



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2507283 A1 2004/06/17

(21) 2 507 283

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN**
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/11/13
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/06/17
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2005/05/26
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2003/003356
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/050792
(30) Priorité/Priority: 2002/11/27 (02/14856) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C09K 11/00, C30B 29/12, C01F 17/00
(71) **Demandeur/Applicant:**
SAINT-GOBAIN CRISTAUX ET DETECTEURS, FR
(72) **Inventeur/Inventor:**
ILTIS, ALAIN, FR
(74) **Agent:** GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : PREPARATION DE BLOCS D'HALOGENURE DE TERRE RARE
(54) Title: METHOD FOR PREPARING RARE-EARTH HALIDE BLOCKS

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un procédé de préparation d'un bloc polycristallin d'halogénure de formule $A_eLn_fX(3_f+e)$ dans laquelle Ln représente une ou plusieurs terre rare(s), X représente un ou plusieurs atome(s) d'halogène choisi parmi Cl, Br ou I, et A représente un ou plusieurs alcalin(s) comme K, Li, Na, Rb ou Cs, e pouvant être nul, étant inférieur ou égal à 3f, et f étant supérieur ou égal à 1, à faible teneur en eau et oxyhalogénure, comprenant une étape de chauffage d'un mélange d'une part d'au moins un composé comprenant au moins une liaison Ln-YX et d'autre part d'une quantité suffisante de NH_4X pour l'obtention du taux souhaité d'oxyhalogénure, ladite étape menant à une masse fondu comprenant l'halogénure de terre rare ladite étape de chauffage étant suivie d'une étape de refroidissement, l'étape de chauffage, après avoir atteint 300°C ne redescendant jamais en dessous de 200°C avant l'obtention de la masse fondu. Les blocs ainsi réalisés permettent la croissance de monocristaux très purs aux propriétés de scintillation remarquables.

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 juin 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/050792 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C09K 11/00, C01F 17/00, C30B 29/12

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003356

(22) Date de dépôt international :
13 novembre 2003 (13.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/14856 27 novembre 2002 (27.11.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-GOBAIN CRISTAUX ET DETECTEURS [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : ILTIS, Alain [FR/FR]; 7, Rue des Corvées, F-77690 Montigny sur Loing (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39 quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING RARE-EARTH HALIDE BLOCKS

(54) Titre : PRÉPARATION DE BLOCS D'HALOGENURE DE TERRE RARE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a polycrystalline halide block of formula $A_eLn_fX_{(3f+e)}$, wherein: Ln represents one or more rare earth(s); X represents one or more halogen atom(s) selected among Cl, Br or I; and A represents one or more alkali(s) such as K, Li, Na, Rb or Cs; e may be nil, being not more than 3f, and f being not less than 1, with low water and oxyhalide content. Said method comprises the following steps: heating a mixture of at least one compound containing at least one Ln-X bond and a sufficient amount of NH_4X to obtain the desired oxyhalide content, said step resulting in a melt including the rare earth halide, said heating step being followed by a cooling step, the heating step, after reaching 300 °C never falling below 200 °C before the melt is obtained. The resulting blocks enable growth of very pure single crystals with remarkable scintillating properties.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation d'un bloc polycristallin d'halogénure de formule $A_eLn_fX_{(3f+e)}$ dans laquelle Ln représente une ou plusieurs terre rare(s), X représente un ou plusieurs atome(s) d'halogène choisi parmi Cl, Br ou I, et A représente un ou plusieurs alcalin(s) comme K, Li, Na, Rb ou Cs, e pouvant être nul, étant inférieur ou égal à 3f, et f étant supérieur ou égal à 1, à faible teneur en eau et oxyhalogénure, comprenant une étape de chauffage d'un mélange d'une part d'au moins un composé comprenant au moins une liaison LnX et d'autre part d'une quantité suffisante de NH_4X pour l'obtention du taux souhaité d'oxyhalogénure, ladite étape menant à une masse fondue comprenant l'halogénure de terre rare ladite étape de chauffage étant suivie d'une étape de refroidissement, l'étape de chauffage, après avoir atteint 300°C ne redescendant jamais en dessous de 200°C avant l'obtention de la masse fondue. Les blocs ainsi réalisés permettent la croissance de monocristaux très purs aux propriétés de scintillation remarquables.

WO 2004/050792 A1

PREPARATION DE BLOCS D'HALOGENURE DE TERRE RARE

Les halogénures de terre rare (dans ce qui suit, on utilise Ln pour désigner une terre rare), notamment lorsqu'ils sont dopés au cérium, et en particulier LnBr_3 dopé au Cerium et LnCl_3 dopé au Cerium présentent des propriétés de scintillation très intéressantes notamment pour des applications en imagerie nucléaire et en spectroscopie (Positron-Emission-Tomography dit PET, Gamma caméra, prospection pétrolière et autre). Pour obtenir de façon satisfaisante ces propriétés, il faut obtenir ces composés sous forme de cristaux de grandes dimensions.

10 Généralement, ces cristaux sont des monocristaux. Dans certains cas particuliers ils peuvent également être des polycristaux à l'intérieur desquels les cristaux ont une dimension de l'ordre d'un ou plusieurs centimètres. Cependant, les halogénures de terre rare sont des composés très hygroscopiques qui réagissent avec l'eau et avec l'air dès qu'ils sont chauffés pour former des oxyhalogénures

15 très stables. Il a en général été considéré que des taux d'oxyhalogénure de l'ordre de 0,1% en poids étaient acceptables, les cristaux obtenus à ces teneurs étant en apparence suffisamment transparents. De plus, certains cristaux comme le CsI : Ti s'accommodent de fortes teneurs en oxygène (par exemple autour de 0,2% de CsOH) pour autant que les propriétés de scintillation sont concernées. Or la

20 demanderesse a découvert que les propriétés de scintillation, notamment le rendement lumineux c'est à dire le nombre de photons UV-Visibles émis par MeV d'énergie d'une particule incidente, des halogénures de terre rare pouvaient être drastiquement améliorées en faisant baisser le taux d'oxyhalogénure dans un cristal d'halogénure de terre rare en dessous de cette valeur.

25 La demanderesse a donc cherché à mettre au point des procédés de fabrication menant aux halogénures de terre rare les plus purs possible (notamment en oxygène), c'est-à-dire dont la teneur en eau est très inférieure à 0,1 % en poids et la teneur en oxyhalogénures est inférieure à 0,2 % en poids, et même inférieure à 0,1% en poids, voire inférieure à 0,05 % en poids. Par ailleurs,

30 il faut trouver des moyens de conservation (par exemple sur quelques mois) et de manipulation de ces halogénures qui permettent le maintien de cette pureté. En effet, la croissance des cristaux (généralement monocristaux) est habituellement

réalisée en discontinu (« batch » en anglais) ce qui implique des phases de stockage et de déstockage favorisant la pollution de l'halogénure de terre rare par l'eau et l'oxygène de l'air.

De plus, il est très difficile de réaliser une installation de préparation 5 d'halogénure de terre rare (en tant que matière première pour la croissance de cristaux, généralement monocristaux) qui n'apporte pas elle-même un peu d'eau ou d'oxygène menant à la formation d'oxyhalogénure indésirable. En effet, toute installation est toujours plus ou moins étanche et d'autre part contient toujours un peu d'eau adsorbée, de sorte qu'une pollution partielle est habituelle dans ce 10 genre de préparation, et l'on s'attend généralement à une forte oxydation par les impuretés de l'environnement gazeux, surtout aux fortes températures comme au-dessus de 300°C. L'invention apporte également une solution de ce point de vue puisque le procédé selon l'invention mène à un halogénure de terre rare très pur, 15 même avec une installation contenant au départ de l'eau, adsorbée, absorbée, ou en phase condensée, et même en présence d'un taux raisonnable d'eau et d'oxygène dans l'atmosphère pendant le chauffage menant à la fusion.

