

Галогеніди рідкісноземельних металів (в яких Ln використовується для позначення рідкісноземельного металу), особливо коли вони леговані церієм, і, зокрема, легований церієм LnBr_3 і легований церієм LnCl_3 , мають дуже корисні сцинтиляційні властивості, особливо для застосувань в ядерному формуванні зображень і в спектроскопії (позитронна емісійна томографія або ПЕТ, гамма-камера, розвідка нафти і тому подібне). Для задовільного отримання даних властивостей необхідно, щоб дані сполуки були отримані в формі великих кристалів. Як правило, дані кристали являють собою монокристали. У певних особливих випадках вони можуть бути полікристалами, в яких кристали мають один розмір близько одного або більше сантиметрів. Однак галогеніди рідкісноземельних металів є високогігроскопічними сполуками, які реагують з водою і з повітрям при нагріванні з утворенням дуже стабільних оксигалогенідів. Загалом, вважається, що вміст оксигалогенідів близько 0,1% мас. є прийнятним, і кристали, отримані з таким вмістом, є досить прозорими на зовнішній вигляд. Крім того, певні кристали, такі як $\text{CsI}:\text{Ti}$, включають високий вміст кисню (наприклад, близько 0,2% CsOH), коли це стосується сцинтиляційних властивостей. У цей час було виявлено, що сцинтиляційні властивості, особливо ефективність яскравості, тобто число УФ-видимих фотонів, що випромінюються на MeV енергії бомбардуючої частинки, галогенідів рідкісноземельних металів може бути різко поліпшена зниженням вмісту оксигалогеніду в кристалі галогеніду рідкісноземельного металу нижче даної величини.

Тому заявник спробував розробити способи виробництва, які дають галогеніди рідкісноземельних металів настільки чисті, наскільки це може бути (особливо відносно кисню), тобто в яких вміст води багато менший ніж 0,1% мас. і вміст оксигалогеніду менший ніж 0,2% мас. і навіть менший ніж 0,1% мас. або навіть менший ніж 0,05% мас. Крім того, потрібно було знайти спосіб для збереження (наприклад, протягом декількох місяців) і маніпулювання даними галогенідами, яке дозволяє зберегти цю чистоту. Це необхідно тому, що ріст кристалів (як правило, монокристалів) в дійсності проводять в періодичному режимі, який включає в себе етапи їх зберігання і припинення зберігання, і дані етапи сприяють забрудненню галогенідів рідкісноземельних металів водою і киснем повітря.

Крім того, дуже важко виготовити установку для отримання галогенідів рідкісноземельних металів (як сировини для вирощування кристалів, як правило, монокристалів), яка не вводить сама невеликої кількості води або кисню, приводячи до утворення небажаного оксигалогеніду. Причина цього в тому, що будь-яка установка завжди недосконала по герметичності і завжди містить невелику кількість адсорбованої води, так що часткове забруднення є звичайним у даному виді отримання і зазвичай очікується-висока міра окиснення за рахунок домішок в газовому оточенні, особливо при високих температурах, таких як понад 300°C. Даний винахід також забезпечує рішення з цієї точки зору, оскільки спосіб згідно з винаходом дає дуже чистий галогенід рідкісноземельного металу навіть з установкою, що спочатку містить воду, адсорбовану, абсорбовану або в конденсованій фазі, і навіть в присутності прийнятної кількості води і кисню в атмосфері під час нагрівання, що веде до плавлення.

Було виявлено, що кристали, отримані за винаходом, можуть навіть мати температури плавлення, відмінні по суті від тих, що згадуються в літературі, і це інтерпретується як ефект, викликаний високою чистотою кристалів (особливо низьким вмістом оксихлориду), отриманих завдяки винаходу. Так, кристал LaCl_3 , отриманий за винаходом, має температуру кристалізації 880°C, в той час як величини, опубліковані в попередньому рівні техніки, розподілені між 852 і 860°C. Так само кристал LaBr_3 , отриманий за винаходом, має температуру кристалізації 820°C, в той час як величини, опубліковані в попередньому рівні техніки, знаходяться між 777 і 789°C.

Даний винахід особливо робить можливим отримання монокристалів, які мають дуже низький час загасання сцинтиляції. Перевага цього полягає в тому, що бажано мати кристали, сцинтиляційні піки яких мають найнижчий можливий час загасання, оскільки при цьому поліпшується часова роздільна здатність. Щоб здійснити дане вимірювання, інтенсивність світла основного піку реєструють у часі. Таким чином, винахід дозволяє отримати монокристали, час загасання основного компоненту яких менший ніж 40 і навіть менший ніж 30, і навіть менший ніж 20 наносекунд. Для мети даного винаходу, X означає атом галогену, вибраний з Cl, Br і I. Даний винахід не відноситься до фторидів рідкісноземельних металів, оскільки вони не гігроскопічні і їх хімія високоспецифічна.

Монокристали, отримані за винаходом, також мають дуже низьку роздільну здатність по енергії, зокрема, нижче ніж 5% або навіть нижче ніж 4% або навіть нижче ніж 3,5%.

Наступні звичайні способи можуть бути використані для отримання галогеніду рідкісноземельного металу:

1) дегідратація $\text{LaX}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$ у вакуумі при 80°C: але даний спосіб дає вміст LaOX , який дуже високий, і приводить до кристалів низької якості;

2) хлорування твердого La_2O_3 газоподібним HCl при температурі вищій 500°C: даний спосіб небезпечний, оскільки він вимагає використання великих кількостей газоподібного HCl - токсичного газу - і в промисловому масштабі також дуже важко гарантувати, що реакція хлорування пройшла повністю;

3) дегідратація $\text{LaX}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$ в газоподібному HX . Даний спосіб також небезпечний внаслідок використання великої кількості HX ; і

4) реакція порошку La_2O_3 з газоподібним NH_4Cl при температурі приблизно 340°C: тут дуже важко гарантувати в промисловому масштабі, що реакція хлорування пройшла повністю.

