

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6449851号  
(P6449851)

(45) 発行日 平成31年1月9日(2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日(2018.12.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C 30 B	29/22	(2006.01)	C 30 B	29/22	Z
C 30 B	11/00	(2006.01)	C 30 B	11/00	Z
C 30 B	15/00	(2006.01)	C 30 B	15/00	
G 01 T	1/202	(2006.01)	G 01 T	1/202	
G 01 T	1/20	(2006.01)	G 01 T	1/20	B

請求項の数 47 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-507043 (P2016-507043)  
 (86) (22) 出願日 平成26年4月11日 (2014.4.11)  
 (65) 公表番号 特表2016-522135 (P2016-522135A)  
 (43) 公表日 平成28年7月28日 (2016.7.28)  
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2014/050893  
 (87) 國際公開番号 WO2014/167262  
 (87) 國際公開日 平成26年10月16日 (2014.10.16)  
 審査請求日 平成29年3月13日 (2017.3.13)  
 (31) 優先権主張番号 1353354  
 (32) 優先日 平成25年4月12日 (2013.4.12)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 504455713  
 サンゴバン クリストー エ デテクト  
 ウール  
 フランス国, エフ-92400 クールブ  
 ボワ, アブニュ ダルサス, 18  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100093665  
 弁理士 蟹谷 厚志  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エルパソライト型シンチレータ材料の製造

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

理論組成 :

$$A_2 B C_{(1-y)} M_y X_{(6-y)}$$

(この式中、

- ・ A は C s 、 R b 、 K 、 N a のうちから選ばれ、
- ・ B は L i 、 K 、 N a のうちから選ばれ、 且つ L i を含み、
- ・ C は希土類元素、 A l 、 G a のうちから選ばれ、
- ・ M はアルカリ土類元素のうちから選ばれ、
- ・ X は F 、 C l 、 B r , I のうちから選ばれ、 且つ C l 又は B r 又は I を含み、

y は C を M に置き換えた原子分率に相当し、 0 ~ 0 . 0 5 の範囲内にある )

のエルパソライトタイプの構造を有する結晶シンチレータ材料を製造するための方法であり、 r モルの A と s モルの B とを含む溶融浴からの冷却によりそれを結晶化させることを含む方法であって、当該結晶シンチレータ材料にそのシンチレーションを活性化する元素をドープすることと、当該材料と接触する前記溶融浴が、 2 s / r が 1 より大きくなるように A と B とを含有することを特徴とする、結晶シンチレータ材料の製造方法。

## 【請求項 2】

2 s / r が 1 . 0 5 より大きいことを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

2 s / r が 1 . 1 5 より大きいことを特徴とする、請求項 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

$2 s / r$  が 1 . 3 5 より大きいことを特徴とする、請求項 3 記載の方法。

## 【請求項 5】

$2 s / r$  が 1 0 未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 の 1 つに記載の方法。

## 【請求項 6】

$2 s / r$  が、当該結晶材料中の A タイプの元素の原子分率に対する B タイプの元素の分子分率の 2 倍の比が少なくとも 0 . 9 7 であるのに十分であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 の 1 つに記載の方法。

## 【請求項 7】

M を C a 、 M g 、 S r 又は B a のうちから選択することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 の 1 つに記載の方法。 10

## 【請求項 8】

C が C e 、 P r 、 E u 、 T b 及び N d のうちから選ばれる少なくとも 1 種の活性化希土類元素を含み、その原子分率が、当該結晶材料中の元素 C と M の原子分率の合計に対するその原子分率の比が 0 . 0 0 0 0 1 より大きく且つ 0 . 1 以下であるようなものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 の 1 つに記載の方法。

## 【請求項 9】

$2 s / r$  が、結晶化の開始時に  $B_3 C_{(1-y)} M_y X_6$  の相の形成を生じさせるのに十分でないことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 の 1 つに記載の方法。

## 【請求項 10】

B が L i であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 の 1 つに記載の方法。 20

## 【請求項 11】

C の希土類元素が L a から L u までのランタニドのうちの元素、又は Y を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 1 0 の 1 つに記載の方法。

## 【請求項 12】

A が C s を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 1 1 の 1 つに記載の方法。

## 【請求項 13】

C が L a を含み、 X が B r を含むことを特徴とする、請求項 1 2 記載の方法。

## 【請求項 14】

C の 8 0 モル% 超がランタンであり、 X の 8 0 モル% 超が臭素であることを特徴とする 30 、請求項 1 2 又は 1 3 記載の方法。

## 【請求項 15】

C が Y を含み、 X が C l を含むことを特徴とする、請求項 1 2 記載の方法。

## 【請求項 16】

C の 8 0 モル% 超が Y であり、 X の 8 0 モル% 超が C l であることを特徴とする、請求項 1 5 記載の方法。 30

## 【請求項 17】

t が前記浴中の C のモル数に相当しているとして、  $2 t / r$  が 1 より大きいことを特徴とする、請求項 1 ~ 1 6 の 1 つに記載の方法。

## 【請求項 18】

t が前記浴中の C のモル数に相当しているとして、  $2 t / r$  が 1 より大きく、 C が L a を含み、そして X が B r を含み、且つ  $2 s / r$  が 1 . 0 5 より大きいことを特徴とする、請求項 1 ~ 1 3 の 1 つに記載の方法。 40

## 【請求項 19】

C が L a を 8 0 モル% 超含み、 X が B r を 8 0 モル% 超含むことを特徴とする、請求項 1 8 記載の方法。

## 【請求項 2 0】

単結晶の成長方法であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 9 の 1 つに記載の方法。

## 【請求項 2 1】

前記単結晶材料の成長体積のうちの最初の三分の二が含むエルパソライトの相と異なる 50

相が 10 体積%未満であることを特徴とする、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

前記結晶化が、前記単結晶材料の成長体積のうちの始めの三分の二がエルパソライトの相と異なる相を含有しないチョクラルスキータイプのものであることを特徴とする、請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】

前記結晶材料が分解溶融から製造されることを特徴とする、請求項 1 ~ 22 の 1 つに記載の方法。

【請求項 24】

A が Cs を含み、X が Cl 又は Br を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 23 の 1 つに記載の方法。 10

【請求項 25】

A が Cs であり、B が Li であり、C が La と Ce の混合物であり、X が Br であることを特徴とする、請求項 24 記載の方法。

【請求項 26】

A が Cs であり、B が Li であり、C が Y と Ce の混合物であり、X が Cl であることを特徴とする、請求項 25 記載の方法。

【請求項 27】

理論組成が  $A_2BC_{(1-y)}M_yX_{(6-y)}$  、そして実際の式が  $A_aB_bC_cM_mX_x$  (これらの式中、 20

- ・ A は Cs 、 Rb 、 K 、 Na のうちから選ばれ、
- ・ B は Li 、 K 、 Na のうちから選ばれ、 且つ Li を含み、
- ・ C は希土類元素、 Al 、 Ga のうちから選ばれ、
- ・ M はアルカリ土類元素のうちから選ばれ、
- ・ X は F 、 Cl 、 Br 、 I のうちから選ばれ、 且つ Cl 又は Br 又は I を含み、

y は C を M に置き換えた原子分率に相当し、0 ~ 0.05 の範囲内にあり、a 、 b 、 c 、 m 、 x は A 、 B 、 C 、 M 、 X のそれぞれの原子分率を表し、2b / a 比が 0.97 ~ 1.4 の範囲内にある )

のエルパソライトタイプの構造であり、シンチレーションを活性化する元素をドープされている結晶シンチレータ材料。 30

【請求項 28】

C が、 Ce 、 Pr 、 Eu 、 Tb 、 Nd のうちから選ばれその原子分率が元素 C と M の原子分率の合計に対する原子分率の比が 0.00001 より大きく 0.1 以下であるようなものである少なくとも 1 種の活性化希土類元素を含有していることを特徴とする、請求項 27 記載の材料。

【請求項 29】

A が Cs を含むことを特徴とする、請求項 27 記載の材料。

【請求項 30】

C が La を含み、X が Br を含むことを特徴とする、請求項 29 記載の材料。

【請求項 31】

C の 80 モル%超がランタンであり、X の 80 モル%超が臭素であることを特徴とする、請求項 30 記載の材料。

【請求項 32】

C が Y を含み、X が Cl を含むことを特徴とする、請求項 29 記載の材料。

【請求項 33】

C の 80 モル%超が Y であり、X の 80 モル%超が Cl であることを特徴とする、請求項 32 記載の材料。

【請求項 34】

C が La から Lu までのランタニドのうちから選ばれる希土類元素、又は Y を含むことを特徴とする、請求項 27 ~ 29 の 1 つに記載の材料。 50

**【請求項 3 5】**

A が C s であり、B が L i であり、C が Y と C e の混合物であり、X が C l であることを特徴とする、請求項2 7 又は2 8 記載の材料。

**【請求項 3 6】**

A が C s であり、B が L i であり、C が L a と C e の混合物であり、X が B r であることを特徴とする、請求項2 7 又は2 8 記載の材料。

**【請求項 3 7】**

A が C s であり、B が L i であり、C が L a と C e の混合物であり、X が C l であることを特徴とする、請求項2 7 又は2 8 記載の材料。

**【請求項 3 8】**

A が C s と R b の混合物であり、B が L i であり、C が L a と C e の混合物であり、X が B r であることを特徴とする、請求項2 7 又は2 8 記載の材料。

10

**【請求項 3 9】**

A が C s であり、B が L i であり、C が L a と C e の混合物であり、X が C l と B r の混合物であることを特徴とする、請求項2 7 又は2 8 記載の材料。

**【請求項 4 0】**

A が C s であり、B が L i であり、C が Y と C e の混合物であり、X が C l と B r の混合物であることを特徴とする、請求項2 7 又は2 8 記載の材料。

