

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 142 485

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

22 12510

51 Int Cl⁸ : C 09 K 11/77 (2023.01), C 09 K 11/85, C 01 F 17/253,
G 01 T 1/202

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.11.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.05.24 Bulletin 24/22.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : SAINT GOBAIN CRISTAUX ET
DETECTEURS Société par actions simplifiée à associé
unique — FR.

72 Inventeur(s) : OUSPENSKI Vladimir, ARZAKANT-
SYAN Mikayel, MENGE Peter et DANET Rémi.

73 Titulaire(s) : SAINT GOBAIN CRISTAUX ET DETEC-
TEURS Société par actions simplifiée à associé unique.

74 Mandataire(s) : Cabinet Chaillot.

54 MATERIAU SCINTILLATEUR, PROCEDE DE FABRICATION ET APPLICATION DE CE MATERIAU.

57 Matériau scintillateur inorganique en un monocristal
composite de formule $\text{La}_{1-z-v}\text{Ce}_z\text{Cv}(\text{Br}_{1-x}\text{Ax})_3\text{-v+y+wLi}_y\text{-}$
 $\text{Na}_w(\text{LiX})_a(\text{NaY})_b$ constitué d'une matrice monocristalline
 $\text{La}_{1-z-v}\text{Ce}_z\text{Cv}(\text{Br}_{1-x}\text{Ax})_3\text{-v+y+wLi}_y\text{Na}_w$ et d'inclusions LiX,
et optionnellement d'inclusions NaY, incorporées dans la-
dite matrice monocristalline, où - A est choisi parmi I et
Cl ; - C est choisi parmi Ca, Sr, Ba et Mg, de préférence
parmi Sr et Ca ; - X est choisi parmi F, Cl, Br, I et leurs
combinaisons ; - Y est choisi parmi F, Cl, Br, I et leurs
combinaisons ; - $0 \leq x \leq 0,5$; - $0 \leq y \leq 0,2$;
 $0,02 \leq v \leq 0,1$; - $0 \leq w \leq 0,02$, de
préférence $w = 0$; - $0 \leq z \leq 1$; - $0 \leq z + v \leq 1$;
 $0 < a \leq 0,20$; - $0 \leq b \leq 0,20$; -
a, b, x, v, y, w et z sont des indices molaires pour LiX, NaY,
A, C, Li, Na et Ce, respectivement.

FR 3 142 485 - A1



Description

Titre de l'invention : MATERIAU SCINTILLATEUR, PROCEDE DE FABRICATION ET APPLICATION DE CE MATERIAU

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne un matériau scintillateur inorganique, un procédé pour sa fabrication et l'utilisation de ce matériau dans des détecteurs pour une double détection de rayons gamma et de neutrons thermiques.

Technique antérieure

- [0002] Les matériaux scintillateurs inorganiques sont largement utilisés dans des détecteurs de rayons gamma, rayons X, rayons cosmiques et particules dont l'énergie est supérieure à 1 KeV. De tels détecteurs sont utilisés notamment dans l'industrie pour des mesures d'épaisseur ou de grammage, dans les domaines de la médecine nucléaire, de la physique, de la chimie, des systèmes sécuritaires, notamment pour le contrôle d'objets illicites, ou de la recherche de gisements pétroliers et autres applications géophysiques.
- [0003] Les matériaux scintillateurs inorganiques sont constitués d'un cristal qui répond à une radiation incidente par l'émission d'une impulsion lumineuse. Ce cristal est transparent dans le domaine de longueur d'onde de l'impulsion lumineuse,
- [0004] On peut fabriquer un détecteur comportant un tel cristal. En réponse à une radiation incidente, le cristal émet une lumière, de préférence dans le spectre UV ou visible. Un moyen de détection optique reçoit cette lumière et produit un signal électrique proportionnel au nombre photons reçus. Ce signal est classiquement représenté sous la forme d'un histogramme en spectre d'énergie. L'analyse du spectre permet de discriminer les différents pics et d'en déduire des informations sur la composition de la radiation incidente. Les pics peuvent être d'autant mieux discriminés les uns des autres que la résolution en énergie (« PHR » - Pulse Height Resolution) est bonne (faible valeur du PHR).
- [0005] Les hautes performances des matériaux scintillateurs inorganiques $\text{LaCl}_3\text{:Ce}$ (Brillance 350 TM) et $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ (Brillance-380 TM) sont notamment divulguées dans US7479637 et US7067816. Ces matériaux sont encore décrits dans S. Kraft et al. « *Development and Characterization of Large La-Halide Gamma-Ray Scintillators for Future Planetary Missions* ». IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, V. 54, N° 4, August 2007, dans W. Drozdowski et al. « *Gamma-Ray Induced Radiation Damage in $\text{LaBr}_3\text{:5\%Ce}$ and $\text{LaCl}_3\text{:10\%Ce}$ Scintillators* » IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, V. 54, N° 4, August 2007, ou dans F. Quarati et al. « *X-ray and gamma-ray response of a 2''x2'' $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ scintillation detector* » Nucl.Instr.and

Meth. A574 (2007) p.115.

- [0006] On connaît par ailleurs le matériau scintillateur inorganique $\text{LaBr}_3\text{:Ce:Sr}$, en particulier de US10053624 et de M.S. Alekhin et al. « *Improvement of c-ray energy resolution of $\text{LaBr}_3\text{:Ce}^{3+}$ scintillation detectors by Sr^{2+} and Ca^{2+} co-doping* », APPLIED PHYSICS LETTERS 2013, V.102, N° 161915. Ce matériau ne permet cependant pas une double détection des rayons gamma et des neutrons thermiques du fait de l'absence, dans la matrice cristalline, d'un isotope ayant une forte capacité d'absorption des neutrons thermiques.
- [0007] Pour une double détection, on connaît les matériaux scintillateurs inorganiques $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6\text{:Ce}$ (CLLB) et $\text{Cs}_2\text{LiYBr}_6\text{:Ce}$ (CLYC), notamment décrits dans US7525100 et dans C.W.E. van Eijk et al. « *Development of Elpasolite and Monoclinic Thermal Neutron Scintillators* », 2005 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record N°13-3. On connaît encore $\text{NaI:Tl:}^6\text{Li}$ (NAILTM). Tous ces matériaux contiennent un isotope ^6Li qui possède un fort coefficient d'absorption des neutrons thermiques. La résolution énergétique PHR pour une source de référence en ^{137}Cs est cependant d'environ 7,0% pour la dernière composition.
- [0008] Les matériaux en céramique transparente à base d'oxyde GYGAG:Ce, c'est-à-dire $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ (Ce) présentent également une résolution énergétique PHR supérieure à 4,5% (N. J. Cherepy et al. « *Comparative gamma spectroscopy with SrI_2 (Eu), GYGAG(Ce) and Bi-loaded plastic scintillator* ». IEEE Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference, 2010, pp. 1288-1291).
- [0009] Pour une double détection des rayons gamma et des neutrons thermiques, on connaît enfin les CLLB, c'est-à-dire le $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6(\text{Ce})$ et le $\text{Cs}_2^6\text{LiLa}(\text{Br}, \text{Cl})_6(\text{Ce})$, également connus sous l'acronyme CLLBC, décrits dans G.Hull et al. « *Detection properties and internal activity of newly developed La-containing scintillator crystals* », Nucl. Instr. & Meth Phys. Res. Sect. A. V. 925, 1 May 2019, pp. 70-75. Ces matériaux présentent une résolution en énergie PHR toujours supérieure à 3,3 %. Le matériau CLYC, c'est-à-dire $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6(\text{Ce})$, décrit dans N. Dinar et al. « *Pulse shape discrimination of CLYC scintillator coupled with a large SiPM array* » Nucl. Instr. & Meth Phys. Res. Sect. A. V. 935, 11 août 2019, pp 35-39, présente une résolution en énergie PHR supérieure à 4,5% pour une source de référence ^{137}Cs .
- [0010] Il existe donc un besoin permanent pour un matériau
- à double détection rayons gamma-neutrons thermiques,
 - avec une résolution en énergie PHR inférieure à 3,0 % (pour une source de référence ^{137}Cs).
- [0011] Un but de l'invention est de répondre, au moins partiellement, à ce besoin.