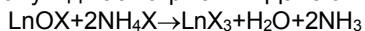
Документ "The ammonium-bromide route to anhydrous rare earth bromides MBr_3 "; Journal of the Less-Common Metals, 127 (1987) 155-160 розкриває отримання комплексу галогенідів рідкісноземельного металу/бромід амонію і його термічне розкладання при температурі менше ніж 20°C/год. для утворення галогеніду рідкісноземельного металу навіть без досягнення точки плавлення. При використанні даного шляху галогенід зберігає високу питому площу поверхні - більшу ніж 0,1 м²/г - прийнятну для поглинання вологи і утворення оксигалогеніду. Той факт, що робота виконується при температурі нижчій 400°C, значно обмежує проблеми корозії матеріалів, і це одна з причин, чому в попередньому рівні техніки вважається за краще використовувати такі низькі температури. У попередньому рівні техніки при використанні сполук типу NH_4X їх, як правило, не нагрівають вище 300 або 400°C, оскільки при більш високих температурах NH_4X зникає внаслідок сублімації, і галогенід рідкісноземельного металу стає особливо чутливим до окислення слідами

води або кисню, які присутні в газовій атмосфері.

Як документи попереднього рівня техніки можна відмітити WO 0160944, WO 0160945 і патент США 6451106.

Даний винахід вирішує вищезазначені проблеми. Винахід робить можливим отримати дуже чистий галогенід рідкісноземельного металу в формі полікристалічного блока, причому блок має вміст оксигалогеніду рідкісноземельного металу менше ніж 0,2% мас. або навіть менше ніж 0,1% мас, або навіть менше ніж 0,05% мас, або навіть менше ніж 0,02% мас, і вміст води менший ніж 0,1% мас.

Спосіб отримання за винаходом включає стадію нагрівання суміші, з одного боку, щонайменше, однієї сполуки, що має, щонайменше, один зв'язок Ln-X, і, з іншого боку, NH₄X, в якому Ln означає рідкісноземельний метал і X вибраний з Cl, Br і I, причому згадана сполука і NH₄X можуть бути об'єднані, щонайменше, частково, в комплексі, і згадана стадія приводить до розплавленої фази, що містить бажаний галогенід, з подальшою стадією охолодження, що приводить до, щонайменше, одного твердого блока, що містить згаданий галогенід. NH₄X, взаємодіючи з оксигалогенідами, діє як кисневий поглинач і, отже, очищає галогенід рідкісноземельного металу від його оксигалогенідів, передбачаючи, що дані оксигалогеніди можуть виходити при реакції води, яка абсорбована галогенідом рідкісноземельного металу, і галогеніду рідкісноземельного металу під час нагрівання. Дане очищення відбувається згідно з наступною реакцією:



Спосіб за винаходом робить можливим, зокрема, запобігання безперервному об'єднанню води, присутньої в суміші або в тиглі або в установці, в адсорбованій, абсорбованій або складній формі, з галогенідом рідкісноземельного металу в оксигалогенід рідкісноземельного металу. Таким чином, спосіб за винаходом приводить до утворення кінцевого блока, що має набагато менше оксигалогеніду, ніж той же спосіб без вихідного NH₄X. Зокрема, це можна спостерігати на установці, в якій важко позбутися адсорбованої води, тобто на установці, яка зазвичай приводить до високого вмісту оксигалогеніду (наприклад, щонайменше ніж 0,2% оксигалогеніду) в кінцевому галогеніді, навіть коли оксигалогенід не вводиться навмисно в вихідну суміш (або дуже низький вміст, тобто менший ніж 100м.ч.мас.), і навіть в присутності звичних для даного типу виробництва вмісту води і кисню в газовій атмосфері.

Полікристалічний блок, отриманий за винаходом, дуже чистий. Винахід об'єднує в одній стадії нагрівання, поглинання кисню, забезпечене присутністю галогеніду амонію, і безпосередній перехід до плавлення галогеніду рідкісноземельного металу для того, щоб різко зменшити його питому площу поверхні, роблячи його менш чутливим до вологи при зберіганні і використанні. Таким чином, галогенід очищується на першій стадії і потім плавиться на другій стадії для того, щоб стати значно менш чутливим до окиснення водою або киснем, причому дані перша і друга стадії здійснюються під час однієї і тієї ж стадії нагрівання, що означає, що суміш однократно досягає температури 300°C і її температура не знижується до кімнатної температури або навіть до температури, нижчій 200°C до того, як буде розплавлений бажаний галогенід рідкісноземельного металу. Дане отримання блока за винаходом виконується в інертній або нейтральній атмосфері (наприклад, азоті або аргоні), але дана атмосфера може навіть містити відносно великі кількості води і кисню, тобто такі, що сума мас води і кисню в газовій атмосфері складає менше 200м.ч.мас. Загалом, під час отримання блока за винаходом вміст води в інертній атмосфері знаходиться в діапазоні від 10 до 180м.ч.мас. і вміст кисню в атмосфері знаходиться в діапазоні від 0,5 до 2м.ч.мас.

Внаслідок низької питомої площі поверхні в порівнянні з порошком, даний блок поглинає менше домішок з повітря (вологи і кисню) і, отже, може зберігатися і обслуговуватися, зберігаючи стан дуже високої чистоти. У даних умовах даний блок може бути використаний для отримання кристалів (як правило, монокристалів) галогенідів рідкісноземельних металів з дуже високою чистотою і високою якістю.

Даний винахід також відноситься до способу отримання блоків за винаходом в збагаченому вуглецем тиглі. Незважаючи на те, що згідно з попереднім рівнем техніки, наприклад, статті P.Egger і інш., J. Crystal Growth 200 (1999) 515-520, вирощування Ba₂Y_{1-x}Er_xCl₇ (0<x<1) в тиглі із склоподібного вуглецю приводить до забруднення кристалу через тигель, напроги, для отримання блока за винаходом композиції, що складають предмет даного винаходу, переважно плавляться в тиглі, збагаченому вуглецем, що є окремим випадком склоподібного вуглецю.

Рідкісноземельні Ln, до яких відноситься винахід, являють собою елементи колонки 3 (згідно з новим позначенням) періодичної системи елементів, включаючи Sc, Y, La і лантаніди від Ce до Lu. Особливо викликають зацікавленість галогеніди Y, La, Gd і Lu, які можуть бути леговані Ce або Pr.

Галогеніди рідкісноземельних металів, що викликають особливу зацікавленість для отримання у вигляді блоків за даним винаходом, можуть бути представлені загальною формулою A_eLn_fX_(3f+e), в якій Ln означає один або більше рідкісноземельних металів, X означає один або більше атомів галогену, вибраних з Cl, Br або I, і A означає один або більш лужних металів, таких як K, Li, Na, Rb або Cs, e і f означають такі величини, що

- e, яке може бути нулем, меншим або дорівнювати 3f;
- f більше або дорівнює 1.

