldoen: $0 < b_5 \leq 1,5$, $0,001 \leq d_5 \leq 0,20$ en $0 < f_5 \leq 1$, eenkeer met koud water gewassen wordt in een hoeveelheid van 1 dm^3 per 200 g van de fosfor, de samenstelling van de fosfor als volgt wordt:

$$(Me_{1-f_5},Mg_{f_5})F_2.Me'X_2.b_5KX':d_5Eu^{2+}$$

waarin Me, Me', X, X', d_5 en f_5 dezelfde betekenis hebben als in bovenstaande formule en b_5 een getal is, dat voldoet aan de volgende voorwaarde: $0 < b_5 \leq 0,5$.

Bovendien werd door proefnemingen bevestigd, dat wanneer de fosfor-V één keer met koud water in een hoeveelheid van 1 dm^3 per 200 g van de fosfor wordt gewassen zoals bovenstaand beschreven, de gewassen fosfor een voldoende hoge dispergeerbaarheid vertoont.

De fosfor-V vertoont een zeer doelmatige emissie van bijna-ultraviolet tot blauw licht onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen en heeft eveneens uitstekende nagloeiingseigenschappen.

De fig.13 en 14 tonen de emissiespectra van verschillende typen van fosfor-V. Fig.13 is een grafiek, waarin de emissiespectra van de fosfor-V zijn weergegeven, wanneer de hoeveelheid van KX' (b_5-waarde) constant gehouden wordt en de hoeveelheid magnesium (f_5-waarde) veranderd wordt en fig.14 is een grafiek, waarin de emissiespectra van de fosfor-V worden getoond, wanneer de hoeveelheid magnesium (f_5-waarde) constant gehouden wordt en de hoeveelheid KX' (b_5-waarde) veranderd wordt. Zoals uit de fig.13 en 14 blijkt vertoont fosfor-V een bijna ultraviolette tot blauwe emissie en wanneer de hoeveelheden magnesium (f_5-waarde) en KX' (b_5-waarde), welke bestanddelen van het gastheermateriaal van de fosfor vormen, toenemen, wordt de blauwe emissie geleidelijk groter. Hoewel de fig.13 en 14 grafieken zijn, waarin de emissiespectra van de $(Ba_{1-f_5},Mg_{f_5})F_2.BaCl_2.b_5KCl:0,06Eu^{2+}$ fosforen onder excitatie door röntgenstralen zijn weergegeven, is eveneens bevestigd dat in het geval van de fosforen van hetzelfde type als het bovenstaande met van de bovenstaande formule afwijkende samenstellingen of in het geval van excitatie door ultraviolette stralen en kathodestralen bij toenemende hoeveelheden magnesium en KX' welke bestanddelen van het gastheermateriaal vormen, een geleidelijke vergroting van de blauwe emissie optreedt.

Zoals bovenstaand in de gedeelten i) t/m v) is vermeld vertonen de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding zeer doelmatige emissies onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen en is hun emissie doelmatigheid gelijk aan of hoger dan de emissiedoelmatigheid van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor.

In tabel B zijn de snelheden van de $CaWO_4$-fosfor, de Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor volgens de Japanse octrooipublikatie 42.582/1974 en de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding in combinatie met röntgenfilms van een normaal type onder ex-

citatie door röntgenstralen en de luminanties daarvan door excitatie door ultraviolette straling en kathodestralen weergegeven. In de tabel zijn de snelheden en de luminanties daarvan in relatieve waarden ten opzichte van die van de $CaWO_4$-fosfor, welke op 100 bepaald was, aangegeven.

Tabel B

	Fosfor	Excitatie door röntgenstralen (buisvoltage 80 KVp) radiografische snelheid	Excitatie door ultraviolette stralen (253,7 nm) luminantie	Excitatie door een elektronenbundel (versnellingsvoltage 20 KVp, stroomdichtheid 1µA/cm^2) luminantie
	$CaWO_4$ (P_5-B_3 bereid door Dai Nippon Tokyo Co., Ltd.)	100	100	100
	$BaF_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	330	30	40
	$BaF_2.BaBr_2:0,06Eu^{2+}$	350	30	40
	$SrF_2.SrCl_2.0,06Eu^{2+}$	250	30	40
	$SrF_2.SrBr_2:0,06Eu^{2+}$	280	30	40
	$CaF_2.SrCl_2.0,06Eu^{2+}$	100	60	80
fosfor-I	$BaF_2.BaCl_2.0,2KCl:0,06Eu^{2+}$	360	300	280
fosfor-I	$BaF_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	350	320	300
fosfor-I	$BaF_2.BaCl_2.KCl:0,06Eu^{2+}$	330	320	280
fosfor-I	$BaF_2.1,2BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	350	320	250
fosfor-I	$BaF_2.BaBr_2.0,4KBr:0,06Eu^{2+}$	360	300	280
fosfor-I	$(Ba_{0,5},Sr_{0,5})F_2.(Ba_{0,5},Sr_{0,5})Cl_2.0,2KCl:0,06Eu^{2+}$	300	250	250
fosfor-I	$BaF_2.SrBr_2.0,2KBr:0,06Eu^{2+}$	330	300	280
fosfor-I	$SrF_2.1,1SrCl_2.KCl:0,06Eu^{2+}$	270	300	300
fosfor-I	$SrF_2.0,9SrBr_2.0,5KBr:0,06Eu^{2+}$	270	250	280

Tabel B (vervolg)

	$BaF_2.(Ba_{0,6},Ca_{0,4})Cl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	240	300	250
	$CaF_2.CaCl_2.0,2KCl:0,06Eu^{2+}$	90	300	200
fosfor-II	$SrF_2.SrCl_2.0,5KCl.0,2SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	270	300	300
	$SrF_2.SrBr_2.KBr.0,4SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	270	250	280
	$BaF_2.BaCl_2.0,5KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	350	320	280
	$BaF_2.BaCl_2.KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	330	320	300
	$BaF_2.BaCl_2.1,5KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	330	330	300
	$BaF_2.1,2BaBr_2.0,5KBr.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	360	300	280
	$BaF_2.BaBr_2.0,5KBr.0,6BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	360	300	280
	$BaF_2.0,8BaCl_2.KCl.0,4SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	330	300	280
	$BaF_2.BaBr_2.0,5KCl.0,2SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	360	300	280
	$BaF_2.BaCl_2.KCl.0,2SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	300	250	250
	$(Ba_{0,6},Ca_{0,4})F_2.SrCl_2.0,5KCl.0,3BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	240	300	250
fosfor-III	$BaF_2.BaCl_2:0,04Eu^{2+},0,002Tb^{3+}$	400	60	80
	$BaF_2.BaCl_2:0,04Eu^{2+},0,02Tb^{3+}$	380	120	150
	$BaF_2.BaBr_2:0,04Eu^{2+},0,002Tb^{3+}$	420	80	120
	$BaF_2.BaBr_2:0,04Eu^{2+},0,02Tb^{3+}$	380	150	180
	$SrF_2.SrCl_2:0,04Eu^{2+},0,002Tb^{3+}$	360	60	80
	$SrF_2.SrBr_2:0,04Eu^{2+},0,002Tb^{3}$	390	90	140

8302533

Tabel B (vervolg)

fosfor-IV	$(Ba_{0,99},Mg_{0,01})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	360	80	80
	$(Ba_{0,99},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	400	100	120
	$(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	400	110	150
	$(Ba_{0,75},Mg_{0,25})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	380	130	150
	$(Ba_{0,5},Mg_{0,5})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	340	150	160
	$(Ba_{0,3},Mg_{0,7})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	200	180	180
	$MgF_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	120	200	200
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2:0,06Eu^{2+}$	420	110	90
	$MgF_2.BaBr_2:0,06Eu^{2+}$	150	200	200
	$(Sr_{0,9},Mg_{0,1})F_2.SrCl_2:0,06Eu^{2+}$	320	90	80
	$(Sr_{0,95},Mg_{0,05})F_2.SrBr_2:0,06Eu^{2+}$	350	100	80
	$(Sr_{0,5},Mg_{0,5})F_2.SrBr_2:0,06Eu^{2+}$	250	170	180
	$(Sr_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaBr_2:0,06Eu^{2+}$	380	90	90
fosfor-V	$(Ba_{0,99},Mg_{0,01})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	380	100	100
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	420	150	160
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,01KCl:0,06Eu^{2+}$ (1)	430	120	150
	$(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	420	200	190
	$(Ba_{0,5},Mg_{0,5})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	360	200	190
	$MgF_2.BaCl_2,0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	120	200	200
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.KBr:0,06Eu^{2+}$	440	200	180
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.0,03KBr:0,06Eu^{2+}$ (1)	450	150	150

Tabel B (vervolg)

fosfor-V	$(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaBr_2.KBr:0,06Eu^{2+}$	440	220	200
	$(Sr_{0,9},Mg_{0,1})F_2.SrCl_2.0,5KBr:0,06Eu^{2+}$	340	180	190
	$(Sr_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.0,5KBr:0,06Eu^{2+}$	400	170	190
	$(Sr_{0,95},Mg_{0,05})F_2.SrBr_2.KBr:0,06Eu^{2+}$	340	200	200

(1) Deze fosfor werd verkregen door de direct hierboven staande fosfor één keer met koud water te wassen in een hoeveelheid van 1 dm^3 per 200 g van de fosfor na de verhitting.

Zoals uit tabel B blijkt is de snelheid van de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding in combinatie met een röntgenfilm van een gewoon type onder excitatie door röntgenstralen gelijk aan of sneller dan die van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor en veel hoger dan die van de $CaWO_4$-fosfor, die reeds lang als röntgenstralingfosfor bekend is. De bovenstaande feiten betekenen, dat de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding een zeer doelmatige emissie onder excitatie door röntgenstralen vertonen en dat de emissiespectra van de fosforen volgens de uitvinding samenvallen met de spectrale gevoeligheid van een gewone röntgenfilm. Zoals uit tabel B volgt vertonen de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding bovendien een veel hogere luminantie dan die van de $CaWO_4$-fosfor en de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor onder excitatie door ultraviolette stralen en kathodestralen. De redenen waarom de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding een dergelijke veel hogere luminantie vertonen dan die van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor onder excitatie door ultraviolette stralen en kathodestralen zijn:

1) in fosfor-I wordt de emissie in het blauwe gebied vergroot door de toepassing van KX' naast MeF_2 en $Me'X_2$ als bestanddelen van het gastheermateriaal,

2) in fosfor-II wordt de emissie in het blauwe gebied vergroot door de toepassing van KX' en $Me''SO_4$ naast MeF_2 en $Me'X_2$ als bestanddelen van het gastheermateriaal,

3) in fosfor-III wordt de emissie in het bijna ultraviolette gebied door Eu^{2+} gesensibiliseerd en tegelijkertijd wordt de emissie van het groene gebied door Tb^{3+} vergroot door het gebruik van Tb^{3+} naast Eu^{2+} als activator,

4) in fosfor-IV wordt de emissie in het blauwe gebied vergroot door het gebruik van MgF_2 en KX' naast MeF_2 en $Me'X_2$ als bestanddelen van het gastheermateriaal, en

5) in fosfor-V wordt de emissie in het blauwe gebied vergroot door de toepassing van MgF_2 naast MeF_2 en $Me'X_2$ als bestanddelen van het gastheermateriaal.

Bovendien hebben fosfor-I, fosfor-II en fosfor-V van de complexe

halogenidefosforen volgens de uitvinding een kortere nagloeiing onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen dan de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenide-fosforen.

In tabel C zijn de nagloeiingseigenschappen van de $CaWO_4$-fosfor, de Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosforen volgens de Japanse octrooipublikatie 42.582/1974 en voorts fosfor-I, fosfor-II en fosfor-V volgens de uitvinding onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen vermeld. In de tabel worden de nagloeiingseigenschappen getoond aan de hand van de 1/10 vervaltijd.

8302533

Tabel C

Fosfor	Excitatie door röntgenstralen (buisvoltage 80 KVp) 1/10 vervaltijd (msec)	Excitatie door ultraviolette stralen (253,7 nm) 1/10 vervaltijd (msec)	Excitatie door een elektronenbundel (versnellingsvoltage 20 KVp, stroomdichtheid 1μA/cm^2) 1/10 vervaltijd (msec)
$CaWO_4$ (P_5-B_3 bereid door Dai Nippon Tokyo Co., Ltd.)	1	5	1
$BaF_2.BaCl_2.:0,06Eu^{2+}$	20	70	25
$BaF_2.BaBr_2:0,06Eu^{2+}$	25	70	30
$SrF_2.SrCl_2:0,06Eu^{2+}$	10	30	8
$CaF_2.SrCl_2:0,06Eu^{2+}$	8	30	8
$BaF_2.BaCl_2.0,2KCl:0,06Eu^{2+}$	2	15	5
$BaF_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	1,5	12	3
$BaF_2.BaCl_2.KCl:0,06Eu^{2+}$	1	10	2
$BaF_2.1,2BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	1,5	10	2,5
$BaF_2.BaBr_2.0,4KBr:0,06Eu^{2+}$	3	20	8
$(Ba_{0,5},Sr_{0,5})F_2.(Ba_{0,5},Sr_{0,5})Cl_2.0,2KCl:0,06Eu^{2+}$	3	20	7
$BaF_2.SrBr_2.0,2KBr:0,06Eu^{2+}$	1,5	20	6
$SrF_2.1,1SrCl_2.KCl:0,06Eu^{2+}$	1	10	3
$SrF_2.0,9SrBr_2.0,5KBr:0,06Eu^{2+}$	2	15	6
$BaF_2.(Ba_{0,6},Ca_{0,4})Cl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	2	15	5

fosfor-I

Tabel C (vervolg)

	$CaF_2.CaCl_2.0,2KCl:0,06Eu^{2+}$	1	12	5
fosfor-II	$SrF_2.SrCl_2.0,5KCl.0,2SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	1	10	3
	$SrF_2.SrBr_2.KBr.0,4SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	2	15	6
	$BaF_2.BaCl_2.0,5KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	2	15	3
	$BaF_2.BaCl_2.KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	1,5	12	3
	$BaF_2.BaCl_2.1,5KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	1	10	2
	$BaF_2.1,2BaBr_2.0,5KBr.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	4	20	10
	$BaF_2.BaBr_2.0,5KBr.0,6BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	3	20	8
	$BaF_2.0,8BaCl_2.KCl.0,4SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	3	20	6
	$BaF_2.BaBr_2.0,5KCl.0,2SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	3	20	5
	$BaF_2.BaCl_2.KCl.0,2SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	2	20	7
	$(Ba_{0,6},Ca_{0,4})F_2.SrCl_2.0,5KCl.0,3BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	2	15	5
fosfor-V	$(Ba_{0,99},Mg_{0,01})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	0,5	8	0,5
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	0,5	8	0,5
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,01KCl:0,06Eu^{2+}$ (1)	1,0	10	1,0
	$(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	0,5	8	0,5
	$(Ba_{0,5},Mg_{0,5})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	0,5	8	1,0
	$MgF_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	2,0	12	3,0
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.KBr:0,06Eu^{2+}$	1,0	10	1,5
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.0,03KBr:0,06Eu^{2+}$ (1)	1,5	12	2,0

8302533

Tabel C (vervolg)

fosfor-V	$(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaBr_2.KBr:0,06Eu^{2+}$	1,0	10	1,0
	$(Sr_{0,9},Mg_{0,1})F_2.SrCl_2.0,5KBr:0,06Eu^{2+}$	0,5	7	0,5
	$(Sr_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.0,5KBr:0,06Eu^{2+}$	1,0	10	1,5
	$(Sr_{0,95},Mg_{0,05})F_2.SrBr_2.KBr:0,06Eu^{2+}$	1,0	10	1,0

(1) Deze fosfor werd verkregen door de direct daarboven staande fosfor één keer te wassen met koud water in een hoeveelheid van 1 dm^3 per 200 g van de fosfor.

Zoals uit tabel C blijkt zijn fosfor-I, fosfor-II en fosfor-V superieur aan de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosforen in nagloeiingseigenschappen met betrekking tot excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen, d.w.z. dat de fosforen volgens de uitvinding een kortere nagloeiingsperiode vertonen. Hierdoor wordt aangetoond, dat deze complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding een zeer doelmatige emissie onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen vertonen en goed gebruikt kunnen worden als fosforen voor röntgenbeeldomzetters, fluorescerende lampen en kathodestraalbuizen.

Bovendien zijn de nagloeiingseigenschappen van fosfor-III en fosfor-IV nagenoeg gelijk aan die van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosforen.

Zoals bovenstaand vermeld vertonen de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding een zeer doelmatige bijna ultraviolette tot blauwe emissie (fosfor-I, fosfor-II, fosfor-IV en fosfor-V) of een zeer doelmatige bijna ultraviolette tot groene emissie (fosfor-III) onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen, vertonen tevens uitstekende nagloeiingseigenschappen (fosfor-I, fosfor-II en fosfor-V), en zijn uitstekend geschikt als fosforen voor röntgenbeeldomzetters, fluorescerende lampen en kathodestraalbuizen.

In het volgende zullen röntgenbeeldomzetters met fluorescerende lagen, die de complexe halogenidefosforen omvatten, nader worden toegelicht.

Men is zich de laatste jaren algemeen bewust geworden van het gevaar van röntgenstralen bij gebruik in de medische diagnose en bestaat een sterke behoefte aan het vinden van wegen om de patiëntdosis te verkleinen. Indien de voor röntgenbeeldomzetters toegepaste fosforen moeten bijdragen aan de verkleining van de patiëntdosis, moeten ze een goede röntgenstralingabsorptie en een zeer doelmatige emissie onder excitatie door röntgenstralen vertonen. Ook is het nodig dat ze een korte nagloeiing vertonen en voorts, in het bijzonder wanneer ze in een radiogram onder toepassing van röntgenfilms worden gebruikt, moeten ze emissiespectra bezitten, die samenvallen met de spectrale ge-

voeligheid van de röntgenfilms. Ook moet de snelheid van het radiogramsysteem, dat samengesteld is uit de combinatie van röntgenfilms en röntgenbeeldomzetters, hoog en de beeldkwaliteit uitstekend zijn.

De complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding zijn geschikt als fosforen voor röntgenbeeldomzetters omdat ze een betrekkelijk goede röntgenabsorptie vertonen dank zij de aanwezigheid van aardalkalimetalen met een goede röntgenabsorptie, vertonen een zeer doelmatige emissie onder excitatie door röntgenstralen zoals eerder beschreven en in het bijzonder een korte nagloeiing in het geval van fosfor-I, fosfor-II en fosfor-V. Bovendien zijn de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding ook geschikt als fosforen voor röntgenbeeldomzetters, in het bijzonder als fosforen voor versterkingsschermen en fluorescerende schermen, die worden gebruikt voor radiogrammen omdat de emissiespectra daarvan samenvallen met de spectrale gevoeligheid van gewone röntgenfilms en omdat de beeldkwaliteit uitstekend is.

Een versterkingsscherm en een fluorescerend scherm bestaan in principe uit een drager zoals een vel, een kunststoffilm enz., en een fluorescerende laag, die op één oppervlak van de drager is gevormd. De fluorescerende laag is een dispersie van een fosfor in een harsachtig bindmiddel en gewoonlijk wordt het oppervlak van de fluorescerende laag (het oppervlak daarvan dat tegenover de dragerzijde ligt) in het versterkingsscherm beschermd door een doorzichtige beschermende laag zoals een polyethyleentereftalaatlaag enz. Voorts heeft het versterkingsscherm gewoonlijk een reflecterende laag of een absorberende laag, welke gevormd is tussen de drager en de fluorescerende laag en bovendien is in versterkingsschermen, die voor technische radiogrammen voor niet-destructief onderzoek van materialen worden gebruikt een metaalfoelie tussen de drager en de fluorescerende laag gevormd.

In tabel D is de snelheid, de scherpte en de filmdichtheid van de nagloeiing door een versnelde proef van de versterkingsschermen volgens de uitvinding weergegeven, waarbij de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding samen met die van de gebruikelijk toegepaste versterkingsschermen op basis van $CaWO_4$-fosfor en de versterkingsschermen op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor ter vergelijking zijn toegepast. De in de

tabel weergegeven snelheid is de snelheid wanneer het versterkingsscherm gecombineerd wordt met een normale röntgenfilm bij een röntgenbuisvoltage van 80KVp en is aangegeven met een relatieve waarde, wanneer de snelheid van een versterkingsscherm van een type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor op 100 is bepaald. De scherpte wordt aangetoond door de MTF-waarde met een ruimtefrequentie van 2,0 lijnen/mm. Met "filmdichtheid van de nagloeiing door een versnelde proef" wordt de dichtheid bedoeld, wanneer het versterkingsscherm eerst gedurende 90 seconden onder een röntgenbuisvoltage van 65 KVp en een röntgenbuisstroom van 3 mA aan röntgenstralen is blootgesteld en vervolgens na 1 seconde in nauw contact is gebracht met een gewone röntgenfilm, waarbij men scherm en film gedurende 30 minuten met elkaar in contact laat voordat de fotografische film ontwikkeld wordt. Hoe hoger de waarde van de filmdichtheid is, des te langer duurt de nagloeiing.