La demanderesse a découvert que les cristaux fabriqués selon l'invention pouvaient même avoir des points de fusion sensiblement éloignés de ceux mentionnés dans la littérature, ceci étant interprété comme un effet de la haute 20 pureté des cristaux (notamment une faible teneur en oxychlorure) obtenu grâce à l'invention. Ainsi, un LaCl_3 réalisé selon l'invention présente une température de cristallisation de 880°C alors que les valeurs publiées par l'art antérieur s'échellonent entre 852 et 860°C. De même, un LaBr_3 fabriqué selon l'invention présente une température de cristallisation de 820°C, alors que les valeurs 25 publiées dans l'art antérieur sont comprises entre 777°C et 789°C.

L'invention permet notamment la préparation de monocristaux présentant un particulièrement faible temps de décroissance de scintillation. On cherche en effet des cristaux dont les pics de scintillation présentent un temps de décroissance le plus faible possible, car ainsi la résolution temporelle est 30 améliorée. Pour faire cette mesure, on enregistre l'intensité lumineuse du pic principal au fil de temps. Ainsi, l'invention permet la réalisation de monocristaux dont le temps de décroissance de la composante principale est inférieur à 40, et

même inférieur à 30 et même inférieur à 20 nanosecondes. Dans le cadre de la présente demande, X représente un atome d'halogène choisi parmi Cl, Br, I. Les fluorures de terre rare ne sont pas concernés par la présente invention compte tenu de ce qu'ils ne sont pas hygroscopiques et compte tenu de ce que leur 5 chimie est très spécifique.

Les monocristaux préparés selon l'invention présentent également une résolution en énergie particulièrement basse, notamment inférieure à 5% , voire inférieure à 4%, voire inférieure à 3,5%.

Pour préparer un halogénure de terre rare, on peut avoir 10 conventionnellement recours aux procédés suivants :

1. déshydratation sous vide à 80°C de $\text{LaX}_3(\text{H}_2\text{O})_7$: mais ce procédé donne des teneurs en LaOX trop élevées et mène à des cristaux de moindre qualité ;

2. chloration de La_2O_3 solide par HCl gazeux à plus de 500°C : ce procédé est 15 dangereux car il nécessite l'utilisation de grandes quantités de HCl gazeux, gaz toxique, et de plus il est très difficile industriellement de s'assurer que la réaction de chloration soit complète ;

3. déshydratation de $\text{LaX}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ sous HX gazeux. Ce procédé est également dangereux en raison des importantes quantités de HX à utiliser ;

4. réaction d'une poudre de La_2O_3 avec un NH_4Cl gazeux à 340°C environ : il 20 est très difficile industriellement de s'assurer que la réaction de chloration soit complète.

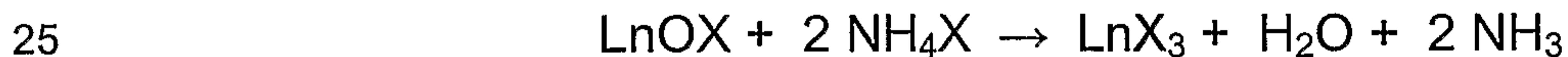
Le document « the ammonium-bromide route to anhydrous rare earth bromides MBr_3 ; J. of the Less-common Metals, 127 (1987) 155-160» enseigne la préparation d'un complexe halogénure de terre rare / bromure d'ammonium et sa 25 décomposition thermique à moins de 20°C/heure pour former un halogénure de terre rare, mais sans jamais atteindre la fusion. En procédant de la sorte, l'halogénure conserve une forte surface spécifique, supérieure à $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ propice à l'absorption d'humidité et à la formation d'oxychlorure. Le fait de travailler à moins de 400°C limite grandement les problèmes de corrosion des matériaux, et 30 c'est une des raisons pour lesquelles il est préféré dans l'art antérieur d'utiliser de telles basses températures. L'art antérieur faisant usage de composés du type NH_4X ne chauffe généralement pas au delà de 300 ou 400°C car aux plus hautes

températures le NH_4X a disparu par sublimation et l'halogénure de terre rare devrait être particulièrement sensible à l'oxydation à partir des traces d'eau et d'oxygène présentes dans l'environnement gazeux.

Comme documents de l'art antérieur, on peut encore citer les WO 0160944, 5 WO0160945 et US 6451106.

L'invention résout les problèmes susmentionnés. L'invention permet l'obtention d'un halogénure de terre rare très pur sous forme de bloc polycristallin, présentant notamment une teneur en oxyhalogénure de terre rare inférieure à 0,2 % en poids, voire inférieure à 0,1% en poids, voire inférieure à 0,05 % en poids, 10 voire inférieure à 0,02 % en poids et une teneur en eau inférieure à 0,1 % en poids.

Le procédé de préparation selon l'invention comprend une étape de chauffage d'un mélange d'une part d'au moins un composé comprenant au moins une liaison $\text{Ln}-\text{X}$ et d'autre part de NH_4X , dans lesquelles Ln représente une terre 15 rare et X est choisi parmi Cl , Br et I , ledit composé et NH_4X pouvant être combinés au moins partiellement au sein d'un complexe, ladite étape menant à une phase fondu comprenant l'halogénure visé, puis une étape de refroidissement menant à au moins un bloc solide comprenant ledit halogénure. Le NH_4X , en réagissant 20 avec les oxyhalogénures, joue le rôle de piégeur (« scavenger » en anglais) d'oxygène et débarrasse de ce fait l'halogénure de terre rare de ses oxychlorures, étant entendu que ces oxychlorures peuvent provenir de la réaction entre l'eau absorbée par l'halogénure de terre rare et l'halogénure de terre rare au cours du chauffage. Cette purification se fait sur le principe de la réaction suivante :



Le procédé selon l'invention permet notamment d'éviter que l'eau présente dans le mélange ou le creuset ou l'appareillage, sous forme adsorbée, absorbée ou complexée, ne se combine de façon définitive en oxychlorure de terre rare 30 avec l'halogénure de terre rare. Ainsi, le procédé selon l'invention mène à un bloc final présentant beaucoup moins d'oxyhalogénure que le même procédé sans NH_4X au départ. Notamment, cela peut-être observé avec une installation difficile

à débarrasser de son eau adsorbée, c'est-à-dire une installation aboutissant habituellement à un fort taux d'oxyhalogénure (par exemple au moins 0,2% d'oxyhalogénure) dans l'halogénure final même lorsque l'on ne met pas volontairement d'oxyhalogénure dans le mélange de départ (ou un taux très faible, 5 soit moins de 100 ppm en poids) et même en présence des teneurs habituelles pour ce genre de fabrication en eau et en oxygène dans l'environnement gazeux.

Le bloc polycristallin obtenu selon l'invention est très pur. L'invention combine en une seule étape de chauffage l'action de piégeage d'oxygène conféré par la présence de l'halogénure d'ammonium, et le fait d'aller immédiatement 10 jusqu'à la fusion de l'halogénure de terre rare de façon à faire diminuer drastiquement sa surface spécifique, ce qui le rend d'autant moins sensible à l'humidité lors de son stockage et sa manipulation. L'halogénure est donc dans un premier temps purifié, pour être dans un deuxième temps fondu de façon à devenir beaucoup moins sensible à l'oxydation par l'eau et l'oxygène, ce premier 15 et deuxième temps étant réalisés dans une seule et même étape de chauffage, ce qui signifie qu'une fois que le mélange a atteint la température de 300 °C, on ne fait pas revenir sa température à la température ambiante ni même à une température inférieure à 200°C avant d'avoir atteint la fusion de l'halogénure de terre rare souhaité. Cette préparation du bloc selon l'invention est réalisée sous 20 atmosphère inerte ou neutre (azote ou argon par exemple) mais cette atmosphère peut même contenir de relativement fortes teneurs en eau et oxygène, c'est-à-dire de sorte que la somme des masses d'eau et d'oxygène dans l'atmosphère gazeuse soit inférieure à 200 ppm en poids. Généralement, pendant la réalisation du bloc selon l'invention, la teneur de l'atmosphère inerte en eau va de 10 à 180 25 ppm en poids et la teneur de l'atmosphère en oxygène va de 0,5 à 2 ppm en poids.