Спосіб за даним винаходом тим більше ефективний, чим менший атомний номер X. Таким чином, ефективність способу за винаходом в зниженні вмісту оксигалогенідів в кінцевому блоці збільшується в залежності від природи X в наступному порядку: I<Br<Cl. Спосіб за даним винаходом тим більше ефективний, чим більший іонний радіус Ln. Таким чином, ефективність способу за винаходом в зниженні вмісту оксигалогенідів в кінцевому блоці збільшується в залежності від природи Ln в наступному порядку: Sc<Lu<Y<Gd<Pr<Ce<La.

До тих галогенідів рідкісноземельних металів, що найбільше викликають зацікавленість, головним чином, відносяться наступні:

- ALn₂X₇, в якому Ln означає один або більше рідкісноземельних металів, X означає один або більше атомів галогену, вибраних з Cl, Br або I, і A означає один або більше лужних металів, таких як Rb або Cs;
- LaCl₃, який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeCl₃;
- LnBr₃, який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeBr₃;

- LaBr_3 , який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeBr_3 ;
- GdBr_3 , який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeBr_3 ;
- $\text{La}_x\text{Ln}_{(1-x)}\text{X}_3$, який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeX_3 , де x може бути в діапазоні від 0 до 1, Ln означає рідкісноземельний метал, відмінний від La , X означає галоген, як відмічено вище;
- $\text{La}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{Br}_3$, який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeBr_3 , де x може бути в діапазоні від 0 до 1;
- $\text{La}_x\text{Lu}_{(1-x)}\text{Br}_3$, який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeBr_3 , де x може бути в діапазоні від 0 до 1;
- $\text{Ln}'_x\text{Ln}''_{(1-x)}\text{X}'_{3(1-y)}\text{X}''_{3y}$, де Ln' і Ln'' означають два різні рідкісноземельні метали типу Ln , X' і X'' означають два різні галогени типу X , особливо Cl і Br , x може бути в діапазоні від 0 до 1, y може бути в діапазоні від 0 до 1;

- RbGd_2Br_7 , який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeBr_3 ;
- RbLn_2Cl_7 , який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeCl_3 ;
- RbLn_2Br_7 , який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeCr_3 ;
- CsLn_2Cl_7 , який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeCl_3 ;
- CsLn_2Br_7 , який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeBr_3 ;
- K_2LaCl_5 , який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeCl_3 ;
- K_2LaI_5 , який може бути, головним чином, легований від 0,1 до 50% мас. CeCl_3 .

Термін "легуюча домішка" або "легований" означає рідкісноземельний метал, присутній в незначній кількості, який замінює один або більше рідкісноземельних металів основної кількості, причому рідкісноземельні метали як в незначній, так і в основній кількості, позначаються символом Ln .

Таким чином, винахід, головним чином, може приводити до блока, в якому Ln означає La або Ce і X означає Cl або Br .

Винахід, головним чином, відноситься до способу отримання блока, який відрізняється тим, що він включає нагрівання суміші, з одного боку, щонайменше, однієї сполуки, що має, щонайменше, один Ln-X зв'язок, і, з іншого боку, NH_4X , причому згадана сполука і NH_4X можуть бути об'єднані, щонайменше, частково в комплексі, згадана стадія приводить до розплавленої маси, що містить галогенід рідкісноземельного металу формули $\text{A}_g\text{Ln}_f\text{X}_{(3f+g)}$, за згаданою стадією нагрівання йде стадія охолодження після отримання розплавленої маси, і на згаданій стадії нагрівання після досягнення 300°C температура не знижується нижче 200°C до того, як утвориться згадана розплавлена маса.

Сполука, що має, щонайменше, один -Ln-X зв'язок може мати формулу $\text{A}_f\text{Ln}_s\text{O}_u\text{X}_{u+3s-2u}$, де A , X і Ln мають вищезгадані значення, g , s і u означають цілі або нецілі величини, які задовольняють сукупно наступним умовам:

- g знаходиться в діапазоні від 0 до $2s$,
- s більше або дорівнює 1,
- u знаходиться в діапазоні від 0 до s ,

причому дана сполука може або ні утворювати комплекс з водою або NH_4X .

У сполуці, що має, щонайменше, один Ln-X зв'язок, Ln знаходиться в ступені окислення 3 і, якщо A присутній, вона знаходиться в ступені окислення 1. Зокрема, g може бути нулем. Зокрема, u може бути нулем.

Переважно, в сполуці, що має, щонайменше, один Ln-X зв'язок, кількість кисню, зв'язаного з Ln така, що кількість оксигалогеніду, який отримується шляхом розчинення, складає менше 100м.ч.мас.

Сполука, що має, щонайменше, один Ln-X зв'язок, може бути галогенідом рідкісноземельного металу або гідратованим галогенідом рідкісноземельного металу. Наприклад, вона може мати формулу LnX_3 або $\text{LnX}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, де n знаходиться у діапазоні від 1 до 10, або бути сумішшю декількох сполук з такими формулами.

Сполука, що має, щонайменше, один Ln-X зв'язок, може також бути оксигалогенідом рідкісноземельного металу. Вона може мати формулу LnXO або бути сумішшю декількох сполук таких формул. Переважно уникати присутності LnXO в вихідній суміші. Таким чином, переважно, вихідна суміш містить менше 100м.ч.мас. LnXO . Загалом, вихідна суміш являє собою галогенід рідкісноземельного металу у вигляді порошку, що містить невелику частку оксигалогеніду і води. Суміш може також включати в себе комплекс оксигалогеніду рідкісноземельного металу/ NH_4X .

Суміш може також містити воду або у вільній формі, або в комплексній формі, наприклад, в комплексі з галогенідом рідкісноземельного металу. Дивно, що кількість води може бути дуже великою, не приводячи до більш високого вмісту оксигалогеніду в кінцевому полікристалічному блоці за винаходом, поки суміш містить достатню кількість NH_4X .

Суміш може навіть включати в себе, наприклад, до 20% мас. води або більше. Вона може також включати в себе, наприклад, менше ніж 16% мас. води або навіть менше ніж 5% мас. води.