De in deze proef toegepaste versterkingsschermen op basis van de $CaWO_4$-fosfor waren in de handel verkrijgbare versterkingsschermen, verkocht onder de handelsnamen van FS, MS en HS en vervaardigd door Dai Nippon Tokyo Co., Ltd. De versterkingsschermen op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor en de versterkingsschermen op basis van de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding hadden beide tussen de drager en de enkele fluorescerende laag van de complexe halogenidefosforen een absorberende laag van gasroetpoeder, gedispergeerd in een harsachtig bindmiddel, waarbij de gemiddelde korrelgrootte van de toegepaste fosforen 5,0 µ in elk geval was en de standaarddeviatie ($\log \sigma$) 0,40 bedroeg in de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor en in fosfor-I, fosfor-II en fosfor-V volgens de uitvinding en 0,45 bedroeg in fosfor-III en fosfor-IV volgens de uitvinding. Het bekledingsgewicht van de fosfor bedroeg 50 mg/cm^2 in het geval dat fosfor-I en fosfor-II werd gebruikt, 30 mg/cm^2 in het geval dat fosfor-III, fosfor-IV en fosfor-V werd gebruikt, en 50 mg/cm^2 en 30 mg/cm^2 in het geval dat de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor werd toegepast.

8302533

Tabel D

Versterkingsscherm	Snelheid (relatieve waarde)	Scherpte (MTF-waarde)	Filmdichtheid van de nagloeiing door een versnelde proef (D)
$CaWO_4$ van het type met grote scherpte (FS vervaardigd door Dai Nippon Tokoy,Co., Ltd.)	100	0,45	0,5
middentype $CaWO_4$ (NS vervaardigd door Dai Nippon Tokyo Co., Ltd.)	160	0,47	0,5
$CaWO_4$ van het type met hoge snelheid (HS vervaardigd door Dai Nippon Tokyo Co., Ltd.)	240	0,37	0,6
$BaF_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$ (bekledingsgewicht 50 mg/cm^2)	550	0,42	1,7
$BaF_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$ (bekledingsgewicht 30 mg/cm^2)	330	0m45	1,7
fosfor-I $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	580	0,45	0,6
$BaF_2.1,1BaCl_2.KCl:0,06Eu^{2+}$	580	0,45	0,5
$BaF_2.1,2BaBr_2.0,4KBr:0,06Eu^{2+}$	600	0,45	0,8
$SrF_2.1,1SrCl_2.KCl:0,06Eu^{2+}$	450	0,42	0,6
$BaF_2.(Ba_{0,6},Ca_{0,4})Cl_2.0,2KCl:0,06Eu^{2+}$	400	0m45	0,6

Tabel D (vervolg)

fosfor-II	$SrF_2.SrCl_2.0,5KCl.0,2SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	450	0,55	0,5
	$BaF_2.BaCl_2.0,5KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	580	0,53	0,6
	$BaF_2.BaCl_2.KCl.0,4BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	550	0,55	0,6
	$BaF_2.BaCl_2.1,5KCl.0,1BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	550	0,55	0,5
	$BaF_2.BaBr_2.0,5KBr.0,6BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	600	0,50	0,8
	$BaF_2.SrCl_2.KCl.0,2SrSO_4:0,06Eu^{2+}$	500	0,54	0,5
	$(Ba_{0,6}.Ca_{0,4})F_2.SrCl_2.0,5KCl.0,3BaSO_4:0,06Eu^{2+}$	400	0,54	0,6
fosfor-III	$BaF_2.BaCl_2:0,04Eu^{2+},0,002Tb^{3+}$	400	0,48	1,6
	$BaF_2.BaCl_2:0,04Eu^{2+},0,02Tb^{3+}$	390	0,49	1,5
	$BaF_2.BaBr_2:0,04Eu^{2+},0,002Tb^{3+}$	420	0,47	1,7
	$BaF_2.BaBr_2:0,04Eu^{2+},0,02Tb^{3+}$	400	0,48	1,6
	$SrF_2.SrCl_2:0,04Eu^{2+},0,002Tb^{3+}$	370	0,47	1,6
	$SrF_2.SrBr_2:0,04Eu^{2+},0,002Tb^{3+}$	390	0,47	1,7
fosfor-IV	$(Ba_{0,99},Mg_{0,01})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	360	0,51	1,5
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	400	0,53	1,5
	$(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$	400	0,53	1,4
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2:0,06Eu^{2+}$	420	0,52	1,6
	$(Sr_{0,95},Mg_{0,05})F_2.SrBr_2:0,06Eu^{2+}$	360	0,49	1,4

8302533

Tabel D (vervolg)

fosfor-V	$(Ba_{0,99},Mg_{0,01})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	380	0,55	0,5
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	420	0,54	0,6
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,01KCl:0,06Eu^{2+}$ (1)	430	0,54	0,7
	$(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	420	0,54	0,6
	$(Ba_{0,5},Mg_{0,5})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	330	0,55	0,5
	$(Sr_{0,9},Mg_{0,1})F_2.SrCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$	340	0,55	0,5
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.KBr:0,06Eu^{2+}$	440	0,52	0,7
	$(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.0,03KBr:0,06Eu^{2+}$ (1)	450	0,52	0,8
	$(Sr_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.0,5KBr:0,06Eu^{2+}$	400	0,52	0,6
	$(Sr_{0,9},Mg_{0,1})F_2.SrBr_2.KBr:0,06Eu^{2+}$	340	0,53	0,6

(1)De in dit versterkingsscherm toegepaste fosfor was verkregen door de fosfor, die gebruikt werd in het direct hierboven staande versterkingsscherm één keer met koud water te wassen in een hoeveelheid van 1 dm^3 per 200 g van de laatstgenoemde fosfor.

Zoals duidelijk blijkt uit de vergelijkingsresultaten van de versterkingsschermen (de vergelijking van het versterkingsscherm volgens de uitvinding met het versterkingsscherm op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor werd vanzelfsprekend uitgevoerd aan de hand van versterkingsschermen waarvan de bekleding dezelfde hoeveelheid fosfor bevatte) die in tabel D zijn aangegeven, hebben de versterkingsschermen op basis van fosfor-I volgens de uitvinding een snelheid welke nagenoeg gelijk is aan die van het versterkingsscherm op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor en een veel hogere snelheid dan het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor. Voorts heeft dit versterkingsscherm nagenoeg dezelfde scherpte als het versterkingsscherm op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor. Hoewel de scherpte van de versterkingsschermen volgens de uitvinding slechter kan zijn ten opzichte van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge snherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor, is hij beter ten opzichte van het versterkingsscherm van het type met hoge snelheid op basis van de $CaWO_4$-fosfor en nagenoeg gelijk aan die van een versterkingsscherm van het type met een middelmatige snelheid op basis van de $CaWO_4$-fosfor.

Ook hebben de versterkingsschermen op basis van fosfor-II volgens de uitvinding een snelheid welke nagenoeg gelijk aan of sneller dan de snelheid van het versterkingsscherm op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor is en een veel hogere snelheid dan het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor. De versterkingsschermen op basis van fosfor-II volgens de uitvinding hebben een betere scherpte dan het versterkingsscherm op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor en bovendien is hun scherpte nagenoeg gelijk aan die van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor.

Ook hebben de versterkingsschermen op basis van fosfor-III volgens de uitvinding een snelheid, welke nagenoeg gelijk aan of hoger dan die van de versterkingsschermen op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor is en ook een veel

hogere snelheid dan het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor. De versterkingsschermen op basis van fosfor-III hebben een scherpte welke nagenoeg gelijk is aan die van het versterkingsscherm op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor en hoewel de scherpte daarvan slechter kan zijn dan die van het versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor is het beter dan die van het versterkingsscherm van het type met hoge snelheid op basis van de $CaWO_4$-fosfor en nagenoeg gelijk aan die van het versterkingsscherm van het type met middelmatige snelheid op basis van de $CaWO_4$-fosfor.

Bovendien hebben de versterkingsschermen op basis van fosfor-IV volgens de uitvinding een snelheid, welke gelijk aan of hoger dan die van het versterkingsscherm op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor is en tevens een veel hogere snelheid dan het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor. De versterkingsschermen op basis van fosfor-IV hebben een scherpte, welke beter is dan die van het versterkingsscherm op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor en hoewel de scherpte daarvan slechter kan zijn dan de scherpte van het versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor is hij beter dan die van de versterkingsschermen van het type met hoge snelheid op basis van de $CaWO_4$-fosfor en die van het versterkingsscherm van het type met middelmatige snelheid op basis van de $CaWO_4$-fosfor, en ligt tussen de scherpte van het versterkingsscherm van het type met middelmatige snelheid op basis van de $CaWO_4$-fosfor en de scherpte van het versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor.

De versterkingsschermen op basis van fosfor-V volgens de uitvinding hebben een snelheid, welke gelijk aan of hoger dan die van het versterkingsscherm op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor is en een veel hogere snelheid dan het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor.

Ook hebben de versterkingsschermen op basis van fosfor-V een scherpte, welke beter is dan die van het versterkingsscherm op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenide-

fosfor en de scherpte daarvan is gelijk aan die van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor of ligt tussen de scherpte van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge scherpte en die van het versterkingsscherm van het type met middelmatige snelheid op basis van de $CaWO_4$-fosfor, en is beter dan die van het versterkingsscherm van het type met hoge snelheid op basis van de $CaWO_4$-fosfor en die van het versterkingsscherm van het type met middelmatige snelheid op basis van de $CaWO_4$-fosfor.

Zoals bovenstaand vermeld bezitten de versterkingsschermen op basis van de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding een scherpte van hetzelfde niveau als de gebruikelijke versterkingsschermen op basis van de $CaWO_4$-fosfor maar, zoals duidelijk uit tabel D blijkt, de scherpte is gewoonlijk lager naarmate de snelheid van een versterkingsscherm hoger is, en daarom is het om versterkingsschermen met een hoge snelheid te verkrijgen volgens de gebruikelijke technieken noodzakelijk om met betrekking tot de scherpte een aanzienlijk offer te brengen. De versterkingsschermen volgens de uitvinding zijn echter beter wat scherpte betreft in vergelijking tot tenminste de versterkingsschermen van het type met hoge snelheid op basis van de $CaWO_4$ fosfor en zijn ook veel beter wat betreft de snelheid in vergelijking tot deze gebruikelijke versterkingsschermen van het type met hoge snelheid.

Bovendien vertonen, zoals duidelijk uit tabel D blijkt, de versterkingsschermen op basis van fosfor-I, de versterkingsschermen op basis van fosfor-II en de versterkingsschermen op basis van fosfor-V een aanzienlijk lage filmdichtheid van nagloeiing door een versnelde proef in vergelijking tot die van het versterkingsscherm op basis van de Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor en bovendien zijn de filmdichtheidswaarden van de versterkingsschermen volgens de uitvinding nagenoeg gelijk aan die van het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor.

Zoals bovenstaand vermeld bevindt de scherpte van de versterkingsschermen volgens de uitvinding met een enkele fluorescerende laag van de complexe halogenidefosforen zich op hetzelfde niveau als die

van de versterkingsschermen op basis van de $CaWO_4$-fosfor en de snelheid van de versterkingsschermen volgens de uitvinding is bijna gelijk aan of hoger dan die van het versterkingsscherm op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor en veel beter dan het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor. Bovendien zijn de nagloeiingseigenschappen van de versterkingsschermen op basis van fosfor-I, de versterkingsschermen op basis van fosfor-II en de versterkingsschermen op basis van fosfor-V in het bijzonder veel beter dan die van de versterkingsschermen op basis van de gebruikelijke Eu^{2+}-geactiveerde aardalkalimetaalfluorhalogenidefosfor en bevinden zij zich op hetzelfde niveau als die van de versterkingsschermen op basis van de $CaWO_4$-fosfor.

Het versterkingsscherm volgens de uitvinding, dat een enkele fluorescerende laag van de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding omvat, is in hoofdzaak samengesteld uit een drager zoals een vel, kunststoffilm enz., en een fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor, gedispergeerd in een harsachtig bindmiddel zoals nitrocellulose enz., welke op de drager is gevormd. De fluorescerende laag kan op een gebruikelijke wijze zijn gevormd. De complexe halogenidefosfor wordt b.v. gemengd met een geschikte hoeveelheid van een bindmiddel zoals nitrocellulose en voorts wordt een geschikte hoeveelheid van een oplosmiddel toegevoegd aan het mengsel om een dispersie van de fosfor met een optimale viscositeit te vormen. De aldus bereide dispersie van de fosfor wordt op een drager aangebracht met behulp van een walsbekleder, een mesbekleder enz., gevolgd door drogen om een fluorescerende laag te verkrijgen. Bovendien wordt in het geval dat het versterkingsscherm de structuur heeft, welke een reflecterende laag, een absorberende laag of een metaalfoelie tussen de drager en de fluorescerende laag omvat, de dispersie van de fosfor op de vooraf op het oppervlak van de drager gevormde reflecterende laag, absorberende laag of metaalfoelie aangebracht, gevolgd door drogen om de fluorescerende laag te verkrijgen. In dit geval kunnen toevoegingen zoals een dispergeermiddel ter verbetering van de dispergeerbaarheid van de fosfor en een weekmaker, b.v. dibutylftalaat, methylftalylethyleenglycol enz. aan de dispersie van de fosfor bij de vorming van de fluorescerend-

de laag worden toegevoegd.

In de versterkingsschermen volgens de uitvinding bedraagt de geschikte hoeveelheid toegepaste fosfor 10 - 200 mg/cm^2, bij voorkeur 20 - 150 mg/cm^2. Ook bedraagt de gemiddelde korrelgrootte van de complexe halogenidefosfor bij voorkeur 3 - 10 µ, liefst 4 - 6 µ.

Over het algemeen hebben versterkingsschermen een doorzichtige beschermende laag op de fluorescerende laag om de fluorescerende laag te beschermen, en de versterkingsschermen volgens de uitvinding kunnen eveneens een dergelijke doorzichtige beschermende laag ter bescherming van in hoofdzaak de fluoresc erende laag tegen vocht of water omvatten. Volgens de uitvinding is het gewenst om de doorzichtige beschermende laag te vervaardigen van een voor gas niet doorlaatbare hars zoals polyvinylchloride, polyetheen, acrylhars enz.

Vanuit het oogpunt van de emissiedoelmatigheid, zijn nog meer geprefereerde gebieden voor de waarden a_1, b_1 en d_1 van de fosfor-I, die in het versterkingsscherm volgens de uitvinding, dat één enkele fluorescerende laag van een complexe halogenidefosfor omvat, wordt toegepast de volgende waarden: $0,95 \leqq a_1 \leqq 1,20$, $0,20 \leqq b_1 \leqq 1,00$ en $0,01 \leqq d_1 \leqq 0,10$. Eensgelijks worden de volgende waarden voor a_2, b_2, c_2 en d_2 van fosfor-II in hoge mate geprefereerd: $0,80 \leqq a_2 \leqq 1,20$, $0,20 \leqq b_2 \leqq 1,20$, $0,05 \leqq c_2 \leqq 0,40$ en $0,01 \leqq d_2 \leqq 0,10$; de volgende waarden voor d_4 en f_4 van fosfor-IV worden in hoge mate geprefereerd: $0,01 \leqq d_4 \leqq 0,10$ en $0 < f_4 \leqq 0,5$; de volgende waarden voor b_5, d_5 en f_5 van fosfor-V worden in hoge mate geprefereerd: $0,005 \leqq b_5 \leqq 0,70$, $0,01 \leqq d_5 \leqq 0,10$ en $0 < f_5 \leqq 0,50$.

Zoals bovenstaand vermeld is de fotogramsnelheid van het versterkingsscherm met een enkele fluorescerende laag van een complexe halogenidefosfor verscheidene keren hoger dan die van het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor en de scherpte van eerstgenoemde scherm nagenoeg gelijk aan die van het laatstgenoemde scherm. De korreligheid en het contrast van het eerstgenoemde versterkingsscherm is echter laag. De korreligheid en het contrast van het versterkingsscherm volgens de uitvinding met een enkele fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor kan worden verbeterd door de fluorescerende laag in de structuur op de hieronder beschreven wijze te vervaardigen.

Nu zal een ander type versterkingsscherm worden beschreven, waarin de korreligheid en het contrast zijn verbeterd.

Een vergelijking van de korreligheden van versterkingsschermen, waarin fosforen worden gebruikt die een hoge luminantie onder excitatie door röntgenstralen vertonen, moet worden uitgevoerd aan de hand van versterkingsschermen met dezelfde snelheid, omdat de radiogramkorreligheid veroorzaakt wordt door zowel de korreligheid van de film als door schermschakering. De korreligheid van een versterkingsscherm omvat een röntgenkwantumschakering. Derhalve leidt in een versterkingsscherm met hoge snelheid een vermindering van de blootstelling aan röntgenstralen tot een vermindering van röntgenkwanta en deze vermindering van röntgenkwanta leidt op zijn beurt tot een toename van de röntgenkwantumschakering. Daarom is het in vergelijking met de korreligheden van de versterkingsschermen van belang om de korreligheden van versterkingsschermen met dezelfde snelheid in het lage snelheidsgebied te vergelijken om de beïnvloeding van de röntgenkwantumschakering zo grondig mogelijk uit te schakelen.

Dienovereenkomstig zijn fosforen met lage luminantie bereid met nagenoeg dezelfde gemiddelde korrelgrootte en dezelfde fotogramsnelheid als de fosforen voor verschillende versterkingsschermen, versterkingsschermen met een enkele fluorescerende laag met dezelfde structuur en snelheid met behulp van de fosforen vervaardigd en de korreligheden van de verschillende versterkingsschermen vergeleken. De resultaten staan in tabel E. Bovendien bestaan er als werkwijzen om de korreligheden te evalueren fysische meetmethoden zoals de meting van de korreligheid door het Wiener-spectrum of de RMS-waarde, en psychologische waarnemingswerkwijzen zoals de werkwijze van paarvergelijkingen. Over het algemeen wordt de psychologische meetmethode toegepast voor het waarnemen van zeer geringe verschillen in korreligheid, welke niet gemakkelijk door de fysische meetmethode worden bepaald. In deze proef werd de paarvergelijkingsmethode toegepast, de korreligheid van elk versterkingsscherm door 10 personen geëvalueerd, en de resultaten staan in tabel E in de volgorde van toenemend wenselijke korreligheid.

Tabel E

Fosfor	volgorde
$CaWO_4$	1
$BaF_2.BaCl_2.KCl:Eu^{2+}$ (fosfor-I) $BaF_2.BaCl_2.1,5KCl.0,6BaSO_4:Eu^{2+}$ (fosfor-II) $BaF_2.BaCl_2:Eu^{2+},Tb^{3+}$ (fosfor-III) $(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaCl_2:Eu^{2+}$ (fosfor-IV) $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,01KCl:Eu^{2+}$ (fosfor-V) $BaFCl:Eu^{2+}$	4
$LaOBr:Tb$ $LaOBr:Tb,Tm$	3
$Y_2O_2S:Tb$	5
$ZnS:Ag$	6
$Gd_2O_2S:Tb$	2

Zoals uit tabel E blijkt, zijn de korreligheden van de versterkingsschermen op basis van fosfor-I, fosfor-II, fosfor-III, fosfor-IV en fosfor-V nagenoeg gelijk, maar niet zo goed en bovendien heeft het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor de beste korreligheid.

Vervolgens maakten de uitvinders een vergelijking tussen het contrast van de verschillende versterkingsschermen. Hiertoe werden versterkingsschermen vervaardigd op basis van de bovenstaand vermelde verschillende fosforen, een acrylharsplaat en een loodplaat met elk een dikte van 0,1 mm, welke naast elk van de versterkingsschermen waren geplaatst, radiografisch onderzocht onder toepassing van het versterkingsscherm, de hoeveelheid licht op de gedeelten, die overeenkomen met het tegen de acrylharsplaat geplaatste gedeelte en het tegen de loodplaat geplaatste gedeelte gemeten uit de fotografische dichtheden van deze gedeelten, en het contrast (C) berekend volgens de vergelijking:

$$C = \frac{E_{max} - E_{min}}{E_{max} + E_{min}}$$

waarin E_{max}: de hoeveelheid licht op het acrylharsplaatgedeelte
E_{min}: de hoeveelheid licht op het loodplaatgedeelte.