En raison de sa faible surface spécifique, comparé à une poudre, le bloc absorbe moins les impuretés de l'air (humidité et oxygène) et peut de ce fait être stocké et manipulé en conservant un état très pur. Dans ces conditions, ce bloc 30 peut servir à la préparation de cristaux (généralement monocristaux) d'halogénures de terre rare très purs et de grande qualité.

L'invention concerne également un procédé de préparation des blocs selon

l'invention dans un creuset riche en carbone. Alors que selon l'art antérieur comme par exemple l'article de P. Egger et al, J.Crystal Growth 200 (1999) 515-520, la croissance de $Ba_2Y_{1-x}Er_xCl_7$ ($0 < x < 1$) dans un creuset en carbone vitreux mène à une pollution du cristal à cause du creuset, il s'est avéré que les 5 compositions faisant l'objet de la présente invention étaient avantageusement fondues dans un creuset riche en carbone comme c'est le cas du carbone vitreux, pour réaliser le bloc selon l'invention.

Les terres rares Ln concernées par la présente invention sont celles de la colonne 3 (selon la nouvelle notation) du tableau périodique des éléments, 10 incluant Sc, Y, La, et les Lanthanides de Ce à Lu. Sont plus particulièrement concernés les halogénures de Y, La, Gd et Lu, pouvant notamment être dopés au Ce ou Pr.

Les halogénures de terre rare plus particulièrement concernés pour être fabriqués en bloc selon la présente invention peuvent être représentés par la 15 formule générale $A_eLn_fX_{(3f+e)}$ dans laquelle Ln représente une ou plusieurs terre(s) rare(s), X représente un ou plusieurs atome(s) d'halogène choisi parmi Cl, Br ou I, et A représente un ou plusieurs alcalin(s) comme K, Li, Na, Rb ou Cs, e et f représentant des valeurs telles que

- e, pouvant être nul, est inférieur ou égal à 3f ,
- 20 - f est supérieur ou égal à 1.

Le procédé selon l'invention est d'autant plus efficace que le numéro atomique de X est faible. Ainsi, l'efficacité du procédé selon l'invention à réduire le taux d'oxyhalogénure dans le bloc final va, en fonction de la nature de X, dans le sens croissant suivant : I < Br < Cl. Le procédé selon l'invention est d'autant plus efficace que le rayon ionique de Ln est important. Ainsi, l'efficacité du procédé 25 selon l'invention à réduire le taux d'oxyhalogénure dans le bloc final va, en fonction de la nature de Ln, dans le sens croissant suivant : Sc < Lu < Y < Gd < Pr < Ce < La.

Les halogénures de terre rare plus particulièrement concernés sont 30 notamment les suivants :

- ALn_2X_7 dans laquelle Ln représente une ou plusieurs terre rare(s), X représente un ou plusieur(s) atome(s) d'halogène choisi parmi Cl, Br ou I, A représentant un alcalin comme Rb et Cs,
- $LaCl_3$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de $CeCl_3$,
- $LnBr_3$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de $CeBr_3$,
- $LaBr_3$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de $CeBr_3$,
- $GdBr_3$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de $CeBr_3$,
- $La_xLn_{(1-x)}X_3$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % de CeX_3 , x pouvant aller de 0 à 1, Ln étant une terre rare différente de La, X étant un halogène comme précédemment dit,
- $La_xGd_{(1-x)}Br_3$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % de $CeBr_3$, x pouvant aller de 0 à 1,
- $La_xLu_{(1-x)}Br_3$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % de $CeBr_3$, x pouvant aller de 0 à 1,
- $Ln'_xLn''_{(1-x)}X'_3(1-y)X''_3y$ dans laquelle Ln' et Ln'' sont deux terres rares différentes du type Ln , X' et X'' étant deux halogènes différents du type X , notamment Cl et Br, x pouvant aller de 0 à 1, y pouvant aller de 0 à 1,
- $RbGd_2Br_7$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de $CeBr_3$,
- $RbLn_2Cl_7$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de $CeCl_3$,
- $RbLn_2Br_7$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de $CeBr_3$,
- $CsLn_2Cl_7$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de $CeCl_3$,
- $CsLn_2Br_7$ pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de $CeBr_3$,
- K_2LaCl_5 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de $CeCl_3$.
- K_2LaI_5 pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de CeI_3 .

Le terme « dopant » ou « dopé » se réfère à une terre rare minoritaire se substituant à une ou plusieurs terres rares majoritaires, les minoritaires et majoritaires étant compris sous le sigle Ln.

Ainsi, l'invention peut notamment mener à un bloc dans lequel Ln est La ou

5 Ce et X est Cl ou Br.

L'invention concerne notamment un procédé de préparation d'un bloc caractérisé en ce qu'il comprend une étape de chauffage d'un mélange d'une part d'au moins un composé comprenant au moins une liaison Ln-X et d'autre part de NH₄X, ledit composé et NH₄X pouvant être combinés au moins partiellement au 10 sein d'un complexe, ladite étape menant à une masse fondu comprenant l'halogénure de formule A_eLn_fX_(3f+e), ladite étape de chauffage étant suivie d'une étape de refroidissement après l'obtention de la masse fondu, ladite étape de chauffage, après avoir atteint 300°C ne redescendant jamais en dessous de 200°C avant l'obtention de ladite masse fondu.

15 Le composé comprenant au moins une liaison Ln-X peut être de formule A_rLn_sO_uX_{r+3s-2u} dans laquelle A, X et Ln ont la signification déjà donnée, r,s et u représentant des valeurs entières ou non entières vérifiant les conditions suivantes de façon cumulative :

r pouvant aller de 0 à 2s ,

20 s étant supérieur ou égal à 1,

u pouvant aller de 0 à s,

ce composé pouvant être complexé ou non complexé avec de l'eau ou du NH₄X.

Dans le composé comprenant au moins une liaison Ln-X, Ln a le degré 25 d'oxydation 3 et, s'il est présent, A a le degré d'oxydation 1. Notamment, r peut être nul. Notamment, u peut être nul.

De préférence, dans le composé comprenant au moins une liaison Ln-X, la quantité d'oxygène lié à Ln est telle que la quantité d'oxyhalogénure obtenue par la méthode de dissolution est inférieure à 100 ppm en poids.

30 Le composé comprenant au moins une liaison Ln-X peut être un halogénure de terre rare ou un halogénure de terre rare hydraté. Il peut par

exemple être de formule LnX_3 ou $\text{LnX}_3\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ avec n allant de 1 à 10, ou un mélange de plusieurs des composés dont les formules viennent d'être données.

Le composé comprenant au moins une liaison Ln-X peut également être un oxyhalogénure de terre rare. Il peut être de formule LnXO ou un mélange de plusieurs des composés dont les formules viennent d'être données. On préfère éviter la présence de LnXO dans le mélange de départ. Ainsi, de préférence, le mélange de départ contient moins de 100 ppm en poids de LnXO . En général, il s'agit d'un halogénure de terre rare en poudre contenant une faible proportion d'oxyhalogénure et d'eau. Le mélange peut également comprendre un complexe d'un oxyhalogénure de terre rare et de NH_4X .

Le mélange peut également comprendre de l'eau, sous forme libre ou sous forme complexée, par exemple avec l'halogénure de terre rare. De façon étonnante, la quantité d'eau peut être très importante, sans que cela ne se traduise par l'obtention d'un taux d'oxyhalogénure plus important dans le bloc polycristallin final selon l'invention, dès lors que le mélange contient une quantité suffisante de NH_4X .

Le mélange peut même comprendre par exemple jusqu'à 20 % en poids d'eau, voire plus. Il peut également comprendre par exemple moins de 16 % en poids d'eau, voire moins de 5 % en poids d'eau.