**【請求項 4 1】**

A が C s であり、B が L i であり、C が L a 、Y 及び C e の混合物であり、X が C l であることを特徴とする、請求項2 7 又は2 8 記載の材料。

20

**【請求項 4 2】**

A が C s と N a の混合物であり、B が L i と N a の混合物であり、C が Y と C e の混合物であり、X が C l であることを特徴とする、請求項2 7 又は2 8 記載の材料。

**【請求項 4 3】**

2 b / a 比が 1 . 1 から 1 . 4 までの範囲内にあることを特徴とする、請求項2 8、2 9 又は3 9 記載の材料。

20

**【請求項 4 4】**

6 6 2 k e V の  $^{137}Cs$  ガンマ線源を使って測定したシンチレーションエネルギー分解能が 6 % 未満であることを特徴とする、請求項2 7 ~ 4 3 の 1 つに記載の材料。

30

**【請求項 4 5】**

単結晶であることを特徴とする、請求項 2 7 ~ 4 4 の 1 つに記載の材料。

**【請求項 4 6】**

成長体積の最初の三分の二が含むエルパソライト材料の相と異なる相が 1 0 体積 % 未満であることを特徴とする、請求項2 7 ~ 4 5 の 1 つに記載の材料を含む単結晶成長のインゴット。

**【請求項 4 7】**

単結晶材料の成長体積の最初の三分の二がエルパソライト材料の相と異なる相を含有していないことを特徴とする、請求項4 6 記載のインゴット。

**【発明の詳細な説明】**

40

**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、希土類又は金属ハロゲン化物の、特に単結晶の、エルパソライト相を、良好な収率で製造するための方法に関する。

**【背景技術】****【0 0 0 2】**

シンチレータ材料は、ガンマ線又は X 線、そしてまたアルファ粒子、中性子などのエネルギー粒子を検出するために、広く使用されている。

**【0 0 0 3】**

シンチレーションは、光子、入射 X 放射線又はガンマ放射線、あるいはエネルギー粒子

50

を可視スペクトルの又は近可視スペクトルの光に変換する物理的原理に依存している。とりわけ、無機シンチレータは好ましくは単結晶性又は多結晶性である。単結晶は、多結晶材料に存在する粒界を横断する内部拡散、不均一性及びその他の欠陥がないために、より容易な光の抽出を可能にする。良好な結晶化度の状態が必要であり、これは、それが最も効果的なシンチレーションメカニズムを決定するからである。この場合、抽出された光は、光電子増倍管、フォトダイオード、S i P M (シリコン光電子増倍管)、A P D (アバランシェフォトダイオード)等として当業者によく知られた装置により集められる。多結晶シンチレータは、光の抽出を常に可能にするように、圧縮した、焼結した、又は結合剤で被覆した粉体から製造することができる。多くの場合、これらの非単結晶材料は、一定の厚さ、しかも十分な入射エネルギー粒子又は光子を停止させるのには不十分である厚さを超えると、非常に不透明になる。一般には、単結晶シンチレータ材料の方が好ましい。ガンマ光子、アルファ又はベータ粒子、荷電粒子又は中性子の検出は、核医学、基礎物理学、手荷物スキャナー(入口検査)、国境でのコンテナ及び貨物自動車の連続監視、鉱山及び石油採掘での地球物理学的診断装置などの多くの用途において大いに有用である。これらの用途では、多くの場合更に、中性子とガンマ放射線を見分けることができるのが望ましく、この場合シンチレーション検出器は放射線のタイプに応じて異なるルミネッセンス特性の信号を生じさせることができなくてはならない。国際公開第2005/068585号に、このタイプのエルパソライトシンチレータについての情報が提供されている。米国特許第8362439号明細書には、エルパソライトシンチレータの混合物についての情報が提供されている。

10

20

#### 【0004】

当業者がエルパソライト単結晶を製造しようとする慣用的な方法は、組成が当該結晶の化学量論に一致する溶融浴を基にした結晶化を行うことである。使用する結晶の線状成長の方法がどんなものであれ、多数の複雑な組成(三成分あるいはそれ以上の複合体)の場合は、分解溶融の現象が存在する。エルパソライトの主相の結晶化は、介在物の形で、又は不所望の相の单一相領域の形で現れることがある二次的な相の析出を伴うか、あるいはエルパソライトの主相の結晶化より先にそれが生じる。ここでは、これらの複雑な組成の溶融浴から得られる結晶材料は高い割合の介在物を含有しており、あるいはもっぱら不要な二次的相で構成されるということが注目されている。単結晶又は多結晶タイプの、得られた結晶材料は、インゴットと称されることもある。分解溶融で製造された単結晶の場合、二次的相は一般に、単結晶材料の端部に又は周囲に位置している。この二次的相は、主相の単結晶の性質に支障を来す不透明な領域を形成する。それでも、一部の満足な事例では、単結晶材料の部分を、その後これらの使用に適さない領域を切り取って除去しそして介在物のない透明な単結晶の部分を保持しながら、回収することが可能である。これらの介在物は、目標とするのとは異なる組成の不要な相に相当する。

30

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【特許文献1】国際公開第2005/068585号

【特許文献2】米国特許第8362439号明細書

40

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明により、これらの不純物領域の割合を減らし、あるいは場合によってはそれらをなくしさえし、且つその際に製造収率をより良好にするための手段が見いだされた。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

より良好な製造収率を得るのに加えて、本発明は、エルパソライトの理論的化学量論組成により近い組成の結晶を得ること、あるいは場合によってはそれを特定の元素、例えばLiなどに富ませることを可能にする。Liに富ませることは、中性子の検出に有利であ

50

る。大抵の場合、理論的化学量論組成により近い組成は、より良好なエネルギー分解能のため、シンチレーションにおける光の伝送をより良好にすることになる。本発明は更に、分解溶融する結晶そして特にエルパソライト系の大多数の結晶に対しては不可能であると当業者により現在に至るまでずっと考えられてきたチョクラルスキー成長法の利用を可能にする。ブリッジマン成長では、本発明による方法は、使用に適した結晶の高い材料収率を得るのを可能にし、すなわち、分解溶融するエルパソライトの場合の不要な相がより少ないインゴットをもたらす。

#### 【0008】

本発明は、結晶シンチレータ材料を製造するための方法と、結晶シンチレータ材料自身とに関する。本発明は、理論組成

10



(この式中、

- ・ A は C s、R b、K、Na のうちから選ばれ、
- ・ B は L i、K、Na のうちから選ばれ、
- ・ C は希土類元素、A l、G a のうちから選ばれ、
- ・ M はアルカリ土類元素、特に C a、M g、S r、B a のうちから選ばれ、
- ・ X は F、C l、B r、I のうちから選ばれ、

y は C を M に置き換えた原子分率（又はモル分率）（元素 C と M はエルパソライトの同じサイトを占める）に相当し、0 ~ 0 . 0 5 の範囲内にある（これは y がゼロでもよいことを意味する）

20

のエルパソライト型の構造を有する結晶シンチレータ材料を製造するための方法であって、r モルの A と s モルの B とを含み、A と B とを 2 s / r が 1 より大きくなるように含有している材料と接触する溶融浴から冷却することにより結晶化させることを含む結晶シンチレータ材料の製造方法に関する。

#### 【0009】

上記記載は、本発明による方法によって実際に得られる結晶シンチレータ材料が理論的化学量論組成を有することを意味するものではない。それは、組成が実際に理論的である（すなわち化学量論的である）ならばその式が式 (1) になるであろう結晶をもたらすということを意味しているものである。

#### 【0010】

実際に製造された材料の式は、各元素の元素分析 ( I C P、すなわち誘導結合プラズマ、又は X R F、すなわち X 線蛍光分析) (但し X R F の場合は L i を除く) から、カチオンの合計は上記のエルパソライトの式において 4 であるという慣例に従って、求めることができる。

30

#### 【0011】

2 s / r 比が 1 より大きいという事実は、本発明の文脈では溶融浴において「B が過剰」であることを表すものである。この意味で、本願の文脈において「B が過剰」との表現を使用することができる。実際に、化学量論的且つ理論的なエルパソライトは、A のモル数に対する B のモル数の 2 倍の比が 1 に等しいようなものである。実際に製造した結晶におけるこの比は現実に 1 未満であり、2 s / r が 1 であることと連携することが見いだされており、また、実際に製造したエルパソライトにおいて A に対する B の化学量論的な原子（又はモル）比に接近し、更には到達し、あるいはそれを超えるのが可能であるのは、溶融浴に関連する 2 s / r 比を上昇させることによるものである。

40

#### 【0012】

好ましくは、2 s / r は 1 . 0 5 より大きく、より好ましくは 1 . 2 5 より大きく、更には 1 . 5 よりも大きい。特に、2 s / r は 1 . 1 5 より大きくてよい。特に、2 s / r は 1 . 3 5 より大きくてよい。B が過度に過剰（過度に大きい 2 s / r 比）の場合は、不要な相が生じかねず、有害な介在物も生じさせかねない。好ましくは、浴中の B のモル数が過剰であること（従って 2 s / r 比が過大であること）は、結晶化の開始時に  $B_3C_{(1-y)}M_yX_6$  の相の形成を起こさせるのには不十分であり、控えめに言ってもそれは当該相

50

の形成をできるだけ少なく起こさせるのに十分少ない。従って、 $2s/r$ は好ましくは10未満であり、より好ましくは5未満である。特に、 $2s/r$ は一般に3未満であることができる。