In dit geval bedroeg het röntgenbuisvoltage 80 KVp. De resultaten van de proef staan in tabel F, waarin de contrastwaarde is aangegeven als de relatieve waarde, wanneer de contrastwaarde van het versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS, vervaardigd door Dai Nippon Tokyo Co., Ltd.) op 100 is vastgesteld.

Tabel F

Fosfor	contrast
$CaWO_4$	100
$BaF_2.BaCl_2.KCl:Eu^{2+}$ (fosfor-I) $BaF_2.BaCl_2.1,5KCl.0,6BaSO_4:Eu^{2+}$ (fosfor-II) $BaF_2.BaCl_2:Eu^{2+},Tb^{3+}$ (fosfor-III) $(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaCl_2:Eu^{2+}$ (fosfor-IV) $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,01KCl:Eu^{2+}$ (fosfor-V) $BaFCl:Eu^{2+}$	85
LaOBr:Tb LaOBr:Tb,Tm	90
$Y_2O_2S:Tb$	100
ZnS:Ag	105
$Gd_2O_2S:Tb$	90

Zoals blijkt uit de in tabel F aangegeven resultaten vertonen de versterkingsschermen op basis van fosfor-I, fosfor-II, fosfor-III, fosfor-IV en fosfor-V een slechter contrast. Het versterkingsscherm op basis van ZnS:Ag-fosfor vertoonde het beste contrast, waarna het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor en daarna de fosfor op basis van $Y_2O_2S:Tb$ volgde. De in tabel F aangegeven resultaten betreffen het geval, dat het röntgenbuisvoltage 80 KVp bedroeg, maar de volgorde met betrekking tot de contrastkwaliteit was in het gewoonlijk bij medische diagnose toegepaste gebied van röntgenbuisvoltage (40 KVp - 120 KVp) hetzelfde.

De proefondervindelijke resultaten met betrekking tot de korreligheid en het contrast zoals bovenstaand vermeld tonen aan dat de versterkingsschermen op basis van de complexe halogenidefosforen slechter zijn en dat het versterkingsscherm, dat zowel een goede korreligheid als een goed contrast vertoont, het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor is. Het is derhalve duidelijk dat om de korreligheid en het contrast van het versterkingsscherm op basis van de complexe halogenidefosforen te verbeteren de complexe halogenidefosfor het beste kan worden gecombineerd met de $CaWO_4$-fosfor. Experimenteel is verder bevestigd, dat de verbetering van zowel de korreligheid als het contrast van het versterkingsscherm onmogelijk is wanneer de fluorescerende laag van het versterkingsscherm bestaat uit een uniform mengsel van de complexe halogenidefosfor en de $CaWO_4$-fosfor. Het versterkingsscherm, waarvan de fluorescerende laag uit een uniform mengsel van de complexe halogenidefosfor en de $CaWO_4$-fosfor bestaat, heeft een aanzienlijk beter contrast in vergelijking tot het versterkingsscherm, waarvan de fluorescerende laag uit de complexe halogenidefosfor bestaat, maar de korreligheid van het eerstgenoemde versterkingsscherm is gelijk aan die van het laatstgenoemde versterkingsscherm. Zowel de korreligheid als het contrast worden slechts verbeterd in het versterkingsscherm met een structuur, waarin een uit de $CaWO_4$-fosfor bestaande fluoresc erende laag gevormd wordt op een uit de complexe halogenide fosfor bestaande fluoresc erende laag.

Het versterkingsscherm volgens de uitvinding, dat een $CaWO_4$-fluorescerende laag omvat op een fluoresc erende laag van een complexe halogenidefosfor, kan volgens nagenoeg dezelfde werkwijze worden verkregen als het versterkingsscherm, dat een enkele fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor omvat, behalve dat de bekledingsdispersies van de complexe halogenidefosfor en de $CaWO_4$-fosfor afzonderlijk worden bereid en beide in de genoemde volgorde op een drager worden aangebracht om twee fluorescerende lagen te vormen.

Met het oog op de emissiedoelmatigheid voldoen de waarden van a_1, b_1 en d_1 van fosfor-I, toegepast in de fluorescerende lagen van de versterkingsschermen volgens de uitvinding met twee fluorescerende lagen, bij voorkeur aan de volgende voorwaarden: $0{,}95 \leq a_1 \leq 1{,}20$,

$0,20 \leqq b_1 \leqq 1,00$ en $0,01 \leqq d_1 \leqq 0,10$. Voor fosfor-II gelden de volgende voorkeursgebieden voor de waarden van a_2, b_2. c_2 en d_2: $0,80 \leqq a_2 \leqq 1,20$, $0,20 \leqq b_2 \leqq 1,20$, $0,05 \leqq c_2 \leqq 0,40$ en $0,01 \leqq d_2 \leqq 0,10$; voor de waarden van d_4 en f_4 van fosfor-IV geldt bij voorkeur: $0,01 \leqq d_4 \leqq 0,10$ en $0 \quad f_4 = 0,5$; voor de waarden van b_5, d_5 en f_5 van fosfor-V geldt bij voorkeur: $0,005 \leqq b_5 \leqq 0,70$, $0,01 \leqq d_5 \leqq 0,10$ en $0 < f_5 \leqq 0,50$.

Met het oog op de snelheid en de scherpte van de verkregen versterkingsschermen wordt bij voorkeur een complexe halogenidefosfor gebrjikt met een gemiddelde korrelgrootte van 3 - 10 µ en een standaarddeviatie (log σ) beneden 0,60. Liefst heeft de fosfor een korrelgrootte van 4 - 6 µ. Met het oog op de snelheid en de scherpte van de verkregen versterkingsschermen bedragen het bekledingsgewicht van de complexe halogenidefosfor in de fluorescerende laag van de fosfor en de dikte van de fluorescerende laag bij voorkeur resp. 5 - 150 mg/cm^2 en 20 - 400 µ. Liefst bedragen het bekledingsgewicht van de fosfor en de dikte van de fluorescerende laag resp. 10 - 80 mg/cm^2 en 30 - 300 µ.

Om de verschillende vereisten voor de $CaWO_4$-fosfor bevattende fluorescerende laag, die op de fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor moet worden gevormd, te bepalen werden verschillende versterkingsschermen vervaardigd met een constante fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor en met variërende gemiddelde korrelgrootten van de $CaWO_4$-fosforen in de fluorescerende lagen van de $CaWO_4$-fosforen, variërende bekledingsgewichten van de $CaWO_4$-fosforen en variërende dikten van de fluorescerende lagen en de snelheden, scherpten en korreligheden van de verkregen versterkingsschermen gemeten. De resultaten zijn weergegeven in de fig.15A en 15B tot de fig.18A en 18B.

De fig.15A en 15B zijn grafieken, waarin de relatie tussen de snelheid van de versterkingsschermen en het bekledingsgewicht van de $CaWO_4$-fosfor in de $CaWO_4$-fluorescerende laag en tussen de snelheid en de dikte van de $CaWO_4$-fluorescerende laag van de versterkingsschermen zijn weergegeven. In deze figuren is de snelheid langs de Y-as gegeven als een relatieve waarde, gebaseerd op de snelheid van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de

$CaWO_4$-fosfor (bovenstaand vermeld FS), welke op 100 was vastgelegd. De fig.16A en 16B zijn grafieken, waarin de relatie tussen de scherpte van de versterkingsschermen en het bekledingsgewicht van de $CaWO_4$-fosfor in de $CaWO_4$-fluorescerende laag en tussen de scherpte en de dikte van de $CaWO_4$-fluorescerende laag van de versterkingsschermen zijn weergegeven. In deze figuren is de scherpte langs de Y-as gegeven als een relatieve waarde, gebaseerd op de MTF-waarde van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS), welke op 100 was vastgesteld. Uit de fig.17A en 17B blijken grafieken, waarin de relatie tussen de korreligheid van de versterkingsschermen en het bekledingsgewicht van de $CaWO_4$-fosfor in de $CaWO_4$-fluorescerende laag en tussen de korreligheid en de dikte van de $CaWO_4$-fluorescerende laag van de versterkingsschermen zijn weergegeven. In deze figuren is de korreligheid langs de Y-as uitgezet als de RMS-waarde wanneer de filmdichtheid (D) 0,8 bedraagt en de ruimtefrequentie 0 - 5 lijnen/mm is. De fig.18A en 18B zijn grafieken, waarin de relatie tussen het contrast van de versterkingsschermen en het bekledingsgewicht van de $CaWO_4$-fosfor in de $CaWO_4$-fluorescerende laag en tussen het contrast en de dikte van de $CaWO_4$-fluorescerende laag van de versterkingsschermen zijn weergegeven. In deze figuren is het contrast als een relatieve waarde gegeven, gebaseerd op het contrast van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS), welke was vastgesteld op 100. Het contrast werd op dezelfde wijze gemeten als in het geval van tabel F. De versterkingsschermen, waarvan de eigenschappen in de fig.15A, 16A, 17A en 18A zijn weergegeven, werden vervaardigd onder toepassing van de $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-II) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 µ, en een standaarddeviatie ($\log \sigma$) van 0,40; het bekledingsgewicht van de complexe halogenidefosfor in de fluorescerende laag van de fosfor en de dikte van de fluorescerende laag in deze versterkingsschermen werden resp. op 30 mg/cm^2 en 100 µ bepaald. De versterkingsschermen, waarvan de eigenschappen in de fig. 15B, 16B, 17B en 18B zijn weergegeven, werden vervaardigd onder toepassing van de $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,01KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-V) met een gemiddelde korrelgrootte van 4,8 µ en een standaarddeviatie

(log σ)van 0,38; het bekledingsgewicht van de complexe halogenidefosfor in de fluorescerende laag van de fosfor en de dikte van de fluorescerende laag in deze versterkingsschermen werden resp. op 30 mg/cm^2 en 100 µ vastgelegd. De krommen a, b, c en d in de fig.15A en 15B tot de fig.18A en 18B representeren de gevallen, waarin de gemiddelde korrelgrootten van de $CaWO_4$-fosforen resp. 1,0 µ, 3,0 µ, 6,0 µ en 12,0 µ bedragen (de standaarddeviatie bedraagt in elk geval 0,40).

Uit de fig.15A en 15B tot de fig.18A en 18B is het duidelijk dat de versterkingsschermen volgens de uitvinding op basis van twee fluorescerende lagen een hoge snelheid hebben en een met betrekking tot scherpte, korreligheid en contrast superieure beeldkwaliteit vertonen. Voorts blijkt duidelijk uit de fig.17A, 17B, 18A en 18B dat de korrelgrootte van de $CaWO_4$-fosfor niet veel invloed op de korreligheid en het contrast van de versterkingsschermen heeft. Het is echter ook uit de fig.15A, 15B, 16A en 16B duidelijk, dat de korrelgrootte van de $CaWO_4$-fosfor een grote invloed uitoefent op de snelheid en de scherpte van de versterkingsschermen. Wanneer de korrelgrootte van de $CaWO_4$-fosfor groter is stijgt de snelheid van het versterkingsscherm maar wordt de scherpte daarvan kleiner. Wanneer de korrelgrootte van de $CaWO_4$-fosfor kleiner is daalt de snelheid van het versterkingsscherm maar wordt de scherpte beter. Met het oog op in hoofdzaak de snelheid en de scherpte bedraagt de gemiddelde korrelgrootte van de in de versterkingsschermen volgens de uitvinding toegepaste $CaWO_4$-fosfor bij voorkeur 1 - 12 µ, liefst 3 - 6 µ. Bovendien wordt liefst een $CaWO_4$-fosfor met een standaarddeviatie (log σ) van minder dan 0,60 toegepast.

Ook blijkt duidelijk uit de fig.15A en 15B tot de fig.18A en 18B dat het bekledingsgewicht van de $CaWO_4$-fosfor in de $CaWO_4$-fluorescerende laag en de dikte van de $CaWO_4$-fluorescerende laag alle kenmerkende invloeden, nl. zowel de snelheid, scherpte, korreligheid als het contrast van de versterkingsschermen. Met het oog op de snelheid, scherpte, korreligheid en het contrast van de versterkingsschermen bedragen het bekledingsgewicht van de $CaWO_4$-fosfor in de $CaWO_4$-fluorescerende laag en de dikte van de $CaWO_4$-fluorescerende laag bij voorkeur resp. 10 - 30 mg/cm^2 en 30 - 90 µ; liefst bedragen zij resp. 15 - 25

mg/cm^2 en 45 - 75 µ.

De fig.15A, 16A, 17A en 18A zijn grafieken, waarin de verschillende eigenschappen van de versterkingsschermen, elk vervaardigd onder toepassing van de $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-II) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 µ en een standaarddeviatie (log σ) van 0,40 als de complexe halogenidefosfor en elk met een vaste bekledingshoeveelheid van de complexe halogenidefosfor in de fluorescerende laag van de fosfor en een vaste dikte van de fluorescerende laag van resp. 30 mg/cm^2 en 100 µ, zijn weergegeven; de fig.15B, 16B, 17B en 18B zijn grafieken, waarin de verschillende eigenschappen van de versterkingsschermen, elk bereid onder toepassing van de $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,01KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-V) met een gemiddelde korrelgrootte van 4,8 µ en een standaarddeviatie (log σ) van 0,38 als de complexe halogenidefosfor en elk met een vast bekledingsgewicht van de complexe halogenidefosfor in de fluorescerende laag van de fosfor en een vaste dikte van de fluorescerende laag van resp. 30 mg/cm^2 en 100 µ zijn weergegeven.

Zoals uit een vergelijking van de fig.15A, 15B, 16A, 16B, 17A, 17B, en de fig.18A en 18B blijkt, hebben beide typen van versterkingsschermen op elkaar gelijkende eigenschappen. Wanneer derhalve de fosforen met verschillende gemiddelde korrelgrootten, standaarddeviatie (log σ) en samenstelling worden toegepast, wanneer het bekledingsgewicht van de complexe halogenidefosfor in de fluorescerende laag van de fosfor en ook de dikte van de fluorescerende laag werden veranderd, of wanneer andere fosforen (b.v. fosfor-I, fosfor-III en fosfor-IV) werden toegepast, werden dezelfde resultaten als in de gevallen, die in de fig.15A en 15B tot de fig.18A en 18B zijn weergegeven, verkregen.

Zoals bovenstaand vermeld vertonen de versterkingsschermen volgens de uitvinding, welke een $CaWO_4$-fluorescerende laag op een fluorescerende laag van een complexe halogenidefosfor omvatten, een betere korreligheid en contrast, terwijl de uitstekende snelheid en scherpte eigenschappen van een ander type versterkingsschermen, waarin een enkele fluorescerende laag van een complexe halogenidefosfor werd toegepast, worden behouden. De versterkingsschermen volgens de uitvinding welke een $CaWO_4$-fluorescerende laag op de complexe halogenidefosfor-

laag omvatten, hebben een hoge snelheid en een met betrekking tot scherpte, korreligheid en contrast superieure beeldkwaliteit.

De uitvinding zal aan de hand van fluorescerende schermen en versterkerbuizen worden toegelicht.

De fluorescerende schermen volgens de uitvinding onder toepassing van de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding hebben ook met betrekking tot snelheid, scherpte en nagloeiing even goede eigenschappen als de versterkingsschermen volgens de uitvinding op basis van een enkele fluorescerende laag van de complexe halogenidefosforen. In het geval dat de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding als fluorescerende lagen voor versterkerbuizen worden toegepast, kunnen de fosforen niet alleen als invoerfluorescerende lagen maar ook met betrekking tot fosfor-I, fosfor-II, fosfor-IV en fosfor-V als uitvoerfluorescerende lagen worden toegepast. De uit de complexe fosfor volgens de uitvinding bestaande invoerfluorescerende laag vertoont een zeer doelmatige emissie bij röntgenstraleninvoer en emitteert fotoelektronen vanaf de fotokathode. De uitvoerfluorescerende laag onder toepassing van fosfor-I, fosfor-II, fosfor-IV of fosfor-V vertoont een zeer doelmatige emissie door fotoëlektronen, die door focuselektroden geconvergeerd en door een anode versneld zijn onder emissie van een blauw zichtbaar beeld. De emissie vanaf de versterkerbuis wordt in het bijzonder in een röntgentelevisiesysteem door een opnamebuis opgevangen en het elektrische signaal daarvan wordt versterkt en omgezet in beelden op een televisiebuismonitor. In dit geval kan, omdat de emissie waarvan de uitvoerfluorescerende laag op basis van fosfor-I, fosfor-II, fosfor-IV of fosfor-V samenvalt met de spectrale gevoeligheid van de opnamebuis met blauwe gevoeligheid, de fotoëlektrische omzetting doelmatig worden uitgevoerd in het geval, dat de uitvoerfluorescerende laag volgens de uitvinding wordt gebruikt.

Zoals bovenstaand toegelicht vertonen de complexe halogenidefosforen volgens de uitvinding een zeer doelmatige emissie onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen, die kunnen worden toegepast als fluorescerende lagen voor röntgenbeeldomzetters, fluorescerende lampen, kathodestraalbuizen enz., en zijn in het bijzonder geschikt als fluorescerende lagen voor röntgenbeeld-

omzetters, in het bijzonder voor versterkingsschermen. De fosforen volgens de uitvinding kunnen derhalve op zeer ruime schaal in de techniek worden toegepast.

De uitvinding zal aan de hand van de voorbeelden nader worden toegelicht.

Voorbeeld I

Strontiumfluoride (SrF_2)	125 g
Strontiumchloride ($SrCl_2.6H_2O$)	293 g
Kaliumchloride (KCl)	74,5 g
Europiumfluoride (EuF_3)	12,5 g

Het bovenstaand beschreven uitgangsmaterialenmengsel werd verder gemengd met 25 g $MgCl_2$ als vloeimiddel en het mengsel werd in een kogelmolen goed gemengd. Het verkregen mengsel werd in een aluminiumoxydekroes geplaatst en vervolgens gedurende 3 uren op 700°C verhit in een stikstofatmosfeer, die 2% waterstof bevatte. Na het verhitten werd het verhitte produkt met aceton gewassen, gedroogd en gezeefd, waardoor $SrF_2.1,1SrCl_2.KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-I) met een gemiddelde korrelgrootte van 6,0 µ en een standaarddeviatie van 0,45 werd verkregen. De aldus bereide fosfor vertoonde uitstekende emissie-eigenschappen zoals in tabel B en C is aangegeven, onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen.

Voorbeeld II

Men loste in 5 dm^3 water 269 g bariumchloride ($BaCl_2.2H_2O$) op en aan de aldus verkregen $BaCl_2$-oplossing werd een natriumfluoride (NaF)-oplossing toegevoegd, welke bereid was door 46 g NaF in 1 dm^3 water op te lossen. De witte neerslagen ($BaF_2.BaCl_2$) werden door filtratie gewonnen en bij 100°C gedroogd. Vervolgens werd 19 g kaliumchloride (KCl) in 50 cm^3 water opgelost en aan de aldus bereide KCl-oplossing werd 15,5 g europiumchloride ($EuCl_3$) en 192 g van het bovenverkregen $BaF_2.BaCl_2$ toegevoegd om een pasta-achtig mengsel te verkrijgen, dat goed gekneed en gedroogd werd. Aan het aldus bereide uitgangsmaterialenmengsel werd 11 g $MgCl_2$ en 11 g NH_4Cl als vloeimiddelen toegevoegd; het verkregen mengsel werd met behulp van een kogelmolen goed gemengd. Het aldus verkregen mengsel werd in een aluminiumoxydekroes geplaatst en gedurende 2 uren op 740°C verhit in een stikstofatmosfeer

2% waterstof bevatte. Na de verhitting werd het verhitte produkt met butylacetaat gewassen, gedroogd en gezeefd, waardoor de $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-I) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 μ en standaarddeviatie van 0,40 werd verkregen. De fosfor vertoonde uitstekende emissie-eigenschappen , zoals in de tabellen B en C is aangegeven.