Le mélange d'une part d'au moins un composé comprenant au moins une liaison Ln-X et d'autre part de NH_4X , ces deux composés étant le cas échéant au moins partiellement sous forme complexée, comprend suffisamment de NH_4X pour que le bloc final comprenne moins de 0,2 % en poids d'oxyhalogénure de terre rare, voire moins de 0,1% en poids d'oxyhalogénure de terre rare, voire moins de 0,05 % en poids d'oxyhalogénure de terre rare, voire moins de 0,02 % en poids d'oxyhalogénure de terre rare.

De préférence, les atomes de Ln dans le composé ne sont liés qu'à des atome de X ou des atomes d'oxygène ou des atomes de A. C'est en particulier le cas pour un complexe de formule $\text{LnX}_3\cdot(\text{NH}_4\text{X})_x$ dans lequel les atomes de Ln ne sont liés qu'à des atomes de X. Ici, on considère qu'aucun atome appartenant à NH_4X n'est lié aux atomes de Ln.

De préférence, on introduit dans le mélange une quantité de NH_4X qui est au moins la somme des deux quantités suivantes :

- A) un nombre de mole de NH_4X égal à une fois et de préférence trois fois le nombre de mole de Ln non lié à de l'oxygène,
- 5 B) un nombre de mole de NH_4X égal à trois fois et de préférence cinq fois le nombre de mole d'atomes d'oxygène lié à Ln .

Notamment, on peut introduire dans le mélange une quantité de NH_4X qui est au moins la somme des deux quantités suivantes :

- A) un nombre de mole de NH_4X égal à trois fois le nombre de mole de Ln non lié à de l'oxygène,
- 10 B) un nombre de mole de NH_4X égal à cinq fois le nombre de mole d'atomes d'oxygène lié à Ln .

Il est bien entendu que si du NH_4X est compté dans le cadre du calcul du A), le même NH_4X ne doit pas être pris en compte dans le cadre du calcul du B), 15 et vice versa. Si le mélange ne contient pas d'oxygène lié à Ln , la quantité de NH_4X pour le B) seul est nulle.

Dans le cadre de la présente demande, on considère que le nombre de moles d'atomes d'oxygène lié à Ln est identique au nombre de moles d'oxyhalogénure de formule LnOX tel qu'obtenu par la méthode de dissolution 20 décrite par la suite. A partir de la masse d'oxyhalogénure obtenue par la méthode de dissolution, on peut donc aisément calculer le nombre de mole d'atomes d'oxygène lié à Ln , en considérant que l'oxyhalogénure a pour formule LnOX . En cas de la présence de A (généralement Rb ou Cs), compte tenu de ce que cet atome a une très faible tendance à se combiner avec l'oxygène, sa présence 25 n'intervient pas pour les calculs des quantités de NH_4X .

Il est bien entendu que pour calculer cette quantité, il convient de prendre en compte toutes les molécules de NH_4X présentes dans le mélange, que cet NH_4X soit complexé ou non, par exemple avec un halogénure de terre rare.

Le mélange peut comprendre un complexe du composé comprenant au 30 moins une liaison Ln-X et de NH_4X . Ce complexe peut par exemple être préparé par chimie humide sur le principe suivant :

on dissout tout d'abord un sel de terre rare comme un oxyde de terre rare ou un halogénure hydraté de terre rare dans l'hydracide correspondant (c'est-à-dire HCl si on souhaite obtenir un chlorure, HBr si on souhaite obtenir un bromure). A ce stade, on ajoute du AX (A étant en général Rb ou Cs) si l'on vise un halogénure contenant A . On ajoute à la solution de l'halogénure d'ammonium, de préférence 1 à 4 moles d'halogénure d'ammonium par mole d'halogénure de terre rare, de façon à obtenir une solution. Si l'on désire obtenir finalement un halogénure de terre rare Ln dopé par une autre terre rare Ln' (en fait par un halogénure de Ln') comme le Cerium, il suffit d'introduire lors de la dissolution dans l'hydracide le taux de Ln' souhaité (par exemple : 10% de $CeX_3(H_2O)_7$ dans une solution obtenu à partir de $LaX_3(H_2O)_7$ si l'on souhaite finalement obtenir LnX_3 anhydre dopé par 10% de CeX_3).

La solution est ensuite séchée en étuve ou par tout moyen approprié. Le sel obtenu, de formule $LnX_3 \cdot (NH_4X)_x$ avec $x = 3,5$ est stable et peut être stocké en bidons étanches.

Le mélange d'une part d'au moins un composé comprenant au moins une liaison $Ln-X$ et d'autre part de NH_4X fait ensuite l'objet d'un traitement thermique. Pour ce traitement thermique, le mélange est généralement chargé dans un creuset, lequel peut être en platine, en carbone comme en graphite ou en molybdène ou en tantale ou en nitride de bore ou en silice. Le creuset peut également être en graphite revêtu de carbone pyrolytique ou en graphite revêtu de carbure de silicium ou en graphite revêtu de nitride de bore. De préférence, pour la fusion, on utilise un creuset permettant un démoulage du bloc à froid. Pour la réalisation des blocs selon l'invention, on utilise de préférence un creuset réalisé dans un matériau comprenant au moins 20 % en poids de carbone. Un tel matériau peut par exemple être en carbone ou en graphite, ou en carbone amorphe (ou carbone vitreux), ou en graphite revêtu de carbone pyrolytique (carbone vitreux également), ou en graphite revêtu de carbure de silicium, ou en graphite revêtu de nitride de bore (pouvant être pyrolytique). Le creuset peut donc être revêtu d'une couche de carbone pyrolytique. Le matériau peut comprendre d'une part un substrat en graphite et d'autre part un revêtement, ce revêtement

pouvant être en carbone pyrolytique ou en carbure de silicium ou en nitre de bore (pouvant être pyrolytique). Le revêtement sert notamment à boucher la porosité du graphite.

Le creuset est ensuite positionné dans un four étanche dont l'atmosphère 5 est purgée pour la rendre inerte, par exemple purgé sous vide primaire puis balayé par un courant d'azote sec. La température du four est ensuite montée progressivement au moins jusqu'à 400°C. L'eau du complexe s'élimine puis NH₄X se sublime et se dépose sur les parties froides en aval du four. Il est important que le mélange soit protégé de l'air ambiant et soit bien sous atmosphère inerte, 10 notamment à partir de 300°C et de préférence à partir de 200°C. C'est pourquoi les entrées d'air potentielles dans l'installation se trouvent au delà de l'endroit où se dépose le NH₄X de sorte que l'air ne puisse pas remonter jusqu'au mélange à purifier.

Compte tenu du fait que du NH₄X est généralement présent en excès dans 15 le mélange, la température réelle du mélange montre généralement un palier correspondant à la température d'élimination du NH₄X, et ce même si la température de consigne est constamment croissante. Dans le cas du NH₄Cl, ce palier se situe entre 300 et 400°C. Ceci vaut non seulement si le NH₄X est au départ sous forme libre mais également s'il est sous forme complexé. Compte 20 tenu de ce que la masse chauffée contient beaucoup moins de NH₄X après ce palier, on aurait pu s'attendre à ce que le mélange soit ensuite facilement oxydé à partir des impuretés présentes dans l'environnement gazeux (présence d'eau et d'oxygène), et ce d'autant plus que les températures sont plus élevées (à ce stade, la température de la masse chauffée est généralement supérieure à 25 300°C). La demanderesse a découvert que cela n'était pas le cas et qu'il était possible de maîtriser l'oxydation de l'halogénure de terre rare.

Après le palier de départ du NH₄X, la température doit ensuite être montée rapidement jusqu'à une température suffisante pour faire fondre l'halogénure de terre rare souhaité (par exemple 880°C pour LaCl₃). Après le palier de départ du 30 NH₄X, généralement entre 300 et 400°C, le mélange déjà transformé par rapport à l'origine (puisque il a perdu du NH₄X) peut être chauffé avec une vitesse supérieure à 50 °C/heure et même supérieure à 100 °C/heure et même supérieure à 150

°C/heure et même supérieure à 200 °C/heure. Généralement, la vitesse de chauffage est inférieure à 600 °C/heure compte tenu de ce qu'il convient généralement de ménager les matériaux de l'installation en fonction de leur résistance aux choc thermiques. Lorsque la matière chauffée est fondu, on 5 préfère garder une température supérieure à la température de fusion pendant au moins une heure, généralement entre une et six heures.