Résumé de l'invention

[0012] Pour répondre à ce besoin, l'invention propose un matériau scintillateur inorganique en un monocristal composite $\text{La}_{1-z-v}\text{Ce}_z\text{C}_v(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_{3-v+y+w}\text{Li}_y\text{Na}_w-(\text{LiX})_a-(\text{NaY})_b$ constitué d'une matrice monocristalline $\text{La}_{1-z-v}\text{Ce}_z\text{C}_v(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_{3-v+y+w}\text{Li}_y\text{Na}_w$ et d'inclusions LiX, et optionnellement d'inclusions NaY, incorporées dans ladite matrice monocristalline,

où

- A est choisi parmi les éléments I et Cl ;
- C est choisi parmi les éléments Ca, Sr, Ba et Mg, de préférence parmi Sr et Ca ;
- X est choisi parmi les éléments F, Cl, Br, I et leurs combinaisons ;
- Y est choisi parmi les éléments F, Cl, Br, I et leurs combinaisons ;
- $0 \leq x \leq 0,5$;
- $0 \leq y \leq 0,02$;
- $0 \leq v \leq 0,1$;
- $0 \leq w \leq 0,02$, de préférence $w = 0$;
- $0 \leq z \leq 1$;
- $0 \leq z + v \leq 1$
- $0 < a \leq 0,20$
- $0 \leq b \leq 0,20$
- a, b, x, v, y, w et z sont des indices molaires pour LiX, NaY, A, C, Li, Na et Ce, respectivement.

[0013] Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, les inventeurs ont découvert que ce matériau comportant un réseau de $\text{La}_{1-z-v}\text{Ce}_z\text{C}_v(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_{3-v+y+w}\text{Li}_y\text{Na}_w$ et des inclusions de LiX, présente une résolution en énergie PHR, à la source isotopique ^{137}Cs , inférieure à 3,0 %, ainsi qu'une bonne capacité à la détection des rayons gamma et des neutrons thermiques.

[0014] Dans le réseau de $\text{La}_{1-z-v}\text{Ce}_z\text{C}_v(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_{3-v+y+w}\text{Li}_y\text{Na}_w$, les éventuels ions Li et Na prennent des positions interstitielles dans le cristal.

[0015] Un matériau selon l'invention peut encore présenter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- le matériau sous forme de monocristal a de préférence une formule choisie parmi :
 - $\text{LaBr}_3:\text{Ce}-(\text{LiBr})_a$,
 - $\text{La}(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_3:\text{Ce}:\text{C}-(\text{LiX})_a$, C étant choisi parmi Ca, Sr, Ba et Mg, de préférence étant Sr,
 - $\text{Ce}(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_3-(\text{LiX})_a$,
 - $\text{Ce}(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_3:\text{C}-(\text{LiX})_a$, C étant choisi parmi Ca, Sr, Ba et Mg, de préférence étant Ca,
- où
- A est parmi de I et Cl ;
- X est parmi de I, Br, Cl, F et leurs combinaisons ;

- $0 \leq x \leq 0,5$;
- $0 < a \leq 0,20$;
- la matrice monocristalline est choisie parmi $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$, $\text{LaBr}_3\text{:Ce:Sr}$, CeBr_3 et $\text{CeBr}_3\text{:Ca}$;
- le matériau est $\text{LaBr}_3\text{:Ce-(LiBr)}_a$;
- plus de 10%, de préférence plus de 50% en masse du Li du matériau est sous la forme ^6Li ;
- x est inférieur ou égal à 0,10, de préférence inférieur ou égal à 0,04, de préférence inférieur ou égal à 0,03, de préférence est nul ;
- v est de préférence supérieur à 0,001, et/ou inférieur ou égal à 0,05, de préférence inférieur ou égal à 0,004, de préférence inférieur ou égal à 0,003, de préférence est égal à 0,003 ;
- a est supérieur à 0,01, de préférence supérieur ou égal à 0,05, et/ou inférieur ou égal à 0,2, de préférence inférieur ou égal à 0,18.

- [0016] z peut être supérieur à 0,005. Dans un mode de réalisation préféré, z est inférieur ou égal à 0,30, de préférence inférieur ou égal à 0,10, de préférence inférieur ou égal à 0,05. Dans un autre mode de réalisation préféré, z est supérieur à 0,9, supérieur à 0,95, de préférence égal à 1.
- [0017] Dans un mode de réalisation, x est supérieur à 0,02, voire supérieur à 0,04.
- [0018] De préférence,
 $x = 0$ et $0,005 \geq v \geq 0,001$ et $0,10 \geq z \geq 0,02$ et $0,17 \geq a \geq 0,12$; ou
 $x = 0$ et $0,005 \geq v \geq 0,001$ et $z \geq 0,9$ et $0,17 \geq a \geq 0,12$.
- [0019] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un matériau scintillateur selon l'invention, comportant les étapes successives suivantes :
- a) préparation d'une charge de départ ayant une composition adaptée à la composition dudit matériau ;
 - b) synthèse du monocristal composite, à partir de la charge de départ, par une méthode de cristallisation à gradient thermique vertical ou par une méthode de croissance en forme contrôlée par capillarité en contact avec le bord, de préférence par une méthode de cristallisation à gradient thermique vertical, de préférence par la méthode Bridgman.
- [0020] Ce procédé est remarquable en ce que la charge de départ comporte un flux apportant du Li, ou « premier flux », de préférence un flux de LiX , X étant choisi parmi F, Cl, Br, et I, de préférence un flux de LiBr .
- [0021] L'ajout d'un flux est une technique connue pour la synthèse de cristaux, en particulier pour modifier la température de fusion de la charge de départ. Les inventeurs ont découvert que l'ajout d'un flux de LiX dans une dite matrice monocristalline permet d'obtenir à la fois une double détection et une bonne résolution en énergie

PHR. Ce résultat était inattendu car il est connu que le Lithium Li a une forte propension à ségréger et à ainsi détériorer les propriétés optiques de la matrice cristalline. De manière surprenante, les inventeurs ont constaté que, dans les matrices de structure hexagonale, par exemple comportant du lanthane La, les inclusions originaires du flux pouvaient avantageusement se précipiter entre les motifs hexagonaux. Sans être liés par cette théorie, c'est ainsi qu'ils expliquent que les propriétés optiques sont préservées, en dépit de la ségrégation du Lithium.

- [0022] De préférence, la quantité dudit premier flux est supérieure à 1%, de préférence supérieure à 3%, de préférence supérieure à 4%, et/ou inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%, de préférence inférieure à 6%, en pourcentage massique sur la base de la charge de départ.
- [0023] De préférence, la charge de départ comporte un deuxième flux, le deuxième flux apportant de l'iode I. L'apport d'Iode par un deuxième flux permet avantageusement d'optimiser la détection de la lumière émise par le matériau scintillateur par un tube photomultiplicateur. Le deuxième flux est de préférence NaI, ce qui évite d'utiliser un flux comportant une terre rare, très hygroscopique.
- [0024] De préférence, la quantité dudit deuxième flux est supérieure à 1%, de préférence supérieure à 3%, de préférence supérieure à 4%, et/ou inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%, de préférence inférieure à 6%, en pourcentage massique sur la base de la charge de départ.
- [0025] Le deuxième flux peut être différent ou identique au premier flux, en particulier lorsqu'il est LiI. LiI évite avantageusement de devoir utiliser d'un sel comme LaI_3 ou CeI_3 , très hygroscopiques.
- [0026] De préférence, la quantité totale des premier et deuxième flux est supérieure à 1%, de préférence supérieure à 3%, de préférence supérieure à 4%, et/ou inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%, de préférence inférieure à 6%, en pourcentage massique sur la base de la charge de départ.
- [0027] Sauf indication contraire, lorsqu'il est fait référence au « flux » dans la suite de la description, il est fait référence au premier flux.
- [0028] L'invention concerne également l'utilisation d'un matériau selon l'invention pour détecter des rayons gamma et des neutrons thermiques, de préférence pour mesurer l'intensité rayons gamma et des neutrons thermiques.
- [0029] Le matériau selon l'invention peut être en particulier utilisé comme composant d'un détecteur de scintillation, notamment pour des applications dans l'industrie, dans le domaine médical et/ou pour la détection de pétrole pour le forage pétrolier, pour des systèmes sécuritaires, notamment pour le contrôle d'objets illicites, par exemple de bagages dans un aéroport ou de marchandises dans des conteneurs, par exemple des conteneurs maritimes. En particulier, il peut être utilisé comme élément d'un scanner à

Tomographie d'Emission de Position ou d'une Gamma Caméra de type Anger.

[0030] L'invention concerne aussi un détecteur de rayons gamma et de neutrons thermiques comportant :

- un scintillateur en un matériau selon l'invention et
- un photodétecteur couplé optiquement au scintillateur pour produire un signal électrique en réponse à la réception d'une impulsion de lumière émise par le scintillateur.