Voorbeeld III

Bariumfluoride (BaF_2)	175,4 g
bariumchloride ($BaCl_2.2H_2O$)	244,6 g
kaliumchloride (KCl)	37,3 g
bariumsulfaat ($BaSO_4$)	46,7 g
europiumchloride ($EuCl_3$)	15,5 g

Het bovenstaand beschreven uitgangsmaterialenmengsel werd verder gemengd met 25 g NH_4Cl en 25 g $(NH_4)_2SO_4$ als vloeimiddelen en het verkregen mengsel werd met behulp van een kogelmolen goed gemengd. Het verkregen mengsel werd in een aluminiumoxydekroes geplaatst en gedurende 2 uren bij 720°C verhit in een stikstofatmosfeer, die 2% waterstof bevatte. Na de verhitting werd het verhitte produkt met aceton gewassen, gedroogd en gezeefd waardoor $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl.0,2BaSO_4:0,06-Eu^{2+}$ (fosfor-II) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 μ en een standaarddeviatie ($\log \sigma$) van 0,40 werd verkregen. De fosfor vertoonde uitstekende emissie-eigenschappen zoals in de tabellen B en C is aangegeven. De korrels van de verkregen fosfor vertoonden ook de in fig.9 weergegeven bolvorm, de specifieke oppervlakte van de korrels bedroeg 1,4 m^2/g, en de fosfor had derhalve geschikte poedereigenschappen voor een fluorescerende laag.

Voorbeeld IV

Bariumfluoride (BaF_2)	87,8 g
strontiumchloride ($SrCl_2.6H_2O$)	133,3 g
kaliumchloride (KCl)	37,3 g
strontiumsulfaat ($SrSO_4$)	18,4 g
europiumchloride ($EuCl_3$)	7,8 g

Het bovenstaand beschreven uitgangsmaterialenmengsel werd gemengd met 10 g NH_4Cl als vloeimiddel en het verkregen mengsel werd met behulp van een kogelmolen goed gemengd. Het verkregen mengsel werd in

aluminiumoxydekroes geplaatst en gedurende 1 uur bij 680°C verhit in een stikstofatmosfeer, die 2% waterstof bevatte. Het verhitte produkt werd vermalen, opnieuw in een aluminiumoxydekroes geplaatst en gedurende 1 uur bij 720°C in een atmosfeer met dezelfde samenstelling als bovenstaand is aangegeven verhit. Na de verhitting werd het verhitte produkt met aceton gewassen, gedroogd en gezeefd, waardoor de $BaF_2.SrCl_2.KCl.0,2SrSO_4:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-II) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 μ en een standaarddeviatie (log σ) van 0,38 werd verkregen. De fosfor vertoonde uitstekende emissie-eigenschappen zoals in de tabellen B en C is aangegeven onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen. De korrels van de fosfor vertoonden tevens de in fig.9 weergegeven bolvorm, de specifieke oppervlakte van de korrels bedroeg 1,3 m^2/g en de fosfor had derhalve geschikte poedereigenschappen voor een fluorescerende laag.

Voorbeeld V

Bariumfluoride (BaF_2)	175,4 g
bariumchloride ($BaCl_2.2H_2O$)	244,2 g
europiumoxyde (Eu_2O_3)	7,04 g
terbiumoxyde (Tb_4O_7)	0,37 g

Het bovenstaand beschreven uitgangsmaterialenmengsel werd verder met 20 g NH_4Cl als vloeimiddel gemengd enkt verkregen mengsel met behulp van een kogelmolen goed gemengd. Het verkregen mengsel werd in siliciumoxydekroesje geplaatst en gedurende 3 uren bij 700°C verhit in een stikstofatmosfeer die 2% waterstof bevatte. Na de verhitting werd het verhitte produkt met koud water(beneden 15°C) gewassen, gedroogd en gezeefd waardoor de $BaF_2.BaCl_2:0,04Eu^{2+},0,002Tb^{3+}$-fosfor (fosfor-III) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 μ en een standaarddeviatie (log σ) van 0,40 werd verkregen. De fosfor vertoonde een zeer doelmatige emissie zoals is aangegeven in tabel B onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen.

Voorbeeld VI

Bariumfluoride (BaF_2)	87,7 g
bariumbromide ($BaBr_2.2H_2O$)	166,6 g
europiumoxyde (Eu_2O_3)	3,52 g
terbiumoxyde (Tb_4O_7)	1,87 g

Het bovenstaand beschreven uitgangsmaterialenmengsel werd verder met 13 g NH_4Br als vloeimiddel gemengd en het verkregen mengsel met behulp van een kogelmolen goed gemengd. Het verkregen mengsel werd in een siliciumoxydekroes geplaatst en gedurende 2 uren bij 750°C verhit in een stikstofatmosfeer die 2% waterstof bevatte. Na de verhitting werd het verhitte produkt met koud water (beneden 15°C) gewassen, gedroogd en gezeefd waardoor de $BaF_2.BaBr_2:0,04Eu^{2+},0,02Tb^{3+}$-fosfor (fosfor-III) met een gemiddelde korrelgrootte van 4,8 µ en een standaarddeviatie (log σ) van 0,45 werd verkregen. De fosfor vertoonde een zeer doelmatige emissie zoals in tabel B aangegeven onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen.

Voorbeeld VII

Bariumfluoride (BaF_2)	157,9 g
magnesiumfluoride (MgF_2)	6,2 g
bariumchloride ($BaCl_2.2H_2O$)	244,3 g
europiumoxyde (Eu_2O_3)	10,6 g

Het bovenstaand beschreven uitgangsmaterialenmengsel werd verder met 20 g NH_4Cl als vloeimiddel gemengd en het verkregen mengsel met behulp van een kogelmolen goed gemengd. Het verkregen mengsel werd in een siliciumoxydekroes geplaatst en gedurende 2 uren bij 750°C verhit in een stikstofatmosfeer die 2% waterstof bevatte. Na de verhitting werd het verhitte produkt met koud water (beneden 15°C) gewassen, gedroogd en gezeefd, waardoor de $(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-IV) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 µ en een standaarddeviatie (log σ) van 0,31 werd verkregen. De fosfor vertoonde een zeer doelmatige emissie zoals in tabel B is aangegeven onder excitatie door röntgenstralen ,ultraviolette stralen en kathodestralen.

Voorbeeld VIII

Bariumfluoride (BaF_2)	83,3 g
magnesiumfluoride (MgF_2)	1,56 g
bariumbromide ($BaBr_2.2H_2O$)	166,7 g
europiumoxyde (Eu_2O_3)	5,3 g

Het bovenstaand beschreven uitgangsmaterialenmengsel werd verder met 12 g NH_4Br als vloeimiddel gemengd en het verkregen mengsel met behulp van een kogelmolen goed gemengd. Het aldus verkregen meng-

sel werd in een siliciumoxydekroes geplaatst en gedurende 3 uren bij 780°C verhit in een stikstofatmosfeer die 2% waterstof bevatte. Na de verhitting werd het verhitte produkt met koud water (beneden 15°C) gewassen, gedroogd en gezeefd waardoor de $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2:0,06-Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-IV) met een gemiddelde korrelgrootte van 4,8 µ en een standaarddeviatie (log σ) van 0,35 werd verkregen. De fosfor vertoonde een zeer doelmatige emissie zoals in tabel B is aangegeven onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen.

Voorbeeld IX

Bariumfluoride (BaF_2)	166,6 g
magnesiumfluoride (MgF_2)	3,1 g
bariumchloride ($BaCl_2.2H_2O$)	244,3 g
kaliumchloride (KCl)	37,3 g
europiumoxyde (Eu_2O_3)	10,5 g

Het bovenstaand beschreven uitgangsmaterialenmengsel werd verder met 20 g NH_4Cl als vloeimiddel gemengd en het verkregen mengsel met behulp van een kogelmolen goed gemengd. Het verkregen mengsel werd in een siliciumoxydekroes geplaatst en gedurende 3 uren bij 720°C verhit in een stikstofatmosfeer die 2% waterstof bevatte. Na de verhitting werd het verhitte produkt voldoende met ethylalcohol gewassen, gedroogd en gezeefd om de $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-V) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 µ en een standaarddeviatie (log σ) van 0,36 te verkrijgen. De fosfor vertoonde uitstekende emissie-eigenschappen zoals uit tabel B en C blijkt onder excitatie van röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen.

Voorbeeld X

Het uitgangsmaterialenmengsel met de in voorbeeld IX beschreven samenstelling werd onder dezelfde verhittingsomstandigheden als in voorbeeld IX verhit. Na de verhitting werd het produkt één keer met koud water (beneden 15°C) in een hoeveelheid van 1 dm^3 per 200 g van het verhitte produkt gewassen, gedroogd en gezeefd, waardoor de $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,01KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-V) met een gemiddelde korrelgrootte van 4,8 µ en een standaarddeviatie (log σ) van 0,38 wordt verkregen.

De fosfor vertoonde uitstekende emissie-eigenschappen zoals blijkt uit de tabellen B en C onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen.

Voorbeeld XI.

Bariumfluoride (BaF_2)	83,3 g
magnesiumfluoride (MgF_2)	1,6 g
bariumbromide ($BaBr_2.2H_2O$)	166,6 g
kaliumbromide (KBr)	59,5 g
europiumoxyde (Eu_2O_3)	5,3 g

Het bovenstaand beschreven uitgangsmaterialenmengsel werd verder met 15 g NH_4Br als vloeimiddel gemengd en het verkregen mengsel werd met behulp van een kogelmolen goed gemengd. Het verkregen mengsel werd in een siliciumoxydekroes geplaatst en gedurende 2 uren bij 760°C verhit in een stikstofatmosfeer die 2 % waterstof bevatte. Na de verhitting werd het verhitte produkt voldoende met ethylalcohol gewassen, gedroogd en gezeefd om de $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.KBr:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-V) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,2 μ en een standaarddeviatie (log σ) van 0,35 te verkrijgen. De fosfor vertoonde uitstekende emissie-eigenschappen zoals blijkt uit de tabellen B en C onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen.

Voorbeeld XII

Het uitgangsmaterialenmengsel met de samenstelling volgens voorbeeld XI werd onder dezelfde verhittingsomstandigheden als in voorbeeld XI verhit. Na de verhitting werd het verhitte produkt een keer met koud water (beneden 15°C) in een hoeveelheid van 1 dm^3 per 200 g van het verhitte produkt gewassen, gedroogd en gezeefd, waardoor de $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.0,03KBr:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-V) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,00 μ en een standaarddeviatie (log σ) van 0,36 werd verkregen. De fosfor vertoonde uitstekende eigenschappen zoals blijkt uit de tabellen B en C onder excitatie door röntgenstralen, ultraviolette stralen en kathodestralen.

Voorbeeld XIII

Door 8 gew.dln van de $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-I), bereid in voorbeeld II en 1 gew.dl nitrocellulose onder toepassing

van een oplosmiddelenmengsel van aceton, ethylacetaat en butylacetaat in een gewichtsverhouding van 1 : 1 : 8 te mengen, werd een dispersie van de fosfor met een viscositeit van 50 centistokes bereid. De dispersie werd uniform aangebracht op een 0,25 mm dikke polyethyleentereftalaatdrager waarop zich een absorberende roetlaag bevond. De dispersie werd aangebracht met een mesbekleder in een snelheid van 50 mg/cm^2 en bij 50°C gedroogd om een fosforlaag te vormen. Daarna werd een acrylhars uniform over de fosforlaag aangebracht en gedroogd om een doorzichtige beschermende laag met een dikte van 10 µ te verkrijgen. Wanneer het aldus vervaardigde versterkingsscherm in combinatie met een gewone röntgenfilm werd gebruikt, had het versterkingsscherm een snelheid van bijna 6-maal die van het gebruikelijke $CaWO_4$-fosforversterkingsscherm van het type met hoge scherpte (FS) bij een röntgenbuisvoltage van 80 KVp en de nagloeiingseigenschappen daarvan waren nagenoeg gelijk aan die van het bovenstaand vermelde gebruikelijke versterkingsscherm. De responsiefuncties (MTF-waarden) van het versterkingsscherm waren bij de ruimtefrequenties van 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm resp. 0,75, 0,45 en 0,31.

Voorbeeld XIV

Een versterkingsscherm werd volgens dezelfde werkwijze als in voorbeeld XIII vervaardigd onder toepassing van de $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl.0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$fosfor (fosfor-II), bereid in voorbeeld III. Wanneer het aldus verkregen versterkingsscherm in combinatie met een gewone röntgenfilm werd gebruikt, vertoonde het versterkingsscherm een bijna 5,8-maal zo hoge snelheid als het gebruikelijke $CaWO_4$-fosforversterkingsscherm van het type met hoge scherpte (FS) bij een röntgenbuisvoltage van 80 KVp en had nagloeiingseigenschappen, die nagenoeg gelijk waren aan die van het bovenstaand vermelde gebruikelijke versterkingsscherm. De responsiefuncties (MTF-waarden) van het versterkingsscherm waren bij de ruimtefrequenties van 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm resp. 0,76, 0,53 en 0,40.

Voorbeeld XV

Een versterkingsscherm werd volgens dezelfde werkwijze als in voorbeeld XIII vervaardigd onder toepassing van de $BaF_2.SrCl_2.KCl.-0,2SrSO_4:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-II), bereid in voorbeeld IV. Wanneer

het aldus vervaardigde versterkingsscherm gebruikt werd in combinatie met een gewone fotografische röntgenfilm, vertoonde het versterkingsscherm een bijna 5-maal zo hoge snelheid als het gebruikelijke $CaWO_4$-fosforversterkingsscherm van het type met hoge scherpte (FS) bij een röntgenbuisvoltage van 80 KVp en had nagloeiingseigenschappen die nagenoeg gelijk waren aan die van het bovenstaand vermelde gebruikelijke versterkingsscherm. De responsiefuncties (MTF-waarden) van het versterkingsscherm bedroegen bij de ruimtefrequenties van 1,0 lijnen/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm resp. 0,77, 0,54 en 0,42.

Voorbeeld XVI

Een versterkingsscherm werd volgens dezelfde werkwijze als in voorbeeld XIII vervaardigd behalve dat de $BaF_2.BaCl_2:0,04Eu^{2+},0,002Tb^{3+}$ fosfor (fosfor-III), bereid in voorbeeld V, werd toegepast en de hoeveelheid van de toegepaste fosfor 30 mg/cm^2 bedroeg. Wanneer het aldus vervaardigde versterkingsscherm in combinatie met een gewone röntgenfilm werd toegepast, vertoonde het versterkingsscherm een bijna 4-maal zo hoge snelheid als het gebruikelijke $CaWO_4$-fosforversterkingsscherm van het type met hoge scherpte (FS) bij een röntgenbuisvoltage van 80 KVp. De responsiefuncties (MTF-waarden) van het versterkingsscherm bedroegen bij de ruimtefrequenties van 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm resp. 0,77, 0,48 en 0,34.

Voorbeeld XVII

Een versterkingsscherm werd volgens dezelfde werkwijze als in voorbeeld XIII vervaardigd, behalve dat de $(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaCl_2:0,06$ Eu^{2+}-fosfor (fosfor-IV), bereid in voorbeeld VII, werd gebruikt en de hoeveelheid van de toegepaste fosfor ongeveer 30 mg/cm^2 bedroeg. Wanneer het aldus vervaardigde versterkingsscherm werd gebruikt in combinatie met een gewone röntgenfilm, vertoonde het versterkingsscherm een bijna 4-maal zo hoge snelheid als het gebruikelijke $CaWO_4$-fosforversterkingsscherm van het type met hoge scherpte (FS) bij een röntgenbuisvoltage van 80 KVp. De responsiefuncties (MTF-waarden) van het versterkingsscherm bedroegen bij de ruimtefrequenties van 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm resp. 0,78, 0,53 en0,40.

Voorbeeld XVIII

Een versterkingsscherm werd op dezelfde wijze als in fig.13

vervaardigd behalve dat de $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-IV), bereid in voorbeeld VIII, werd gebruikt en de hoeveelheid van de toegepaste fosfor 30 mg/cm^2 bedroeg. Wanneer het aldus vervaardigde versterkingsscherm gebruikt werd in combinatie met een gewone röntgenfilm, vertoonde het versterkingsscherm een bijna 4,2-maal zo hoge snelheid als het gebruikelijke $CaWO_4$-fosforversterkingsscherm van het type met hoge scherpte (FS) bij een röntgenbuisvoltage van 80 KVp. De responsiefuncties van het versterkingsscherm bij de ruimtefrequenties van 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm bedroegen resp. 0,79, 0,52 en 0,39.

Voorbeeld XIX

Een versterkingsscherm werd volgens dezelfde werkwijze als in voorbeeld XIII vervaardigd, behalve dat de $(Ba_{0,95}.Mg_{0,05})F_2.BaCl_2$-$0,01KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-V), bereid in voorbeeld X, werd gebruikt en de hoeveelheid van de beklede fosfor 30 mg/cm^2 bedroeg. Wanneer het aldus vervaardigde versterkingsscherm gebruikt werd in combinatie met een gewone röntgenfilm bij een röntgenbuisvoltage van 80 KVp, vertoonde het versterkingsscherm een bijna 4,3-maal zo hoge snelheid als het gebruikelijke $CaWO_4$-fosforversterkingsscherm van het type met hoge scherpte (FS) en had nagloeiingseigenschappen, die nagenoeg gelijk waren aan die van het bovenstaand vermelde gebruikelijke versterkingsscherm. De responsiefuncties (MTF-waarden) van het versterkingsscherm bij de ruimtefrequenties van 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm bedroegen resp. 0,77, 0,54 en 0,42.

Voorbeeld XX

Een bekledingsdispersie van fosfor met een viscositeit van 50 centistokes werd bereid door 8 gew.dln van een $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl.-0,2BaSO_4:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-II), met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 µ en een standaarddeviatie van 0,40 en 1 gew.dl nitrocellulose onder toepassing van een oplosmiddelenmengsel (een mengsel van aceton, ethylacetaat en butylacetaat in een gewichtsverhouding van 1 : 1 : 8) te mengen. De bekledingsdispersie werd uniform aangebracht op een 250 µ dikke polyethyleentereftalaatdrager met daarop een absorberende roetlaag in een bekledingsgewicht van 30 mg/cm^2 met behulp van mesbeklieders om een fluorescerende laag van de complexe halogenidefos-

for te vormen.

Vervolgens werd een bekledingsdispersie van een fosfor met een viscositeit van 50 centistokes bereid door 8 gew.dln van een $CaWO_4$-fosfor met een gemiddelde korrelgrootte van 6,0 µ en een standaarddeviatie van 0,40 en 1 gew.dl nitrocellulose onder toepassing van een oplosmiddelenmengsel met dezelfde samenstelling als bovenstaand beschreven, bereid. De bekledingsdispersie werd uniform aangebracht op de bovenstaand vermelde niet gedroogde fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor met een bekledingsgewicht van ongeveer 20 mg/cm^2 met behulp van een mesbekleder om de fluorescerende laag van de $CaWO_4$-fosfor te vormen en vervolgens werden de aldus gevormde fluorescerende lagen bij 50°C gedroogd. De dikten van de fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor en de fluorescerende laag van de $CaWO_4$-fosfor bedroegen na het drogen resp. 100 µ en 60 µ. Voorts werd uniform een acrylhars aangebracht op de fluorescerende laag van de $CaWO_4$-fosfor, waarna gedroogd werd om een doorzichtige beschermende laag met een dikte van ongeveer 5 µ te verkrijgen.

Wanneer het aldus vervaardigde versterkingsscherm gebruikt werd in combinatie met een gewone röntgenfilm, was zijn fotografische snelheid ongeveer 4-maal zo hoog als die van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS) en de nagloeiingseigenschappen waren nagenoeg gelijk aan die daarvan. De scherpte van het versterkingsscherm bedroeg 0,78, 0,47 en 0,37 in de MTF-waarden bij ruimtefrequenties van resp. 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm. De korreligheid van het versterkingsscherm bedroeg $1{,}12 \times 10^{-1}$ in de RMS-waarde bij een fotografische dichtheid (D) van 0,8 en de ruimtefrequenties van 0 - 5 lijnen/mm. Bovendien bedroeg het contrast van het versterkingsscherm 93% van het contrast van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS). De scherpte, korreligheid en het contrast van het in dit voorbeeld vervaardigde versterkingsscherm waren nagenoeg gelijk aan die van het gebruikelijke versterkingsscherm van het middentype op basis van de $CaWO_4$-fosfor (MS, vervaardigd door Dai Nippon Tokyo Co., Ltd.).