Суміш, з одного боку, щонайменше, однієї сполуки, яка має, щонайменше, один Ln-X зв'язок, і, з іншого боку, NH_4X , причому дані дві сполуки знаходяться, коли прийнято, щонайменше, частково, в комплексній формі, містять достатньо NH_4X для того, щоб кінцевий блок містив менше ніж 0,2% мас. оксигалогеніду рідкісноземельного металу або навіть менше ніж 0,1% мас. оксигалогеніду рідкісноземельного металу, або навіть менше ніж 0,05% мас. оксигалогеніду рідкісноземельного металу, або навіть менше ніж 0,02% мас. оксигалогеніду рідкісноземельного металу.

Переважно, атоми Ln в сполуці зв'язані тільки з атомами X , або атомами кисню, або атомами A . Це особливо видно у випадку комплексу формули $\text{LnX}_3 \cdot (\text{NH}_4\text{X})_x$, в якому атоми Ln зв'язані тільки з атомами X . Тут припускається, що жоден з атомів, що належать NH_4X , не зв'язаний з атомами Ln .

Переважно, кількість NH_4X , яка являє собою, щонайменше, суму двох наступних величин:

- A) число молей NH_4X , що дорівнює одному і, переважно, трикратному числу молей Ln , які не зв'язані з киснем;

- В) число молей NH_4X , що дорівнює трикратному і, переважно, п'ятикратному числу молей атомів кисню, зв'язаних з Ln , вводять в суміш.

Зокрема, можна вводити в суміш кількість NH_4X , яка являє собою, щонайменше, суму двох наступних величин:

- А) число молей NH_4X , що дорівнює трикратному числу молей Ln , які не зв'язані з киснем;

- В) число молей NH_4X , що дорівнює п'ятикратному числу молей атомів кисню, зв'язаних з Ln .

Легко зрозуміти, що якщо NH_4X розраховується для обчислення А), то той же NH_4X не повинен розраховуватися для обчислення В) і навпаки. Якщо суміш не містить кисню, зв'язаного з Ln , кількість NH_4X у випадку В) дорівнює нулю.

У даному винаході передбачається, що число молей атомів кисню, зв'язаних з Ln , ідентичне числу молей оксигалогеніду формули LnOX , отриманого способом розчинення, описаним нижче. Тому з маси оксигалогеніду, отриманого способом розчинення, легко обчислити число молей атомів кисню, зв'язаних з Ln , виходячи з припущення, що оксигалогенід має формулу LnOX . Якщо А (звичайно Rb або Cs) присутній, його присутність не включають в розрахунки кількостей NH_4X , оскільки даний атом має дуже низьку спорідненість до кисню.

Легко зрозуміти, що для обчислення цієї кількості необхідно брати до уваги всі молекули NH_4X , присутні в суміші, незважаючи на те, чи зв'язані NH_4X в комплекс, наприклад, з галогенідом рідкісноземельного металу або ні.

Суміш може містити суміш сполуки, що має, щонайменше, один зв'язок Ln-X і NH_4X . Даний комплекс може бути отриманий, наприклад, за допомогою вологої хімії згідно з наступним принципом:

сіль рідкісноземельного металу, така як оксид рідкісноземельного металу або гідратований галогенід рідкісноземельного металу, спочатку розчиняють у відповідній водневмісній кислоті (тобто HCl , якщо бажано отримати хлорид, HBr , якщо бажано отримати бромід). На даній стадії додають AX (А зазвичай являє собою Rb або Cs), якщо потрібен галогенід, що містить А. Переважно, для отримання розчину додають від 1 до 4 молей галогеніду амонію на моль галогеніду рідкісноземельного металу до розчину галогеніду амонію. Якщо бажано в кінці отримати галогенід рідкісноземельного металу Ln , легований іншим рідкісноземельним металом Ln' (в дійсності, легований галогенідом Ln'), таким як церій, все, що потрібно, це ввести під час розчинення у водневмісній кислоті бажану частку Ln' (наприклад, 10% $\text{CeX}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$ в розчин, отриманий з $\text{LaX}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$, якщо бажано в кінці отримати безводний LnX_3 , легований 10% CeX_3).

Розчин потім сушать в печі або будь-яким прийнятним способом. Отримана сіль формули $\text{LnX}_3 \cdot (\text{NH}_4\text{X})_x$, де $x=3,5$, стабільна і може зберігатися в закупорених контейнерах.

Суміш, з одного боку, щонайменше, однієї сполуки, що має, щонайменше, один зв'язок Ln-X , і, з іншого боку, NH_4X потім піддають тепловій обробці. Для даної теплової обробки суміш зазвичай вміщують в тигель, який може бути виготовлений з платини, вуглецю, такого як графіт, або молібдену, або танталу, або нітриду бору, або діоксиду кремнію. Тигель також може бути виготовлений з графіту, покритого піролітичним вуглецем, або з графіту, покритого карбідом кремнію, або з графіту, покритого нітридом бору. Переважно використовувати для плавлення тигель, що дозволяє витягнути холодний блок. Для отримання блоків за винаходом переважно використовувати тигель, зроблений з матеріалу, що містить, щонайменше, 20% мас. вуглецю. Таким матеріалом може бути, наприклад, вуглець або графіт, або аморфний вуглець (або склоподібний вуглець), або графіт, покритий піролітичним вуглецем (також склоподібний вуглець), або графіт, покритий карбідом кремнію, або графіт, покритий нітридом бору (можливо піролітичним). Тигель може бути, отже, покритий шаром піролітичного вуглецю. Даний матеріал може містити, з одного боку, графітний субстрат і, з іншого боку, покриття, яке, може бути, зроблене з піролітичного вуглецю або карбиду кремнію, або нітриду бору (можливо піролітичного). Покриття служить головним чином для блокування пор в графіті.

Потім тигель вміщують в закриту піч, атмосферу в якій відкачують до інертної, наприклад, відкачують під низьким вакуумом і потім продувають потоком сухого азоту. Температуру печі поступово збільшують до, щонайменше, 400°C . Воду з комплексу видаляють, і потім NH_4X переганяється і осідає на холодних частинах печі за ходом потоку. Важливо, щоб суміш була захищена від оточуючого повітря і повністю знаходилася в інертній атмосфері, особливо при температурі вищій 300°C і, переважно, вищій 200°C . Це для того, щоб потенційні входи для повітря в установку розміщувалися вище за точку, в якій осідає NH_4X , так що повітря не може повернутися в очищену суміш.