[0031] Le photodétecteur du détecteur peut notamment être un photomultiplicateur, ou une photodiode, ou un capteur SiPM.

[0032] L'invention concerne en particulier un détecteur de sécurité, en particulier pour l'identification d'objets comportant un matériau émettant à la fois un rayonnement gamma et des neutrons thermiques, en particulier des objets illicites, comportant un matériau selon l'invention.

Définitions

[0033] Un matériau scintillateur inorganique selon l'invention, parfois appelé « monocristal composite » dans la description, est constitué d'une matrice monocristalline « hôte », de préférence de structure hexagonale, et d'inclusions incorporées dans ladite matrice et de préférence alignées parallèlement à l'axe de croissance de la matrice. Sauf indication contraire, « matrice » désigne cette matrice monocristalline hôte.

[0034] Dans la formule d'une matrice monocristalline selon l'invention, le signe « : » sépare classiquement des éléments substituables les uns aux autres dans la matrice.

[0035] Dans la formule d'un matériau selon l'invention, un tiret « - » sert à séparer la formule de la matrice monocristalline et la formule des inclusions LiX.

[0036] La résolution en énergie PHR (en anglais « Pulse Height Resolution ») est mesurée à partir de l'enregistrement d'un spectre représentant l'activité d'une source en fonction de l'énergie. Pour une énergie d'une radiation incidente donnée, la PHR est le rapport de la largeur à mi-hauteur du pic principal correspondant à ladite énergie donnée (par exemple correspondant à la principale réponse aux rayons gamma ou aux neutrons thermiques), divisée par l'énergie à la centroïde du pic (voir notamment : G.F Knoll, , John Wiley and Sons, Inc, 2^{ème} édition, p 114).

[0037] La [Fig.1] représente un exemple d'enregistrement du spectre énergétique obtenu à partir d'une source isotope ^{137}Cs avec une énergie à 667 keV, détecté avec un matériau scintillateur $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$. Cet enregistrement fournit le nombre de coups en fonction du canal. La résolution énergétique PHR est égale à $d/l*100\%$.

[0038] Plus précisément, pour obtenir la [Fig.1], l'intensité de scintillation a été enregistrée à température ambiante dans une boîte à gants (taux d'humidité de l'atmosphère dans la boîte à gants inférieure à 0,3 ppm) en utilisant une source gamma de ^{137}Cs à 662 keV. On a utilisé, comme photodétecteur, une photodiode à avalanche Advanced Photonix

APD (type 630-70-72-510), sous 1600 V de tension et refroidie à 270 K. Afin de maximiser la collecte de lumière, l'échantillon du cristal a été enveloppé de 3 couches d'un film en Téflon (selon la technique décrite dans J. T. M. de Haas and P. Dorenbos, IEEE Trans. Nucl. Sci. 55, 1086 (2008)), hormis la face polie destinée au couplage avec la photodiode. Le signal de sortie du photodétecteur a été amplifié avec des conditions de « temps de mise en forme » (« shaping time » en anglais) de 6 μ s par un amplificateur spectroscopique ORTEC 672. Exposé à la source gamma, le matériau scintillateur produit des photons qui sont détectés et comptés par le photodétecteur.

- [0039] Le photodétecteur utilisé est sensible depuis l'UV jusqu'à l'IR et permet de compter chaque photon. On obtient de cette manière un spectre énergétique, ou « histogramme de scintillation », avec en abscisse des valeurs proportionnelles à la quantité de lumière émise détectée par le photodétecteur et en ordonnée les nombres d'évènements d'interaction de photons gamma avec le scintillateur. Plus le pic de scintillation est observé avec un nombre de canaux élevé, plus le nombre de photons émis par impulsion est élevé.
- [0040] Les autres conditions de mesure sont précisées dans la publication de O. Guillot-Noël “ *Optical and scintillation properties of cerium doped LaCl_3 , LuBr_3 and LuCl_3* ” dans Journal of Luminescence 85 (1999) 21-35.
- [0041] Dans la présente description, et pour toutes les mesures effectuées (sauf indication contraire), la résolution en énergie est toujours déterminée, comme décrit ci-dessus, pour le pic principal correspondant à une source radioactive de référence ^{137}Cs à 662 keV, énergie de l'émission gamma principale. Les mesures sont ainsi comparables.
- [0042] La position d'un pic peut varier selon la taille du détecteur, sa qualité et ses propriétés optiques, qui déterminent le couplage optique avec le photodétecteur (classiquement un tube photomultiplicateur (« PMT », ou « Photo-Multiplier Tube ») ou un photomultiplicateur au silicium (« SiPM », ou « Silicon Photo-Multiplier »). Plus la résolution en énergie est faible, meilleure est la qualité du détecteur scintillateur.
- [0043] La composition du matériau selon l'invention est classiquement donnée sans tenir compte des impuretés usuelles dans le domaine technique de l'invention. Les impuretés usuelles sont en général des impuretés provenant des matières premières, dont la teneur massique est classiquement inférieure à 0,1%, voire inférieure à 0,01%, et/ou des phases parasites dont le pourcentage volumique est notamment inférieur à 1%.
- [0044] Un « flux » est un constituant de la charge de départ qui ségrégue, c'est-à-dire qui forme des inclusions, sans s'intégrer dans la matrice monocristalline (phase hôte du cristal), c'est-à-dire sans constituer une partie de la matrice monocristalline.
- [0045] Les inclusions de LiX sont « incorporées » dans la matrice dans la mesure où elles sont disposées au sein de la matrice. Elles forment cependant une phase distincte de la

matrice et ne sont donc pas « intégrées » dans la matrice.

[0046] « Comporter », « comprendre » ou « présenter » doivent être interprétés de manière non limitative.

Brève description des figures

[0047] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore à l'examen de la description qui va suivre et au regard du dessin annexé dans lequel :

- la [Fig.1][Fig.1] représente un exemple d'enregistrement d'un spectre énergétique avec du ^{137}Cs ;
- la [Fig.2][Fig.2] représente un exemple d'enregistrement d'un spectre énergétique avec une source de ^{252}Cf ;
- la [Fig.3][Fig.3] représente schématiquement une coupe longitudinale médiane d'une ampoule en quartz, utilisable pour fabriquer un cristal composite selon l'invention ;
- la [Fig.4][Fig.4] représente schématiquement la synthèse du matériau selon l'invention dans un four Bridgman ;
- la [Fig.5][Fig.5] illustre la mesure de la FoM (Figure of Merit) pour le paramètre de la discrimination des rayons gamma et des neutrons thermiques.

Description détaillée

[0048] La description qui suit est fournie à des fins illustratives et ne limite pas l'invention.

Procédé de fabrication

[0049] Un matériau scintillateur selon l'invention peut être fabriqué suivant les étapes a) à b) décrites ci-dessus.

[0050] **A l'étape a)**, on prépare une charge de départ ayant une composition adaptée à la composition dudit matériau.

[0051] Tous les procédés conventionnels de préparation d'une charge de départ pour la fabrication de matériaux scintillateurs inorganiques peuvent être mis en œuvre, pourvu que la charge de départ soit adaptée à la composition du matériau souhaité. Cette adaptation ne pose aucune difficulté à l'homme du métier.

[0052] La charge de départ, de préférence chaque source de matière première, se présente de préférence, sous la forme d'une poudre. Les particules présentent typiquement une taille comprise entre 50 μm et 2 mm. La distribution granulométrique n'a cependant pas d'effet sur le matériau fabriqué, les poudres étant mises en fusion.

