



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 20 135 T2 2009.05.20

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 567 611 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 20 135.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/FR03/03356

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 782 549.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2004/050792

(86) PCT-Anmeldetag: 13.11.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 17.06.2004

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 31.08.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.04.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20.05.2009

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C09K 11/00 (2006.01)

C01F 17/00 (2006.01)

C30B 29/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0214856 27.11.2002 FR

(73) Patentinhaber:

Saint-Gobain Cristaux & Detecteurs, Courbevoie,  
FR

(74) Vertreter:

Bockhorni & Kollegen, 80687 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR

(72) Erfinder:

ILTIS, Alain, F-77690 Montigny sur Loing, FR

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON BLOCKFORMEN AUS EINEM SELTENERDHALOGENID, DADURCH HER-  
GESTELLTE BLOCKFORMEN, IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON EINKRISTALLEN UND DA-  
DURCH HERGESTELLTE EINKRISTALLE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die Halogenide der Seltenerdmetalle (im Folgenden wird Ln benutzt, um ein Seltenerdmetall zu bezeichnen), insbesondere wenn sie mit Cer dotiert sind, speziell mit Cer dotiertes  $\text{LnBr}_3$  und mit Cer dotiertes  $\text{LnCl}_3$ , weisen sehr interessante Szintillationseigenschaften auf, insbesondere für Verwendungen bei der nuklearen Bildgebung und der Spektroskopie (Positronenemissionstomographie, PET, Gamma-Kamera, Erdölerkundung und dergleichen). Um diese Eigenschaften zufriedenstellend zu erhalten, müssen diese Verbindungen in Form von Kristallen mit großen Abmessungen hergestellt werden. Im Allgemeinen sind diese Kristalle Einkristalle. In bestimmten speziellen Fällen können sie auch Polykristalle sein, in welchen die Kristalle eine Abmessung von etwa einem oder mehreren Zentimetern haben. Jedoch sind die Seltenerdmetallhalogenide sehr hygrokopische Verbindungen, die mit Wasser und Luft reagieren, wenn sie erhitzt werden, um sehr stabile Halogenidoxide zu bilden. Im Allgemeinen ist festgestellt worden, dass Halogenidoxidanteile von etwa 0,1 Gew.-% akzeptabel sind, wobei die mit diesen Gehalten erhaltenen Kristalle ein ausreichend transparentes Aussehen haben. Außerdem vertragen bestimmte Kristalle wie  $\text{CsI:Tl}$  hohe Sauerstoffgehalte (beispielsweise etwa 0,2%  $\text{CsOH}$ ), was die Szintillationseigenschaften betrifft. Jedoch ist von der Patentanmelderin festgestellt worden, dass die Szintillationseigenschaften, insbesondere die Lichtausbeute, das heißt die Anzahl der Photonen im UV – sichtbaren Bereich, die pro MeV Energie eines einfallenden Teilchens emittiert werden, der Seltenerdmetallhalogenide drastisch verbessert werden können, indem der Halogenidoxidanteil in einem Seltenerdmetallhalogenidkristall auf unter diesen Wert gesenkt wird.

**[0002]** Somit ist von der Anmelderin versucht worden, Herstellungsverfahren zu entwickeln, die zu Seltenerdmetallhalogeniden führen, die so rein wie möglich sind (insbesondere an Sauerstoff), dass heißt, deren Wassergehalt sehr weit unter 0,1 Gew.-% und deren Halogenidoxidgehalt unter 0,2 Gew.-%, selbst unter 0,1 Gew.-%, und sogar unter 0,05 Gew.-% liegt. Weiterhin waren Mittel zur Aufbewahrung (beispielsweise über einige Monate) und Handhabung dieser Halogenide zu finden, welche die Aufrechterhaltung dieses Reinheitsgrades erlauben. Das Wachstum der Kristalle (im Allgemeinen Einkristalle) wird üblicherweise diskontinuierlich (englisch "batch") durchgeführt, was Phasen der Lagerung und Entnahme bedeutet, welche die Verschmutzung des Seltenerdmetallhalogenids mit Wasser und Sauerstoff aus der Luft begünstigen.

**[0003]** Außerdem ist es sehr schwierig, eine Vorrichtung zur Herstellung eines Seltenerdmetallhalogenids (als Ausgangsstoff für das Wachstum von Kristallen, die im Allgemeinen Einkristalle sind) herzustellen, die ihrerseits nicht etwas Wasser oder Sauerstoff beiträgt, das (der) zur Bildung eines unerwünschten Halogenidoxids führt. Jede Vorrichtung ist immer nur mehr oder weniger dicht und enthält andererseits immer derart etwas adsorbiertes Wasser, dass eine teilweise Verschmutzung bei dieser Herstellungsweise üblich ist, wobei im Allgemeinen eine starke Oxidation durch die Verunreinigungen aus der gasförmigen Umgebung, vor allem bei hohen Temperaturen wie oberhalb von 300°C, erwartet wird. Die Erfindung bietet auch eine Lösung unter diesem Gesichtspunkt, da das erfindungsgemäße Verfahren zu einem sehr reinen Seltenerdmetallhalogenid führt, selbst mit einer Vorrichtung, die zunächst Wasser, das adsorbiert ist, adsorbiert ist oder sich in einer kondensierten Phase befindet, enthält, und sogar in Gegenwart eines angemessenen Wasser- und Sauerstoffanteils in der Atmosphäre während des Erwärmungsvorgangs, der das Schmelzen bewirkt.