Voorbeeld XXI

Men vervaardigde ook een versterkingsscherm volgens de in voorbeeld XX beschreven werkwijze, behalve dat een $BaF_2.BaBr_2.0,5KBr.0,6BaSO_4:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-II) met een gemiddelde korrelgrootte van 4,0 µ en een standaarddeviatie van 40 werd toegepast. De dikten van de fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor en de fluorescerende laag van de $CaWO_4$-fosfor van het aldus vervaardigde versterkingsscherm bedroegen resp. 100 µ en 60 µ, derhalve gelijk aan de waarden van het versterkingsscherm van voorbeeld XX.

Wanneer het versterkingsscherm in combinatie met een gewone röntgenfilm werd gebruikt, was zijn fotografische snelheid ongeveer 4-maal zo hoog als die van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge sc herpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS) en de nagloeiingseigenschappen nagenoeg gelijk aan die daarvan. De scherpte van het versterkingsscherm bedroeg derhalve 0,79, 0,48 en 0,38 in de MTF-waarden bij de ruimtefrequenties van resp. 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm. De korreligheid van het versterkingsscherm bedroeg voorts $1,12 \times 10^{-1}$ in de RMS-waarde bij de fotografische dichtheid (D) van 0,8 en de ruimtefrequenties van 0 - 5 lijnen/mm. Het contrast van het versterkingsscherm bedroeg bovendien 93% van dat van het versterkingsscherm van het type met hoge scherpte, op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS). De scherpte, korreligheid en het contrast van het versterkingsscherm waren nagenoeg gelijk aan die van het gebruikelijke versterkingsscherm van het middentype op basis van de $CaWO_4$-fosfor (bovenstaand vermelde MS).

Voorbeeld XXII

Men vervaardigde een versterkingsscherm op dezelfde wijze als in voorbeeld XX, behalve dat een $BaF_2.BaCl_2.0,5KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-I) met een gemiddelde korrelgrootte van 4,0 µ en een standaarddeviatie van 0,40 en ook een $CaWO_4$-fosfor met een gemiddelde korrelgrootte van 4,0 µ en een standaarddeviatie van 0,40 werden toegepast. De dikten van de fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor en de fluorescerende laag van de $CaWO_4$-fosfor bedroegen resp. 100 µ en 40 µ, zoals het geval was bij het versterkingsscherm van voorbeeld XX.

Wanneer het versterkingsscherm in combinatie met een gewone röntgenfilm werd gebruikt, bedroeg zijn fotografische snelheid ongeveer 3,8-maal zo veel als die van het gebruikelijke type versterkingsscherm met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS) en zijn nagloeiingseigenschappen waren nagenoeg gelijk aan die daarvan. Ook was de scherpte van het versterkingsscherm 0,78, 0,48 en 0,38 in de MTF-waarden bij de ruimtefrequenties van resp. 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm. De korreligheid van het versterkingsscherm bedroeg verder $1{,}11 \times 10^{-1}$ in de RMS-waarde bij de fotografische dichtheid (D) van 0,8 en de ruimtefrequenties van 0 - 5 lijnen/mm. Bovendien bedroeg het contrast van het versterkingsscherm 93% van het contrast van het type versterkingsscherm met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS). De scherpte, korreligheid en het contrast van het versterkingsscherm waren verder nagenoeg gelijk aan die van het gebruikelijke middentype versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor (MS).

Voorbeeld XXIII

Men vervaardigde een versterkingsscherm volgens dezelfde werkwijze als in voorbeeld XX, behalve dat een $BaF_2.BaCl_2:0{,}04Eu^{2+},0{,}002\ Tb^{3+}$-fosfor (fosfor-III) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 µ en een standaarddeviatie van 0,40 en een $CaWO_4$-fosfor met een gemiddelde korrelgrootte van 4,0 µ en een standaarddeviatie van 0,40 werden toegepast. De dikten van de fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor en de fluorescerende laag van de $CaWO_4$-fosfor bedroegen resp. 100 µ en 60 µ zoals het geval was bij het versterkingsscherm volgens voorbeeld XX.

Wanneer het versterkingsscherm in combinatie met een gewone röntgenfilm werd gebruikt was zijn fotografische snelheid ongeveer 3,8-maal zo hoog als die van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS) en zijn nagloeiingseigenschappen waren nagenoeg gelijk aandie daarvan. De scherpte van het versterkingsscherm bedroeg 0,76, 0,44 en 0,34 in de MTF-waarden bij de ruimtefrequenties van resp. 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm. De korreligheid van het versterkingsscherm was voorts $1{,}13 \times 10^{-1}$ in de RMS-waarde bij de fotografische dichtheid (D) van 0,8 en de ruimtefrequenties van 0 - 5 lijnen/mm. Bovendien was

het contrast van het versterkingsscherm 94% van dat van het type versterkingsscherm met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS). Bovendien waren de scherpte, korreligheid en het contrast van het versterkingsscherm nagenoeg gelijk aan die van het gebruikelijke versterkingsscherm van het middentype op basis van de $CaWO_4$-fosfor (MS).

Voorbeeld XXIV

Men vervaardigde eenversterkingsscherm volgens dezelfde werkwijze als in voorbeeld XX, behalve dat een $(Ba_{0,9},Mg_{0,1})F_2.BaCl_2:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-IV) met een gemiddelde korrelgrootte van 5,0 µ en een standaarddeviatie van 0,31 werd toegepast. De dikten van de fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor en de fluorescerende laag van de $CaWO_4$-fosfor bedroegen resp. 100 µ en 60 µ zoals het geval was bij het versterkingsscherm volgens voorbeeld XX.

Wanneer het versterkingsscherm in combinatie met een gewone röntgenfilm werd gebruikt, was zijn fotografische snelheid ongeveer 4,0-maal zo hoog als die van het gebruikelijke type versterkingsscherm met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS) en zijn nagloeiingseigenschappen waren nagenoeg gelijk aan die daarvan. De scherpte van het versterkingsscherm bedroeg 0,76, 0,44 en 0,33 in de MTF-waarden bij de ruimtefrequenties van resp. 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm. De korreligheid van het versterkingsscherm bedroeg $1,12 \times 10^{-1}$ in de RMS-waarde bij de fotografische dichtheid (D) van 0,8 en de ruimtefrequenties van 0 - 5 lijnen/mm. Het contrast van het versterkingsscherm bedroeg 93% van dat van het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor van het type met hoge scherpte (FS). De scherpte, korreligheid en het contrast van het versterkingsscherm waren nagenoeg gelijk aan die van het gebruikelijke versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor van het middentype (MS).

Voorbeeld XXV

Men vervaardigde een versterkingsscherm volgens dezelfde werkwijze als in voorbeeld XX, behalve dat een $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaCl_2.0,01KCl:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-V) met een gemiddelde korrelgrootte van 4,8 µ en een standaarddeviatie van 0,38 en ook een $CaWO_4$-fosfor met een gemiddelde korrelgrootte van 4,0 µ en een standaarddeviatie van 0,40 werden toegepast. De dikte van de fluorescerende laag van de

complexe halogenidefosfor en de dikte van de fluorescerende laag van de $CaWO_4$-fosfor bedroegen resp. 100 µ en 60 µ, zoals het geval was bij het versterkingsscherm volgens voorbeeld XX.

Wanneer het versterkingsscherm in combinatie met een gewone röntgenfilm werd gebruikt, was zijn fotografische snelheid ongeveer 4-maal zo hoog als die van het gebruikelijke versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS) en zijn nagloeiingseigenschappen waren nagenoeg gelijk aan die daarvan. De scherpte van het versterkingsscherm bedroeg 0,78, 0,47 en 0,38 in de MTF-waarden bij de ruimtefrequenties van resp. 1,0 lijn/mm, 2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm. De korreligheid daarvan bedroeg $1,11 \times 10^{-1}$ in de RMS-waarde bij de fotografische dichtheid (D) van 0,8 en de ruimtefrequenties van 0 - 5 lijnen/mm. Het contrast van het versterkingsscherm bedroeg 93% van dat van het versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor van het type met hoge scherpte (FS). Bovendien waren de scherpte, korreligheid en het contrast van versterkingsscherm nagenoeg gelijk aan die van het gebruikelijke versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor van het middentype (MS).

Voorbeeld XXVI

Men vervaardigde een versterkingsscherm op dezelfde wijze als in voorbeeld XX, behalve dat een $(Ba_{0,95},Mg_{0,05})F_2.BaBr_2.0,03KBr:0,06Eu^{2+}$-fosfor (fosfor-V) met een gemiddelde korrelgrootte van 4,0 µ en een standaarddeviatie van 0,40 en ook een $CaWO_4$-fosfor met een gemiddelde korrelgrootte van 4,0 µ en een standaarddeviatie van 0,40 werden toegepast. De dikten van de fluorescerende laag van de complexe halogenidefosfor en de fluoresc erende laag van de $CaWO_4$-fosfor bedroegen resp. 100 µ en 60 µ zoals het geval was bij het versterkingsscherm volgens voorbeeld XX.

Wanneer het versterkingsscherm in combinatie met een gewone röntgenfilm werd gebruikt, was de fotografische snelheid daarvan ongeveer 4-maal zo hoog als die van het gebruikelijke versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor van het type met hoge scherpte (FS) en de nagloeiingseigenschappen waren nagenoeg gelijk aan die daarvan. De scherpte van het versterkingsscherm bedroeg 0,79, 0,48 en 0,38 in de MTF-waarden bij de ruimtefrequenties van resp. 1,0 lijn/mm,

2,0 lijnen/mm en 3,0 lijnen/mm. De korreligheid van het versterkingsscherm was 1,11 x 10^{-1} in de RMS-waarde bij de fotografische dichtheid (D) van 0,8 en de ruimtefrequenties van 0 - 5 lijnen/mm.
Het contrast van het versterkingsscherm was 93% van dat van het versterkingsscherm van het type met hoge scherpte op basis van de $CaWO_4$-fosfor (FS). De scherpte, korreligheid en het contrast van het versterkingsscherm waren nagenoeg gelijk aan die van het gebruikelijke versterkingsscherm op basis van de $CaWO_4$-fosfor van het middentype (MS).

8302533

C O N C L U S I E S:

1. Röntgenversterkingsscherm, omvattende een drager met daarop een laag, die met europium gedoteerde luminescerende fluoridehalogeniden van aardalkalimetalen bevat, met het kenmerk, dat zich op de drager een eerste luminescerende laag bevindt, welke een luminescerend materiaal met de formule

$(Me_{1-f}, Mg_f)F_2.aMe'X_2.bKX'.cMe"SO_4:dEu^{2+}, eTb^{3+}$

bevat, waarin Me, Me', Me" elk tenminste één van de aardalkalimetalen uit de groep barium, strontium, en calcium; X en X' elk tenminste één uit de groep chloor en broom voorstellen; en a, b, c, d, e en f getallen zijn, die voldoen aan een van de volgende vijf combinaties:

1. $0{,}80 \leq a_1 \leq 1{,}50$, $0{,}10 \leq b_1 \leq 1{,}50$, $c_1 = 0$, $0{,}001 \leq d_1 \leq 0{,}20$, $e_1 = 0$ en $f_1 = 0$;

2. $0{,}30 \leq a_2 \leq 1{,}50$, $0{,}10 \leq b_2 \leq 2{,}00$, $0{,}01 \leq c_2 \leq 1{,}00$, $0{,}001 \leq d_2 \leq 0{,}20$, $e_2 = 0$ en $f_2 = 0$;

3. $a_3 \leq 1$, $b_3 \leq 0$, $c_3 = 0$, $0{,}01 \leq d_3 \leq 0{,}10$, $0 < e_3 \leq 0{,}05$ en $f_3 = 0$;

4. $a_4 = 1$, $b_4 = 0$, $c_4 = 0$, $0{,}001 \leq d_4 \leq 0{,}20$, $e_4 = 0$ en $0 < f_4 \leq 1$; en

5. $a_5 = 1$, $0 < b_5 \leq 1{,}5$, $c_5 = 0$, $0{,}001 \leq d_5 \leq 0{,}20$, $e_5 = 0$ en $0 < f_5 \leq 1$;

en dat zich op deze eerste luminescentielaag een tweede luminescentielaag bevindt, die calciumwolframaat bevat.

2. Röntgenversterkingsscherm volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gemiddelde korrelgrootte van het luminescerende materiaal in de eerste laag 3 - 10 µm, het bekledingsgewicht van dit luminescerende materiaal en de dikte van deze eerste laag respectievelijk 5 - 150 mg/cm^2 en 20 - 400 µm zijn, de gemiddelde korrelgrootte van het calciumwolframaat in de tweede laag 1 - 12 µm, het bekledingsgewicht van het calciumwolframaat en de dikte van deze tweede laag respectievelijk 10 - 30 mg/cm^2 en 30 - 90 µm bedragen.

3. Röntgenversterkingsscherm volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de gemiddelde korrelgrootte van het luminescerende materiaal in de eerste laag 4 - 6 µm, het bekledingsgewicht van dit luminescerende materiaal en de dikte van deze eerste laag respectievelijk 10 - 80 mg/cm^2 en 30 - 300 µm zijn, de gemiddelde korrelgrootte van het calciumwolframaat in de tweede laag 3 - 6 µm en het bekledingsgewicht van het calciumwolframaat en de dikte van deze tweede laag respectievelijk 15 - 25 mg/cm^2 en 45 - 75 µm bedragen.

4. Röntgenversterkingsscherm volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat geldt: $0,80 \leq a_1 \leq 1,50$, $0,10 \leq b_1 \leq 1,50$, $c_1 = 0$, $0,001 \leq d_1 \leq 0,20$, $e_1 = 0$ en $f_1 = 0$.

5. Röntgenversterkingsscherm volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat geldt: $0,95 \leq a_1 \leq 1,20$, $0,20 \leq b_1 \leq 1,00$ en $0,01 \leq d_1 \leq 0,10$.

6. Röntgenversterkingsscherm volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat geldt: $0,30 \leq a_2 \leq 1,50$, $0,10 \leq b_2 \leq 2,00$, $0,01 \leq c_2 \leq 1,00$, $0,001 \leq d_2 \leq 0,20$, $e_2 = 0$ en $f_2 = 0$.

7. Röntgenversterkingsscherm volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat geldt: $0,80 \leq a_2 \leq 1,20$, $0,20 \leq b_2 \leq 1,20$, $0,05 \leq c_2 \leq 0,40$ en $0,01 \leq d_2 \leq 0,10$.

8. Röntgenversterkingsscherm volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat geldt: $a_3 = 1$, $b_3 = 0$, $c_3 = 0$, $0,01 \leq d_3 \leq 0,10$, $0 < e_3 \leq 0,05$ en $f_3 = 0$.

9. Röntgenversterkingsschern volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat geldt: $a_4 = 1$, $b_4 = 0$, $c_4 = 0$, $0,001 \leq d_4 \leq 0,20$, $e_4 = 0$ en $0 < f_4 \leq 1$.

10. Röntgenversterkingsscherm volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat geldt: $0,01 \leq d_4 \leq 0,10$ en $0 < f_4 \leq 0,5$.

11. Röntgenversterkingsscherm volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat geldt: $a_5 = 1$, $0 < b_5 \leq 1,5$, $c_5 = 0$, $0,001 \leq d_5 \leq 0,20$, $e_5 = 0$ en $0 < f_5 \leq 1$.

12. Röntgenversterkingsscherm volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat geldt: $0,005 \leq b_5 \leq 0,70$, $0,01 \leq d_5 \leq 0,10$ en $0 < f_5 \leq 0,5$.

13. Röntgenversterkingsscherm volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat geldt: $0 < b_5 \leq 0,5$.

FIG.1

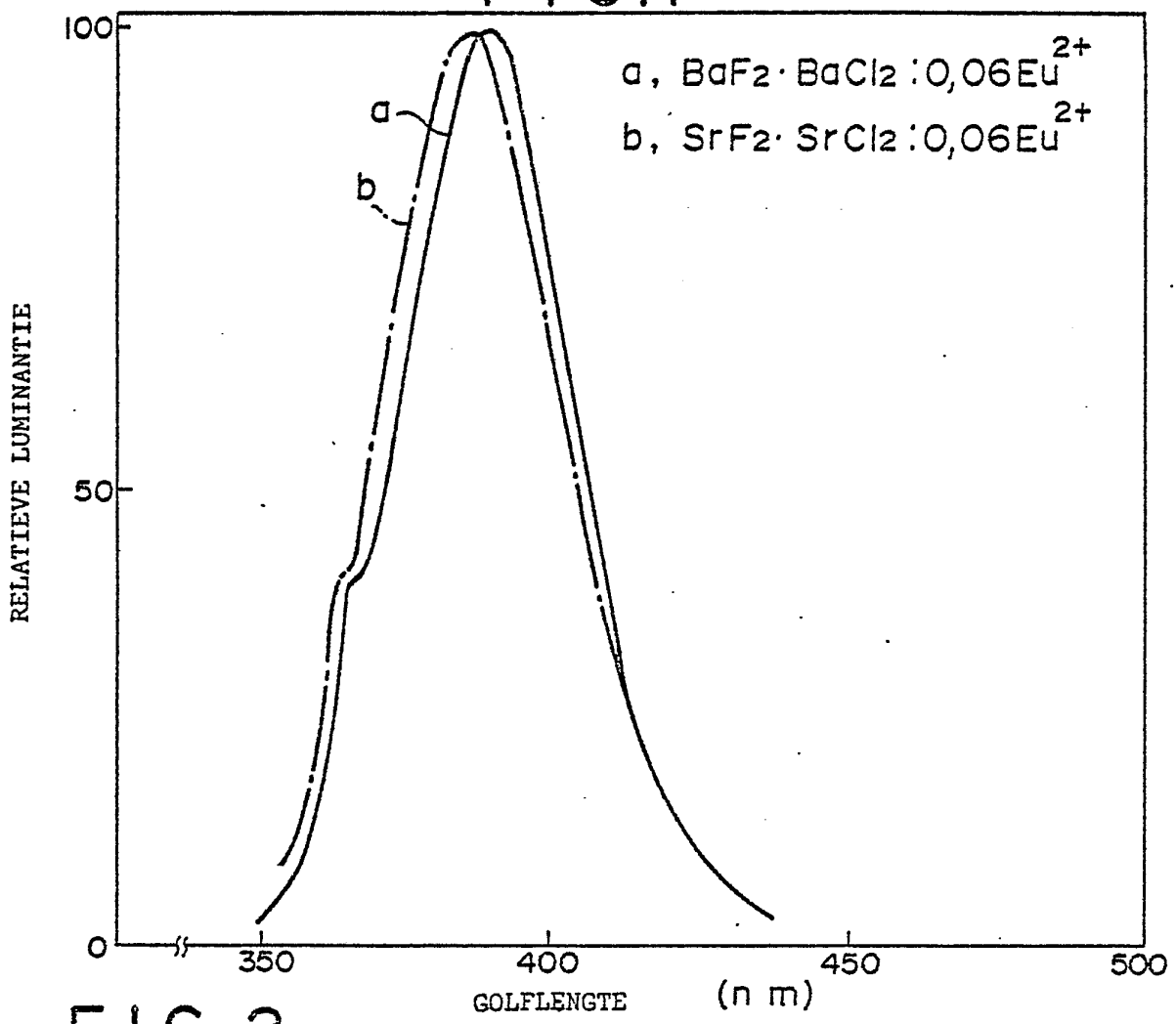
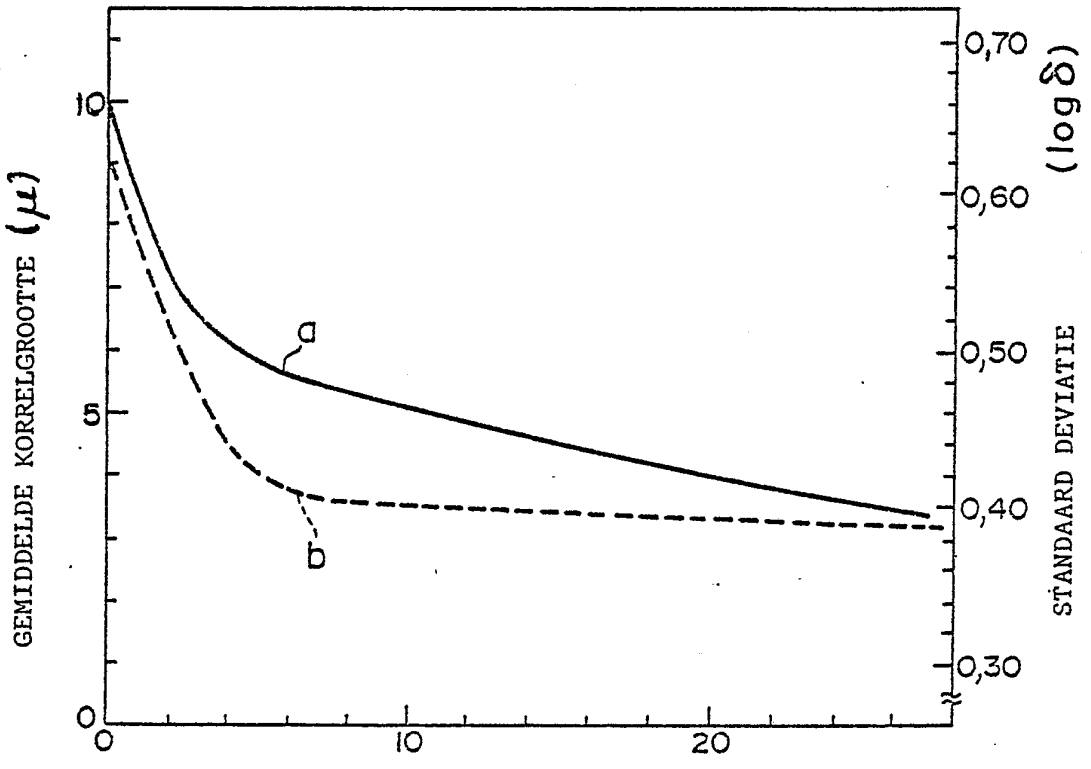


FIG.2



8302533

Kasei Optonix, Ltd.