#### 【0013】

$2s/r$ 比は、浴に導入されたAとBのモル量から計算される。元素AとBは、ハロゲン化された形態でそれに導入される。浴がK又はNaを含有している場合について言うと、これらの元素がAタイプサイト又はBタイプサイトに進むことができるならば、 $2s/r$ 比を計算することができるよう、Aサイト及びBサイトに進むこれらの元素の比率を実験によって決定することが望ましい。いずれか1つのサイトに見いだされるNaとKの比率を決定するためには、X線回折を利用して構造的な検討を行うことができる。これを行うためには、密閉型のサンプルホルダを使用して、粉末が周囲空気と接触して水和し、その結果損傷を受けるのを防ぐ。実際のところ、これらの物質は非常に強い吸湿性を示す。従って、Bタイプの元素としてのNa又はKが本発明に従って過剰であることは、Aタイプサイト又はBタイプサイトのNa又はKの相対的な割合を測定することにより、最終的に製造したエルパソライトの正確な式から帰納的に決定される。一般には、Naが主にBタイプサイトに進む。一例として、1.7モルのCsCl、1.5モルのLiCl、0.5モルのNaCl及び2モルのYCl<sub>3</sub>を含有している浴から結晶化を行って、実際に結晶化したエルパソライトに含まれるNaがBタイプサイトに80%、Aサイトに20%ある場合には、0.5モルのNaを浴中で实际上0.1モルのAC1タイプのNaClと0.4モルのBC1タイプのNaClにすることができる。従って、浴は、1.8モルのAC1(1.7モルのCsCl + 0.1モルのNaCl)、1.9モルのBC1(1.5モルのLiCl + 0.4モルのNaCl)及び2モルのYCl<sub>3</sub>を含有する。その結果、 $2s/s$ 比は2.1になる。

#### 【0014】

A、B、C及びMを有する成分は、溶融浴中にハロゲン化物の形で存在しており、そのハロゲンは式(1)のXに相当する。最終の結晶が異なるハロゲンXを含有しなければならない場合、浴中にはいくつかの異なるハロゲンXが存在できる。tが溶融浴中のCのモル数を表し、uが溶融浴中のMのモル数を表すとすれば、 $2(t+u)/r$ 比は0.8から1.2に及ぶ範囲内にあるのが好ましい。好ましくは、 $u/(t+u)$ は0.1未満であり、とりわけuはゼロであることができる。

#### 【0015】

本発明による方法で得られた結晶性エルパソライトは、理論的化学量論に非常に近い現実の式を有することができる。この現実の式は、次の式、

$$A_a B_b C_c M_m X_x \quad (2)$$

で表すことができ、この式中のA、B、C、M及びXは先に示した意味を有し、a、b、c、m及びxはA、B、C、M及びX原子のそれぞれの原子分率を表す。原子比 $2b/a$ は0.97から1.4に及ぶ範囲(従って境界値はこの範囲に含まれる)内にあり、この $2b/a$ 比は一般には1.2未満である。

#### 【0016】

本発明による結晶は、大多数の場合、空間群：

#### 【0017】

#### 【数1】

Fm $\bar{3}m$

#### 【0018】

の面心立方エルパソライト結晶構造のものである。カチオンの原子分率の合計(すなわち $a+b+c+m$ )は4に等しいというのが慣例あるが、一般的に、aは1.7から2.3に及ぶ範囲にあり、bは0.8から1.2に及ぶ範囲にあり、cは0.85から1.1に

10

20

30

40

50

及ぶ範囲にあり、 $m$ は0から0.05に及ぶ範囲にあり、そして $x$ は5.05から6.9に及ぶ範囲にある。

**【図面の簡単な説明】**

**【0019】**

【図1】ブリッジマンタイプの結晶成長後のインゴットを説明する図である。

【図2】チョクラルスキータイプの結晶成長後のインゴットを説明する図である。

**【発明を実施するための形態】**

**【0020】**

本発明による方法では、過剰のBは、実際に製造したエルパソライトにおけるBタイプの元素の原子分率の2倍のAタイプの元素の原子分率に対する比(従って式(2)における $2b/a$ 比)が少なくとも0.97となるのに十分であるのが好ましい。  
10

**【0021】**

式(1)と(2)において、Aは、Cs、Rb、K及びNaのうちから選ばれるいくつかの元素の混合物であることができる。同様に、Bは、Li、K又はNaのうちから選ばれるいくつかの元素の混合物であることができる。本発明は、より詳しく言えば、BがLiを含む場合に関する。多くの場合、Bは単にLiである。同様に、Cは、希土類(ScとYを含む)、Al及びGaのうちから選ばれるいくつかの元素の混合物であることができる。同様に、Mは、アルカリ土類のうちから選ばれるいくつかの元素の混合物であることができ、特にCa、Mg、Sr又はBaのうちから選ばれるいくつかの元素の混合物であることができる。同様に、Xは、F、Cl、Br及びIのうちから選ばれるいくつかの元素の混合物であることができる。本発明は、より詳しく言えば、XがCl、Br及びIを含む場合に関する。  
20

**【0022】**

本発明は、より詳しく言えば、AがCsを含み、BがLiを含み、そしてXがCl又はBrを含む場合に関する。より特別に興味を持たれるものは、1) AがCsを含み、BがLiを含み、CがLaを含み、そしてXがBrを含む場合、2) AがCsを含み、BがLiを含み、CがYを含み、そしてXがClを含む場合である。

**【0023】**

希土類は、LaからLuまでのラントニド元素から選ばれる元素、又はScもしくはY(最後のこれら2つの元素は希土類と類似のものである)である。本発明は、より詳しく言えば、CがLaからLuまでのラントニド元素のうちから選ばれる希土類、又はYを含む場合に関する。  
30

**【0024】**

エルパソライトは、そのシンチレーションの性質をもたらし又は向上させる活性化元素によりドープされる。この活性化元素は、Ce、Pr、Eu、Tb及びNdのうちから選ばれる少なくとも1種の希土類である。それは、活性化物質の、とりわけCe及びPrの、混合物であることができる。活性化元素は、Cタイプの元素の一部である。一般に、活性剤Cはエルパソライト中に、やはりCタイプの別の元素C'、とりわけY、よりも小さい原子分率で存在し、この元素C'は原子分率c'で存在している。Cが元素C'及びC"(特にそれぞれY及びCe)の混合物に相当する場合、Cタイプの元素の原子分率cは $c = c' + c''$ のようになる。活性化元素C"の原子分率c"は、 $c'' / (c' + m)$ が0.00001より大きく且つ0.1以下となるようなものであり、cは元素C(Cタイプの全ての元素を含み、従ってC'を含む)の原子分率を表し、mは元素Mの原子分率である。元素C及びMは、エルパソライトの結晶格子の同じサイトを占める。エルパソライトは活性化物質の、とりわけCe及びPrの、混合物を含有してもよい。この場合、エルパソライトはCタイプの3つの元素C'、C"、C"(例えば特にそれぞれY、Ce、Pr)を含有し(全てをCタイプのサイトに)、後者の元素は原子分率c"で存在する。この場合、 $(c'' + c') / (c' + m)$ は0.00001より大きく、且つ0.1以下である。  
40

**【0025】**

10

20

30

40

50

エルパソライト中に存在するM、特にSrは、溶融させようとする混合物の粘度、溶融温度、溶融浴の赤外線放射率、及び溶融浴の表面張力を変更する。結晶中に存在するM、特にSrは、そのシンチレーション特性、例えばその光出力及びそのエネルギー分解能などを変更することができる。

#### 【0026】

本発明は、より詳しく言えば、BがLiを含み、XがCl、Br又はIを含み、そしてCがLaからLuまでのラントニド元素のうちから選ばれる希土類、又はYを含む、上記の式(1)及び(2)のシンチレータ材料に関し、このシンチレータ材料にはそのシンチレーションを活性化する元素がドープされる。上記の式(1)及び(2)の材料は特に、BがLiであり、XがCl、Br又はIから選ばれ、CがLaからLuまでのラントニド元素又はYのうちから選ばれるようなものでよく、このシンチレータ材料にはそのシンチレーションを活性化する元素がドープされる。とりわけ、本発明による材料はフッ化物を含むことができない。本発明により製造されたシンチレータ材料は、特に662keVのガンマ励起で測定して、高い光出力を有することができる。とりわけ、光出力は15000光子/MeVを超えることができる。LaBr<sub>3</sub>に富む材料、例えばCLLBなどは、25000光子/MeVを上回る光出力を有することができる。10

#### 【0027】

本発明により製造したシンチレータ材料は、優れたエネルギー分解能(シンチレーションピークの半値全幅が小さい)を有することができる。シンチレーションの測定は、<sup>137</sup>Csタイプのガンマ線源、光電子増倍管、及び標準的な測定サブシステムを使って行うことができる。本発明によって製造したシンチレータ材料は、6%未満、更には5%未満のエネルギー分解能を有することができ、値は<sup>137</sup>Csガンマ線源で測定される。本発明は、より詳しく言えば、式(1)と(2)においてBがLiを含む場合に関する。本発明は、より詳しく言えば、式(1)と(2)においてAがCsを含み、BがLiを含む場合に関する。本発明は、より詳しく言えば、式(1)と(2)においてAがCsを含み、BがLiを含み、CがLaを含む場合に関する。本発明は、より詳しく言えば、式(1)と(2)においてAがCsを含み、BがLiを含み、CがLaを含み、XがBrを含む場合、特にXが80モル%より多くはBrである(Xの80モル%はBrである)場合に関する。20

#### 【0028】

本発明は、より詳しく言えば、式(1)と(2)においてAがCsを含み、BがLiを含み、CがYを含む場合に関する。本発明は、より詳しく言えば、式(1)と(2)においてAがCsを含み、BがLiを含み、CがYを含み、XがClを含む場合、特にXが80モル%より多くはClである(Xの80モル%はClである)場合に関する。30

#### 【0029】

エルパソライトは、とりわけ理論的組成のもの、すなわち、

- ・ドープされた又は非ドープのCs<sub>2</sub>LiYC<sub>16</sub>、特にCs<sub>2</sub>LiYC<sub>16</sub>:Ce、当業者により通常「CLYC」と称される化合物、