Pour le chauffage du mélange, une fois que le mélange est à une température supérieure à 300 °C, on ne fait pas revenir sa température à la température ambiante ni même à une température inférieure à 200°C avant 10 d'avoir atteint la fusion de l'halogénure de terre rare souhaité. Il est préférable de chauffer le mélange jusqu'à la fusion dans une seule étape de chauffe, sans baisser la température même momentanément avant l'obtention de la masse fondu comprenant l'halogénure fondu. L'ensemble de l'étape de chauffe (de la température ambiante jusqu'à la fusion) peut généralement être réalisée en moins 15 de 10 heures, voire moins de 6 heures, voire moins de 4 heures.

La masse fondu peut ensuite être refroidie rapidement. On récupère ainsi un bloc d'halogénure de terre rare anhydre, comprenant moins de 0,1 % en poids d'eau et moins de 0,2 % en poids d'oxyhalogénure de terre rare, voire moins de 0,1 % en poids d'oxyhalogénure de terre rare, voire moins de 0,05 % en poids 20 d'oxyhalogénure de terre rare, voire moins de 0,02% en poids d'oxyhalogénure de terre rare. Ce bloc est aisé à manipuler et à stocker. Généralement, on peut réaliser des blocs d'au moins 1 g par unité voire d'au moins 10 g par unité, voire d'au moins 50 g par unité, voire d'au moins 500 g par unité. Ces blocs présentent généralement une densité apparente d'au moins 75 %, voire d'au moins 80%, 25 voire d'au moins 85 % de la densité théorique, étant entendu que la densité théorique est celle correspondant au même matériau exempt de porosité. Le bloc selon l'invention est polycristallin et contient une multitude de grains qui sont chacun de petits monocristaux. Un bloc contient généralement au moins 100 grains et même au moins 1000 grains. Aucun grain du bloc ne représente plus de 30 10% de la masse du bloc entier.

L'halogénure d'ammonium condensé sur les parties froides en aval du four peut au moins en partie être réutilisé, par exemple dans le procédé selon l'invention.

Pour mesurer le taux d'oxyhalogénure dans un halogénure de terre rare, il suffit de les séparer par l'eau (par exemple à la température ambiante) puisque les oxyhalogénures sont insolubles dans l'eau alors que les halogénures le sont. Les oxyhalogénures peuvent être récupéré par filtration par exemple sur un filtre en polypropylène (PP), puis séchés à 120 °C. Pour le cas où l'halogénure comprend A (généralement Rb ou Cs), cette méthode conduit à la dissolution de AX puisque A ne forme pas d'oxyhalogénure. Cette méthode dite « méthode de dissolution » ou « méthode des insolubles » conduit bien, même en présence de A dans l'halogénure, à la détermination du taux d'oxyhalogénure de formule LnXO .

Le bloc selon l'invention peut être utilisé comme matière première servant à la croissance de cristaux (généralement monocristaux) selon les techniques connus comme les croissances dites Bridgman, ou Kyropoulos ou Czochralski ou la croissance par la méthode de déplacement du gradient (« gradient freeze method » en anglais). Ces monocristaux sont très purs et peuvent servir de matériau scintillateur. Cette préparation de cristaux est réalisée sous atmosphère neutre (azote ou argon par exemple) mais cette atmosphère peut même contenir de relativement fortes teneurs en eau et oxygène, c'est-à-dire de sorte que la somme des masses d'eau et d'oxygène dans l'atmosphère gazeuse soit inférieure à 200 ppm en poids. Généralement, pendant la réalisation du cristal (généralement monocristal), la teneur de l'atmosphère inerte en eau va de 10 à 180 ppm en poids et la teneur de l'atmosphère en oxygène va de 0,5 à 2 ppm en poids.

Du fait de la faible surface du ou des bloc(s) utilisé comme matière première et du fait également que cette surface n'augmente pas pendant la montée en température jusqu'à la fusion, le monocristal final est très pur et présente un rendement de scintillation remarquable. Ainsi, l'invention concerne également un monocristal de formule $\text{A}_e\text{Ln}_f\text{X}_{(3f+e)}$ dont les symboles ont les significations déjà données, ledit monocristal comprenant moins de 0,2% et même moins de 0,1%, voire moins de 0,05% , voire moins de 0,02% en poids

d'oxyhalogénure de terre rare. Ceci vaut notamment lorsque Ln est choisi parmi La, Gd, Y, Lu et Ce, et lorsque X est choisi parmi Cl et Br. On peut plus particulièrement faire référence aux monocristaux suivants :

- ceux de composition générale $Ln_{1-x}Ce_xBr_3$, dans laquelle Ln est choisi parmi les lanthanides ou les mélanges de lanthanides du groupe : La, Gd, Y, Lu notamment choisi parmi les lanthanides ou les mélanges de lanthanides du groupe : La, Gd, et dans laquelle x est le taux molaire de substitution de Ln par du cérium, avec x supérieur ou égal à 0,01 mole % et strictement inférieur à 100 moles %,
- de composition générale $Ln_{1-x}Ce_xCl_3$, dans laquelle Ln est choisi parmi les lanthanides ou les mélanges de lanthanides du groupe : Y, La, Gd, Lu, notamment parmi les éléments ou les mélanges d'éléments du groupe : La, Gd, Lu, et dans laquelle x est le taux molaire de substitution de Ln par du cérium, avec x supérieur ou égal à 1 mole % et strictement inférieur à 100 moles %.

Les procédés de croissance précités peuvent mener à un monocristal de grande dimension, c'est-à-dire d'au moins 1 cm³, voire d'au moins 10 cm³.et même d'au moins 200 cm³. Ce monocristal peut ensuite être découpé aux tailles adaptées aux applications souhaitées.

Le monocristal selon l'invention, du fait de sa grande pureté présente un rendement lumineux particulièrement important. Ce rendement lumineux peut notamment être mesuré relativement à celui d'un cristal de NaI dopé par 600 ppm en poids d'iodure de Tl dont la résolution en énergie à 622 KeV est de 6,8%, le temps d'intégration étant de 1 µs et la source radioactive étant le Cs 137 à 622 KeV. Le couplage entre les cristaux (NaI ou halogénure de terre rare) et le photomultiplicateur s'effectue au moyen d'une graisse silicone transparente jusqu'à 320 nm. Bien entendue, la face de sortie du NaI vers le photomultiplicateur est polie. Dans ces conditions de mesure, l'invention permet l'obtention de rendements lumineux d'au moins 90 % de celle du cristal de NaI dopé Tl, en tout état de cause supérieurs à ce que l'on obtient sur des cristaux qui ne sont pas selon l'invention.

Le cristal ou monocristal peut notamment être réalisé dans un creuset en platine ou en graphite ou en graphite revêtu de carbone pyrolytique.

Dans les exemples qui suivent, on a mesuré la résolution en énergie de la façon suivante : on découpe dans le monocristal une pièce de 10x10x5 mm.

5 Toutes les faces de la pièce sauf une des grandes faces 10*10 mm sont laissées brutes de découpe et la face sur laquelle on couple le photomultiplicateur (PMT) est polie. Le cristal est enveloppé dans plusieurs épaisseurs de ruban de PTFE (Téflon) sauf sur la face qui est couplée au PMT. La préparation du cristal est effectuée dans une boîte à gants dont le point de rosée est inférieur à - 40°C.

10

Exemple 1 : LaCl₃ anhydre

On attaque 433g de La₂O₃ par 1380 ml de HCl à 37% dilué dans 2450 ml d'eau.