Внаслідок того, що NH_4X зазвичай присутній в суміші в надлишку, реальна температура суміші зазвичай являє собою температуру, відповідну температурі, при якій зникає NH_4X , навіть якщо програмуюча температура, постійно збільшується. У випадку NH_4Cl дана температура знаходиться між 300 і 400°C . Це відбувається не тільки, якщо NH_4X спочатку знаходиться у вільній формі, але також якщо він знаходиться в комплексній формі. Оскільки нагріта маса містить набагато менше NH_4X після витримки при цій температурі, можна було б очікувати, що суміш потім буде легше окислюватися домішками, присутніми в газоподібному середовищі (присутність води і кисню) і буде тим більша, чим вища температура (на даній стадії температура нагрітої маси зазвичай вища 300°C). Було виявлено, що це не так і що можна контролювати окислення галогеніду рідкісноземельного металу.

Після витримки температури, під час якої виділяється NH_4X , температура повинна потім швидко збільшитися до температури, достатньої для плавлення бажаного галогеніду рідкісноземельного металу (наприклад, 880°C у випадку LaCl_3). Після витримки температури, при якій виділяється NH_4X , зазвичай між 300 і 400°C , суміш, вже перетворена в порівнянні з вихідним матеріалом (оскільки вона втратила NH_4X), може нагріватися зі швидкістю вищою ніж $50^\circ\text{C}/\text{год.}$ і навіть вищою ніж $100^\circ\text{C}/\text{год.}$, і навіть вищою ніж $150^\circ\text{C}/\text{год.}$, і навіть вищою ніж $200^\circ\text{C}/\text{год.}$ Взагалі, швидкість нагрівання складає менше ніж $600^\circ\text{C}/\text{год.}$ внаслідок того, що це зазвичай необхідно для захисту матеріалів установки згідно з їх термостійкістю. Коли матеріал, що нагрівається, розплавиться, переважно зберігати температуру вищу за точку плавлення протягом, щонайменше, однієї години, зазвичай, від однієї до шести годин.

Що стосується нагрівання суміші, однократно досягти температури вищої 300°C , температуру не

знижують до кімнатної температури або навіть до температури нижчої 200°C до того, як бажаний галогенід рідкісноземельного металу досягне точки плавлення. Переважно нагрівати суміш до точки плавлення за одну стадію нагрівання без зниження температури, навіть миттєвого, до того як буде отримана розплавлена маса, що містить розплавлений галогенід. Повна стадія нагрівання (від кімнатної температури до плавлення) може в дійсності пройти за менше ніж 10 годин або навіть менше ніж 6 годин, або навіть менше ніж 4 години.

Розплавлена маса може бути потім швидко охолоджена. Витягується блок безводного галогеніду рідкісноземельного металу, що містить менше ніж 0,1% мас. води і менше ніж 0,2% мас. оксигалогеніду рідкісноземельного металу, або навіть менше ніж 0,1% мас. оксигалогеніду рідкісноземельного металу, або навіть менше ніж 0,05% мас. оксигалогеніду рідкісноземельного металу, або навіть менше ніж 0,02% мас. оксигалогеніду рідкісноземельного металу. Даний блок легко зберігати і поводитись з ним. Загалом, блоки, щонайменше, 1г на одиницю, або, в дійсності, щонайменше, 10г на одиницю, або, в дійсності, щонайменше, 50г на одиницю, або, в дійсності, щонайменше, 500г на одиницю, можуть бути отримані. Дані блоки зазвичай мають об'ємну густину, щонайменше, 75% або, в дійсності, щонайменше, 80%, або, в дійсності, щонайменше, 85% від теоретичної густини, причому зрозуміло, що теоретична густина являє собою густину, відповідну тому ж матеріалу без якої-небудь пористості. Блок за винаходом є полікристалічним і містить безліч кристалів, кожний з яких є невеликим монокристалом. Блок в дійсності містить, щонайменше, 100 кристалів і навіть, щонайменше, 1000 кристалів. Жоден кристал блока не має маси більшої, ніж 10% повної маси блока.

Галогенід амонію, сконденсований на холодних частинах печі за ходом потоку, може бути, щонайменше частково, повторно використаний, наприклад, в способі за винаходом.

Щоб виміряти вміст оксигалогеніду в галогеніді рідкісноземельного металу, все, що потрібно, це відділити їх, використовуючи воду (наприклад, при кімнатній температурі), оскільки оксигалогеніди нерозчинні у воді, тоді як галогеніди розчинні. Оксигалогеніди можуть бути відділені шляхом фільтрації, наприклад, на поліпропіленовому (ПП) фільтрі і потім висушені при 120°C. Якщо галогенід включає в себе А (зазвичай Rb або Cs), даний спосіб приводить до розчинення АХ, оскільки А не утворює оксигалогеніду. Даний спосіб, який називається "спосіб розчинення" в "способі нерозчинних домішок", приводить навіть в присутності А в галогеніді до визначення вмісту оксигалогеніду формули $LnXO$.

Блок за винаходом може бути використаний як сировина для вирощування кристалів (зазвичай монокристалів), використовуючи відомі технології, такі як вирощування методом Бріджмена або вирощування методом Кіропулоса, або вирощування методом Чохральського, або вирощування із застосуванням способу градієнтного заморожування. Дані монокристали є дуже чистими і можуть бути використані як матеріал сцинтилятора. Отримання даних кристалів проводять в інертній атмосфері (наприклад, азоті або аргоні), але ця атмосфера може містити відносно великі кількості води і кисню, тобто при даному способі сума мас води і кисню в газовій атмосфері менше ніж 200м.ч.мас. Загалом, під час отримання кристалу (зазвичай монокристалу) вміст води в інертній атмосфері складає від 10 до 180м.ч.мас. і вміст кисню в атмосфері складає від 0,5 до 2м.ч.мас.