[0053] A titre de matières premières, on peut notamment utiliser

- une poudre de $(\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,5})\text{Br}_3$, par exemple dont la taille de particules varie entre 50 μm et 2 mm ;
- une poudre de SrBr_2 , par exemple dont la taille de particules varie entre 50 μm et 2 mm ;

- une poudre en LiX, par exemple dont la taille de particules varie entre 50 μm et 2 mm.
- [0054] Classiquement, les matériaux scintillateurs de l'art antérieur qui comportent du ^6Li comportent entre 0,6% et 1,2% de ^6Li , sur la base de la masse de Li.
- [0055] Le Li « naturel » comporte 7,6% de ^6Li . De préférence, la charge de départ comporte une source de Li enrichie en ^6Li c'est-à-dire qui présente plus de ^6Li que le Li naturel, le rapport atomique en $^6\text{Li}/(^6\text{Li}+^7\text{Li})$ étant de préférence supérieur à 8%, de préférence supérieur à 10%, de préférence supérieur à 30%, de préférence supérieur à 40%, de préférence supérieur à 50%, de préférence supérieur à 60%, de préférence supérieur à 70%, de préférence supérieur à 80%, de préférence supérieur à 90%, de préférence supérieur ou égal à 95% ou de préférence supérieur ou égal à 98%.
- [0056] Le ^6Li de la charge de départ se retrouve majoritairement dans les inclusions (LiX) et en petite quantité dans des sites interstitiels de la matrice monocristalline (Li_i).
- [0057] L'introduction d'une quantité élevée de ^6Li améliore considérablement la détection des neutrons thermiques.
- [0058] **A l'étape b)**, on synthétise le monocristal composite, à partir de la charge de départ, de préférence par une méthode de cristallisation à gradient thermique vertical, dans une ampoule scellée.
- [0059] Cette méthode et les conditions de synthèse sont décrites en détail dans l'article de H.Chen et al. intitulé "*Bridgman Growth of $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{3+}$ crystal in non-vacuum atmosphere*", Journal of Alloys and Compounds 449 (2008) 172–175.
- [0060] Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir un monocristal composite satisfaisant. Notamment, LaBr_3 et CeBr_3 d'une part et LiBr d'autre part ne forment que des eutectiques sans former des phases spécifiques pour constituer un monocristal. Marcelle Gaune-Escard et al. décrit notamment ce comportement de Li dans « *Compound formation in lanthanide–alkali metal halide systems* », Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C) 2014 Vol. 123 n°135. D'une manière générale, Li ne forme pas des phases avec LaBr_3 et CeBr_3 et ne peut donc pas servir, suivant une approche classique, pour l'absorption des neutrons thermiques de façon à assurer une double détection de neutrons thermiques et de rayons gamma.
- [0061] Les inventeurs ont cherché à faire croître des cristaux en $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ en ajoutant un flux de LiBr avec la méthode Czochralski bien connue de l'homme de l'art. Ces essais ont cependant montré que cette méthode ne permet pas d'introduire les ions en Li dans la structure de la matrice cristalline, sinon en très faible quantité dans les positions interstitielles du cristal. Ils expliquent ce résultat par une très forte ségrégation de Li dans le bain en fusion. La faible quantité en Li dans la matrice cristalline ne suffit pas à une absorption significative des neutrons thermiques, nécessaire à la double détection des

neutrons thermiques et des rayons gamma.

- [0062] L'article "*Growth and characterization of directionally solidified eutectic systems for scintillator applications*", février 2018, Journal of Crystal Growth 498, de A. Yoshikawa et al. décrit également une tentative infructueuse pour introduire des inclusions d'un système eutectique contenant Li dans des cristaux, notamment dans des cristaux de structure cubique comme $\text{CaF}_2:\text{Eu}:\text{Li}$. Les inclusions entrent en effet dans la matrice cubique de façon aléatoire, ce qui perturbe les propriétés de transparence optique.
- [0063] S. Cheng et al. ont également décrit un dopage en Li pour un système en $\text{CeCl}_3:\text{Li}$, dans « *Self-assembled natLiCl-CeCl₃ directionally solidified eutectics for thermal neutron detection* », avril 2020 CrystEngComm 22(19). Le composite obtenu ne présente pas une transparence optique adaptée à la détection de photons thermiques dans le spectre UV. La résolution énergétique est également insatisfaisante.
- [0064] Les inventeurs ont imaginé adapter le procédé Bridgman de synthèse verticale décrit par H.Chen et al. (décrit dans "*Bridgman Growth of $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{3+}$ crystal in non-vacuum atmosphere*", Journal of Alloys and Compounds 449 (2008) 172–175) en introduisant un flux apportant du Lithium (Li) dans la charge de départ.
- [0065] De préférence, la croissance cristalline est initiée par un germe orienté selon l'axe cristallographique hexagonal « c » $\langle 0001 \rangle$ et se poursuit le long de cet axe cristallographique fortement anisotrope.
- [0066] Comme représenté sur la [Fig.3], le germe 10 cylindrique est positionné dans une poche prévue pour cet effet au fond d'une ampoule 12.
- [0067] De préférence, l'ampoule est une ampoule en quartz scellée, dans laquelle la pression est inférieure à 10^{-2} mbar, c'est-à-dire « sous vide ». De préférence, on y place un mélange de poudres de $(\text{La,Ce})\text{Br}_3$ et un flux de LiBr .
- [0068] De manière surprenante, ce procédé adapté permet d'obtenir une matrice monocristalline anisotrope dans laquelle des inclusions entrent de façon organisée. La matrice présente de préférence une structure hexagonale comme celle présentée par les cristaux LaBr_3 , LaCl_3 et CeBr_3 (UCI4 type) avec le groupe d'espace $\text{P6}_3\text{m}$, N° 176. Le dopage ne change pas l'organisation des structures cristallographiques de ces composées. Avec une structure hexagonale, les inclusions prennent la forme de fibres qui avantageusement ne perturbent sensiblement pas les propriétés optiques. Elles peuvent également prendre la forme de « grains » qui s'insèrent, alignés selon des lignes parallèles à l'axe cristallographique « c », dans l'espace entre les structures hexagonales.
- [0069] Une structure hexagonale se distingue en particulier de la structure orthorhombique Cmcm , N°63, de LaI_3 qui, avec un dopage par Ce, ne présente pas une bonne propriété en scintillation. Un matériau selon l'invention peut être fabriqué par toute méthode de

croissance par le bord, et en particulier par la méthode de croissance en forme contrôlée par capillarité en contact avec le bord (ou « EFG », pour « Edge Defined Film Fed Growth ») décrite notamment par V.A.Tatarchenko dans « *Stability of Crystallization in Edge-Defined Film-Fed Growth from the Melt* » dans Givargizov, E.I. (eds) *Growth of Crystals*. Springer, Boston, MA. (1986), ou de préférence par une méthode de croissance Bridgman, notamment en ampoule de quartz scellées sous vide, pourvu que ledit flux soit ajouté dans la charge de départ. De préférence, la matrice monocristalline présente une structure anisotrope, de préférence hexagonale, de préférence de LaBr_3 .

- [0070] Selon l'invention, la croissance résulte de préférence de l'ajout d'un flux de bromure de lithium LiBr .
- [0071] Notamment pour les matériaux de type $(\text{La,Ce})(\text{Br,I})_3-(\text{LiX})_a$, la croissance résulte de préférence de l'ajout d'un flux de LiI .
- [0072] Notamment pour les matériaux de type $(\text{La,Ce})(\text{Br,Cl})_3-(\text{LiX})_a$, la croissance résulte de préférence de l'ajout d'un flux de LiCl .
- [0073] Pendant les décompositions eutectiques, les inclusions de LiX , en particulier de LiBr , se solidifient dans une structure régulière prenant majoritairement la forme
 - de fines fibres et/ou
 - de petites inclusions ponctuelles,
 alignées selon l'axe cristallographique $\langle 0001 \rangle$ et incorporées dans la matrice hôte formée par le monocristal hexagonal.
- [0074] De manière remarquable, le monocristal composite obtenu conserve de bonnes propriétés de transmission optique le long de l'axe cristallographique "c", ce qui le rend approprié comme matériau scintillateur. Les inventeurs ont en particulier constaté que les inclusions présentaient la forme de « fibres » orientées sensiblement parallèlement les unes aux autres, ce qui pourrait expliquer la haute transparence optique du monocristal composite selon l'invention.
- [0075] La méthode de synthèse décrite ci-dessus, mettant en œuvre une méthode Bridgman de synthèse verticale de cristaux composites adaptée, peut être généralisée à toute méthode de cristallisation à gradient vertical, et en particulier aux méthodes connues sous l'acronyme TGT (pour « Temperature Gradient Technique » en anglais), décrites notamment par ZHOU Yongzong dans « *Growth of High Quality Large Nd:YAG Crystals by Temperature Gradient Technique (TGT)* », dans *Journal of Crystal Growth* 78 (1986) 31—35, pourvu qu'un flux apportant du Li soit ajouté dans la charge de départ.
- [0076] La méthode de croissance en forme contrôlée par capillarité en contact avec le bord (ou « EFG », pour « Edge Defined Film Fed Growth ») est également efficace pour synthétiser un matériau scintillateur selon l'invention sous différentes formes, pourvu

qu'un flux apportant du Li soit ajouté dans la charge de départ.