On ajoute 497g de NH₄Cl. On évapore ensuite l'eau et l'HCl en excès par chauffage à 100°C pour obtenir un complexe LaCl₃.(NH₄Cl)_{3,5}, lequel contient 15 0,7% en poids d'eau par mesure au Karl Fischer. Le complexe LaCl₃.(NH₄Cl)_{3,5} est bien un composé comprenant au moins une liaison Ln-X puisqu'il contient des liaisons La-Cl. Il est également à lui seul un mélange au sens de l'invention, comprenant d'une part un composé à liaison Ln-X et d'autre part NH₄X (en l'occurrence NH₄Cl). Par ailleurs, au sein de ce mélange, la quantité de NH₄X est 20 telle que le rapport du nombre de moles de NH₄X sur le nombre de moles de Ln non lié à de l'oxygène est de 3,5, ce qui correspond bien à un rapport préféré selon l'invention. Par ailleurs, on n'a pas à compter de NH₄X à introduire au titre de l'oxygène lié à Ln puisque le mélange de départ ne contient pas ce type de liaison.

25 Par chauffage avec une vitesse de 200°C/heure à partir de la température ambiante et jusqu'à 950°C, 200g du complexe sont ensuite décomposés avec sublimation de NH₄Cl et fondus dans un creuset en graphite revêtu de carbone pyrolytique, ledit creuset étant lui-même placé dans un tube en silice étanche sous balayage d'azote. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau 30 et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. La teneur en oxychlorure dans le bloc final, mesurée par dissolution, est de 0,01% en poids. La teneur en eau est

inférieure à 0,1% en poids (limite de détection de la méthode utilisée). Le bloc obtenu a une masse de 651g

Exemple 2 (comparatif): LaCl₃ anhydre

- 5 On procède exactement comme pour l'exemple 1 sauf que l'on remplace le complexe par une poudre de LaCl₃ anhydre dont la teneur en oxychlorure est inférieure à 0,02 %, la taille de particules submillimétrique et la teneur en eau est non détectable au Karl Fischer.
- La teneur en oxychlorure dans le bloc final, mesurée par dissolution, est de 0,23%
- 10 10 La teneur en eau est inférieure à 0,1% en poids.

Exemple 3 : LaBr₃ :Ce anhydre

- On attaque 300 g de La₂O₃ par 630 ml de HBr à 47% dilué dans 2330 ml d'eau. On ajoute 682 g de NH₄Br. On filtre sur PP la solution obtenue. La solution est 15 ensuite séchée à l'évaporateur rotatif dans un ballon de 10 l. Le complexe obtenu, de formule LaBr₃.(NH₄Br)_{3,5}, contient 0,23% en poids d'eau par mesure au Karl Fischer. On prélève ensuite 142,6g de ce complexe qu'on dope avec 0,5% en poids de (NH₄Br)_{3,5} CeBr₃ et qu'on chauffe à 200°C/h sous balayage d'azote dans 20 un creuset en graphite. On fait un palier de 4h30 à 860°C. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le culot fondu pèse 76,61g et contient 0,035% seulement d'oxybromure LaOBr (mesuré par la méthode des insolubles). La teneur en eau est de plus inférieure à 0,1% en poids.

La densité hydrostatique de ce bloc, mesuré par plongée dans l'hexane est de 25 4,92 g/cm³ environ, soit 87% de la densité théorique, ce qui prouve une bonne densification.

Ce bloc fondu est ensuite utilisé pour une croissance en four Bridgman en creuset graphite sous un balayage d'azote. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le Cristal obtenu est 30 clair et exempt d'inclusions blanches d'oxybromures et de bulles. La teneur en oxybromure de ce cristal est de 0,05 % en poids. Plus de 80% de la masse de ce cristal est propre à une utilisation en tant que scintillateur.

Exemple 4 : LaBr₃ anhydre à partir de complexe humide

On utilise le complexe LaBr₃.(NH₄Br)_{3,5} comme préparé dans l'exemple précédent mais en l'humidifiant de façon à ce qu'il contienne 14,7% en poids d'eau par mesure au Karl Fischer. On prélève ensuite 124 g de ce mélange (complexe + eau) que l'on chauffe à 200°C/h sous balayage d'azote dans un creuset en graphite, jusqu'à 860°C. On fait un palier de 4h30 à 860°C. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le culot fondu pèse 64,1 g et contient 0,034% en poids seulement d'oxybromure (mesuré par la méthode des insolubles). La teneur en eau est inférieure à 0,1% en poids.

Exemple 6 : GdBr₃ anhydre

On attaque 271,2 g de Gd₂O₃ par 796 g de HBr à 48% dilué dans 430 g d'eau. On ajoute ensuite 661,2 g de NH₄Br et 855g d'eau. On filtre sur PP la solution obtenue. La solution est ensuite séchée à l'évaporateur rotatif dans un ballon de 10 l. On obtient alors 1164 g de complexe (NH₄Br)_{4,5}GdBr₃. Le complexe obtenu contient 6,3 % d'eau par mesure au Karl Fischer. On prélève ensuite 254,7g de ce complexe qu'on chauffe à 200°C/h sous balayage d'azote dans un creuset en graphite. On fait un palier de 1h30 à 815°C. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le culot fritté mais non fondu pèse 104,9g. C'est donc un solide pulvérulent que l'on ramène dans les conditions ambiantes. On recharge le four avec 92,7g du culot fritté précédent qu'on chauffe à 200°C/h sous balayage d'azote dans un creuset en graphite. On fait un palier de 1h30 à 840°C. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le culot fondu pèse 92,7g et contient 0,65 % en poids de GdOBr (mesuré par la méthode des insolubles), ce qui démontre que le fait de ramener le bloc à température ambiante avant fusion est contre-indiqué.

Exemple 7 : GdBr₃ anhydre

On utilise pour cet essai le complexe (NH₄Br)_{4,5} GdBr₃ comme préparé selon l'exemple précédent. Le complexe obtenu contient 6,3 % en poids d'eau par mesure au Karl Fischer. On prélève ensuite 245,7g de ce complexe que l'on chauffe à 200°C/h sous balayage d'azote dans un creuset en graphite jusqu'à 840°C. On fait un palier de 1h30 à 840°C. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le culot fondu pèse 105,3g et contient 0,038% en poids seulement d'oxybromure GdOBr (mesuré par la méthode des insolubles). Ce résultat est d'autant plus exemplaire que le gadolinium est une terre rare lourde (dite yttrique) dont les bromures sont très sensibles à l'hydratation.

Exemple 8 (comparatif) : Monocristal à partir de poudre de LaCl₃

On utilise le même lot de poudre de LaCl₃ anhydre que celui utilisé pour l'exemple 2 pour une croissance en four Bridgman en creuset graphite sous un balayage d'azote. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le Cristal obtenu présente de nombreuses inclusions blanches d'oxychlorures et bulles organisées en filaments le long de l'axe de tirage. La teneur de ce cristal en oxychlorure est de 0,25 % en poids. Environ 90% de la masse de ce cristal est impropre à une utilisation en tant que scintillateur.

Exemple 9 : RbGd₂Cl₇ anhydre

On attaque 138,2 g de Rb₂CO₃ par 242 g de HCl à 37% dilué dans 165g d'eau. On filtre sur PP la solution obtenue. On attaque ensuite 433,8 g de Gd₂O₃ par 750 g de HCl à 37% dilué dans 482 g d'eau. Après dissolution totale, on ajoute la solution filtrée de Rubidium. On ajoute enfin 576,2 g de NH₄Cl et 881g d'eau. On filtre sur PP la solution obtenue. Le pH est de - 0.32 et la densité de la solution est de 1,24. La solution est ensuite séchée à l'évaporateur rotatif dans un ballon de 10 l. On obtient alors 1227 g de (NH₄Cl)₉RbGd₂Cl₇. On prélève ensuite 142,6g de ce complexe que l'on chauffe à 200°C/h sous balayage d'azote dans un creuset en graphite jusqu'à 660°C. On fait un palier de 4h30 à 660°C. L'atmosphère d'azote

contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le culot fondu contient moins de 0,05% en poids seulement de GdOCl (mesuré par la méthode des insolubles).