Внаслідок низької площі поверхні блока або блоків, що використовуються як сировина, і також внаслідок того, що площа поверхні збільшується під час зростання температури до точки плавлення, кінцевий монокристал є дуже чистим і має чудову сцинтиляційну ефективність. Таким чином, даний винахід також відноситься до монокристалу формули $A_eLn_iX_{(3f+e)}$, символи якої мають значення, дані вище, причому згаданий монокристал містить менше ніж 0,2% і навіть менше ніж 0,1%, або, в дійсності, менше ніж 0,05% або, в дійсності, менше ніж 0,02% мас. оксигалогеніду рідкісноземельного металу. Це особливо має місце, коли Ln вибраний серед La, Gd, Y, Lu і Ce, і X вибраний з Cl і Br. Зокрема, можна послатися на наступні монокристали:

- монокристали загального складу $Ln_{1-x}Ce_xBr_3$, в яких Ln вибраний з лантанідів або сумішей лантанідів групи La, Gd, Y і Lu, особливо вибраний з лантанідів або груп лантанідів групи La і Gd, і в якому x означає мольний ступінь заміщення Ln церієм, де x більше або дорівнює 0,01% мол. і суворо менше ніж 100% мол.;
- монокристали загального складу $Ln_{1-x}Ce_xCl_3$, в яких Ln вибраний з лантанідів або сумішей лантанідів групи Y, La, Gd і Lu, особливо з елементів або сумішей елементів групи La, Gd і Lu, і в якому x означає мольний ступінь заміщення Ln церієм, де x більше або дорівнює 1% мол. і суворо менше ніж 100% мол.

Вищезазначені способи вирощування можуть приводити до великих монокристалів, тобто, щонайменше, 1см^3 , або, навіть, щонайменше, 10см^3 і навіть, щонайменше, 200см^3 за розміром. Даний монокристал потім може бути розрізаний до розмірів, відповідних для бажаних застосувань.

Монокристал за винаходом, внаслідок його високої чистоти, має особливо високу ефективність яскравості. Один спосіб вимірювання цієї ефективності яскравості полягає у вимірюванні її відносно ефективності яскравості кристалу NaI, легovanого 600м.ч.мас. йодиду TI, роздільна здатність по енергії якого при 622keV становить 6,8%, час інтегрування - 1мкс і радіоактивне джерело ^{137}Cs при 622keV. Зв'язок між кристалами (NaI або галогенідом рідкісноземельного металу) і фотопомножувачем здійснюють за допомогою силіконового мастила, яке прозоре аж до 320нм. Звичайно, вихідна поверхня NaI, обернена до фотопомножувача, є полірованою. При даних умовах вимірювання винахід робить можливим отримання ефективності яскравості, щонайменше, 90% від ефективності яскравості кристалу TI-NaI, і в будь-якому випадку більше, ніж ефективність яскравості кристалів не відповідних винаходу.

Кристал або монокристал можуть, головним чином, бути отримані в тиглі, зробленому з платини або графіту, або з графіту, покритого піролітичним вуглецем.

У прикладах, приведених нижче, роздільну здатність енергії вимірювали наступним способом: шматок $10\times 10\times 5\text{мм}$ вирізають з монокристалу. Всі поверхні шматка, крім однієї з великих $10\times 10\text{мм}$ поверхонь, залишають, як вони вирізані, і поверхню, яка з'єднана з фотопомножувачем (ФЕП), полірують. Кристал обертають стрічкою PTFE (тефлон) в декілька шарів, за винятком поверхні, яка з'єднана з ФЕП. Кристал отримують в рукавичній камері, точка роси в якій нижча -40°C.

Приклад 1: безводний LaCl_3

433г La_2O_3 розчиняли в 1380мл 37% HCl, розбавленої 2450мл води. Додавали 497г NH_4Cl . Далі надлишок води і HCl випаровували при нагріванні до 100°C для того, щоб отримати комплекс $\text{LaCl}_3\cdot(\text{NH}_4\text{Cl})_{3,5}$, який

містить 0,7% мас. води, виміряної за способом Карла Фішера. Комплекс $\text{LaCl}_3 \cdot (\text{NH}_4\text{Cl})_{3,5}$ являє собою сполуку, яка, дійсно, має, щонайменше, один зв'язок Ln-X , оскільки вона містить зв'язки La-Cl . Вона також згідно з винаходом являє собою суміш, що містить, з одного боку, сполуку, що має зв'язок Ln-X , і, з іншого боку, NH_4X (в даному випадку NH_4Cl). Крім того, в межах даної суміші, кількість NH_4X є такою, що відношення числа молей NH_4X до числа молей Ln , що не має зв'язків з киснем, дорівнює 3,5, що відповідає переважному співвідношенню за даним винаходом. Крім того, було зайвим включати в розрахунки введений NH_4X у разі кисню, зв'язаного з Ln , оскільки вихідна суміш не містить даного типу зв'язку.

Нагріванням зі швидкістю $200^\circ\text{C}/\text{година}$ від кімнатної температури до 950°C , 200г комплексу розкладали сублімацією NH_4Cl і розплавляли в тиглі, зробленому з графіту, покритого піролітичним вуглецем, причому згаданий тигель вміщували в закриту трубку із діоксиду кремнію з продуванням азотом. Азотна атмосфера містила близько 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Вміст оксихлориду в кінцевому блоці, виміряний при розчиненні, становив 0,01% мас. Вміст води складав менше 0,1% мас. (використовували порогову чутливість методу детектування). Отриманий блок мав масу, що дорівнювала 651г.

Приклад 2 (порівняльний приклад): безводний La_2O_3

Методика була точно такою ж, як в прикладі 1, за винятком того, що комплекс заміняли порошком безводного LaCl_3 , вміст оксихлориду в якому було меншим, ніж 0,02%, розмір частинок був на субміліметровому рівні, і вміст води не визначався за способом Карла Фішера.

Вміст оксихлориду в кінцевому блоці, виміряний розчиненням, становив 0,23% мас. Вміст води складав менше ніж 0,1% мас.

Приклад 3: безводний $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$

300г La_2O_3 розчиняли в 630мл 47% HBr , розбавленої 2330мл води. Потім додавали 682г NH_4Br . Отриманий розчин фільтрували над ПП. Розчин потім сушили за допомогою роторного випарника в колбі об'ємом 10л. Отриманий комплекс формули $\text{LaBr}_3 \cdot (\text{NH}_4\text{Br})_{3,5}$ містив 0,23% мас. води, виміряної за способом Карла Фішера. Далі 142,6г даного комплексу витягували, додавали (легували) 0,5% мас. $(\text{NH}_4\text{Br})_{3,5}\text{CeBr}_3$ і потім нагрівали зі швидкістю $200^\circ\text{C}/\text{година}$ в потоці азоту в графітовому тиглі. Температуру 860°C тримали протягом 4 годин 30хв. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Виплавлена гранула важила 76,61г і містила тільки 0,035% оксидоміду LaOBr (виміряний за способом нерозчинних домішок). Вміст води був також меншим, ніж 0,1%.

