



Nederland

⁽¹²⁾ A **Terinzagelegging** ⁽¹¹⁾ **8702080**

⁽¹⁹⁾ NL

- ⁽⁵⁴⁾ **Kristallijne met zeldzame aardmetalen geactiveerde lichtgevende stof van lanthaanoxidehalogenide.**
- ⁽⁵¹⁾ Int.Cl⁸.: C09K 11/86.
- ⁽⁷¹⁾ Aanvrager: VEB Mikroelektronik Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein te Bad Liebenstein, Duitse Democratische Republiek.
- ⁽⁷⁴⁾ Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ⁽²¹⁾ Aanvraag Nr. 8702080.
- ⁽²²⁾ Ingediend 3 september 1987.
- ⁽³²⁾ Voorrang vanaf 30 september 1986.
- ⁽³³⁾ Land van voorrang: Duitse Democratische Republiek (DD).
- ⁽³¹⁾ Nummer van de voorrangsaanvraag: 294821 .
- ⁽⁶²⁾ --

-
- ⁽⁴³⁾ Ter inzage gelegd 18 april 1988.

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

Kristallijne met zeldzame aardmetalen geactiveerde lichtgevende stof
van lanthaanoxidehalogenide

Toepassingsgebied van de uitvinding

- 5 De uitvinding heeft betrekking op een kristallijne, met zeldzame aardmetalen geactiveerde lichtgevende stof van lanthaanoxidehalogenide, die bij stimulering met energierijke straling (b.v. röntgen- of kathodestraling) in hoofdzaak in het ultraviolette en blauwe deel van het spectrum emitteert. Dergelijke lichtgevende stoffen worden bijvoorbeeld
- 10 in de röntgentechniek, in het bijzonder in röntgenversterkerfoelies en andere röntgenfotoconvertoren, echter b.v. ook in kathodestraalbuizen toegepast.

Karakteristiek van de bekende technische oplossingen

- Met zeldzame aardmetalen geactiveerde lichtgevende stoffen van
- 15 lanthaanoxidehalogenide zijn uit de literatuur bekend. Zij worden bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooischriften 3.617.743, 3.666.676 en 3.795.814 beschreven. Voor het gebruik in röntgenfotoconvertoren, die uit een combinatie tussen röntgenversterkerfoelies en niet-gesensibiliseerde röntgenfilms bestaan, zijn in het bijzonder de door terbium
- 20 geactiveerde en de door thulium geactiveerde lichtgevende stoffen van lanthaanoxidehalogenide geschikt. Daarbij onderscheiden zich de met thulium gedoopte luminoforen ten opzichte van de LaOX:Tb^{3+} -lichtgevende stoffen ($X = \text{Cl}$ en/of Br) door een verhoogde afbeeldingskwaliteit. Dit is in het bijzonder op de vermindering van het cross-over-effect bij de LaOX:Tm^{3+} -luminoforen terug te voeren. Dit effect be-
- 25 staat daarin, dat een deel van de luminescentiestraling van de versterkerfoelie de naar haar toegekeerde emulsielaag en de drager van de tweezijdig begoten röntgenfilm doordringt en de tegenover de foelie liggende emulsielaag zwart maakt. Dit verschijnsel gaat met een verho-
- 30 ging van de beeldscherpte gepaard.

- De door thulium geactiveerde lichtgevende stoffen van lanthaanoxidehalogenide maken een effectieve omzetting van de röntgenstralen in ultraviolette en blauwe en daarmee fotografisch werkzame luminescentiestraling mogelijk. Echter dient het Tm^{3+} -activatorgehalte boven
- 35 de als optimaal beoordeelde waarde verhoogd te worden om het ongewenste oplichten achteraf, dat genoemde lichtgevende stoffen bij een te kleine concentratie aan activator laten zien, tot het vereiste niveau te verminderen. Dat heeft een vermindering van de bereikbare effectiviteit van de lichtgevende stof resp. de foelie-effectiviteit tot gevolg. De
- 40 in het geval van de met terbium gedoteerde lichtgevende stoffen van

lanthaanoxidehalogenide in praktijk gebrachte methode, het oplichten achteraf b.v. door de extra inbouw van ytterbium in het LaOBr-basis-rooster te verminderen (Amerikaanse octrooischrift 3.666.676), leidt bij de met thulium gedoteerde LaOX-luminoforen (X=Cl, Br) niet tot succes.

Doel van de uitvinding

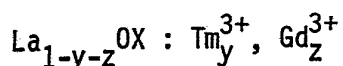
Het doel van de uitvinding bestaat daarin een nieuwe gecodoteerde lichtgevende stof van lanthaanoxidehalogenide aan te geven, die zich door verbeterde eigenschappen ten opzichte van de uitsluitend met thulium geactiveerde lanthaanoxidehalogeniden onderscheidt.