5 **Exemple 10: Synthèse à partir de LaOBr**

On réalise le mélange suivant dans un creuset en carbone vitreux : 0,5874 g de LaOBr, 1,3585g de NH₄Br (soit 5,5 moles) et 10,0678g de complexe (NH₄Br)_{3,5}LaBr₃. On chauffe le mélange avec une vitesse de 200°C/h jusqu'à 10 830°C avec un palier de 2h à cette température. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le taux d'insoluble dans le bloc final est de 0,19% en poids.

Exemple 11 : Monocristal de LaCl₃

On utilise un bloc de 1kg de LaCl₃ à 10% en poids de CeCl₃ , fabriqué selon 15 l'invention et dont la teneur en LaOCl est inférieure à 0,05% en poids. Ce bloc est ensuite utilisé pour une croissance du type Bridgman en creuset graphite. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le cristal obtenu est très clair. Sa teneur en oxychlorure par la méthode des insolubles est inférieure à 0,05%. On découpe ensuite dans ce 20 cristal une pièce de 10x10x5 mm dont l'on compare le rendement de scintillation à une pièce de NaI:TI (NaI dopé avec 600 ppm en poids d'iodure de TI) selon le protocole suivant:

Photomultiplicateur: Hamamatsu R-1306

Référence: Cristal de NaI de 50mm de diamètre et 50 mm de longueur

25 Temps d'intégration: 1 µs

Source radioactive: Cs 137 à 622 KeV

L'émission lumineuse du cristal de LaCl₃ est de 93% de celle du cristal de NaI de référence. Sa résolution en énergie est de 3,6%. La composante principale du temps de décroissance de la scintillation est de 27 nanosecondes.

Exemple 12 (comparatif) : Monocristal de LaCl₃:

On utilise 1 kg de poudres de LaCl_3 et de CeCl_3 commerciales (teneur en LaOX et eau de l'exemple 2). La masse de CeCl_3 représente 10% de la masse du mélange de ces deux poudres. On les fait fondre dans un creuset graphite et on fait une croissance de type Kyropoulos (KC 01). L'atmosphère d'azote contenait environ 5 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le cristal obtenu est légèrement laiteux. Sa teneur en insolubles est de 0,1% en poids. On découpe ensuite dans ce cristal une pièce de 10x10x5 mm dont l'on compare le rendement de scintillation à une pièce de NaI:Tl selon le même protocole que pour l'exemple précédent. L'émission lumineuse du cristal de LaCl_3 est de 83% de celle du cristal de NaI de référence. Sa résolution en Energie est de 3,9%.

Exemple 13 (comparatif): Monocristal de LaCl_3 :

On réalise un cristal par croissance du type Bridgman en creuset silice conformément à l'enseignement de la Publication IEEE transaction on Nuclear science: "Scintillation properties of LaCl_3 crystals: Fast, efficient and High Energy resolution scintillators". La masse de CeCl_3 représente 10% de la masse du mélange avant croissance du cristal. On découpe ensuite dans ce cristal une pièce de 10x10x5 mm dont l'on compare le rendement de scintillation à une pièce de NaI:Tl selon le même protocole que pour les deux exemples précédents. 15 20 L'émission lumineuse du cristal de LaCl_3 est de 87% de celle du cristal de NaI de référence. Sa résolution en Energie est de 4,2%.

Exemple 14 : Monocristal de LaBr_3 :

On utilise trois blocs de LaBr_3 dopés par 0,5% en poids de CeBr_3 de 1kg chacun fabriqués selon l'invention et tel que la teneur en LaOBr soit < 0.05% en poids. Ce bloc est ensuite utilisé pour une croissance du type Czochralski en creuset graphite. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le cristal obtenu est très clair. La teneur en oxychlorure de ce bloc n'est pas mesurable par la méthode des insolubles. On découpe ensuite dans ce cristal une pièce de 10x10x5 mm dont l'on compare le rendement de scintillation à une pièce de NaI:Tl selon le protocole suivant:

- Photomultiplicateur: Hamamatsu R-1306

- Référence: Cristal de NaI:TI (NaI dopé par 600 ppm en poids de iodure de TI) de 50mm de diamètre et 50 mm de longueur.
 - La résolution en énergie de ce cristal de référence est de 6,8% sur la raie du Cs137.
- 5 - les cristaux mesurés sont enveloppés dans du Téflon et couplés au photomultiplicateur (PMT) en utilisant une huile silicone (EDM fluid 200)
- Intégration time: 1 μ s
 - Source radioactive: Cs 137 à 622 KeV

L'émission lumineuse du cristal de LaBr₃ est de 147% de celle du cristal de NaI de référence. Sa résolution en énergie est de 4,2%. La composante principale du temps de décroissance de la scintillation est de 39 nanosecondes.

Exemple 15 (comparatif): Monocristal de LaBr₃:

Un cristal obtenu par croissance du type Bridgman en creuset silice selon les 15 enseignements de la Publication "Applied physics Letters du 03 Sept 2001 (Vol 79 N°10) est comparé aux essais précédents. Ce cristal contient également 0,5% en poids de CeBr₃. On découpe ensuite dans ce cristal une pièce de 10x10x5 mm dont l'on compare le rendement de scintillation à une pièce de NaI:TI selon le même protocole que pour l'exemple précédent. Le cristal est légèrement laiteux.

20 L'émission lumineuse du cristal de LaBr₃ est de 102% de celle du cristal de NaI de référence. La composante principale du temps de décroissance de la scintillation est de 38 nanosecondes.

Exemple 16 : Monocristal de LaCl₃:

25 On utilise trois blocs de LaCl₃ dopés par 5% en poids de CeCl₃ de 1kg chacun fabriqués selon l'invention et tel que la teneur en LaOCl soit < 0,05% en poids. Ce bloc est ensuite utilisé pour une croissance du type Bridgman en creuset graphite. L'atmosphère d'azote contenait environ 50 ppm en poids d'eau et entre 1 et 2 ppm en poids d'oxygène. Le cristal obtenu est très clair. La teneur en oxychlorure de ce 30 bloc n'est pas mesurable par la méthode des insolubles. Elle est inférieure à 0,05 % en poids. On découpe ensuite dans ce cristal une pièce de 10x10x5 mm dont

l'on compare le rendement de scintillation à une pièce de NaI:Tl selon le protocole suivant:

- Photomultiplicateur: Hamamatsu R-1306
- Référence: Cristal de NaI:Tl (NaI dopé par 600 ppm en poids d'iodure de Tl) de 50mm de diamètre et 50 mm de long.
- la résolution en énergie de ce cristal de référence est de 6.8% sur la raie du Cs137.
- les cristaux mesurés sont enveloppés dans du Téflon et couplés au photomultiplicateur (PMT) en utilisant une huile silicone (EDM fluid 200)
- Intégration time: 1 µs
- Source radioactive: Cs 137 à 622 KeV

L'émission lumineuse du cristal de LaCl_3 est de 98% de celle du cristal de NaI de référence. Sa résolution en énergie est de 4,6%. La composante principale du temps de décroissance de la scintillation est de 28 nanosecondes.

15

Exemple 17 : LaCl_3 anhydre

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que le bloc est préparé dans un creuset en platine. Le bloc final colle au creuset et est beaucoup plus difficile à démouler que dans le cas du creuset en graphite revêtu de carbone pyrolytique.