- ・ドープされた又は非ドープのCs<sub>2</sub>LiLaBr<sub>6</sub>、特にCs<sub>2</sub>LiLaBr<sub>6</sub>:Ce、当業者により通常「CLLB」と称される化合物、40

- ・ドープされた又は非ドープのCs<sub>2</sub>LiLaBr<sub>6(1-z)</sub>Cl<sub>6z</sub>(zは0~1の範囲にある)、特にCs<sub>2</sub>LiLaBr<sub>6(1-z)</sub>Cl<sub>6z</sub>:Ce、

- ・ドープされた又は非ドープのCs<sub>2</sub>LiLaCl<sub>6</sub>、特にCs<sub>2</sub>LiLaCl<sub>6</sub>:Ce、当業者により通常「CLLC」と称される化合物、

- ・ドープされた又は非ドープのCs<sub>2</sub>LiYBr<sub>6</sub>、特にCs<sub>2</sub>LiYBr<sub>6</sub>:Ce、当業者により通常「CLYB」と称される化合物、

- ・ドープされた又は非ドープのCs<sub>2</sub>LiYF<sub>6</sub>、特にCs<sub>2</sub>LiYF<sub>6</sub>:Ce、当業者により通常「CLYF」と称される化合物、

- ・ドープされた又は非ドープのCs<sub>2(1-z)</sub>Rb<sub>2z</sub>LiTRX<sub>6</sub>、特にCs<sub>2(1-z)</sub>Rb<sub>2z</sub>LiTRX<sub>6</sub>:Ce(ここでのzは0~1の範囲にあり、TRは希土類を表す)、50

- ・ドープされた又は非ドープの  $Rb_2LiYX_6$ 、特に  $Rb_2LiYX_6 : Ce$ 、
- ・ドープされた又は非ドープの  $Cs_{2(1-z)}Rb_{2z}LiTRI_6$ 、特に  $Cs_{2(1-z)}Rb_{2z}LiTRI_6 : Ce$  (ここでの  $z$  は  $0 \sim 1$  の範囲であり、TR は希土類を表す)、
- ・ドープされた又は非ドープの  $Cs_2LiY_{(1-x)}La_xCl_6$ 、特に  $Cs_2LiY_{(1-x)}La_xCl_6 : Ce$ 、  
でよい。

### 【0030】

このように、本発明による方法によって製造することができる理論的組成式  $A_2BC_{(1-y)}M_yX_{(6-y)}$  及び実際の式  $A_aB_bC_cM_mX_x$  のエルパソライトタイプの構造のシンチレータ材料は、以下の場合、すなわち、

- ・A が  $Cs$ 、B が  $Li$ 、C が  $Y$  と  $Ce$  の混合物、X が  $Cl$  である場合、
  - ・A が  $Cs$ 、B が  $Li$ 、C が  $La$  と  $Ce$  の混合物、X が  $Br$  である場合、
  - ・A が  $Cs$ 、B が  $Li$ 、C が  $Y$  と  $Ce$  の混合物、X が  $F$  である場合、
  - ・A が  $Cs$ 、B が  $Li$ 、C が  $La$  と  $Ce$  の混合物、X が  $Cl$  である場合、
  - ・A が  $Cs$  と  $Rb$  の混合物、B が  $Li$ 、C が  $La$  と  $Ce$  の混合物、X が  $Br$  である場合、
  - ・A が  $Cs$ 、B が  $Li$ 、C が  $La$  と  $Ce$  の混合物、X が  $Cl$  と  $Br$  の混合物である場合、
  - ・A が  $Cs$ 、B が  $Li$ 、C が  $Y$  と  $Ce$  の混合物、X が  $Cl$  と  $Br$  の混合物である場合、
  - ・A が  $Cs$ 、B が  $Li$ 、C が  $La$ 、Y 及び  $Ce$  の混合物、X が  $Cl$  である場合、
  - ・A が  $Cs$  と  $Na$  の混合物、B が  $Li$  と  $Na$  の混合物、C が  $Y$  と  $Ce$  の混合物、X が  $Cl$  である場合、
- の 1 つに相当することができる。

### 【0031】

本発明によれば、結晶の理論的化学量論に関して過剰モルの B を含有する割合で所望の最終結晶の組成に関しオフセットした組成の溶融浴から結晶化させることによって、不要相の形成が実質的に減少し又は抑制さえされる。更に、原子分率比  $2b/a$  (式(2)) は、1 の理論的化学量論比に近くなり、あるいは更には 1 よりも大きな比にもなる。

### 【0032】

成長は溶融浴から開始され、その組成はエルパソライトの化学量論組成に正確には一致せず、エルパソライトの所望最終組成にも一致しない。一般に、本発明による方法は、「オートフラックス」タイプのものであり、すなわち溶融浴は結晶中に全く見いだされない化学元素を含有しない。結晶周囲の又は結晶周囲に到達する液が均一組成でない場合、重要なのは過剰の B (すなわち  $2s/r > 1$ ) が結晶と直接接触する液の部分に存在することである。実際には、少なくとも 2 つのるつぼが一方のものが他方のものの内側に入れ子になった「複数るつぼ」と呼ばれる成長技術を使用して、一番内側のるつぼ内にあって結晶性材料と接觸している液体組成物が本発明による B が過剰の条件を満たししだい、本発明による方法を実施することができる。

### 【0033】

本発明による方法は、一般に、るつぼ内で行い、あるいは閉じた又は密閉したバイアル内で行う。るつぼは、特に、パイロリティックコーティングを施したグラファイト製でよく、又はガラス質カーボン製でよい。閉じた又は密閉したバイアルは、一般に、石英、又はガラス質カーボン、又は白金製である。

### 【0034】

本発明によれば、次の工程は、ハロゲン化した原料を非酸化性雰囲気中で容器 (るつぼ、バイアル等) に入れることであり、その後それを原料が溶融するまで加熱し、次いで結晶の成長を選択した技術 (ブリッジマン、チョクラルスキーなど) に従って行い、そして容器を周囲温度まで冷却する。

### 【0035】

複数るつぼの使用を対象とする当業者に知られている技術、例えばチョクラルスキー又

10

20

30

40

50

はブリッジマン又はバグダサロフ（水平ブリッジマン法）又はケルダール結晶成長法、あるいは「垂直温度傾斜凝固」法（温度勾配の制御による結晶化）あるいはいわゆる EFG（エッジフィード成長）又は「連続供給」法など、特にるつぼの1つが他方の中にある二重るつぼ中の結晶成長、を使って、本発明を実施し単結晶を得ることができる。

## 【0036】

エルパソライト単結晶は、 $10\text{ cm}^3$ を上回る、更には $100\text{ cm}^3$ を上回る体積を有することができる。単結晶成長のインゴットが介在物を含有していたとしても、介在物のない単結晶部分が $10\text{ cm}^3$ を上回る、更には $100\text{ cm}^3$ を上回る体積を有することができる。

## 【0037】

とりわけ、本発明による方法は、単結晶材料の成長体積の最初の三分の二に含まれるエルパソライトの相と異なる相の体積が10%未満であるインゴットをもたらすことができ、これは注目すべきことである。特に、チョクラルスキー単結晶成長法の場合、単結晶材料の成長体積の最初の三分の二はエルパソライトの相と異なる相を含有することができず、これもまた注目すべきことである。

## 【0038】

本発明による方法を使用して、多結晶を調製することも可能である。これを行うためには、原料の混合物を融点にし、そして得られた溶融物を特別な予防措置なしに冷却することで十分である。その後、破碎又は粉碎によって所望の大きさの粒体を得ることが可能である。粉碎により結晶粉末を得ることも可能である。

## 【0039】

溶融浴を作るのに使用する原料は、エルパソライトの組成の一部になる元素を含有している。これは、例えば、Aのハロゲン化物、Bのハロゲン化物、Cのハロゲン化物及びMのハロゲン化物の混合物を含むことができる。この場合、最終の結晶についての目的とする化学量論組成に関して過剰のBを用いることで十分である。原料の混合物について言えば、これも、少なくとも1種が元素A、B、C及びMのうちの少なくとも2つを含む複数種のハロゲン化物の混合物を含むことができる。この場合も、目的の化学量論組成に関して元素Bを含有しているハロゲン化物を過剰に用いることで十分である。

## 【0040】

本発明に従ってLiを過剰にするために使用することができる成分の例は、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、 $\text{Cs}_3\text{Li}_2\text{Cl}_5$ 、 $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Cl}_5$ 、及び $\text{Li}_3\text{LaBr}_6$ である。

## 【0041】

本発明による方法は、溶融した組成物の浴の制御された冷却の結果として結晶化を行う。この溶融組成物は、所望の元素の所望の組成をもたらす原料として1つの成分又は複数成分の混合物（この成分又は複数成分の混合物は前駆物質と呼ばれる）を溶融浴中で溶融させることにより得られる。所望の溶融浴の組成に正確に対応する組成の単一成分を使用することが可能である。所望の組成物の一部になる種々の元素のハロゲン化物の混合物を原料として使用することも可能である。従って、CLYCの製造を所望する場合、Csの塩化物、Liの塩化物、Yの塩化物、そして該当する場合Ceの塩化物（Ceをドープする場合）を混合することが可能である。

## 【0042】

本発明による過剰のBは、最終の結晶材料中に完全には入らず、それに入らないものは凝固後に副生物として回収して特に本発明による方法との関連で再利用することができる。単結晶成長のチョカラスキー法を使用する場合には、残りの過剰分はるつぼ内に残存している液相中に見いだされる。単結晶成長のブリッジマン法を使用する場合には、残りの過剰分は介在物を含む領域に見いだされ、この領域は主に処理の終わりに生じて、いかなる場合にも過剰分がないというよりもその割合が小さくなっている。