Matériau scintillateur

- [0077] De préférence $X = \text{Br}$ ou I .
- [0078] De préférence, $x \leq 0,40$, de préférence $x \leq 0,30$, de préférence $x \leq 0,20$, de préférence $x \leq 0,15$, de préférence $x \leq 0,10$, de préférence $x \leq 0,05$, de préférence $x \leq 0,02$, de préférence $x \leq 0,01$, de préférence x est nul. Dans un mode de réalisation, $x \geq 0,005$.
- [0079] De préférence, $v \geq 0,001$, $v \geq 0,002$ et/ou de préférence $v \leq 0,05$, de préférence $v \leq 0,01$, de préférence $v \leq 0,005$, de préférence $v \leq 0,004$, de préférence $v \leq 0,003$.
- [0080] De préférence, $z \geq 0,02$. Dans un mode de réalisation, $z \leq 0,90$, de préférence $z \leq 0,70$, de préférence $z \leq 0,50$, de préférence $z \leq 0,40$, inférieur ou égal à $0,30$, de préférence inférieur ou égal à $0,10$, de préférence inférieur ou égal à $0,05$, de préférence inférieur ou égal à $0,04$. Dans un autre mode de réalisation, z est supérieur à $0,9$, de préférence égal à 1 .
- [0081] De préférence, $0,15 \geq x$ et $0,05 \geq v$ et $0,40 \geq z$.
- [0082] De préférence, $0,10 \geq x$ et $0,01 \geq v$ et $0,30 \geq z$.
- [0083] De préférence, $x \geq 0,005$ et $v \geq 0,002$ et $z \geq 0,02$.
- [0084] De préférence, $x \geq 0,01$ et $v \geq 0,003$ et $z \geq 0,04$.
- [0085] De préférence, $0,15 \geq x \geq 0,005$ et $0,05 \geq v \geq 0,002$ et $0,4 \geq z \geq 0,02$.
- [0086] De préférence, $0,10 \geq x \geq 0,01$ et $0,01 \geq v \geq 0,003$ et $0,30 \geq z \geq 0,04$.
- [0087] Les meilleures performances en double détection de rayons gamma et de neutrons thermiques ont été obtenues pour les deux cas suivants :
 - 1) $x = 0$, et $0,005 \geq v \geq 0,001$, et $0,10 \geq z \geq 0,02$, de préférence $0,07 \geq z \geq 0,03$, les indices préférés étant $x = 0$ et $v = 0,003$ et $z = 0,05$; et
 - 2) $x = 0$, et $0,005 \geq v \geq 0,001$, et $z \geq 0,9$, de préférence $z \geq 0,95$, les indices préférés étant $x = 0$ et $v = 0,003$ et $z = 1$.
- [0088] Les dimensions du monocristal composite constituant le matériau selon l'invention sont choisies pour arrêter et détecter efficacement les rayonnements à détecter. Le monocristal présente de préférence un volume supérieur à 10 mm^3 , voire supérieur à 1 cm^3 , voire supérieur à 10 cm^3 ou même supérieur à 100 cm^3 .

Détecteur - applications

- [0089] Un détecteur selon l'invention, comportant un matériau selon l'invention, peut être notamment utilisé
 - dans un appareil de médecine nucléaire, notamment choisi parmi les Gamma caméras de type Anger et les scanners à Tomographie d'Emission de Positrons (voir par exemple C.W.E. Van Eijk, "*Inorganic Scintillator for Medical Imaging*", International Seminar New types of Detectors, 15-19 May 1995 – Archamp, France. Publié

dans "Physica Medica", Vol XII, supplément 1, Juin 96) ; ou

- dans un appareil de détection pour le forage pétrolier (voir par exemple
" Applications of scintillation counting and analysis ", dans " Photomultiplier tube,
 principle and application", chapitre 7, Philips).

[0090] L'invention concerne également un tel appareil, et plus généralement, un appareil comportant un matériau selon l'invention.

Exemples

[0091] Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

[0092] Un monocristal composite a été fabriqué suivant une méthode Bridgman de synthèse verticale adaptée en ajoutant un flux comportant du Li, de la manière suivante :

[0093] Une charge de départ a d'abord été préparée par mélange des poudres suivantes :

LaBr₃ – 845,2 g

CeBr₃ – 44,6 g

LiBr – 10,2 g

Du fait du choix de ces poudres et à la différence du procédé décrit dans "*Bridgman Growth of LaCl₃:Ce³⁺ crystal in non-vacuum atmosphere*", Journal of Alloys and Compounds 449 (2008) 172–175, aucune étape de déshydratation, ni chauffage à 200-230°C dans une atmosphère de HCl n'a été nécessaire. La granulométrie des poudres autorisant leur introduction dans l'ampoule décrite ci-après, aucune étape de broyage n'a été nécessaire. Enfin, il n'a pas été nécessaire d'ajouter une poudre de charbon actif, comme décrit dans cet article.

[0094] Pour la synthèse du monocristal composite, une ampoule 12 en quartz du type de celle représentée sur la [Fig.3] a été utilisée. L'ampoule 12, disposée verticalement, comportait une partie cylindrique 14, d'un diamètre interne de 33 mm et de longueur 345 mm, prolongée vers le bas par une partie conique 16, dont l'angle au sommet était de 60°, définissant le fond d'ampoule. Le volume interne de l'ampoule est estimé à 300 ml.

[0095] L'ampoule 12 comportait également une poche 18 en quartz disposée au fond de l'ampoule.

[0096] Un germe 10 cylindrique de 6 mm de diamètre et de 40 mm de longueur a été découpé dans un monocristal (La_{0,95},Ce_{0,05})Br₃ selon l'axe <0001>, puis disposé dans la poche 18 de manière que l'axe <0001> soit vertical.

[0097] Le mélange des poudres constituant la charge de départ 19 a été ensuite versé dans l'ampoule, à travers une ouverture supérieure 20.

[0098] Puis la pression a été réduite à moins de 10⁻² mbars dans l'ampoule et l'ampoule a été immédiatement scellée, par obturation de l'ouverture supérieure 20 au moyen d'un chalumeau à acétylène-oxygène, pour éviter l'oxydation et la volatilisation.

- [0099] L'ampoule 12 a ensuite été posée sur un porte-ampoule 22 dans l'enceinte d'un four Bridgman 24 du type de celui représenté sur la [Fig.4].
- [0100] L'enceinte du four 24 comportait une zone inférieure « froide » 26, une zone de gradient intermédiaire 28 et une zone supérieure « chaude » 30. La zone intermédiaire était définie par une paroi horizontale 32 séparant les zones chaude et froide (« baffle » en anglais).
- [0101] Le four 24 comportait également des résistances électriques pour chauffer les différentes zones à différentes températures.
- [0102] Le porte-ampoule 22 a été placé dans l'enceinte de manière que la charge de départ soit dans la zone chaude 30 et que la moitié du germe 10 soit dans la zone froide 26 et que l'autre moitié du germe soit dans la zone intermédiaire et dans la zone chaude.
- [0103] La température de consigne du four de la zone chaude a été fixée à 850°C pour fusionner la charge dans l'ampoule et la partie supérieure du germe 10. La température dans la zone froide a été contrôlée afin de ne pas dépasser 770°C et de ne pas faire fondre la partie inférieure du germe.
- [0104] Après avoir maintenu ces températures pendant deux heures dans le four, l'ampoule a été déplacée pendant trois semaines vers le bas, à une vitesse de 0,5 mm/h, correspondant à la vitesse de cristallisation, de manière que l'interface solide-liquide reste dans la zone chaude. Un cristal s'est alors formé progressivement dans la partie inférieure de l'ampoule.
- [0105] La [Fig.4] illustre cette opération de synthèse. A la troisième étape, on distingue le cristal 34 formé, dans la partie inférieure de l'ampoule, et la charge de départ 19 résiduelle.
- [0106] L'ampoule a ensuite été refroidie progressivement à la vitesse de 10°C/heure jusqu'à la température ambiante de 20°C.
- [0107] L'ampoule a alors été ouverte par découpage au moyen d'une scie circulaire pourvue d'une lame diamantée, dans une boîte à gant afin de ne pas exposer le cristal obtenu à l'humidité après sa sortie de l'ampoule.
- [0108] A la sortie de l'ampoule, le cristal est constitué de cinq parties, à savoir, successivement depuis le bas vers le haut :
- le germe, dépourvu d'inclusions ;
 - un cône et un tronc de cylindre pauvre en Li,
 - un tronc de cylindre en un matériau selon l'invention ;
 - un tronc de cylindre principalement constitué de flux solidifié.
- [0109] Le tronc de cylindre en un matériau selon l'invention constitue un monocristal composite selon l'invention, riche en Li et ⁶Li du fait de la ségrégation progressive en Li pendant la croissance.
- [0110] Les autres exemples ont été fabriqués d'une manière similaire à l'exemple 1, en

adaptant la composition de la charge de départ. Le Tableau 1 ci-dessous résume les compositions de la charge de départ et du matériau selon l'invention correspondant.