FIG.3

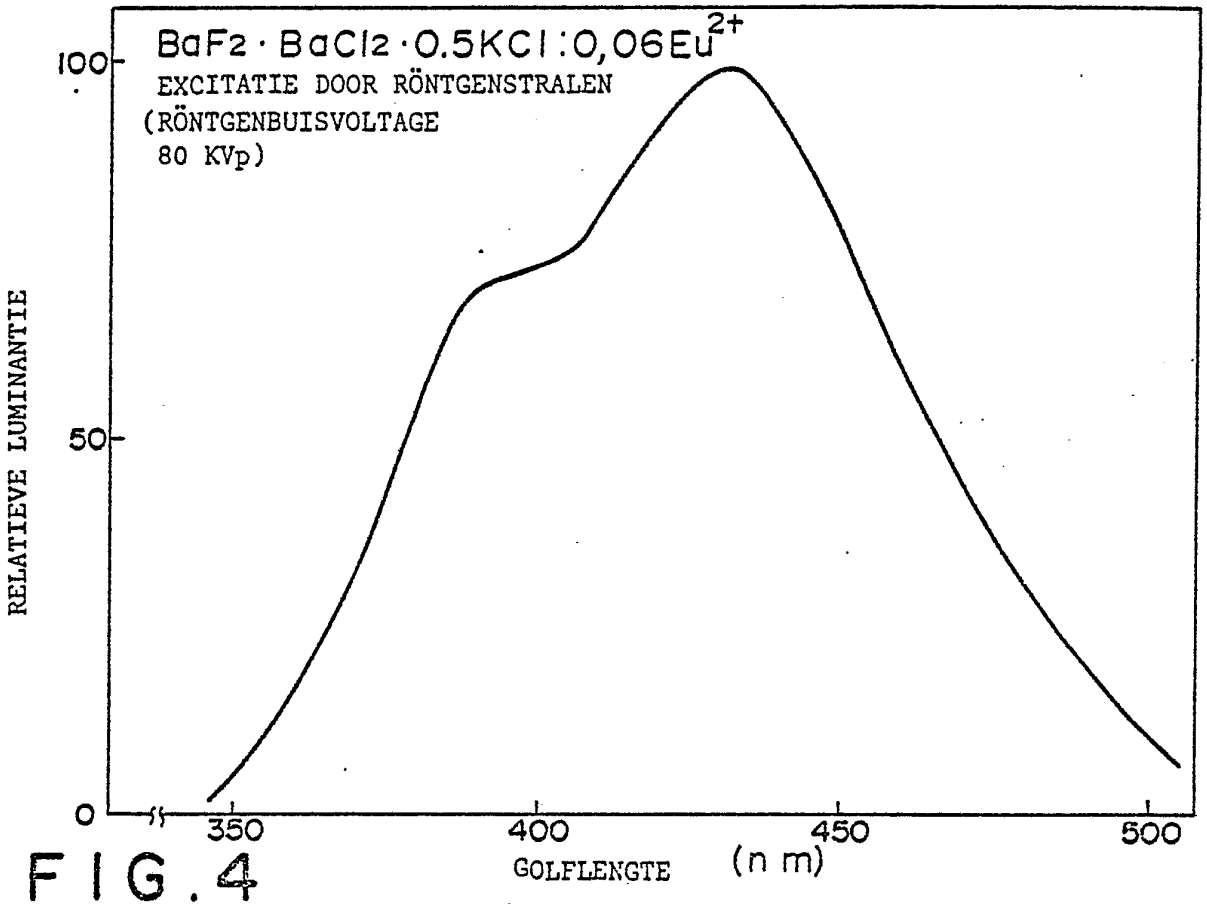
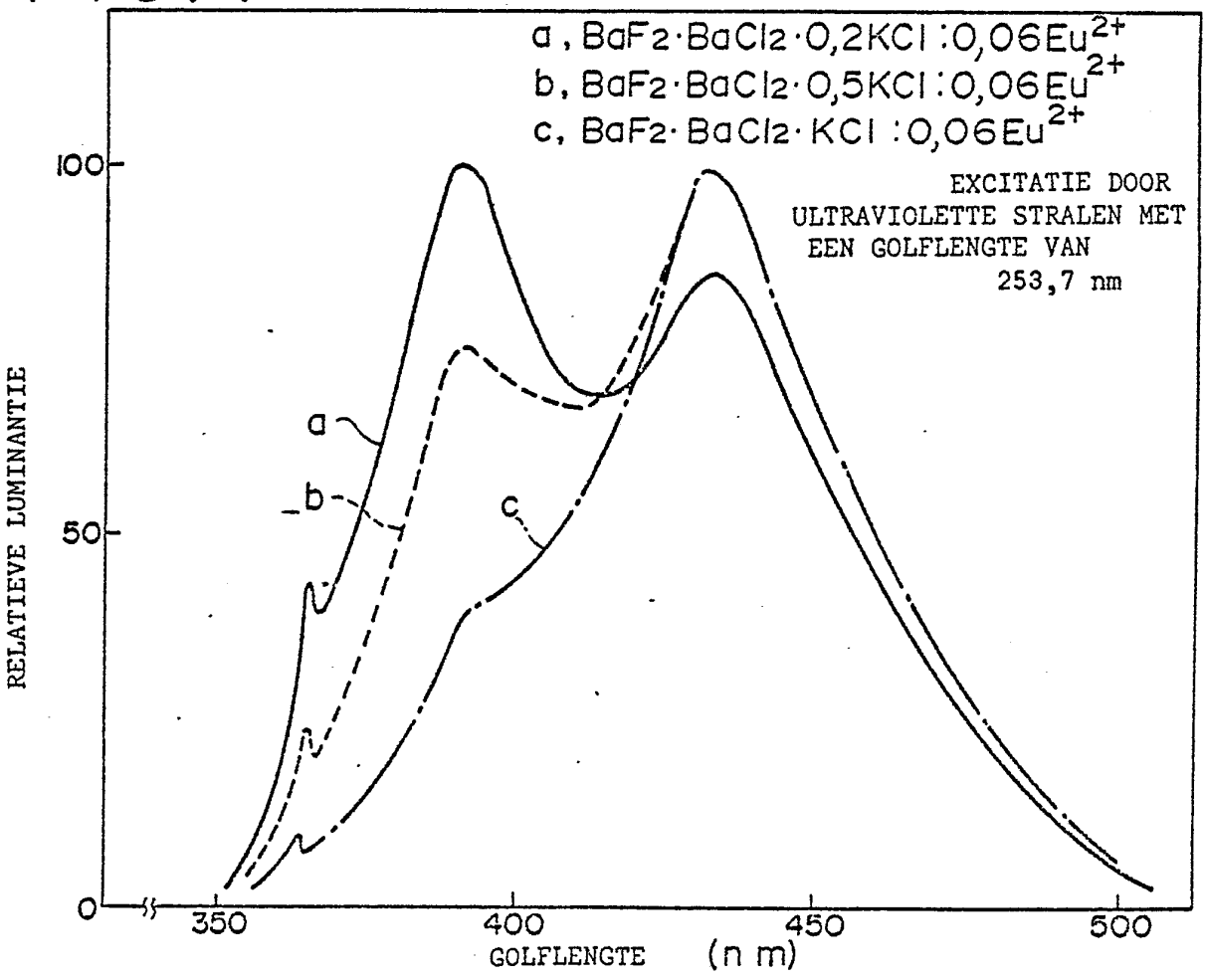


FIG.4



8302533

Kasei Optonix, Ltd.

FIG.5

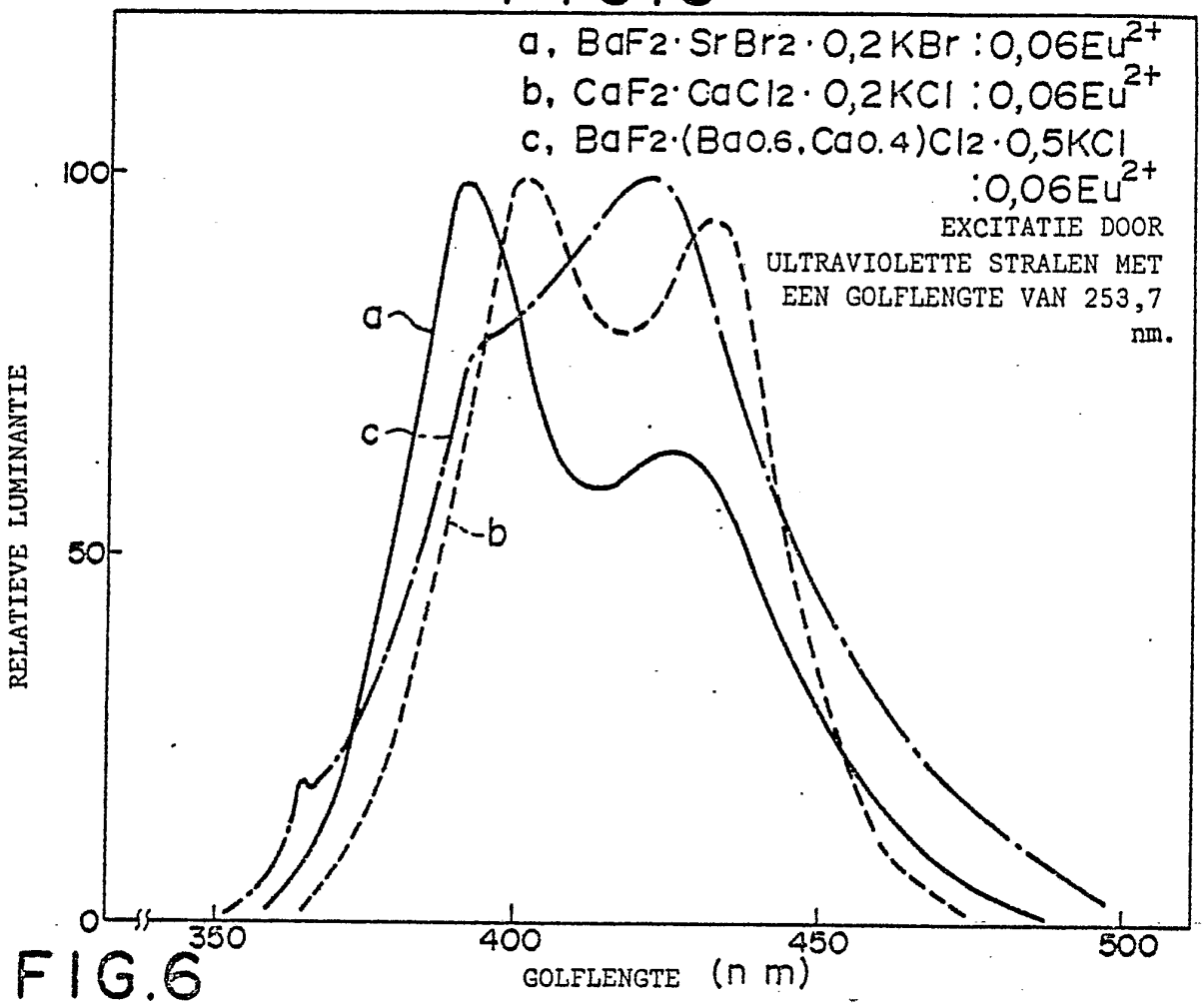
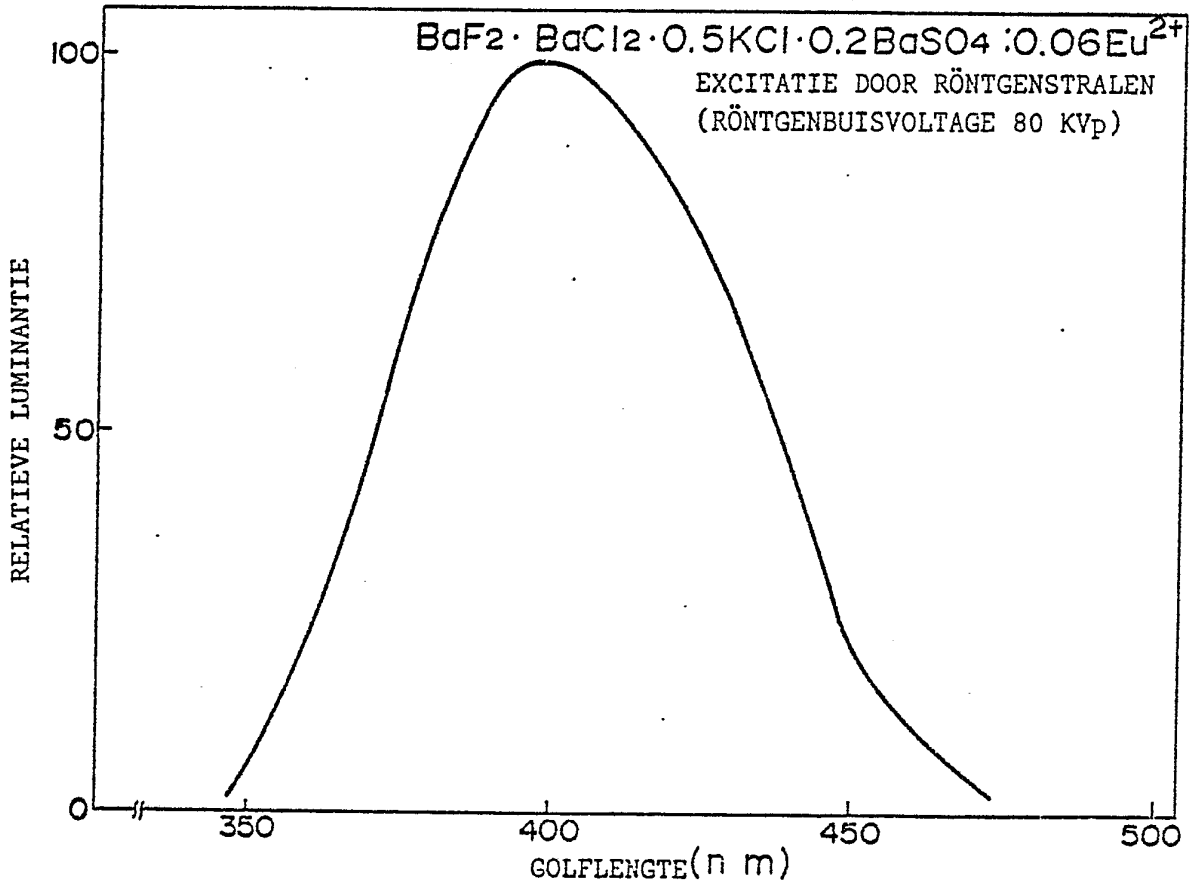


FIG.6



Kasei Optonix, Ltd.

FIG.7

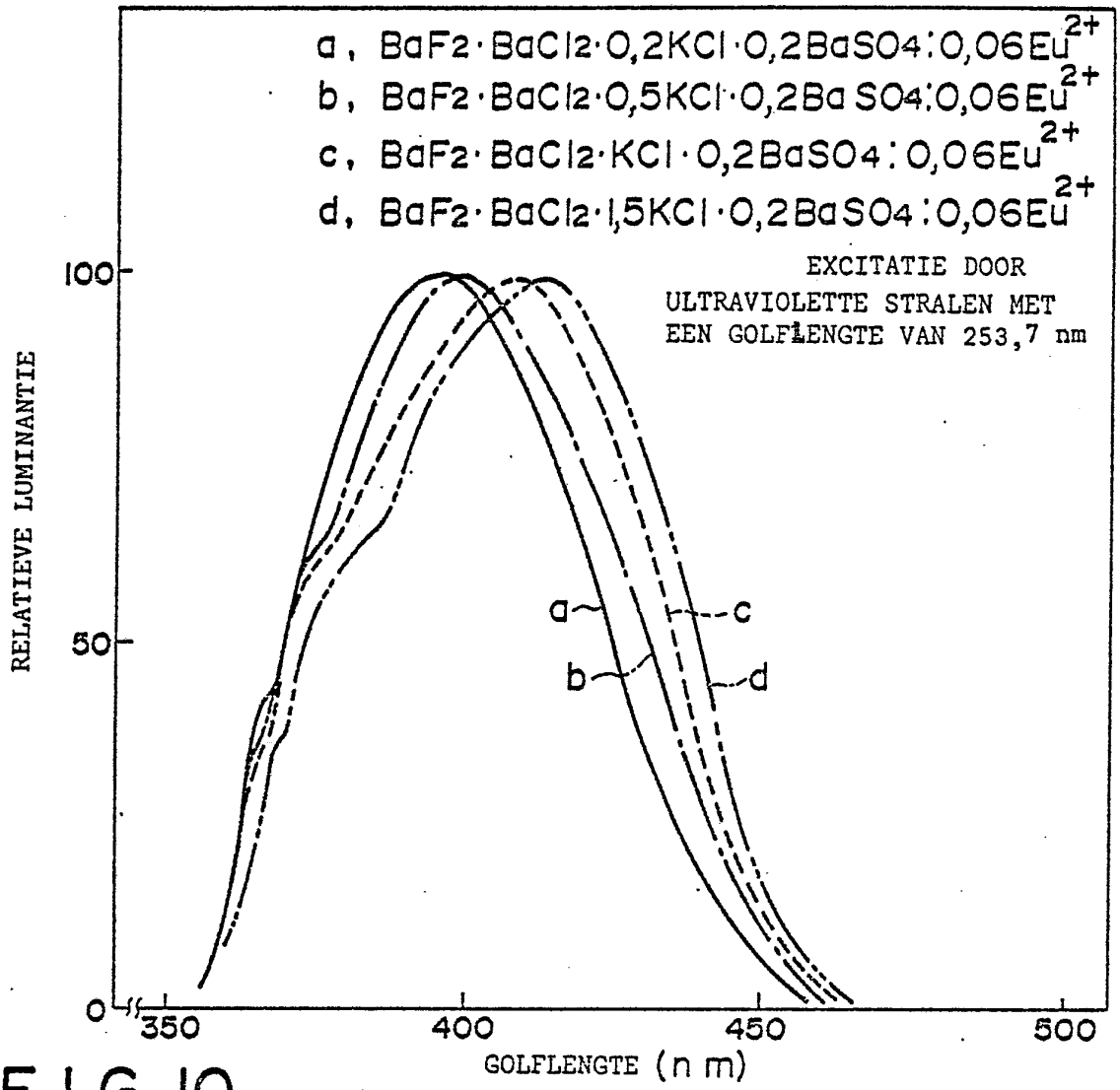
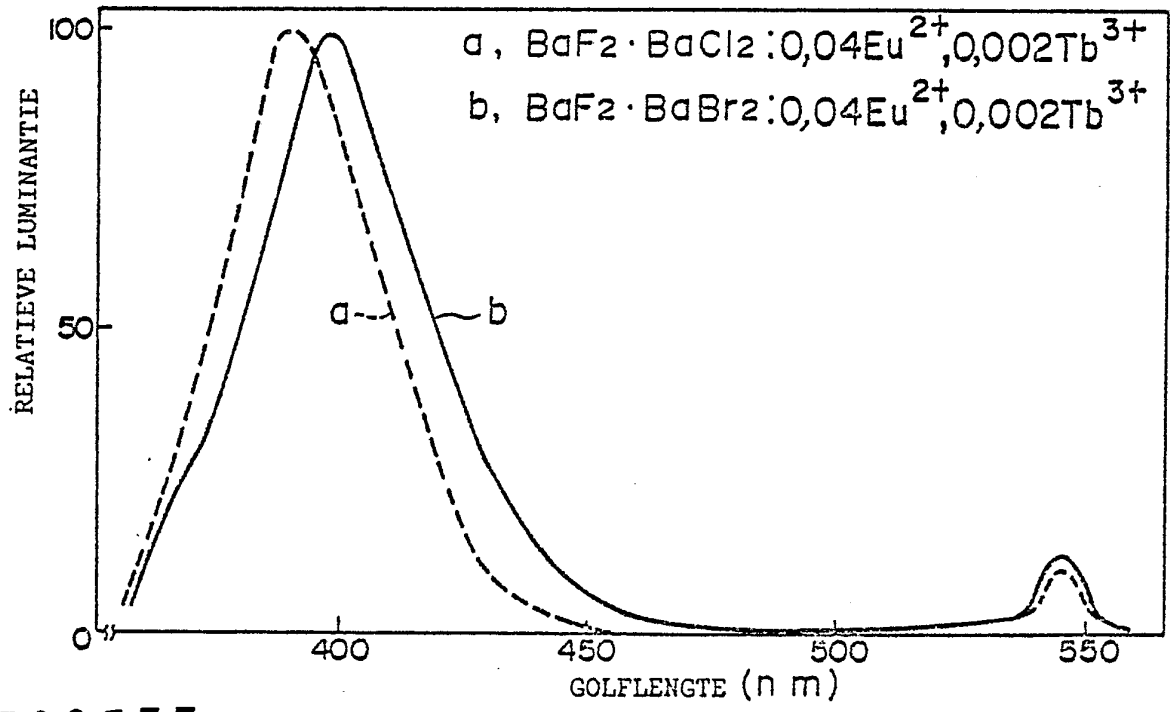