## 【0043】

本発明による過剰のBは、最終の結晶材料の組成を完全な化学量論組成 $\text{A}_2\text{BC}_{(1-y)}\text{M}_y\text{X}_{(6-y)}$ により近くするのを可能にすることができる。目的とするエルパソライト結晶の

10

20

30

40

50

組成に正確に対応する組成の浴から結晶化させる場合には、化学量論上の B の不足分は 2 ~ 3 モル% 程度である。この不足分に対処するために、本発明は B を好ましくは少なくとも 5 モル% 過剰に使用する ( $2 s / r > 1.05$ ) ことを提案する。

#### 【0044】

所定のエルパソライトに関しては、インゴットの成長体積の最初の三分の二が当該エルパソライトから完全に (100%) 構成される溶融浴レベルでの  $2 s / r$  の最小値が存在する。 $t$  が浴中の C のモル数である場合、 $2 t / r$  比が 1 を上回る、更には 1.08 を上回る、更には 1.1 を上回る、あるいは少なくとも 1.2 であるような原料を浴へ導入することが、成長体積の最初の三分の二が当該エルパソライトから完全に (100 体積%) 構成される  $2 s / r$  の最小値を低下させるのを可能にする。製造するインゴットの最初の三分の二における使用可能なエルパソライトの体積が同一の場合、 $2 t / r$  比の増大は  $2 s / r$  比の低下を可能にする。 $2 t / r$  比の増大は、溶融浴に、特に  $B_3CX_6$  (B、C、X は先に示した意味を有する) タイプの成分、例えば  $Li_3LaBr_6$  又は  $Li_3YCl_6$  などを導入することによって行うことができる。この過剰の C は、より多量の  $CX_3$  により生じさせることもできよう。とは言え、 $B_3CX_6$  タイプの成分を使用することが、B と C の両方を過剰にすることを可能にする。高い  $2 t / r$  比がインゴットの品質に及ぼすこの効果は、C の 80 モル% 超がランタンであり X の 80 モル% 超が臭素であるエルパソライト (「 $LaBr_3$  に富む」エルパソライト) の場合に特に注目に価する。 $2 t / r$  がより大きい場合には、欠点のない結晶の収率が向上し、特に成長体積の最初の三分の二を超える。ブリッジマン成長の場合には、成長の最後において欠陥のある材料の量が減少する (特に図 1c の点描模様部分)。チョクラルスキー成長の場合には、成長を終了した時点で浴中に残る材料がより少なくなる。 $2 t / r$  を増大させるのは、 $2 s / r$  を例えば 1.6 未満まで低下させるのさえ可能にする。

#### 【0045】

C が La を含み、特に C の 80 モル% 超がランタンであり、且つ X が Br を含み、特に X の 80 モル% 超が臭素であるエルパソライトの場合について言えば、特に CLLB タイプのエルパソライトの場合には、 $2 t / r$  が 1 を上回り、更には 1.08 を上回り、更には 1.1 を上回り、あるいは少なくとも 1.2 であると同時に、 $2 s / r$  が 1.05 を上回り、あるいは少なくとも 1.1 であることが、少なくとも 1.1、更には少なくとも 1.15、あるいは少なくとも 1.2 であって、特に最大 1.4 までの  $2 b / a$  を得るのを可能にする。

#### 【0046】

希土類ハロゲン化物エルパソライトは一般に吸湿性であり、適切な雰囲気で、すなわち乾燥した中性の又は還元性 (水素化した窒素、アルゴン、窒素、水素化したアルゴン) の雰囲気で、又は真空中で取り扱わなくてはならない。これはまた、使用する測定方法、ことに回折法、にも当てはまり、それは適切な雰囲気内で行わなくてはならない。不適切な雰囲気 (特に周囲空気) 中で行われる回折測定は、測定を完全にだめにしかねない。結晶化を真空の密閉したバイアル (一般に石英製又はガラス質カーボン製) 中で行うことができるブリッジマン法は、適切な雰囲気内で容易に結晶化を行うことができるので、この観点から有利である。

#### 【0047】

結晶化前の溶融浴を昇温する温度は、浴の配合組成に依存する。一般には、浴は結晶化の前に、組成に応じて 400 と 1100 の間にされる。単結晶成長法との関連で言えば、冷却速度は一般に  $0.01 / \text{時間}$  と  $5 / \text{時間}$  の間である。ブリッジマン法では、結晶化の速度は  $0.01 \text{ mm/h}$  と  $20 \text{ mm/h}$  の間にある。エルパソライト相の多結晶が求められる場合には、冷却速度ははるかに速くてよく、特に  $5 / h$  と  $200 / h$  の間でよい。

#### 【0048】

図 1 は、ブリッジマンタイプの結晶成長後にバイアルから取り出したインゴットを示している。事例 a ) は、従来技術でもって得られたもの、すなわち、インゴットの下方部分

10

20

30

40

50

に相当する、特に成長開始時に、多くの介在物を含む（点描模様部分）ために、使用に適さないインゴットの体積レベルが高いものに相当している。インゴットのこの幅の狭い部分は、結果を表示する際に考慮され、従って本発明による成長の体積に加えられる。事例 c ) は、使用可能な単結晶が高レベルの本発明による事例に相当している。最上部の点描模様部分が不所望の相に相当している。事例 b ) は、B の過剰分が c ) で使用するそれよりも少なくて、介在物のレベルをより高いものにしている、中間的な状態に相当している。

#### 【 0 0 4 9 】

図 2 は、チョクラルスキータイプの結晶成長後のインゴットを示している。上方領域の幅の狭い部分は、成長を開始させるのに使用した単結晶化速度に対応している。この部分は、結果を表示する際に考慮に入れない。a ) では、介在物によって全体に汚染されていて従来技術に相当しており、すなわち過剰の B が存在していないため、インゴットは全く使用に適さない。本発明による過剰の B は使用されていない。c ) では、インゴットは欠点がなく、介在物が存在しない。本発明による過剰の B が使用されている。事例 b ) は、事例 a ) と c ) の中間の事例に相当しており、過剰の B が c ) で使用したのより少ない。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 5 0 】

エルパソライトに加えることになるカチオンのハロゲン化物タイプの原料の粉末混合物を作る。

#### 【 0 0 5 1 】

溶融浴からの結晶化により単結晶を製造し、溶融浴の組成を表 1 に掲載する。これらの例は、本発明によるものか又は比較例であり、後者の場合「比較」との注記を付している。浴の組成は、全体的に表すことができ、あるいはそれを化学量論的エルパソライトと B を含め過剰に加えた 1 又は複数の成分の合計の形で提示することにより表すことができる。この表において、B G はブリッジマンタイプの成長を使用したことを意味しており、C Z はチョクラルスキータイプの成長を使用したことを意味している。例 8 の場合、ナトリウムが C s 又は L i のサイトに進むことができ、最終の結晶において L i サイトの N a の割合は 8.9 %、C s サイトの N a の割合は 1.1 % であることが帰納的に分かった。これが、浴に 2 モルの C s を導入して、浴中の A の量が  $2(C_s \text{について}) + 0.074(0.67 \text{モルのN aの} 1.1 \% \text{について})$  、すなわち 2.074 モルになる理由である。浴中の B の量は、 $1(L_i \text{について}) + 0.596(0.67 \text{モルのN aの} 8.9 \% \text{について})$  、すなわち 1.596 モルである。従って、ここでは  $2s/r$  比は  $(2 \times 1.596) / 2.074 = 1.54$  である。

#### 【 0 0 5 2 】

C Z タイプの成長の場合、この方法に固有のように、使用した浴の全てがインゴット材料になるわけではない。それに対し、ブリッジマンの結晶化では、使用した浴の全部が固化してインゴットになる。表 1 の最後の欄に、固化したインゴットの成長の最初の三分の二における実際に使用可能な単結晶の割合を示している。従って、C Z 成長では、浴中の使用された材料の割合は問題とならない。一方、ブリッジマン成長では、浴中の使用された材料の割合も問題となる。例 20、21、22、24 は、C L L B の場合、浴における高い  $2s/r$  比がエルパソライトにおいて 1 よりもはっきりと大きな  $2b/a$  をもたらすことを示している。

#### 【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

【表1】

表1 (1/5)

例番号	成長の ターピ	溶融浴組成	2s/r	2t/r	得られた結晶組成	最終の 結晶	イソコマツの 最初の二で 三分の二で 使用可能な割合 % vol
1 (比較)	BG	$Cs_2Li_1Y_{0.995}Cl_6 : Ce_{0.005}$	1	1	$Cs_{2.035}Li_{0.982}Y_{0.982}Cl_{5.966} : Ce_{0.001}$	0.965	84
2 (比較)	BG	$Cs_2Li_1Y_1Cl_6$	1	1	$Cs_{2.046}Li_{0.972}Y_{0.982}Cl_{5.964}$	0.95	82
3 (比較)	CZ	$Cs_2Li_1Y_1Cl_6$	1	1	—	—	0
4	CZ 又は $Cs_2Li_1Y_{0.995}Cl_6 : Ce_{0.005}$	$Cs_2Li_1.67Y_{0.995}Cl_{6.67} : Ce_{0.005}$ $Cs_2Li_1Y_{0.995}Cl_6 : Ce_{0.005} + 0.67 LiCl$	1.67	1	$Cs_{1.997}Li_{0.998}Y_{1.004}Cl_{6.01} : Ce_{0.001}$	0.999	100
5	BG 又は $Cs_2Li_1Y_{0.995}Cl_6 : Ce_{0.005}$	$Cs_2Li_1.249Y_{1.078}Cl_{6.489} : Ce_{0.005}$ $Cs_2Li_1Y_{0.995}Cl_6 : Ce_{0.005} + 0.083 Li_3YCl_6$	1.25	1.083	$Cs_{2.015}Li_{0.996}Y_{0.988}Cl_{5.978} : Ce_{0.001}$	0.989	100
6	BG 又は $Cs_2Li_1Y_{0.995}Cl_6 : Ce_{0.005} + 0.56 LiCl + 0.1 LaCl_3$	$Cs_2Li_1.56Y_{0.995}La_{0.1}Ce_{0.005}Cl_{6.86}$ $Cs_2Li_1Y_{0.995}Cl_6 : Ce_{0.005} + 0.56 LiCl + 0.1 LaCl_3$	1.56	1.1	$Cs_{2.006}Li_{0.995}La_{0.008}Y_{0.989}Cl_{5.998} : Ce_{0.002}$	0.992	100