Uiteenzetting van het wezen van de uitvinding

Volgens de huidige stand worden in bepaalde röntgenfotoconvertoren, in het bijzonder in de in de medische röntgen diagnostiek toegepaste röntgenversterkerfoelies, met Tm^{3+} gedoteerde lichtgevende stoffen van lanthaanoxidehalogenide toegepast, die een effectieve omzetting van röntgenstralen in fotografisch licht mogelijk maken en op grond van het in vergelijking tot andere luminoforen geringe cross-over-effect een hoge afbeeldingskwaliteit bij de overeenkomstige röntgenopname veilig stellen. Echter bezitten deze lichtgevende stoffen het nadeel, dat het gehalte Tm^{3+} -activator boven de optimale waarde moet worden verhoogd om het ongewenste oplichten achteraf van deze luminoforen tot het vereiste niveau te verminderen. Dit heeft tot gevolg, dat het prestatievermogen van het systeem niet in volle mate voor de omzetting van de röntgenstralen kan worden benut.

Aan de uitvinding ligt de opgave ten grondslag, een met zeldzame aarmetalen geactiveerde lichtgevende stof van lanthaanoxidehalogenide met verandere samenstelling aan te geven, waarbij de voor de afbeeldingskwaliteit van de overeenkomstige röntgenfotoconvertoren, in het bijzonder van röntgenversterkerfoelies, gunstige eigenschappen van de met Tm^{3+} -gedoteerde lichtgevende stoffen van lanthaanoxidehalogenide behouden blijven en die bij voldoende gering oplichten achteraf gelijktijdig een optimale omzetting van de röntgenstralen in een aan de spectrale gevoeligheid van niet gesensibiliseerde fotografische emulsies aangepaste luminescentiestraling en daarmee een verhoging van de versterkerwerking tegenover LaOBr: Tm^{3+} -röntgenversterkerfoelies mogelijk maakt.

Volgens de uitvinding wordt de opgave opgelost, doordat als activatoren thulium en gelijktijdig gadolinium toegepast worden, zodat de lichtgevende stof de algemene formule



bezit, waarin

- 5 X Cl en/of Br voorstelt en y waarden van 0,0001 tot 0,1, in het bijzonder van 0,0005 tot 0,005 en z waarden 0,001 tot 0,3, bij voorkeur van 0,002 tot 0,05 aanneemt. Daarbij is verrassenderwijze gebleken, dat de extra inbouw van Gd^{3+} -ionen in het met Tm^{3+} -gedoteerde LaOX -rooster (coactivering) tot een aanzienlijke toename van de foto-
- 10 grafische werking van de luminofoeren resp. van de daaruit vervaardigde röntgenversterkerfoelies leidt. Dat is in de tabel toegelicht en kan op de door de Gd^{3+} -ionen bewerkstelligde omzetting van een door de Tm^{3+} -ionen niet benut deel van de stimuleringsenergie in een bij 310 tot 320 nm optredende, extra fotografisch, werkzame luminescentie-
- 15 straling (eigen emissie) resp. op de verhoging van de Tm^{3+} -luminescentie-intensiteit door een effectieve $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ -energieoverdracht (sensibilisering) teruggevoerd worden. Welke van de genoemde effecten overweegt hangt o.a. van de mengverhouding van de Tm^{3+} - en de Gd^{3+} -ionen af. De in de tabel vermelde gegevens werden bij sti-
- 20 mulering met een röntgenstraling van 80 kV (0,4 mm Cu-filtering) verkregen. Als stralingsdetector diende een in de handel gebruikelijke niet gesensibiliseerde röntgenfilm van het type HS-11. De tabel laat ook zien, dat het oplichten achteraf van de $\text{La}_{1-y-z}\text{OX} : \text{Tm}_y^{3+}, \text{Gd}_z^{3+}$ -lichtgevende stoffen b.v. door geschikte
- 25 keuze van het Tm^{3+} -gehalte op het vereiste niveau kan worden gehouden.

De met Tm^{3+} - en Gd^{3+} -gecodoteerde lichtgevende stoffen van lanthaanoxidebromide kunnen bijvoorbeeld volgens de in het DDR-octrooi-schrift 226.900 beschreven werkwijze voor de bereiding van zeldzame

30 aardmetaaloxidehalogeniden en lichtgevende stoffen van zeldzame aardmetaaloxidehalogeniden gesynthetiseerd worden, waarbij in het onderhavige geval van lanthaan-thulium-gadolinium-mengoxiden resp. lanthaan-thulium-gadolinium-mengoxalaten moet worden uitgegaan. Het lanthaan-thulium-gadolinium-mengoxide resp. een overeenkomstig mengoxalaat wordt

35 eerst in het temperatuurtraject tussen 650 en 1400 K b.v. met een bepaalde overmaat ammoniumhalogenide tot een mengsel van zeldzame aardmetaaloxidehalogenide/zeldzame aardmetaaltrihalogenide omgezet. Vervolgens worden de lichtgevende stoffen van oxidehalogenide b.v. door een

40 1500 K gekristalliseerd, waarbij aan het gloeiprodukt eventueel een be-

paalde hoeveelheid alkalimetaalhalogenide kan worden toegevoegd. De toegepaste smeltmiddelen kunnen na beëindiging van het herkristallisatieproces bijvoorbeeld door wassen met water verwijderd worden. Na het drogen verkeren de lichtgevende stoffen in goed gekristalliseerde vorm en bezitten de beschreven, voor het gebruik in röntgenfotoconvertoren, in het bijzonder in röntgenversterkerfoelies, gunstige eigenschappen.