FIG.10



8302533

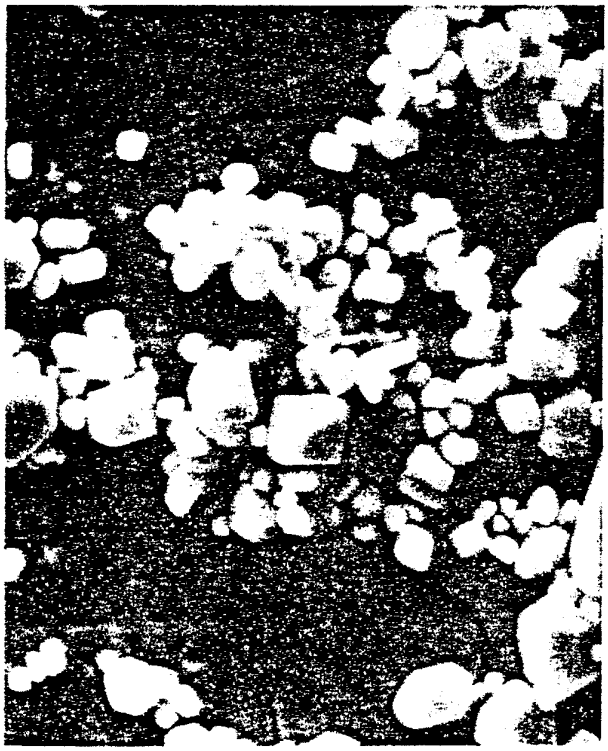
Kasei Optonix, Ltd.

FIG. 8



X1000

FIG. 9



X1000

FIG. 11

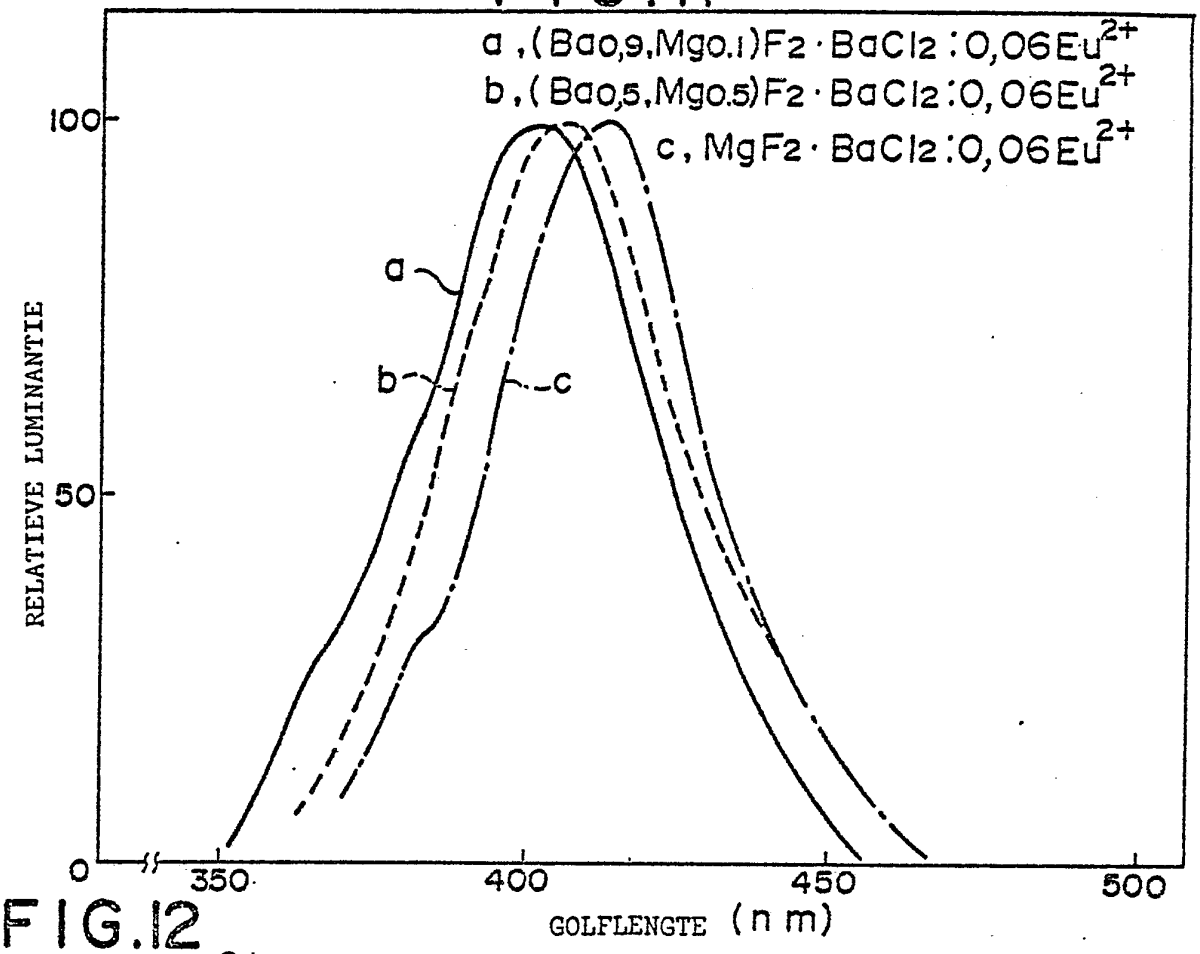
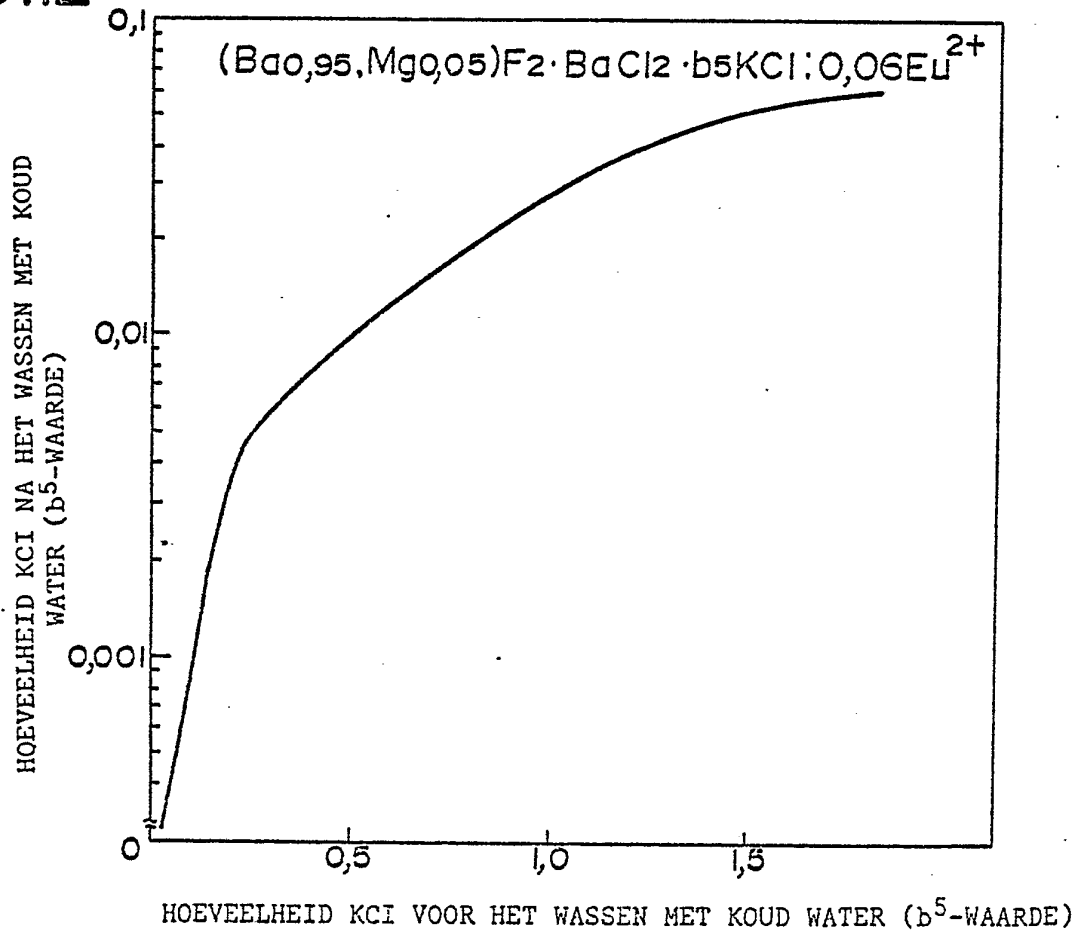


FIG. 12



8302533

Kasei Optonix, Ltd.

FIG.13

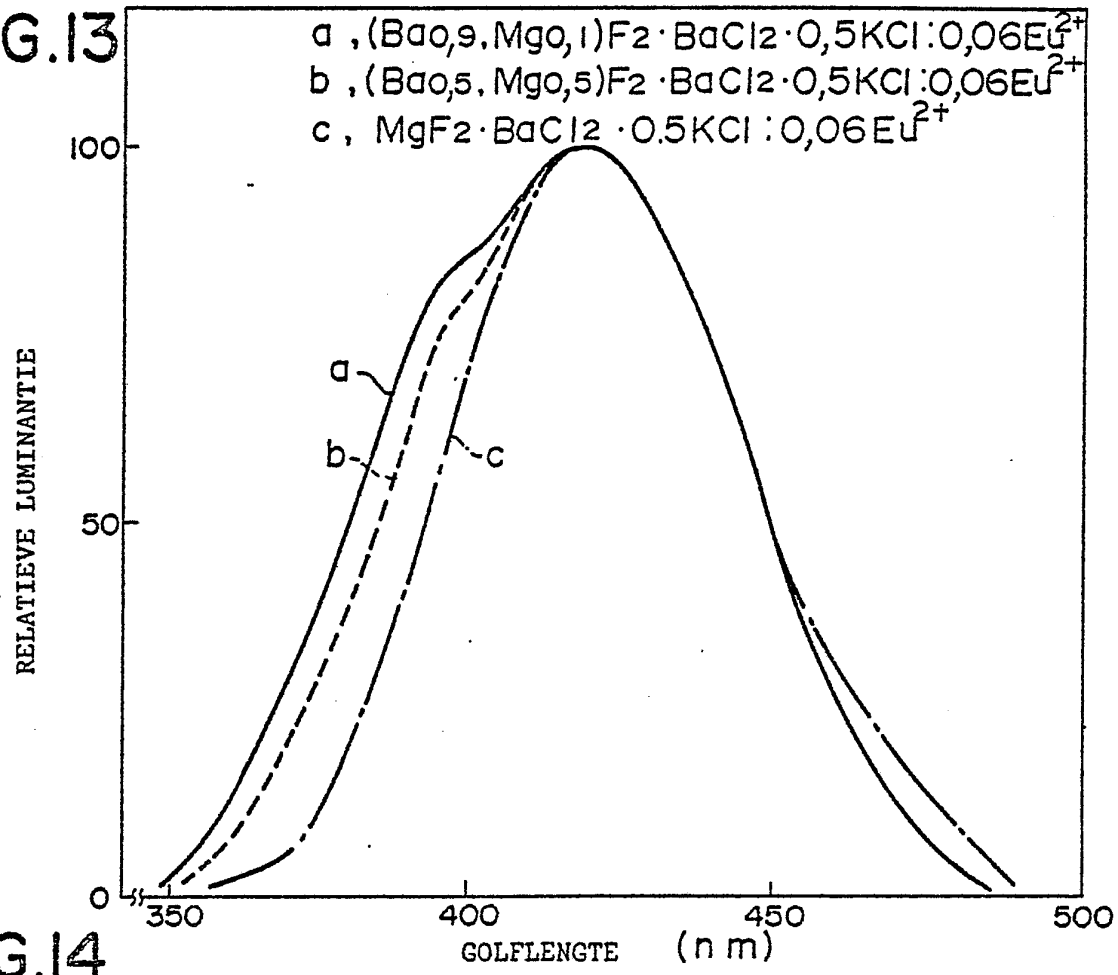
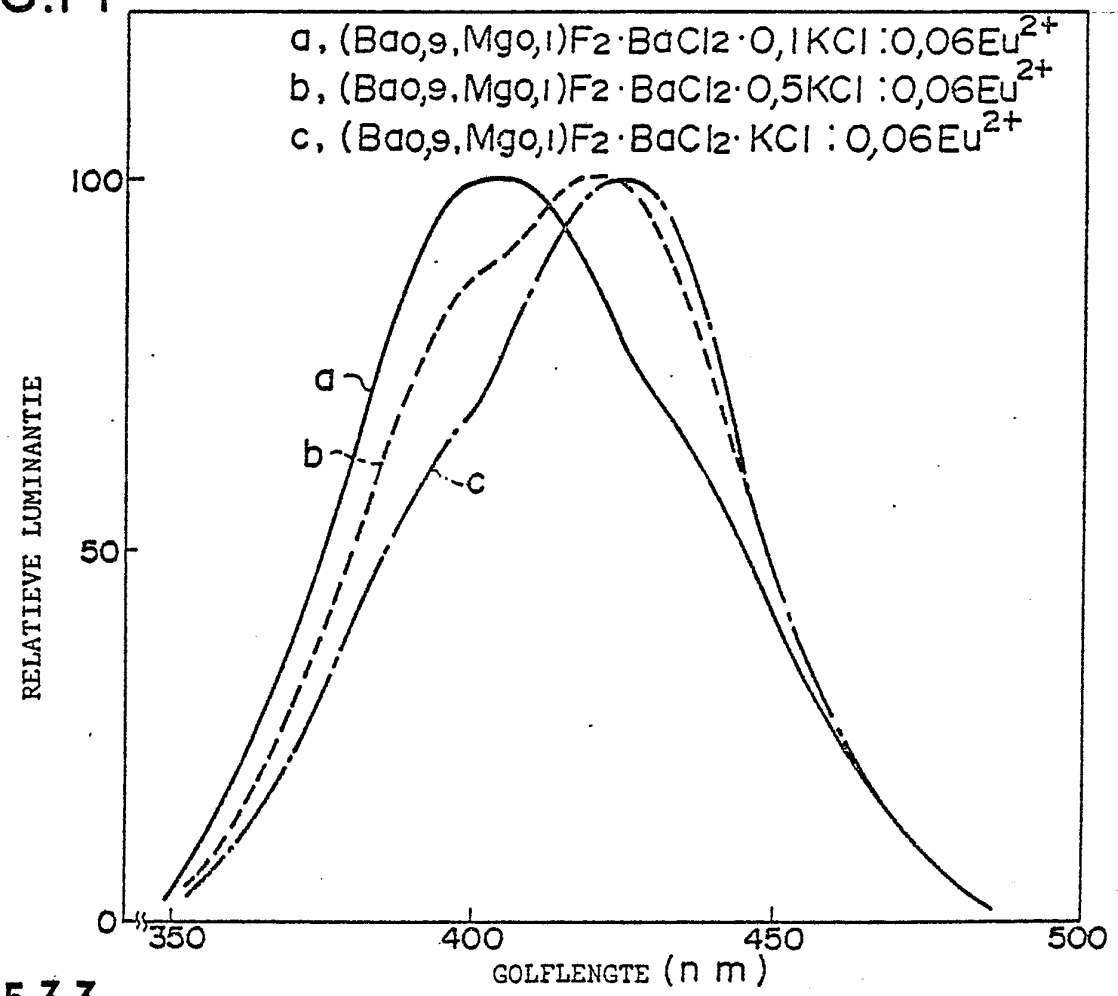


FIG.14



8302533

Kasei Optonix, Ltd.