【0054】

10

20

30

40

【表2】

表1 (2/5)

例番号	成長の タイプ	溶融浴組成	2s/r	2t/r	得られた結晶組成	2b/a 最終の 結晶 割合 % vol	イソガットの 最初の二で 三分用可能 な割合 % vol
7	BG	$Cs_2Li_{1.66}Y_{0.995}Cl_{6.66}:Ce_{0.005}$ 又は $Cs_2Li_1Y_{0.995}Cl_6:Ce_{0.005} + 0.66 LiCl$	1.66	1	$Cs_{2.005}Li_{0.995}Y_{0.999}Cl_{5.74}:Ce_{0.001}$	0.993	100
8	BG	$Cs_2Li_1Na_{0.67}Y_{0.995}Ce_{0.005}Cl_{6.67}$ 又は $Cs_2Li_1Ce_{0.005}Y_{0.995}Cl_6 + 0.67 NaCl$	1.67	1	$Cs_{1.9}Li_{0.46}Na_{0.59}Y_{1.022}Cl_{6.048}:Ce_{0.02}$ 又は $(Cs_{1.9}Na_{0.06})(Li_{0.46}Na_{0.53})$ $(Y_{1.022}Ce_{0.002})Cl_{6.048}$	1.012	100
9	CZ	$Cs_2Li_{1.67}Y_{0.995}Ca_{0.003}Ce_{0.005}Cl_{6.676}$ 又は $Cs_2LiY_{0.995}Ce_{0.005}Cl_6 + 0.67 LiCl + 0.003 CaCl_2$	1.67	1	$Cs_{2.018}Li_{1.006}Ca_{0.001}Y_{0.974}Cl_{5.951}:Ce_{0.001}$	0.997	100
10	BG	$Cs_2Li_{1.67}Y_{0.995}Sr_{0.003}Ce_{0.005}Cl_{6.676}$ 又は $Cs_2LiY_{0.995}Ce_{0.005}Cl_6 + 0.67 LiCl + 0.003 SrCl_2$	1.67	1	$Cs_{2.005}Li_{1.071}Sr_{0.001}Y_{0.921}Cl_{5.847}:Ce_{0.002}$	1.068	100
11 (比較)	CZ	$Cs_2LiLa_{0.98}Ce_{0.02}Br_6$	1	1	-	-	0

【0055】

10

20

30

40

【表3】

表1 (3/5)

例番号	成長のタイプ	溶融浴組成	2s/r	2t/r	得られた結晶組成	最終の結晶	2b/a	イソコマツの最初の二で使用可能な割合% vol
12	CZ	$\text{Cs}_2\text{Li}_{1.8}\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Br}_{6.8}$ 又は $\text{Cs}_2\text{Li}_{1.1}\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Br}_6 + 0.8 \text{ LiBr}$	1.8	1	$\text{Cs}_{2.009}\text{Li}_{1.01}\text{La}_{0.98}\text{Br}_{5.97} : \text{Ce}_{0.001}$		1.005	100
13 (比較)	BG	$\text{Cs}_2\text{Li}_{1.1}\text{Y}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{Br}_6$	1	1	$\text{Cs}_{2.025}\text{Li}_{0.978}\text{Y}_{0.995}\text{Br}_{5.994} : \text{Ce}_{0.002}$	0.966	100	
14	BG	$\text{Cs}_2\text{Li}_{1.1}\text{Y}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{Br}_6$ 又は $\text{Cs}_2\text{Li}_{1.1}\text{Y}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{Br}_6 + 0.1 \text{ LiBr}$	1.1	1	$\text{Cs}_{2.001}\text{Li}_{1.006}\text{Y}_{0.991}\text{Br}_6 : \text{Ce}_{0.002}$	1.005	100	
15 (比較)	BG	$\text{Rb}_2\text{Li}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Br}_6$	1	1	$\text{Rb}_{2.027}\text{Li}_{0.976}\text{Y}_{0.996}\text{Br}_{5.994} : \text{Ce}_{0.001}$	0.963	76	
16	BG	$\text{Rb}_2\text{Li}_{1.7}\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Br}_{6.7}$ 又は $\text{Rb}_2\text{Li}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Br}_6 + 0.7 \text{ LiBr}$	1.7	1	$\text{Rb}_{2.005}\text{Li}_{1.005}\text{Y}_{0.989}\text{Br}_{5.98} : \text{Ce}_{0.001}$	1.002	92	
17	BG	$\text{Cs}_2\text{Li}_{1.60}\text{Y}_{0.9965}\text{F}_{6.6} : \text{Ce}_{0.0035}$ 又は $\text{Cs}_2\text{Li}_{1.1}\text{Y}_{0.9965}\text{F}_6 : \text{Ce}_{0.0035} + 0.6 \text{ LiF}$	1.6	1	$\text{Cs}_{1.994}\text{Li}_{0.997}\text{Y}_{1.007}\text{F}_{6.018} : \text{Ce}_{0.002}$	1.017	100	

【0056】

10

20

30

40

【表4】

表1 (4/5)

例番号	成長の タイプ <sup>a</sup>	溶融浴組成	2s/r	2t/r	得られた結晶組成	2b/a 最終の 結晶 割合 % vol	イコソツの 最初の二で 三分の二で 使用可能な割合 % vol
18	CZ	$\text{Cs}_2\text{Li}_{1.6}\text{La}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{Br}_6\text{Cl}_{0.6}$ 又は $\text{Cs}_2\text{Li}_{1.6}\text{La}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{Br}_6 + 0.6 \text{ LiCl}$	1.6	1	$\text{Cs}_{1.96}\text{Li}_{1.05}\text{La}_{0.987}\text{Br}_{5.976}\text{Cl}_{0.051}$ : $\text{Ce}_{0.001}$	1.072	100
19	CZ	$\text{Cs}_2\text{Li}_{1.6}\text{Y}_{1.195}\text{Cl}_{7.2} : \text{Ce}_{0.005}$ 又は $\text{Cs}_2\text{Li}_{1.6}\text{Y}_{0.995}\text{Cl}_6 : \text{Ce}_{0.005} + 0.2 \text{ Li}_3\text{YCl}_6$	1.6	1.2	$\text{Cs}_2\text{Li}_{1.001}\text{Y}_{0.998}\text{Cl}_{5.998} : \text{Ce}_{0.001}$	1.001	100
20	BG	$\text{Cs}_2\text{Li}_{1.36}\text{La}_{1.118}\text{Ce}_{0.002}\text{Br}_{6.72}$ 又は $\text{Cs}_2\text{Li}_{1.6}\text{La}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{Br}_6 + 0.12 \text{ Li}_3\text{LaBr}_6$	1.36	1.12	$\text{Cs}_{1.884}\text{Li}_{1.113}\text{La}_{0.972}\text{Ce}_{0.031}\text{Br}_{6.006}$	1.181	100
21	BG	$\text{Cs}_2\text{Li}_{1.5}\text{La}_{1.13}\text{Ce}_{0.02}\text{Br}_{6.9}\text{I}_{0.05}$ 又は $\text{Cs}_2\text{Li}_{1.6}\text{La}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{Br}_6 + 0.15 \text{ Li}_3\text{LaBr}_6 + 0.05 \text{ LiI}$	1.5	1.15	$\text{Cs}_{1.842}\text{Li}_{1.133}\text{La}_{0.996}\text{Ce}_{0.029}\text{Br}_{5.53}\text{I}_{0.52}$	1.23	100
22	BG	$\text{Cs}_2\text{Li}_{1.5}\text{La}_{1.13}\text{Ce}_{0.02}\text{Br}_{6.95}$ 又は $\text{Cs}_2\text{Li}_{1.6}\text{La}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{Br}_6 + 0.15 \text{ Li}_3\text{LaBr}_6 + 0.05 \text{ LiBr}$	1.5	1.15	$\text{Cs}_{1.842}\text{Li}_{1.124}\text{La}_{0.994}\text{Ce}_{0.03}\text{Br}_{6.068}$	1.22	100
24	BG	$\text{Cs}_2\text{Li}_{1.5}\text{La}_{1.08}\text{Ce}_{0.02}\text{Br}_{6.8}$ 又は $\text{Cs}_2\text{Li}_{1.6}\text{La}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{Br}_6 + 0.1 \text{ Li}_3\text{LaBr}_6 + 0.2 \text{ LiBr}$	1.5	1.1	$\text{Cs}_{1.86}\text{Li}_{1.132}\text{La}_{0.976}\text{Ce}_{0.031}\text{Br}_{6.014}$	1.22	100

【0057】

【表5】

表1 (5/5)