In de algemene formule van de aangegeven nieuwe samenstelling van de lichtgevende stof kan het lanthaan eventueel ook ten dele door yttrium en/of luthetium vervangen zijn. Bovendien kunnen voor het bereik van bepaalde eigenschappen van de lichtgevende stof naast thulium en gadolinium ook andere elementen, zoals b.v. cerium, praseodymium, ytterbium, lood en thallium toegevoegd worden.

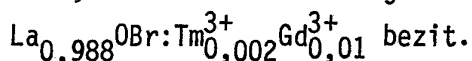
Uitvoeringsvoorbeeld

Verdere bijzonderheden van de uitvinding worden in het volgende aan de hand van een bereidingsvoorbeeld en een tekening toegelicht.

100 g van een mengoxide van lanthaan-thulium-gadolinium met de samenstelling $\text{La}_{1,976}\text{Tm}_{0,004}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_3$ wordt met 82 g ammoniumbromide intensief gemengd en in verloop van 2 uur bij 700 K in afgedekte smeltkroesen van gesinterd korund tot een geschikt gecodeerd mengsel van lichtgevende stof van lanthaanoxidebromide en lanthaantribromide omgezet.

Vervolgens wordt 100 g van dit mengsel met 12 g kaliumbromide gemengd en nog eens een uur bij 1170 K in afgedekte smeltkroesen gegloeid. Na beëindiging van de herkristallisatie worden de achterblijvende smeltmiddelen door wassen met water verwijderd, de verkregen lichtgevende stof wordt gedroogd en bezit dan de beschreven voordelige luminescentie-eigenschappen.

De figuur toont het bij röntgenstraalstimulering (30 kV, 5 mA, 0,1 mm Al-filtering) opgetekende emissiespectrum van deze lichtgevende stof, die de samenstelling



In deze figuur is op de horizontale as de golflengte en op de verticale as de relatieve spectrale luminescentie-intensiteit in willekeurige eenheden aangebracht.

De figuur verduidelijkt, dat bij de lichtgevende stof in vergelijking met het $\text{LaOBr:Tm}^{3+}_{0,002}$ -luminofoor een extra met Gd aangeduide emissieband in het traject tussen 310 nm en 320 nm optreedt.

Een lichtgevende stof met een dergelijk emissiespectrum bezit een geringe cross-over en maakt derhalve de vervaardiging van röntgenver-

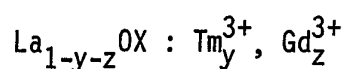
sterkerfoelies met hoge afbeeldingskwaliteit mogelijk.

Tabel

5	Samenstelling van de lichtgevende stof	Fotografische werking (zwar- ting via de sluier) van de luminescentie- straling	Fotografische werking van de fosforescentie (oplichten ach- teraf) Röntgen- straalstimulering 1 min. Donkere pauze: 3 min. filmcontact: 24 h
10	$\text{La}_{0,998}\text{Br:Tm}_{0,002}^{3+}$	0,95	0,06
	$\text{La}_{0,997}\text{Br:Tm}_{0,002}^{3+}, \text{Gd}_{0,001}^{3+}$	0,98	0,01
	$\text{La}_{0,996}\text{Br:Tm}_{0,002}^{3+}, \text{Gd}_{0,002}^{3+}$	1,21	0,03
	$\text{La}_{0,993}\text{Br:Tm}_{0,002}^{3+}, \text{Gd}_{0,005}^{3+}$	1,43	0,04
	$\text{La}_{0,988}\text{Br:Tm}_{0,002}^{3+}, \text{Gd}_{0,01}^{3+}$	1,32	0,04

Conclusie

Kristallijne, met zeldzame aardmetalen geactiveerde lichtgevende stof van lanthaanoxidehalogenide voor de omzetting van energierijke straling, in het bijzonder van röntgenstraling, in fotografisch werkzame, aan de spectrale gevoeligheid van niet gesensibiliseerde röntgenfilms aangepaste ultraviolette en blauwe luminescentiestraling en voor toepassing in röntgenfotoconvertoren, in het bijzonder in röntgenversterkerfoelies, met het kenmerk, dat als activatoren thulium en gelijktijdig gadolinium toegepast worden, waarbij de lichtgevende stof de algemene formule



15 bezit, waarin

X Cl en/of Br voorstelt en voor y waarden van 0,0001 tot 0,1, bij voorkeur van 0,0005 tot 0,005, alsmede voor z waarden van 0,001 tot 0,3, bij voorkeur van 0,002 tot 0,05 gelden.

+++++