[0111] Dans la première colonne, les facteurs indiquent des pourcentages massiques. Par exemple, « $0,95\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Br}_3 + 0,05\text{LiBr}$ » signifie que la charge de départ comporte 5% de flux et 95% d'autres poudres, en pourcentage massique sur la base de la charge de départ.

[0112] Les indices sont des pourcentages atomiques. Dans l'exemple ci-dessus, les autres poudres apportent ainsi, pour une mole, 0,95 mole de LaBr_3 et 0,05 moles de CeBr_3 .

[0113] Dans la deuxième colonne, les indices sont également des pourcentages atomiques.

[0114] [Tableaux1]

N°	Composition de la charge + flux	Composition du monocristal composite synthétisé
1	$0,95\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Br}_3 + 0,05\text{LiBr}$	$\text{La}_{0,94}\text{Li}_{0,17}\text{Ce}_{0,06}\text{Br}_{3,17}$
2	$0,95\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,01}\text{Ce}_{0,05}\text{Br}_{3,02} + 0,05\text{LiBr}$	$\text{La}_{0,94}\text{Sr}_{0,007}\text{Li}_{0,17}\text{Ce}_{0,06}\text{Br}_{3,184}$
3	$0,95\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Br}_{3,02} + 0,05\text{LiI}$	$\text{La}_{0,94}\text{Li}_{0,16}\text{Ce}_{0,06}\text{Br}_{3,09}\text{I}_{0,07}$
4	$0,95\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Br}_3 + 0,05^6\text{LiBr}$	$\text{La}_{0,94}^6\text{Li}_{0,16}\text{Ce}_{0,06}\text{Br}_{3,16}$
5	$0,95\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,01}\text{Ce}_{0,05}\text{Br}_{3,02} + 0,05^6\text{LiBr}$	$\text{La}_{0,94}\text{Sr}_{0,006}^6\text{Li}_{0,16}\text{Ce}_{0,06}\text{Br}_{3,172}$
6	$0,95\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,01}\text{Ce}_{0,05}\text{Br}_{3,02} + 0,05^6\text{LiI}$	$\text{La}_{0,94}\text{Sr}_{0,006}^6\text{Li}_{0,16}\text{Ce}_{0,06}\text{Br}_{3,102}\text{I}_{0,07}$
7	$0,95\text{CeBr}_3 + 0,05\text{LiBr}$	$\text{CeLi}_{0,16}\text{Br}_{3,16}$
8	$0,95\text{Ce}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Br}_{2,99} + 0,05\text{LiBr}$	$\text{CeCa}_{0,006}\text{Li}_{0,16}\text{Br}_{3,172}$
9	$0,95\text{Ce}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Br}_{2,99} + 0,05\text{LiI}$	$\text{CeCa}_{0,006}\text{Li}_{0,17}\text{Br}_{3,106}\text{I}_{0,07}$
10	$0,95\text{Ce}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Br}_{2,99} + 0,05^6\text{LiBr}$	$\text{CeCa}_{0,006}^6\text{Li}_{0,15}\text{Br}_{3,162}$
11	$0,90\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,01}\text{Ce}_{0,05}\text{Br}_{3,02} + 0,05\text{LiBr} + 0,05\text{NaI}$	$\text{La}_{0,94}\text{Sr}_{0,007}\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,10}\text{Ce}_{0,06}\text{Br}_{3,164}\text{I}_{0,07}$
12	$0,90\text{Ce}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Br}_3 + 0,05\text{LiBr} + 0,05\text{NaI}$	$\text{CeCa}_{0,006}\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,10}\text{Br}_{3,162}\text{I}_{0,07}$
13	$0,95\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Br}_3 + 0,05\text{LiCl}$	$\text{La}_{0,94}\text{Li}_{0,17}\text{Ce}_{0,06}\text{Br}_{3,09}\text{Cl}_{0,08}$
14	$0,95\text{Ce}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Br}_{2,99} + 0,05\text{LiCl}$	$\text{CeCa}_{0,006}\text{Li}_{0,16}\text{Br}_{3,092}\text{Cl}_{0,08}$

[0115] Les exemples 3, 6, 9, 11, et 12 sont particulièrement avantageux car ils mettent en œuvre un deuxième flux qui n'est pas un flux de REI_3 , RE désignant une terre rare, pour réaliser une substitution anionique partielle de Br (ou de Cl) par de l'iode I. Les sels REI_3 sont en effet connus comme très hygroscopiques. Avantageusement, les conditions de fabrication en sont facilitées.

[0116] Par ailleurs, l'apport de I (Iode) par un flux permet avantageusement de rapprocher le pic d'émission de scintillation principal vers le spectre de longueur d'ondes auxquelles

les tubes photomultiplicateurs sont les plus sensibles. En particulier, la substitution de Br par I permet de déplacer le pic d'émission de scintillation de 380-390 nm vers 420 nm. Les flux NaI et LiI sont ainsi particulièrement avantageux, LiI pouvant avantageusement apporter à la fois Li et I.

- [0117] L'exemple 3 présente avantageusement une luminescence persistante (« afterglow » en anglais) réduite, comme le montre la [Fig.6]. Cette figure représente, après une irradiation aux rayons gamma, la luminescence persistante (signal normalisé) de cristaux $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ - B380 (région intermédiaire, en gris foncé), $\text{LaBr}_3:\text{Ce}:\text{Sr}$ - B390 (région supérieure, en noir) et $\text{LaBr}_3(\text{Ce},\text{Li})$ (région inférieure, en gris clair), en fonction du temps (en abscisse, en ns). Le niveau de luminescence persistante pour les cristaux synthétisés avec un flux de LiI est avantageusement réduit, ce qui permet, par exemple en cas de détections répétées, par exemple d'acquisition d'images de bagages dans un portique d'aéroport, d'améliorer la netteté de ces images.
- [0118] Cet avantage se retrouve notamment dans les monocristaux composites selon l'invention ayant une matrice du type $\text{LaBr}_3:\text{Ce}:\text{Li}$ et synthétisés avec un flux de LiI.
- [0119] Le monocristal de l'exemple 1 a été découpé en deux, et chaque partie du monocristal initial, d'un volume de $18,5 \text{ cm}^3$, a été encapsulée sous la forme d'un montage classique « geoline », c'est-à-dire monté dans un tube métallique borgne dont l'ouverture a été classiquement obturée par une membrane transparente.
- [0120] On a ainsi obtenu deux détecteurs A et B afin de vérifier que les résultats obtenus étaient similaires.
- [0121] Les détecteurs ont été exposés à une même source de neutrons ^{252}Cf et on a déterminé un spectre d'énergie à partir du signal lumineux renvoyé par les détecteurs.
- [0122] La [Fig.2] montre le spectre obtenu pour le premier détecteur, le spectre obtenu avec le deuxième détecteur étant similaire. Les pics correspondant aux réponses aux rayonnements gamma (trois pics) et aux neutrons thermiques (thermalisés par une couche de plastique en PMMA (épaisseur 1'') autour de la source), pointés par les flèches F1 et F2 respectivement, sont bien formés et visibles.
- [0123] Chaque détecteur a ensuite été exposé à une source de ^{137}Cs de manière à recevoir un rayonnement gamma à 662 keV. Les spectres en énergie obtenus ont été analysés afin de déterminer la résolution en énergie (PHR) pour les deux plus grands pics représentant la réponse au rayonnement gamma.
- [0124] Les résultats obtenus sont fournis dans le tableau 1 ci-dessous :

[0125] [Tableaux2]

Détecteur	Pic du rayonnement gamma	PHR, %
A	Premier pic principal	2,79%
	Deuxième pic principal	2,98%
B	Premier pic principal	2,81%
	Deuxième pic principal	2,89%

[0126] Ce tableau montre que les résultats obtenus sont cohérents pour les deux détecteurs. Les valeurs de PHR sont remarquablement faibles en comparaison de celles obtenues avec le matériau $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ (Brilliance-380 TM) cité en préambule, mesurées avec le même appareillage.

[0127] Les exemples montrent ainsi qu'un matériau scintillateur selon l'invention permet une détection à la fois des rayons gamma et des neutrons thermiques, avec une valeur de résolution en énergie (PHR), déterminée à 662 keV, inférieure à 3,0%.