例番号	成長のタイプ	溶融浴組成	2s/r	2t/r	得られた結晶組成	最終の結晶	イコ <sup>+</sup> トの量の三分の一で使用可能な割合 % vol
25	BG	Cs <sub>2</sub> Li <sub>1.55</sub> Y <sub>1.098</sub> Ce <sub>0.002</sub> Cl <sub>6.85</sub> 又はCs <sub>2</sub> Li <sub>1</sub> Y <sub>0.998</sub> Ce <sub>0.002</sub> Cl <sub>6</sub> + 0.1 Li <sub>3</sub> YCl <sub>6</sub> + 0.25 LiCl	1.55	1.1	Cs <sub>1.991</sub> Li <sub>1.047</sub> Y <sub>0.930</sub> Ce <sub>0.032</sub> Cl <sub>5.924</sub>	1.05	100
26	BG	Cs <sub>2</sub> Li <sub>1.453</sub> Y <sub>1.148</sub> Ce <sub>0.002</sub> Sr <sub>0.003</sub> Cl <sub>6.906</sub> 又はCs <sub>2</sub> Li <sub>1</sub> Y <sub>0.998</sub> Ce <sub>0.002</sub> Cl <sub>6</sub> + 0.15 Li <sub>3</sub> YCl <sub>6</sub> + 0.003 SrCl <sub>2</sub>	1.45	1.15	Cs <sub>1.981</sub> Li <sub>1.026</sub> Sr <sub>0.001</sub> Y <sub>0.992</sub> Ce <sub>0.001</sub> Cl <sub>5.988</sub>	1.04	100
27	BG	Cs <sub>2</sub> Li <sub>1.45</sub> Y <sub>1.148</sub> Ce <sub>0.002</sub> Cl <sub>6.9</sub> 又はCs <sub>2</sub> Li <sub>1</sub> Y <sub>0.998</sub> Ce <sub>0.002</sub> Cl <sub>6</sub> + 0.15 Li <sub>3</sub> YCl <sub>6</sub>	1.45	1.15	Cs <sub>1.944</sub> Li <sub>1.054</sub> Y <sub>1.001</sub> Ce <sub>0.001</sub> Cl <sub>6.004</sub>	1.08	100
28	CZ	Cs <sub>2</sub> Li <sub>1</sub> Y <sub>0.998</sub> Ce <sub>0.002</sub> Cl <sub>6</sub> + 0.1 Li <sub>3</sub> YCl <sub>6</sub>	1.3	1.1	Cs <sub>2.041</sub> Li <sub>1</sub> Y <sub>0.958</sub> Ce <sub>0.001</sub> Cl <sub>5.918</sub>	0.98	100

【0058】

表1に既に記載した特定の結晶のシンチレーション特性を表2に示す。それは、662 keVのガンマ線励起で測定した相対光出力（「光出力」についてのLOの欄）と、エネルギー分解能（シンチレーションピークの半値全幅）を示している。シンチレーションの測定は、<sup>137</sup>Csタイプのガンマ線源、光電子増倍管及び標準的な測定サブシステムを使

10

20

30

40

50

って行った。得られた値は、所定のサンプル形態と同じ測定装置で測定しているので、互いに比較することができる。エネルギー分解能の値が小さくなればなるほど、それはより良好となる。CLYCタイプの結晶の場合、光出力は例1のそれ（任意に1と評価したLO）との比較で表されている。CLLBタイプの結晶の場合、光出力は例11のそれ（任意に1と評価したLO）との比較で表されている。

## 【0059】

【表6】

表2

	L0相対値	エネルギー分解能
CLYC 例1（対照）	1	6.19%
CLYC 例4	1.15	4.61%
CLYC 例5	1.28	5.15%
CLYC 例7	1.20	4.67%
CLLB 例11（対照）	1	8.73%
CLLB 例12	1.20	4.14%

## 【0060】

図1a)と1c)は、本例によるブリッジマンタイプの結晶成長後のバイアルを表している。例1、2、15では、図1a)のタイプのインゴットが得られた。例5、6、7、8、10、13、14、17では、図1c)のそのタイプのインゴットが得られた。これらの例5、6、7、8、10、13、14、17について言うと、単結晶材料の成長した体積の最初の三分の二が含むエルパソライトの相と異なる相は10体積%未満であった。これらの特定の例では、不純物相の体積は0%である。

## 【0061】

例15と16の場合には、最初の三分の二の体積中のエルパソライト相と異なる相を、本発明を利用して24%から8%に低下させることができることが示されている。従って、例16では、図1b)のタイプのインゴットが得られ、すなわち成長した単結晶材料の体積の最初の三分の二が含むエルパソライトの相と異なる相は10体積%未満であるが0%よりは多くなっている。

## 【0062】

図2a)と2c)は、本例によるチョクラルスキータイプの結晶成長後のバイアルを表している。例3と11では、図2a)のタイプのインゴットが得られた。例4、9、12、18、19では、図2c)のタイプのインゴットが得られた。これらの例4、9、12、18、19について言うと、単結晶材料の成長した体積の100%がエルパソライトの相と異なる相を含有していない。

## 【0063】

実際に、過剰のB（すなわち $2s/r > 1$ ）を使用する本発明による例では介在物がずっと少なくなり、従って単結晶の製造収率がより良好になることが分かる。それらはシンチレーション性能もより良好になる。

## 【0064】

例5、6、19、20、21、22、24、25、26、27、28の場合には、浴における $2t/r$ は1より大きく、且つ浴における $2s/r$ は1.08より大きかった。これらの場合、成長のタイプに応じ、図1c)又は2c)の相当した成長が観測され、欠点のない結晶の収率が上昇した。ブリッジマン成長の場合、図1c)の点描模様部分が減少した。チョクラルスキータイプ成長の場合、浴に残存する材料の量が減少した。例7と27の場合、成長の最後における不所望の相の質量割合は、ブリッジマンのバイアルに導入した材料の全質量から測定した（図1c)の点描模様部分）。この割合は、例7のそれ（17.9%）

10

20

30

40

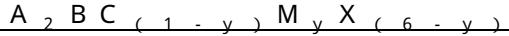
50

に対して例 2 7 の場合 ( 10 % ) の場合には極めて小さいことが認められた。材料の収率は、例 7 に比べて例 2 7 の場合にははるかに高くなる。

本発明の代表的な態様としては、以下を挙げることができる：

《態様 1》

理論組成：



(この式中、

- ・ A は C s 、 R b 、 K 、 N a のうちから選ばれ、
- ・ B は L i 、 K 、 N a のうちから選ばれ、
- ・ C は希土類元素、 A l 、 G a のうちから選ばれ、
- ・ M はアルカリ土類元素のうちから選ばれ、
- ・ X は F 、 C l 、 B r , I のうちから選ばれ、

y は C を M に置き換えた原子分率に相当し、 0 ~ 0 . 0 5 の範囲内にある )

のエルパソライトタイプの構造を有する結晶シンチレータ材料を製造するための方法であり、 r モルの A と s モルの B とを含む溶融浴からの冷却によりそれを結晶化させることを含む方法であって、当該結晶シンチレータ材料にそのシンチレーションを活性化する元素をドープすることと、当該材料と接触する前記溶融浴が、 2 s / r が 1 より大きくなるように A と B とを含有することを特徴とする、結晶シンチレータ材料の製造方法。

《態様 2》

2 s / r が 1 . 0 5 より大きいことを特徴とする、態様 1 記載の方法。

《態様 3》

2 s / r が 1 . 1 5 より大きく、好ましくは 1 . 2 5 より大きいことを特徴とする、態様 2 記載の方法。

《態様 4》

2 s / r が 1 . 3 5 より大きく、好ましくは 1 . 5 より大きいことを特徴とする、態様 3 記載の方法。

《態様 5》

2 s / r が 1 0 未満であり、好ましくは 5 未満、また好ましくは 3 未満であることを特徴とする、態様 1 ~ 4 の 1 つに記載の方法。

《態様 6》

2 s / r が、当該結晶材料中の A タイプの元素の原子分率に対する B タイプの元素の分子分率の 2 倍の比が少なくとも 0 . 9 7 であるのに十分であることを特徴とする、態様 1 ~ 5 の 1 つに記載の方法。

《態様 7》

M を C a 、 M g 、 S r 又は B a のうちから選択することを特徴とする、態様 1 ~ 6 の 1 つに記載の方法。

《態様 8》

C が C e 、 P r 、 E u 、 T b 及び N d のうちから選ばれる少なくとも 1 種の活性化希土類元素を含み、その原子分率が、当該結晶材料中の元素 C と M の原子分率の合計に対するその原子分率の比が 0 . 0 0 0 0 1 より大きく且つ 0 . 1 以下であるようなものであることを特徴とする、態様 1 ~ 7 の 1 つに記載の方法。

《態様 9》

2 s / r が、結晶化の開始時に B \_ 3 C \_ ( 1 - y ) M \_ y X \_ 6 の相の形成を生じさせるのに十分でないことを特徴とする、態様 1 ~ 8 の 1 つに記載の方法。

《態様 10》

B が L i を含むことを特徴とする、態様 1 ~ 9 の 1 つに記載の方法。

《態様 11》

B が L i であることを特徴とする、態様 1 ~ 1 0 の 1 つに記載の方法。

《態様 12》

X が C l 、 B r 又は I を含むことを特徴とする、態様 1 ~ 1 1 の 1 つに記載の方法。

10

20

30

40

50

《態様 1 3》

希土類元素が L a から L u までのランタニドのうちの元素、又は Y を含むことを特徴とする、態様 1 ~ 1 2 の 1 つに記載の方法。

《態様 1 4》

A が C s を含み、B が L i を含むことを特徴とする、態様 1 ~ 1 3 の 1 つに記載の方法。

《態様 1 5》

C が L a を含み、X が B r を含むことを特徴とする、態様 1 4 記載の方法。

《態様 1 6》

C の 8 0 モル% 超がランタンであり、X の 8 0 モル% 超が臭素であることを特徴とする、態様 1 4 又は 1 5 記載の方法。

10

《態様 1 7》

C が Y を含み、X が C l を含むことを特徴とする、態様 1 4 記載の方法。

《態様 1 8》

C の 8 0 モル% 超が Y であり、X の 8 0 モル% 超が C l であることを特徴とする、態様 1 7 記載の方法。

《態様 1 9》

2 t / r が 1 より大きく、更には 1 . 1 より大きく、更には少なくとも 1 . 2 であり、t が前記浴中の C のモル数に相当していることを特徴とする、態様 1 ~ 1 8 の 1 つに記載の方法。