20

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un bloc polycristallin d'au moins 10 g d'halogénure de formule $A_eLn_fX_{(3f+e)}$ dans laquelle Ln représente une ou plusieurs terre rare(s), X représente un ou plusieurs atome(s) d'halogène choisi parmi Cl, Br ou I, et A représente un ou plusieurs alcalin(s) comme K, Li, Na, Rb ou Cs, e pouvant être nul, étant inférieur ou égal à 3f, et f étant supérieur ou égal à 1, ledit bloc comprenant moins de 0,1 % en poids d'eau et moins de 0,2 % en poids d'oxyhalogénure de terre rare, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de chauffage d'un mélange d'une part d'au moins un composé comprenant au moins une liaison Ln-X et d'autre part d'une quantité suffisante de NH_4X pour l'obtention du taux souhaité d'oxyhalogénure, ledit composé et NH_4X pouvant être combinés au moins partiellement au sein d'un complexe, ladite étape menant à une masse fondu comprenant l'halogénure de terre rare de formule $A_eLn_fX_{(3f+e)}$, ladite étape de chauffage étant suivie d'une étape de refroidissement après l'obtention de la masse fondu, ladite étape de chauffage, après avoir atteint 300°C ne redescendant jamais en dessous de 200°C avant l'obtention de ladite masse fondu.
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé comprenant au moins une liaison Ln-X est de formule $A_rLn_sO_uX_{r+3s-2u}$ dans laquelle A, X et Ln ont la signification déjà donnée, r,s et u représentant des valeurs entières ou non entières vérifiant les conditions suivantes de façon cumulative :
 - r pouvant aller de 0 à 2s ,
 - s étant supérieur ou égal à 1,
 - 25 u pouvant aller de 0 à s,ce composé pouvant être complexé ou non complexé avec de l'eau ou du NH_4X .
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les atomes de Ln du composé ne sont liés qu'à des atomes de X ou d'oxygène ou de A.
- 30 4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'étape de chauffage est réalisée sans baisser la température avant l'obtention de la masse fondu.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de chauffage comprend un palier de température dû à l'élimination de NH_4X en phase gazeuse.
6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'étape de 5 chauffage est réalisée avec une vitesse de montée en température supérieure à 50°C/heure après ledit palier de température.
7. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'étape de chauffage est réalisée avec une vitesse de montée en température supérieure à 100°C/heure après ledit palier de température.
10. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'étape de chauffage est réalisée avec une vitesse supérieure à 150°C/heure après ledit palier de température.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de chauffage dure moins de 10 heures.
15. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape de chauffage dure moins de 6 heures.
11. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape de chauffage dure moins de 4 heures.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que 20 l'étape de chauffage est réalisée dans une atmosphère de gaz inerte dont les teneurs en eau et en oxygène sont telles que la somme des masses d'eau et d'oxygène dans l'atmosphère gazeuse soit inférieure à 200 ppm en poids.
13. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la teneur de l'atmosphère inerte en eau va de 10 à 180 ppm en poids et la teneur de 25 l'atmosphère en oxygène va de 0,5 à 2 ppm en poids.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de NH_4X est d'au moins la somme des deux quantités suivantes :
 - A) un nombre de mole de NH_4X égal à une fois le nombre de mole de Ln non lié à de l'oxygène,
 - B) un nombre de mole de NH_4X égal à trois fois le nombre de mole 30 d'atomes d'oxygène lié à Ln.
15. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la quantité

de NH_4X est d'au moins la somme des deux quantités suivantes :

- A) un nombre de mole de NH_4X égal à trois fois le nombre de mole de Ln non lié à de l'oxygène,
- B) un nombre de mole de NH_4X égal à cinq fois le nombre de mole d'atomes d'oxygène lié à Ln.

5 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de chauffage est réalisée dans un creuset constitué d'un matériau

comportant au moins 20 % en poids de carbone.

10 17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le creuset est en carbone ou en carbone vitreux ou en graphite.

18. Procédé selon l'une des deux revendications précédentes caractérisé en ce que le creuset est revêtu d'une couche de carbone pyrolytique.

15 19. Bloc polycristallin d'au moins 1 g d'halogénure de formule $\text{A}_e\text{Ln}_f\text{X}_{(3f+e)}$ dans laquelle Ln représente une ou plusieurs terre rare(s), X représente un ou plusieurs atome(s) d'halogène choisi parmi Cl, Br ou I, et A représente un ou plusieurs alcalin(s) comme K, Li, Na, Rb ou Cs, e et f représentant des valeurs telles que

- e, pouvant être nul, est inférieur ou égal à 3f ,
- f est supérieur ou égal à 1,

20 comprenant moins de 0,1 % en poids d'eau et moins de 0,2 % en poids d'oxyhalogénure de terre rare.

20. Bloc selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 0,1 % en poids d'oxyhalogénure de terre rare.

25 21. Bloc selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 0,05 % en poids d'oxyhalogénure de terre rare.

22. Bloc selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 0,02 % en poids d'oxyhalogénure de terre rare.

23. Bloc selon l'une des revendications de bloc précédentes caractérisé en ce qu'il pèse au moins 10 g.

30 24. Bloc selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il pèse au moins 50 g.

25. Bloc selon l'une des revendications de bloc précédentes caractérisé en ce

qu'il présente une densité apparente d'au moins 75 % de la densité théorique correspondant au même matériau exempt de porosité.

26. Bloc selon l'une des revendications de bloc précédentes caractérisé en ce que Ln est La ou Ce et X est Cl ou Br.

5 27. Bloc selon l'une des revendications de bloc précédentes caractérisé en ce qu'aucun de ses grains ne représente plus de 10% de la masse du bloc entier.

28. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le bloc est l'un de ceux des revendications 19 à 27.

29. Bloc susceptible d'être obtenu par le procédé de l'une des revendications 1 à 10 18 et 28.

30. Procédé de préparation d'un cristal comprenant la fusion d'au moins un bloc de l'une des revendications de bloc précédentes.

31. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le cristal est un monocristal.

15 32. Monocristal obtenu à partir de la fusion d'un bloc de l'une des revendications de bloc précédentes.

33. Monocristal de formule $A_eLn_fX_{(3f+e)}$ dans laquelle Ln représente une ou plusieurs terre rare(s), X représente un ou plusieurs atome(s) d'halogène choisi parmi Cl, Br ou I, et A représente un ou plusieurs alcalin(s) comme K, Li, Na, Rb 20 ou Cs, e et f représentant des valeurs telles que

- e, pouvant être nul, est inférieur ou égal à 3f ,
- f est supérieur ou égal à 1,

comprenant moins de 0,1% en poids d'oxyhalogénure de terre rare.

34. Monocristal selon la revendication précédente caractérisé en ce que sa 25 teneur en oxyhalogénure est inférieure à 0,05% en poids.

35. Monocristal selon la revendication précédente caractérisé en ce que sa teneur en oxyhalogénure est inférieure à 0,02% en poids.

36. Monocristal selon l'une des revendications de monocristal précédentes caractérisé en ce que Ln est choisi parmi La, Gd, Y, Lu et Ce, et X est choisi 30 parmi Cl et Br.

37. Monocristal selon l'une des revendications de monocristal précédentes caractérisé en ce que son volume est d'au moins 10 cm³.

38. Monocristal selon l'une des revendications de monocristal précédentes caractérisé en ce que son rendement lumineux est d'au moins 90% de celui d'un cristal de NaI dopé par 600 ppm en poids d'iodure de Tl dont la résolution en énergie à 622 KeV est de 6,8%, le temps d'intégration étant de 1 μ s et la source radioactive étant le Cs 137 à 622 KeV.
- 5 39. Monocristal selon l'une des revendications de monocristal précédentes caractérisé en ce que sa résolution en énergie est inférieure à 5%.
40. Monocristal selon la revendication précédente caractérisé en ce que sa résolution en énergie est inférieure à 4%.
- 10 41. Monocristal selon la revendication précédente caractérisé en ce que sa résolution en énergie est inférieure à 3,5%.
42. Monocristal selon l'une des revendications de monocristal précédentes caractérisé en ce que le temps de décroissance de la composante principale est inférieur à 40 nanosecondes.
- 15 43. Monocristal selon la revendication précédente caractérisé en ce que le temps de décroissance de la composante principale est inférieur à 30 nanosecondes.
44. Monocristal selon la revendication précédente caractérisé en ce que le temps de décroissance de la composante principale est inférieur à 20 nanosecondes.