[0128] La capacité d'un détecteur à détecter à la fois des rayons gamma et des neutrons thermiques, c'est-à-dire la capacité à bien discriminer les réponses à ces deux rayonnements incidents, est classiquement mesurée au moyen d'une mesure appelée « Figure de Mérite » (FoM), comme décrit dans B, S, Buddena et al, "*Handheld Readout Electronics to Fully Exploit the Particle Discrimination Capabilities of Elpasolite Scintillators* », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment Volume 795, 21 Septembre 2015, Pages 213-218.

[0129] La [Fig.5] illustre la mesure de la FoM pour la discrimination des rayons gamma et des neutrons thermiques par la méthode PSD (en anglais « Pulse-Shape-Discrimination »). Elle fournit le paramètre PSD (« partie avancée » (ou « head ») /total) en fonction de l'énergie, en keV. Le nuage de points supérieur représente la contribution des neutrons thermiques. Le nuage de points inférieur correspond à la contribution des rayons gamma. La partie droite montre la densité de points dans la région d'intérêt encadrée.

[0130] La FoM a été mesurée pour les deux détecteurs. Elle était, dans les deux cas, de 1,2, ce qui confirme une bonne capacité de discrimination.

[0131] La FoM a également été mesurée pour un détecteur fabriqué comme décrit ci-dessus, avec un matériau scintillateur fabriqué comme celui de l'exemple 1, mais en enrichissant le lithium en ^6Li de manière que le rapport atomique en $^6\text{Li}/(^6\text{Li}+^7\text{Li})$ soit de 95%. Elle était de 1,66, ce qui montre qu'une augmentation en taux en ^6Li améliore encore la capacité de discrimination.

[0132] Enfin, les essais ont montré que le monocristal composite selon l'invention présente

des propriétés mécaniques qui le rendent adapté aux applications visées.

[0133] Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits en détail ci-dessus, ni aux exemples, fournis à des fins illustratives.

Revendications

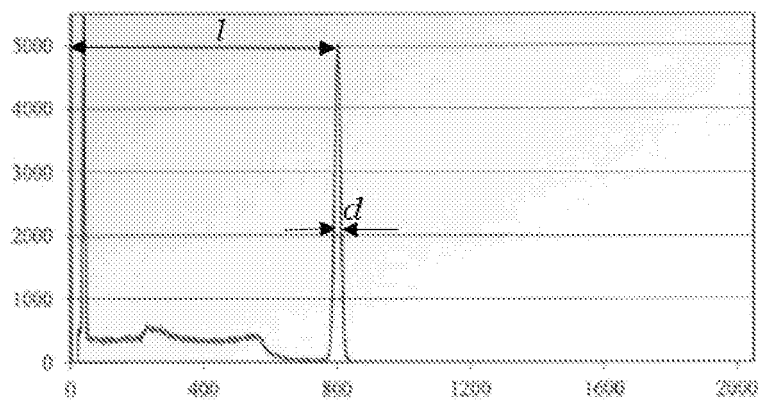
- [Revendication 1] Matériau scintillateur inorganique en un monocristal composite de formule $\text{La}_{1-z-v}\text{Ce}_z\text{C}_v(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_{3-v+y+w}\text{Li}_y\text{Na}_w-(\text{LiX})_a-(\text{NaY})_b$ constitué d'une matrice monocristalline $\text{La}_{1-z-v}\text{Ce}_z\text{C}_v(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_{3-v+y+w}\text{Li}_y\text{Na}_w$ et d'inclusions LiX, et optionnellement d'inclusions NaY, incorporées dans ladite matrice monocristalline,
- où
- A est choisi parmi I et Cl ;
 - C est choisi parmi Ca, Sr, Ba et Mg, de préférence parmi Sr et Ca ;
 - X est choisi parmi F, Cl, Br, I et leurs combinaisons ;
 - Y est choisi parmi F, Cl, Br, I et leurs combinaisons ;
 - $0 \leq x \leq 0,5$;
 - $0 \leq y \leq 0,02$;
 - $0 \leq v \leq 0,1$;
 - $0 \leq w \leq 0,02$, de préférence $w = 0$;
 - $0 \leq z \leq 1$;
 - $0 \leq z + v \leq 1$
 - $0 < a \leq 0,20$
 - $0 \leq b \leq 0,20$
 - a, b, x, v, y, w et z sont des indices molaires pour LiX, NaY, A, C, Li, Na et Ce, respectivement.
- [Revendication 2] Matériau selon la revendication 1, ayant une formule choisie parmi :
- $\text{LaBr}_3\text{:Ce}-(\text{LiBr})_a$,
 - $\text{La}(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{:Ce:C}-(\text{LiX})_a$, C étant choisi parmi Ca, Sr, Ba et Mg, de préférence étant Sr,
 - $\text{Ce}(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_3-(\text{LiX})_a$,
 - $\text{Ce}(\text{Br}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{:C}-(\text{LiX})_a$, C étant choisi parmi Ca, Sr, Ba et Mg.
- [Revendication 3] Matériau selon la revendication 1, dans lequel la matrice monocristalline est choisie parmi $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$, $\text{LaBr}_3\text{:Ce:Sr}$, CeBr_3 , et $\text{CeBr}_3\text{:Ca}$.
- [Revendication 4] Matériau selon la revendication 1, ayant la formule $\text{LaBr}_3\text{:Ce}-(\text{LiBr})_a$.
- [Revendication 5] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel plus de 10% en masse du Li est sous la forme ^6Li .
- [Revendication 6] Matériau selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel plus de 50% en masse du Li est sous la forme ^6Li .
- [Revendication 7] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que

- x est inférieur ou égal à 0,10, de préférence inférieur ou égal à 0,04, de préférence inférieur ou égal à 0,03, de préférence est nul ; et/ou
- v est supérieur à 0,001, et/ou inférieur ou égal à 0,05, de préférence inférieur ou égal à 0,004, de préférence inférieur ou égal à 0,003 ; et/ou
- a est supérieur à 0,01, de préférence supérieur ou égal à 0,05, et/ou inférieur ou égal à 0,2, de préférence inférieur ou égal à 0,18.

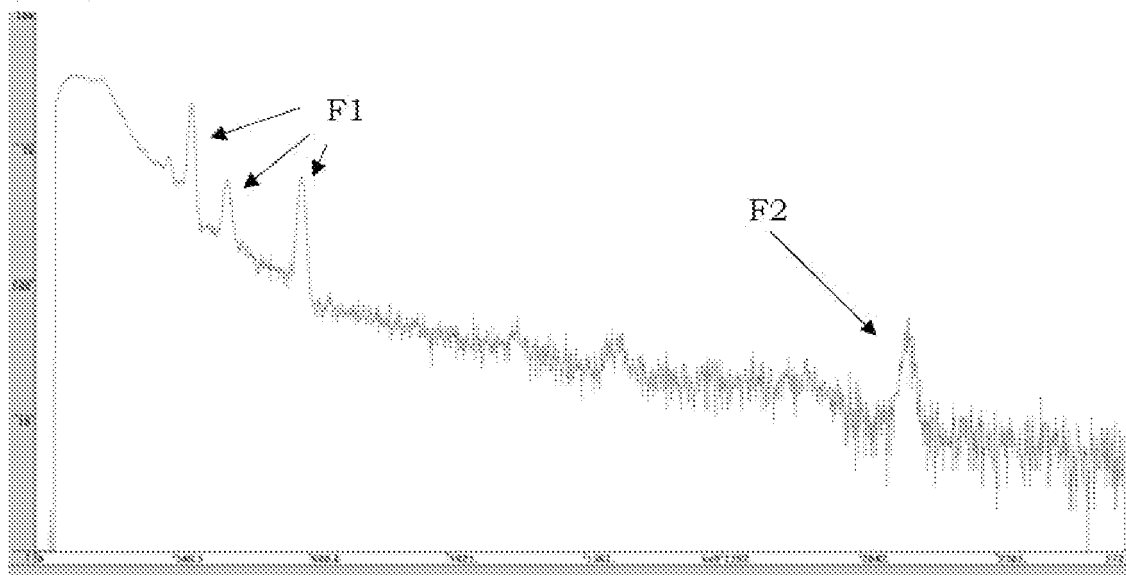
- [Revendication 8] Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que :
- $x = 0$ et $0,005 \geq v \geq 0,001$ et $0,10 \geq z \geq 0,02$ et $0,17 \geq a \geq 0,12$; ou $x = 0$ et $0,005 \geq v \geq 0,001$ et $z \geq 0,9$ et $0,17 \geq a \geq 0,12$.
- [Revendication 9] Procédé de fabrication d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant les étapes successives suivantes :
- a) préparation d'une charge de départ ayant une composition adaptée à la composition dudit matériau ;
 - b) synthèse du monocristal composite, à partir de la charge de départ, par une méthode de cristallisation à gradient vertical ou par une méthode de croissance en forme contrôlée par capillarité en contact avec le bord,
- la charge de départ comportant un premier flux apportant du Lithium Li et de formule LiX , X étant choisi parmi F, Cl, Br, et I.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication immédiatement précédente, dans laquelle X est l'élément Brome Br.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel la quantité dudit premier flux est supérieure à 1%, de préférence supérieure à 3%, de préférence supérieure à 4%, et/ou inférieure à 10%, de préférence inférieure à 8%, de préférence inférieure à 6%, en pourcentage massique sur la base de la charge de départ.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel la charge de départ comporte un deuxième flux, le deuxième flux apportant de l'iode I, et étant de préférence NaI.
- [Revendication 13] Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ou fabriqué selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, comme composant d'un détecteur de scintillation, notamment pour des applications dans l'industrie, le domaine médical et/ou la détection pour le forage pétrolier.
- [Revendication 14] Détecteur de sécurité, en particulier pour l'identification d'objets comportant un matériau émettant à la fois un rayonnement gamma et des neutrons thermiques, en particulier des objets illicites, comportant