20

《態様 2 0》

2 t / r が 1 より大きく、更には 1 . 1 より大きく、更には少なくとも 1 . 2 であり、t が前記浴中の C のモル数に相当しており、C が L a を含み、特に C の 8 0 モル% 超は L a であり、そして X が B r を含み、特に X の 8 0 モル% 超は B r であり、且つ 2 s / r が 1 . 0 5 より大きく、更には少なくとも 1 . 1 であることを特徴とする、態様 1 ~ 1 5 の 1 つに記載の方法。

《態様 2 1》

単結晶の成長方法であることを特徴とする、態様 1 ~ 2 0 の 1 つに記載の方法。

《態様 2 2》

前記単結晶材料の成長体積のうちの最初の三分の二が含むエルパソライトの相と異なる相が 1 0 体積% 未満であることを特徴とする、態様 2 1 記載の方法。

30

《態様 2 3》

前記結晶化が、前記単結晶材料の成長体積のうちの始めの三分の二がエルパソライトの相と異なる相を含有しないチョクラルスキータイプのものであることを特徴とする、態様 2 2 記載の方法。

《態様 2 4》

前記結晶材料が分解溶融から製造されることを特徴とする、態様 1 ~ 2 3 の 1 つに記載の方法。

《態様 2 5》

理論組成が A<sub>2</sub> B C<sub>(1-y)</sub> M<sub>y</sub> X<sub>(6-y)</sub> 、そして実際の式が A<sub>a</sub> B<sub>b</sub> C<sub>c</sub> M<sub>m</sub> X<sub>x</sub> (これらの式中、

40

- A は C s 、 R b 、 K 、 N a のうちから選ばれ、
- B は L i 、 K 、 N a のうちから選ばれ、
- C は希土類元素、 A l 、 G a のうちから選ばれ、
- M はアルカリ土類元素のうちから選ばれ、
- X は F 、 C l 、 B r 、 I のうちから選ばれ、

y は C を M に置き換えた原子分率に相当し、0 ~ 0 . 0 5 の範囲内にあり、a 、 b 、 c 、 m 、 x は A 、 B 、 C 、 M 、 X のそれぞれの原子分率を表し、2 b / a 比が 0 . 9 7 ~ 1 . 4 の範囲内にある )

のエルパソライトタイプの構造であり、シンチレーションを活性化する元素をドープされ

50

ている結晶シンチレータ材料。

《態様 2 6》

Cが、Ce、Pr、Eu、Tb、Ndのうちから選ばれその原子分率が元素CとMの原子分率の合計に対する原子分率の比が0.00001より大きく0.1以下であるようなものである少なくとも1種の活性化希土類元素を含有していることを特徴とする、態様25記載の材料。

《態様 2 7》

BがLiを含むことを特徴とする、態様25又は26記載の材料。

《態様 2 8》

AがCsを含むことを特徴とする、態様27記載の材料。

10

《態様 2 9》

CがLaを含み、XがBrを含むことを特徴とする、態様28記載の材料。

《態様 3 0》

Cの80モル%超がランタンであり、Xの80モル%超が臭素であることを特徴とする、態様29記載の材料。

《態様 3 1》

CがYを含み、XがClを含むことを特徴とする、態様27又は28記載の材料。

《態様 3 2》

Cの80モル%超がYであり、Xの80モル%超がClであることを特徴とする、態様31記載の材料。

20

《態様 3 3》

XがCl、Br又はIを含むことを特徴とする、態様25～32の1つに記載の材料。

《態様 3 4》

CがLaからLuまでのラントニドのうちから選ばれる希土類元素、又はYを含むことを特徴とする、態様25～28の1つに記載の材料。

《態様 3 5》

AがCsであり、BがLiであり、CがYとCeの混合物であり、XがClであることを特徴とする、態様25又は26記載の材料。

《態様 3 6》

AがCsであり、BがLiであり、CがLaとCeの混合物であり、XがBrであることを特徴とする、態様25又は26記載の材料。

30

《態様 3 7》

AがCsであり、BがLiであり、CがLaとCeの混合物であり、XがClであることを特徴とする、態様25又は26記載の材料。

《態様 3 8》

AがCsとRbの混合物であり、BがLiであり、CがLaとCeの混合物であり、XがBrであることを特徴とする、態様25又は26記載の材料。

《態様 3 9》

AがCsであり、BがLiであり、CがLaとCeの混合物であり、XがClとBrの混合物であることを特徴とする、態様25又は26記載の材料。

40

《態様 4 0》

AがCsであり、BがLiであり、CがYとCeの混合物であり、XがClとBrの混合物であることを特徴とする、態様25又は26記載の材料。

《態様 4 1》

AがCsであり、BがLiであり、CがLa、Y及びCeの混合物であり、XがClであることを特徴とする、態様25又は26記載の材料。

《態様 4 2》

AがCsとNaの混合物であり、BがLiとNaの混合物であり、CがYとCeの混合物であり、XがClであることを特徴とする、態様25又は26記載の材料。

《態様 4 3》

50

AがCsであり、BがLiであり、CがYとCeの混合物であり、XがFであることを特徴とする、態様25又は26記載の材料。

《態様44》

2b/a比が1.1から1.4までの範囲内にあることを特徴とする、態様29、30又は39記載の材料。

《態様45》

前記結晶材料が分解溶融から製造されていることを特徴とする、態様25～44の1つに記載の材料。

《態様46》

662keVの<sup>137</sup>Csガンマ線源を使って測定したシンチレーションエネルギー分解能が6%未満、更には5%未満であることを特徴とする、態様25～45の1つに記載の材料。

10

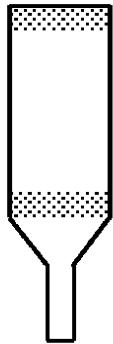
《態様47》

成長体積の最初の三分の二が含むエルパソライト材料の相と異なる相が10体積%未満であることを特徴とする、態様25～46の1つに記載の材料を含む単結晶成長のインゴット。

《態様48》

単結晶材料の成長体積の最初の三分の二がエルパソライト材料の相と異なる相を含有していないことを特徴とする、態様47記載のインゴット。

【図1a)】



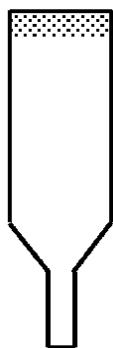
【図1b)】



a)

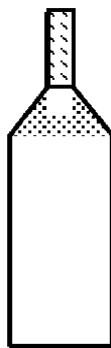
b)

【図1c】



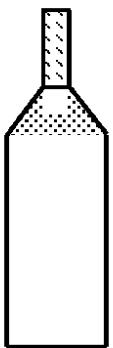
c)

【図2a】



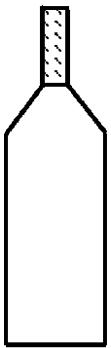
a)

【図2b】



b)

【図2c】



c)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
G 0 1 T 1/36 (2006.01)	G 0 1 T 1/36
C 0 9 K 11/85 (2006.01)	C 0 9 K 11/85

(74)代理人 100123593  
弁理士 関根 宣夫

(74)代理人 100170874  
弁理士 塩川 和哉

(72)発明者 ブラディミール ウスペンスキ  
フランス国, エフ - 7 7 1 4 0 サン - ピエール レ ヌムール, アレ フレガット 1 2

(72)発明者 サミュエル ブラユタ  
フランス国, エフ - 9 4 1 2 0 フォントネー - スー - ボワ, リュ ルプロ 5 9 , パティマン  
アシュ

(72)発明者 ラファエル ユシェ  
フランス国, エフ - 6 0 3 5 0 オトゥレッシュ, リュ デュ ポワン デュ ジュール 9 ビ  
ス

(72)発明者 ジュリアン ルジェ  
フランス国, エフ - 9 2 5 0 0 リュエイ マルメゾン, リュ ジュール パラン 6 ビス

審査官 有田 恭子

(56)参考文献 特開平07-331240 (JP, A)  
特表2007-503501 (JP, A)  
国際公開第2013/041251 (WO, A1)  
米国特許出願公開第2013/0126741 (US, A1)  
B. F. Aull et al., Impact of ion-host interactions on the 5d-to-4f spectra of lanthanide rare-earth-metal ions. II. The Ce-doped elpasolites, Phys. Rev. B, 米国, The American Physical Society, 1986年11月15日, Vol.34 No.10, pp.6647-6655  
BRIAN FRANCIS AULL, The impact of ion-host interactions on the 5d-to-4f spectra of lanthanide rare earth metal ions, MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 米国, MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 1985年 7月19日, pp.1-197  
W. M. Higgins et al., Bridgman growth of Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub>:Ce and 6Li-enriched Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub>:Ce crystals for high resolution gamma ray and neutron spectrometers, J. Crystal Growth, 2009年10月 6日, Vol. 312, pp.1216-1220  
U. Shirwadkar et al., Scintillation properties of Cs<sub>2</sub>LiLaBr<sub>6</sub> (CLLB) crystals with varying Ce<sup>3+</sup> concentration, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2010年 9月 7日, Vol. 652, pp.268-270  
J. Glodo et al., Dual Gamma Neutron detection with Cs<sub>2</sub>LiLaCl<sub>6</sub>, Proc. of SPIE, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XI, 2009年12月31日, Vol. 7449, pp.74490E-1-74490E-7  
C. M. Combes et al., Optical and scintillation properties of pure and Ce<sup>3+</sup>-doped Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub> and Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystals, J. Luminescence, Vol. 82 (1999), pp.299-305

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0  
C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9  
G 0 1 T 1 / 0 0 - 7 / 1 2