Гідростатична густина даного блока, виміряна при зануренні в гексан, дорівнювала приблизно $4,92\text{г}/\text{см}^3$, тобто 87% від теоретичної густини, показуючи таким чином хороше ущільнення.

Виплавлений блок потім використовували для вирощування в печі Бріджмена в графітовому тиглі в потоці азоту. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Отриманий кристал був чистим, вільним від білих включень оксидоміду і вільним від пухирців. Вміст оксидоміду в кристалі становив 0,05% мас. Більш ніж 80% маси даного кристалу підходило для використання як сцинтилятора.

Приклад 4: безводний LaBr_3 з вологого комплексу

Використовували комплекс $\text{LaBr}_3 \cdot (\text{NH}_4\text{Br})_{3,5}$, отриманий, як в попередньому прикладі, але вологий, так що він містив 14,7% мас. води, виміряної за способом Карла Фішера. 124г даної суміші (комплекс+вода) витягували і нагрівали зі швидкістю $200^\circ\text{C}/\text{година}$ в потоці азоту в графітовому тиглі до 860°C . Температуру 860°C тримали протягом 4 годин 30 хв. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Виплавлена гранула важила 64,1г і містила тільки 0,034% мас. оксидоміду (виміряного за способом нерозчинних домішок). Вміст води складав менш ніж 0,1% мас.

Приклад 6: безводний GdBr_3

271,2г Gd_2O_3 розчиняли в 796г 48% HBr , розбавленої 430г води. Потім додавали 661,2г NH_4Br і 855г води. Отриманий розчин фільтрували над ПП. Розчин потім сушили в роторному випарнику в колбі об'ємом 10л. Отримували 1164г комплексу $(\text{NH}_4\text{Br})_{4,5}\text{GdBr}_3$. Отриманий комплекс містив 6,3% води, виміряної за способом Карла Фішера. Далі 254,7г даного комплексу витягували і нагрівали зі швидкістю $200^\circ\text{C}/\text{година}$ в потоці азоту в графітовому тиглі. Температуру 815°C тримали протягом 1 години 30хв. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Спечена, але не розплавлена гранула важила 104,9г. Тому при поверненні до умов оточуючого середовища вона стала порошкоподібною твердою речовиною. У піч повторно завантажували 92,7г отриманих вище спечених гранул і нагрівали зі швидкістю $200^\circ\text{C}/\text{година}$ в потоці азоту в графітовому тиглі. Температуру 840°C тримали протягом 1 год. 30хв. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Виплавлена гранула важила 92,7г і містила 0,65% мас. GdOBr (виміряного за способом нерозчинних домішок), демонструючи таким чином факт, що повернення блока до кімнатної температури перед плавленням протипоказане.

Приклад 7: безводний GdBr_3

Комплекс $(\text{NH}_4\text{Br})_{4,5}\text{GdBr}_3$, отриманий, слідуючи методиці попереднього прикладу, використовували для даного тесту. Отриманий комплекс містив 6,3% води мас, виміряної за способом Карла Фішера. Далі 245,7г даного комплексу витягували і нагрівали зі швидкістю $200^\circ\text{C}/\text{година}$ в потоці азоту в графітовому тиглі до 840°C . Температуру 840°C тримали протягом 1 год. 30хв. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Виплавлена гранула важила 105,3г і містила тільки 0,038% мас. оксидоміду GdOBr (виміряного за способом нерозчинних домішок). Даний результат є ще більш показовим, завдяки факту, що гадоліній є важким (так званий ітрієвий) рідкісноземельним металом, чиї броміди дуже-чутливі до гідратації.

Приклад 8 (порівняльний приклад): монокристал з порошку LaCl_3

Використовували таке ж завантаження безводного порошку LaCl_3 , як в прикладі 2, для вирощування в печі Бріджмена в графітовому тиглі в потоці азоту. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Отриманий кристал мав багато білих включень оксихлориду і пухирців, розташованих в формі нитки вздовж осі витягування. Вміст оксихлориду в даному кристалі становив 0,25% мас. Приблизно 90% маси даного кристала було непридатне для використання як сцинтилятора.

Приклад 9: безводний RbGdCl_7

138,2г Rb_2CO_3 розчиняли в 242г 37% HCl , розбавленої 165г води. Отриманий розчин фільтрували над ПП. Далі 433,8г Gd_2O_3 розчиняли в 750г 37% HCl , розбавленої 482г води. Після повного розчинення додавали фільтрований розчин рубідію. У кінці додавали 576,2г NH_4Cl і 881г води. Отриманий розчин фільтрували над ПП. рН становив -0,32, і густина розчину дорівнювала 1,24. Розчин потім сушили в роторному випарнику в колбі об'ємом 10л. Потім отримували 1227г $(\text{NH}_4\text{Cl})_9\text{RbGd}_2\text{Cl}_7$. Далі 142,6г даного комплексу витягували і нагрівали зі швидкістю $200^\circ\text{C}/\text{година}$ в потоці азоту в графітовому тиглі до 660°C . Температуру 660°C тримали протягом 4год. 30хв. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Виплавлена гранула містила тільки менш ніж 0,05% мас. GdOCl (виміряного за способом нерозчинних домішок).

Приклад 10: синтез з LaOBr

Наступну суміш отримували в тиглі із склоподібного вуглецю: 0,5874г LaOBr , 1,3585г NH_4Br (тобто 5,5моль) і 10,0678г комплексу $(\text{NH}_4\text{Br})_{3,5}\text{LaBr}_3$. Суміш нагрівали з швидкістю $200^\circ\text{C}/\text{година}$ до 830°C і витримували при цій температурі 2 години. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Нерозчинний вміст кінцевого блока становив 0,19% мас.

Приклад 11: LaCl_3 монокристал

Використовували блок LaCl_3 масою 1кг, що містить 10% мас. CeCl_3 , даний блок отримували згідно з винаходом, і вміст LaOCl складав менше ніж 0,05% мас. Потім даний блок використовували для вирощування по методу Бріджмена в графітовому тиглі. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Отриманий кристал був дуже чистим. Вміст оксихлориду в ньому, виміряний способом нерозчинних домішок, складав менше ніж 0,05%. Потім з даного кристала вирізали зразок розмірами $10\times 10\times 5\text{мм}$, і його сцинтиляційну ефективність порівнювали із зразком NaI: TI (NaI легували 600м.ч.мас. йодиду TI), використовуючи наступний протокол:

Фотопомножувач: Hamamatsu R-1306;

Еталон: Кристал NaI 50мм в діаметрі і 50мм довжиною;

Час інтегрування: 1мкс;

Радіоактивне джерело: ^{137}Cs при 622кеВ.