un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou fabriqué selon l'une quelconque des revendications 9 à 12.

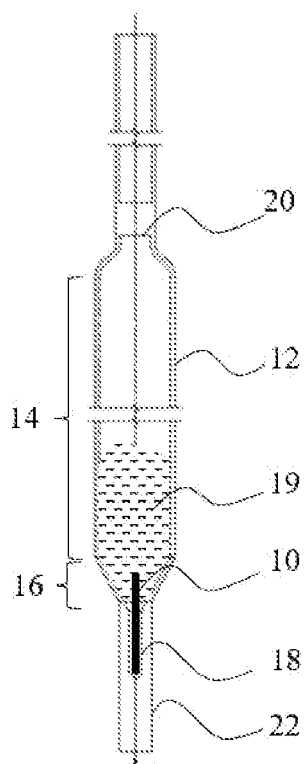
[Fig. 1]



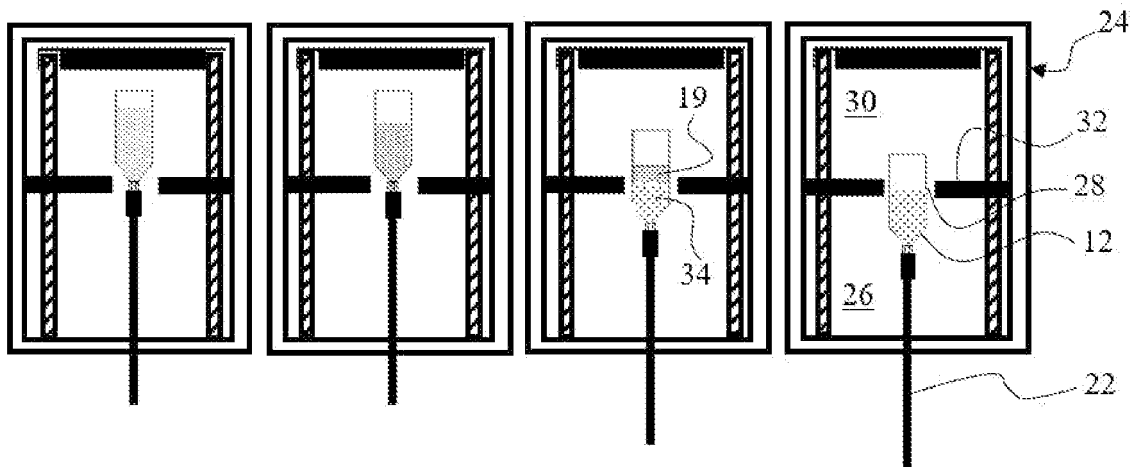
[Fig. 2]



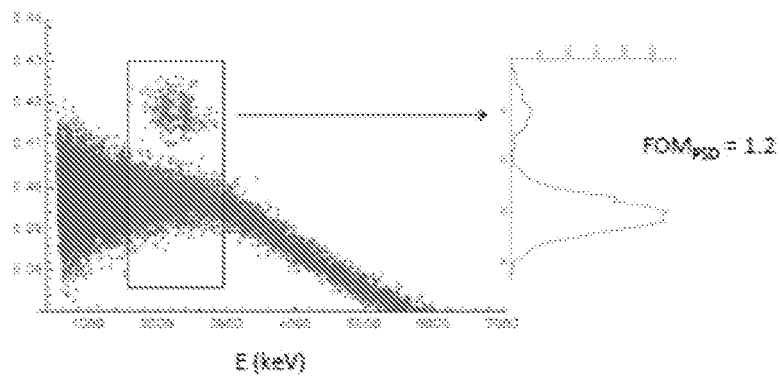
[Fig. 3]



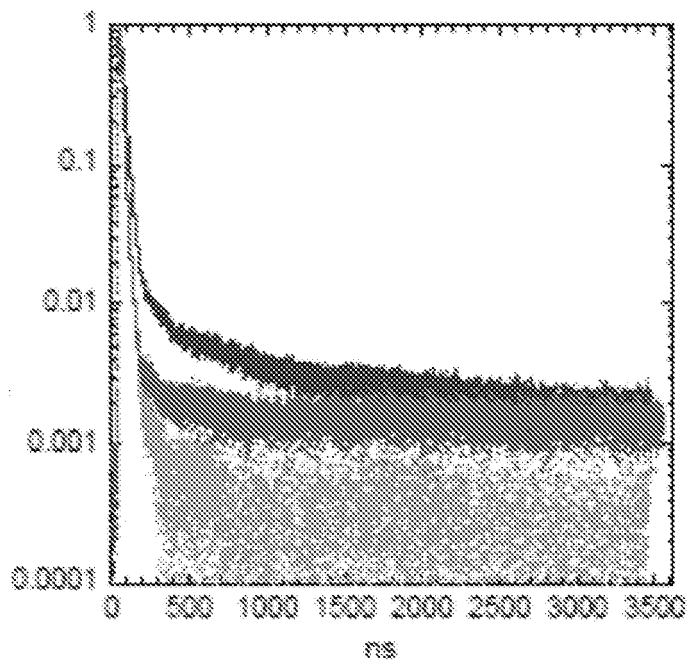
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 914403
FR 2212510

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	TAKIZAWA YUI ET AL: "Growth and scintillation properties of Ce doped 6LiBr/LaBr3 eutectic scintillator for neutron detection", NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH. SECTION A, ELSEVIER BV * NORTH-HOLLAND, NL, vol. 1028, 29 janvier 2022 (2022-01-29), XP086976435, ISSN: 0168-9002, DOI: 10.1016/J.NIMA.2022.166384 [extrait le 2022-01-29] * point 4 on page 3: scintillateur Ce:6LiBr/LaBr3 * * le document en entier * -----	1-14	C09K11/77 C09K11/85 C01F17/253 G01T1/202
A	EP 3 064 966 A1 (TOKUYAMA CORP [JP]) 7 septembre 2016 (2016-09-07) * Ce:LiRb2LaBr6 * * le document en entier * -----	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	WO 2013/041251 A2 (SAINT GOBAIN CRISTAUX ET DETECTEURS [FR]; BLAHUTA SAMUEL [FR] ET AL.) 28 mars 2013 (2013-03-28) * CeBr3,Ca2+; alinéa [0865] * -----	1-14	G21K C30B G01V G01T C09K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 mai 2023		Ziegler, Jan	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212510 FA 914403**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **24-05-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3064966	A1	07-09-2016	EP 3064966 A1	07-09-2016
			JP 6563339 B2	21-08-2019
			JP WO2015064588 A1	09-03-2017
			US 2016259070 A1	08-09-2016
			WO 2015064588 A1	07-05-2015

WO 2013041251	A2	28-03-2013	CN 103975042 A	06-08-2014
			DE 112012003524 T5	12-06-2014
			EP 2758489 A2	30-07-2014
			EP 3091060 A1	09-11-2016
			EP 3623450 A1	18-03-2020
			JP 5984940 B2	06-09-2016
			JP 2014526587 A	06-10-2014
			WO 2013041251 A2	28-03-2013