FIG. 15A

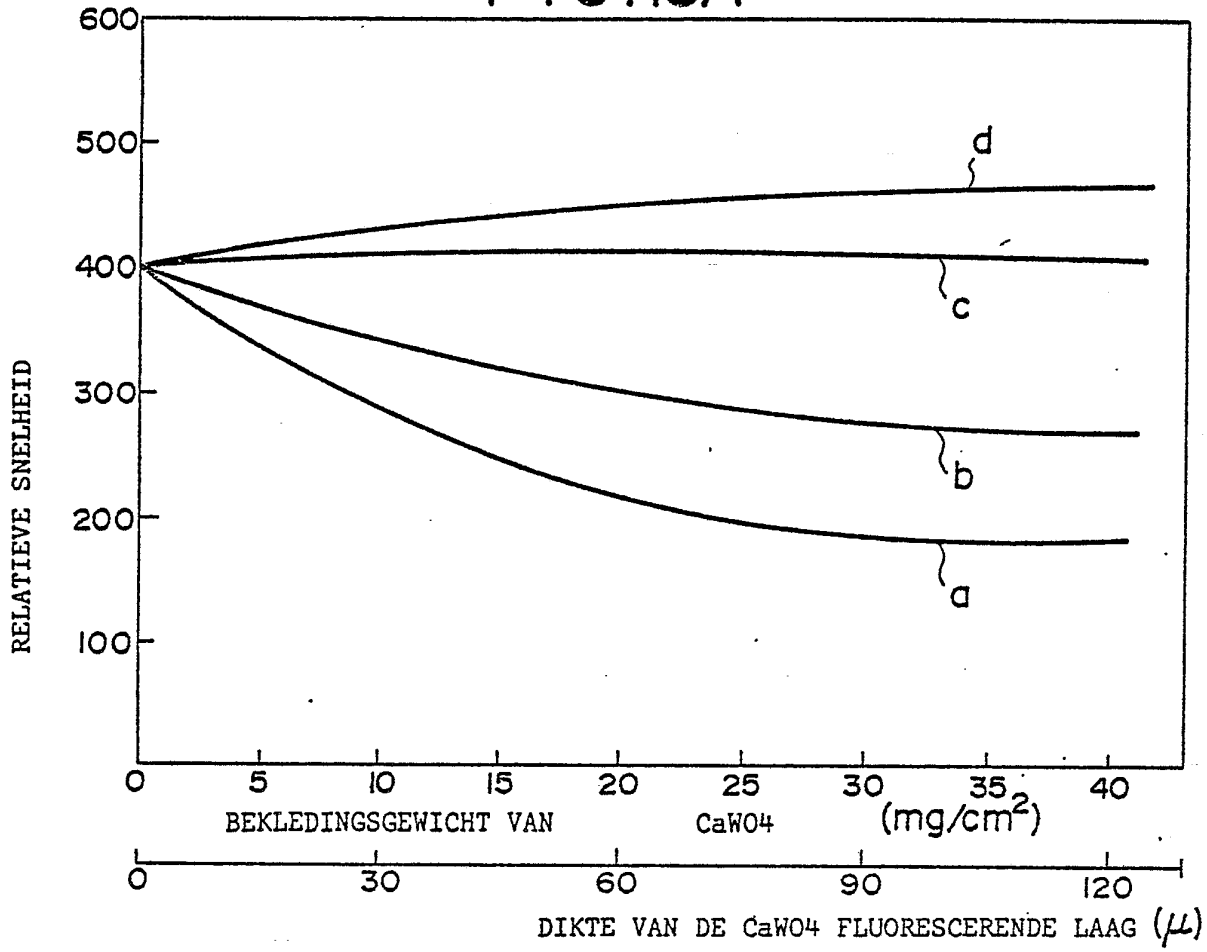
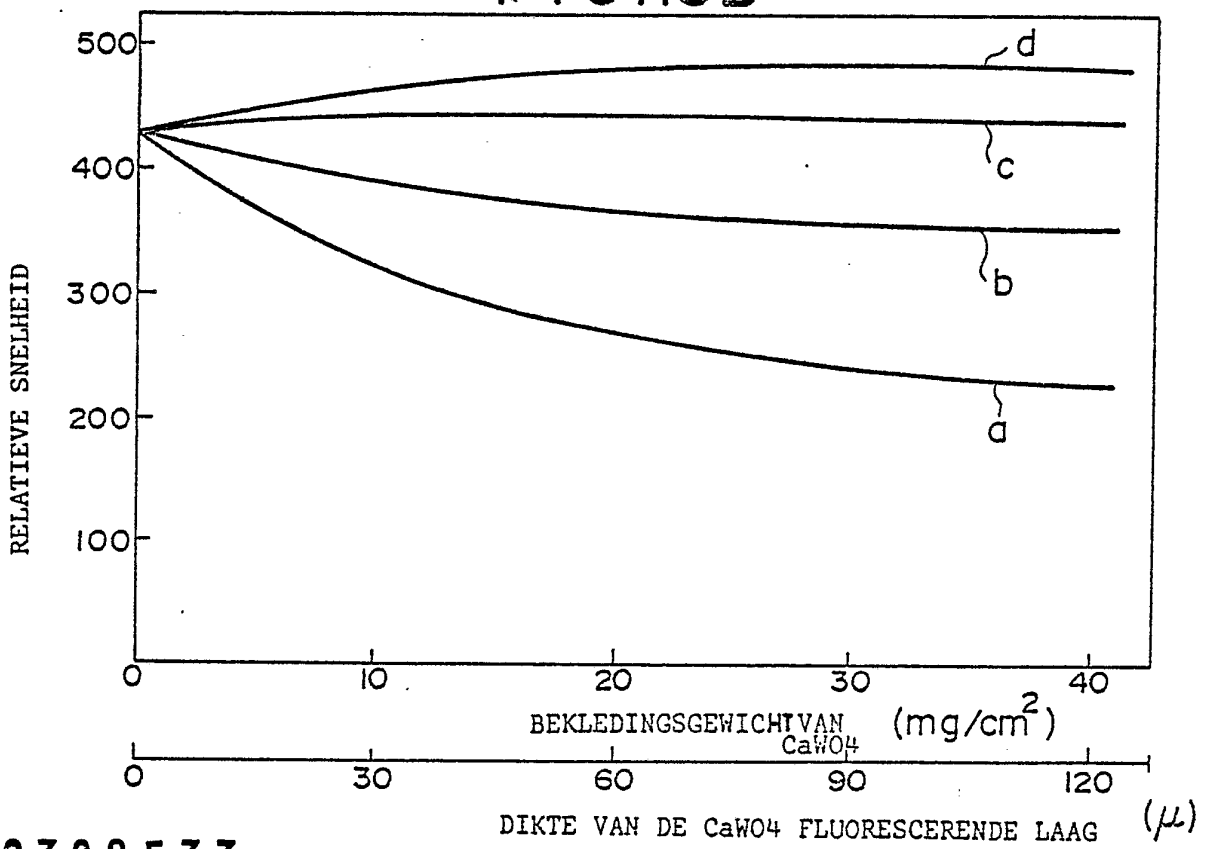


FIG. 15B



8302533

Kasei Optonix, Ltd.

FIG.16A

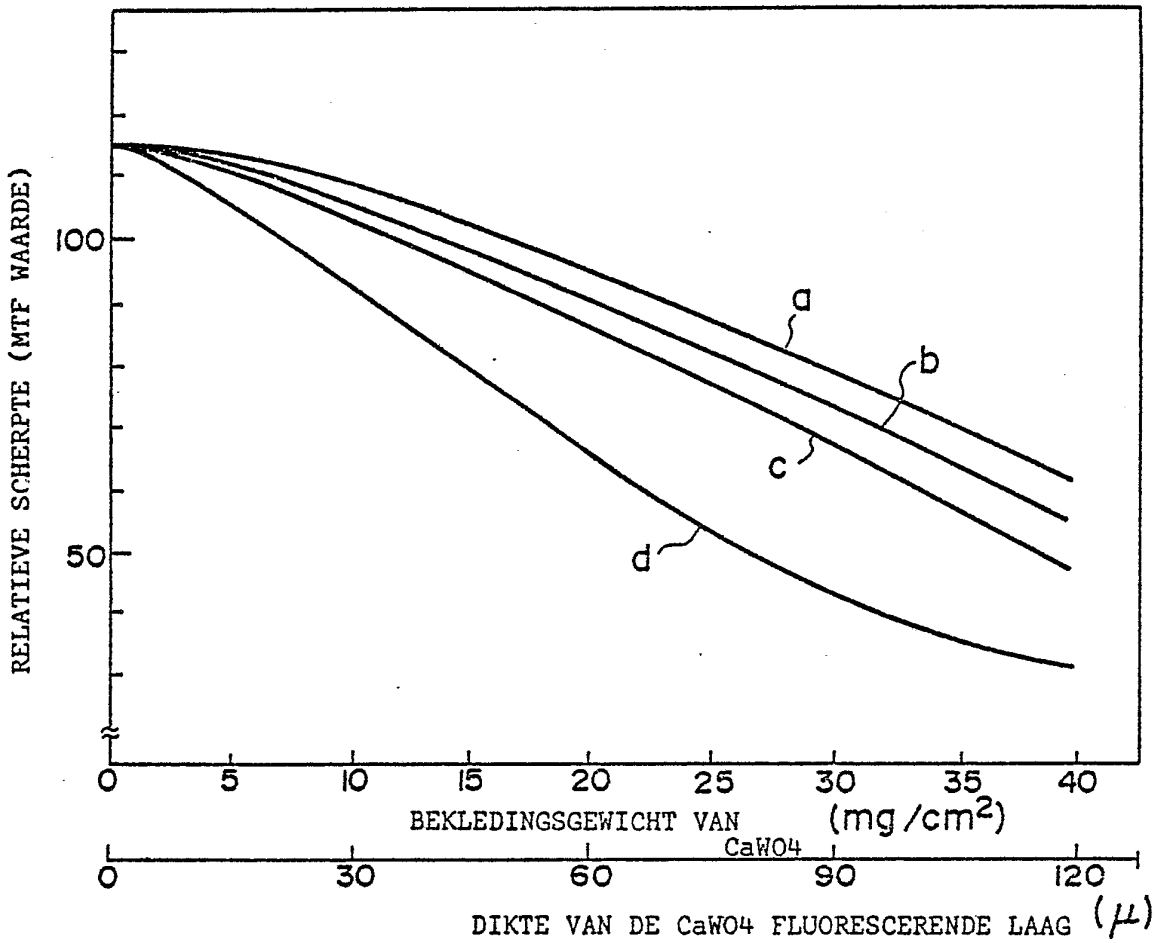
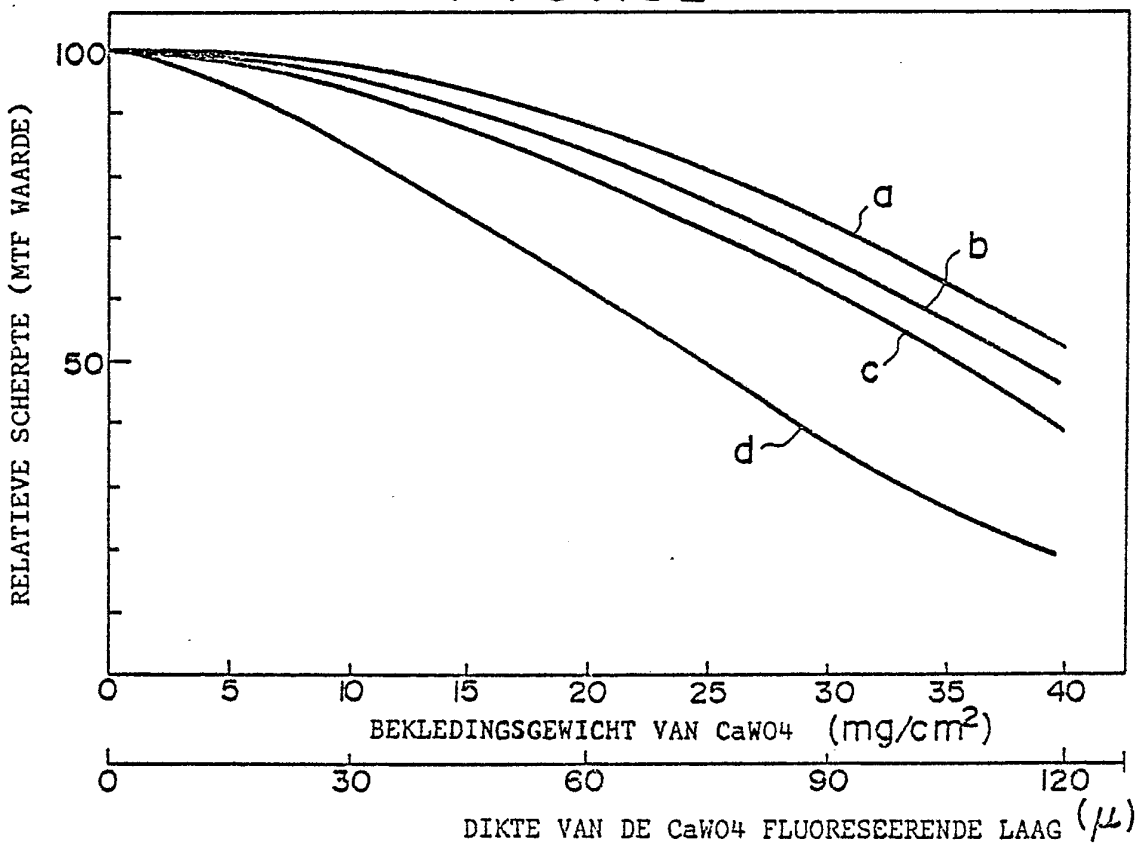


FIG.16B



Kasei Optonix, Ltd.

FIG.17A

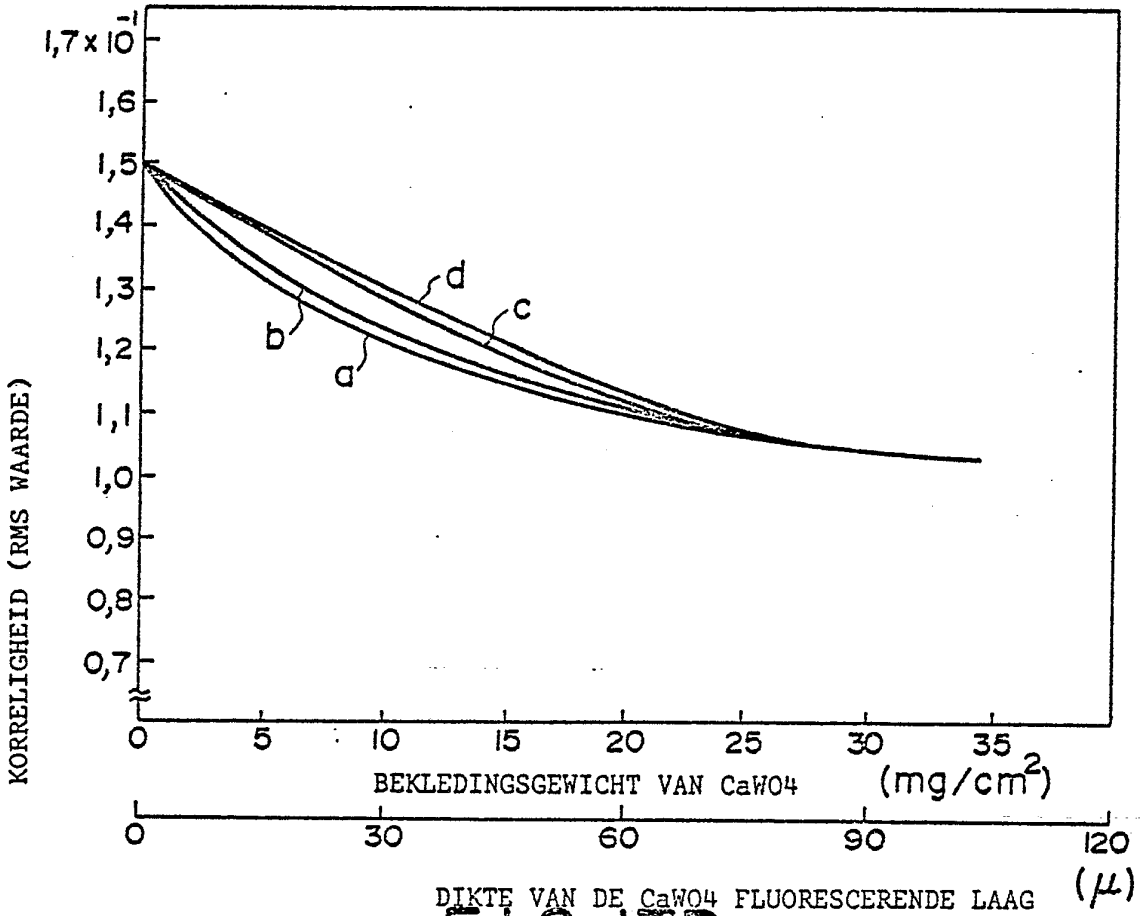
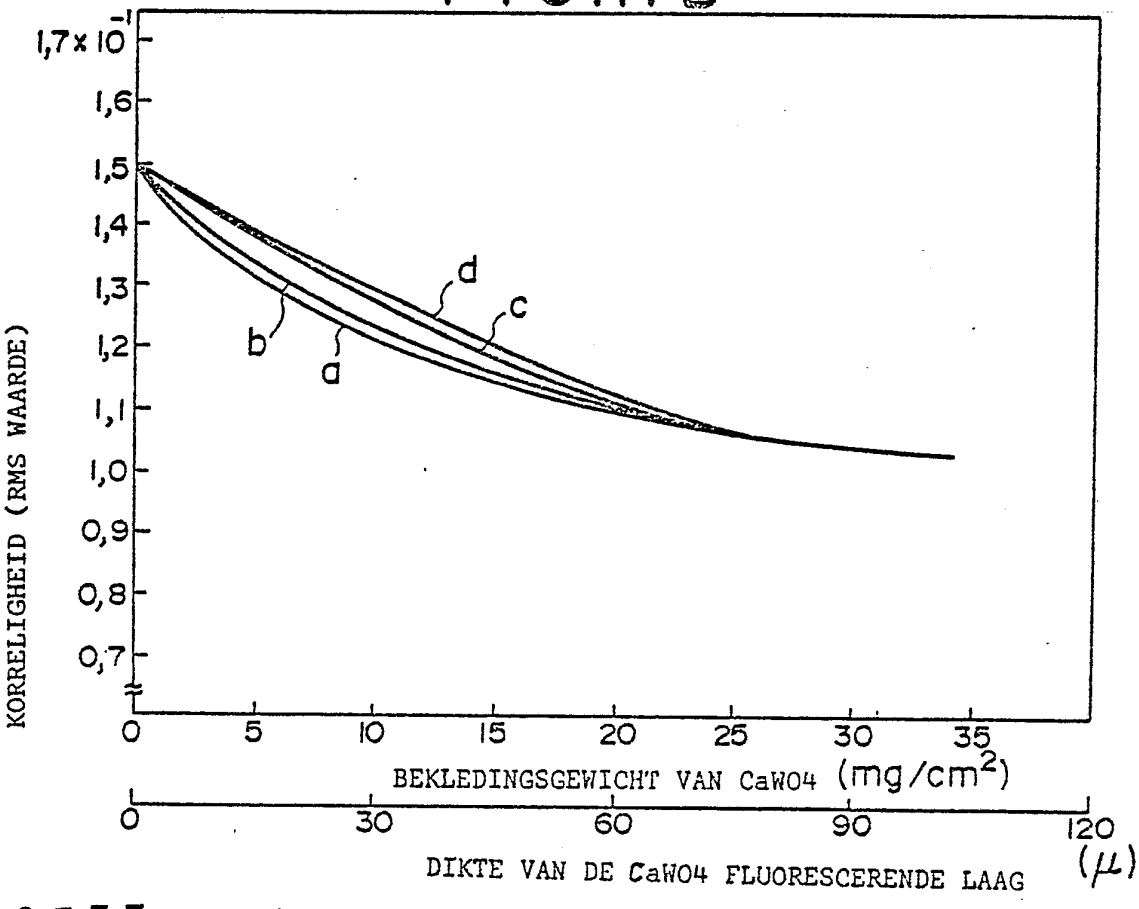


FIG.17B



Kasei Optonix, Ltd.

FIG.18A

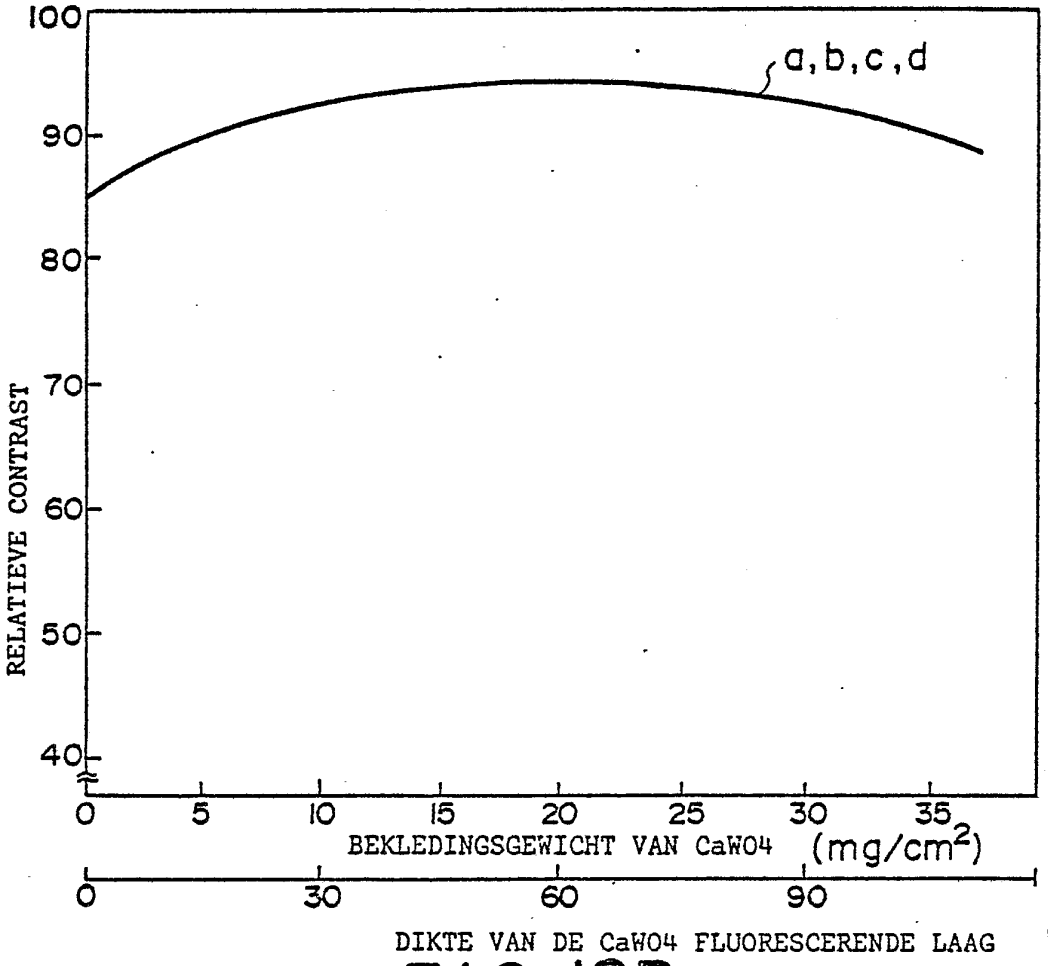


FIG.18B