Світлова емісія кристала LaCl_3 становила 93% від емісії еталонного кристала NaI . Роздільна здатність по енергії становила 3,6%. Час загасання головного компонента сцинтиляції становив 27 наносекунд.

Приклад 12: (порівняльний приклад): LaCl_3 монокристал

Використовували 1кг комерційного порошку LaCl_3 і CeCl_3 (вміст LaOX і води, як в прикладі 2). Маса CeCl_3 становила 10% від маси суміші даних двох порошків. Їх розплавляли в графітовому тиглі і використовували для вирощування по методу Кіропулоса ($\text{KC } 01$). Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Отриманий кристал був трохи молочний. Вміст в ньому нерозчинних домішок становив 0,1% мас. Потім з даного кристалу вирізали зразок розмірами $10\times 10\times 5\text{мм}$, і його сцинтиляційний вихід порівнювали із зразком NaLTi , використовуючи той же протокол, що і в попередньому прикладі. Світлова емісія кристалу LaCl_3 становила 83% від емісії еталонного кристалу NaI . Його роздільна здатність по енергії становила 3,9%.

Приклад 13 (порівняльний приклад): LaCl_3 монокристал

Кристал отримували вирощуванням по методу Бріджмена в тиглі з діоксиду кремнію згідно з рекомендаціями публікації IEEE Transactions on Nuclear Science "Scintillation properties of LaCl_3 crystals: Fast, efficient and High Energy resolution scintillators". Маса CeCl_3 становила 10% від маси суміші перед вирощуванням кристала. Потім з даного кристалу вирізали зразок розмірами $10\times 10\times 5\text{мм}$, і його сцинтиляційний вихід порівнювали із зразком NaI: TI , використовуючи той же протокол, що і в двох попередніх прикладах. Світлова емісія кристалу LaCl_3 становила 87% від емісії еталонного кристалу NaI . Його роздільна здатність по енергії становила 4,2%.

Приклад 14: LaBr_3 монокристал

Використовували три блоки LaBr_3 по 1кг, леговані 0,5% мас. CeBr_3 , кожний блок отримували згідно з винаходом і таким чином, що вміст LaOBr був $<0,05\%$ мас. Даний блок потім використовували для вирощування по методу Чохральського в графітовому тиглі. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Отриманий кристал був дуже чистим. Вміст оксихлориду в даному блоці не міг бути виміряний способом нерозчинних домішок. Потім з даного кристалу вирізали зразок розміром $10\times 10\times 5\text{мм}$ і його сцинтиляційний вихід порівнювали із зразком NaI:TI відповідно до наступного протоколу:

- Фотопомножувач: Hamamatsu R-1306;

- Еталон: NaI:TI кристал (NaI , легований 600м.ч.мас. йодиду талію) 50мм в діаметрі і 50мм довжиною;

- Роздільна здатність по енергії в даному еталонному кристалі становила 6,8% на лінії ^{137}Cs ;

- Кристали, що вимірюються, були обгорнені в тефлон і з'єднані з фотопомножувачем (ФЕП), використовуючи силіконове масло (EOM флюїд 200);

- Час інтегрування: 1мкс;

- Радіоактивне джерело: ^{137}Cs при 622кеВ.

Світлова емісія LaBr_3 становила 147% від емісії еталонного кристалу NaI . Його роздільна здатність по енергії становила 4,2%. Час загасання головного компоненту сцинтиляції становив 39 наносекунд.

Приклад 15 (порівняльний приклад): LaBr монокристал

Кристал, отриманий вирощуванням по методу Бріджмена в тиглі з діоксиду кремнію, згідно з рекомендаціями публікації "Applied Physics Letters of 03 September 2001 (Vol.79, №10)", порівнювали з попередніми пробами. Даний кристал також містив 0,5% мас. CeBr_3 . Потім з даного кристала вирізали зразок розміром $10\times 10\times 5\text{мм}$ і його сцинтиляційний вихід порівнювали із зразком NaI:TI , використовуючи той же протокол, що і в попередньому прикладі. Кристал був трохи молочний.

Світлова емісія кристалу LaBr_3 становила 102% від емісії еталонного кристалу NaI . Час загасання головного компоненту сцинтиляції становив 38 наносекунд.

Приклад 16: LaCl_3 монокристал

Використовували три блоки LaCl_3 по 1кг, леговані 5% мас. CeCl_3 , кожний блок отримували згідно з

винаходом і таким чином, що вміст LaOCl був $<0,05\%$ мас. Даний блок потім використовували для вирощування по методу Бріджмена в графітовому тиглі. Азотна атмосфера містила приблизно 50м.ч.мас. води і між 1 і 2м.ч.мас. кисню. Отриманий кристал був дуже чистим. Вміст оксихлориду в даному блоці не міг бути виміряний способом нерозчинних домішок. Воно складало менше ніж 0,05% мас. Потім з даного кристалу вирізали зразок розміром $10 \times 10 \times 5 \text{ мм}$ і його сцинтиляційний вихід порівнювали із зразком NaI:Tl відповідно до наступного протоколу:

- Фотопомножувач: Hamamatsu R-1306;
- Еталон: NaI : Tl кристал (NaI , легований 600м.ч.мас. йодиду Tl) 50мм в діаметрі і 50мм довжиною;
- Роздільна здатність по енергії в даному еталонному кристалі становила 6,8% на лінії ^{137}Cs ;
- Кристали, що вимірюються, були обгорнені в тефлон і з'єднані з фотопомножувачем (ФЕП), використовуючи силіконове масло (EDM флюїд 200);
- Час інтегрування: 1мкс;
- Радіоактивне джерело: ^{137}Cs при 622кєВ.

Світлова емісія кристалу LaCl_3 становила 98% від емісії еталонного кристалу NaI . Його роздільна здатність по енергії дорівнювала 4,6%. Час загасання головного компонента сцинтиляції становив 28 наносекунд.

Приклад 17: безводний LaCl_3

Даний приклад був аналогічний прикладу 1, за винятком того, що блок отримували в платиновому тиглі. Кінцевий блок прилип до тиглю, і було набагато важче витягнути його з форми, ніж у випадку графітового тиглю, вкритого піролітичним вуглецем.