**[0004]** Von der Patentanmelderin ist festgestellt worden, dass die erfindungsgemäß hergestellten Kristalle sogar einen Schmelzpunkt haben können, der sehr weit von den in der Literatur genannten Schmelzpunkten entfernt ist, was als ein Effekt der hohen Reinheit der Kristalle (insbesondere ein geringer Chloridoxidgehalt), der erfindungsgemäß erhalten wird, interpretiert wird. So weist erfindungsgemäß hergestelltes  $\text{LaCl}_3$  eine Kristallisationstemperatur von 880°C auf, während die im Stand der Technik veröffentlichten Werte sich zwischen 852 und 860°C bewegen. Weiterhin weist ein erfindungsgemäß hergestelltes  $\text{LaBr}_3$  eine Kristallisationstemperatur von 820°C auf, während die im Stand der Technik veröffentlichten Werte 777°C bis 789°C betragen.

**[0005]** Die Erfindung erlaubt insbesondere die Herstellung von Einkristallen, die eine besonders kurze Abklingzeit der Szintillation aufweisen. Es sind Kristalle erwünscht, deren Szintillationspeaks eine Abklingzeit aufweisen, die so kurz wie möglich ist, da so die zeitliche Auflösung verbessert wird. Um dies durchzuführen, wird die Lichtstärke des Hauptpeaks im Laufe der Zeit gemessen. So erlaubt die Erfindung die Herstellung von Einkristallen, deren Abklingzeit der Hauptkomponente kürzer als 40, selbst kürzer als 30, und sogar kürzer als 20 Nanosekunden ist. Im Rahmen der vorliegenden Patentanmeldung bedeutet X ein aus Cl, Br und I ausgewähltes Halogenatom. Die Seltenerdmetallfluoride sind von der Erfindung unter Berücksichtigung der Tatsache, dass sie nicht hygrokopisch sind, und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass ihre Chemie eine sehr spezielle ist, nicht betroffen.

**[0006]** Die erfindungsgemäß hergestellten Einkristalle weisen eine besonders niedrige Energieauflösung,

insbesondere unter 5%, selbst unter 4%, und sogar unter 3,5% auf.

**[0007]** Zur Herstellung eines Seltenerdmetallhalogenids können herkömmlicherweise folgende Verfahren angewendet werden:

1. Dehydratation von  $\text{LaX}_3(\text{H}_2\text{O})_7$  unter Vakuum bei 80°C, wobei dieses Verfahren sehr hohe LaOX-Gehalte ergibt und zu Kristallen mit minderer Qualität führt;
2. Chlorierung von festem  $\text{La}_2\text{O}_3$  mit gasförmigem HCl bei über 500°C, wobei dieses Verfahren gefährlich ist, da es die Verwendung großer Mengen an gasförmigem HCl erfordert, der ein toxisches Gas ist, und außerdem industriell sehr schwierig sicherzustellen ist, dass die Chlorierungsreaktion vollständig verläuft;
3. Dehydratation von  $\text{LaX}_3(\text{H}_2\text{O})_7$  unter gasförmigem HX, wobei dieses Verfahren ebenfalls aufgrund der großen Mengen an zu verwendendem FIX gefährlich ist, und
4. Umsetzung eines  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Pulvers mit gasförmigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei etwa 340°C, wobei es industriell sehr schwierig sicherzustellen ist, dass die Chlorierungsreaktion vollständig abläuft.

**[0008]** In dem Artikel "the ammonium-bromide route to anhydrous rare earth bromides  $\text{MBr}_3$ ; J. oft the Less-common Metals, 127, 155–160 (1987)" wird die Herstellung eines Seltenerdmetallhalogenid/Ammoniumbromid-Komplexes und dessen thermische Zersetzung mit weniger als 20°C/Stunde, um ein Seltenerdmetallhalogenid zu bilden, ohne jedoch die Schmelze zu erreichen, gelehrt. Indem auf diese Weise verfahren wird, behält das Halogenid eine große spezifische Oberfläche von über 0,1 m<sup>2</sup>/g, die für die Feuchtigkeitsabsorption und die Chloridoxidbildung günstig ist. Dadurch, dass bei unter 400°C gearbeitet wird, werden die Probleme mit der Korrosion der Materialien in hohem Maße begrenzt, wobei dies einer der Gründe dafür ist, dass es im Stand der Technik bevorzugt ist, solche niedrigen Temperaturen anzuwenden. Im Stand der Technik werden Verbindungen vom Typ  $\text{NH}_4\text{X}$  verwendet, die im Allgemeinen nicht auf über 300 oder 400°C erhitzt werden, da bei noch höheren Temperaturen das  $\text{NH}_4\text{X}$  durch Sublimation verschwindet und das Seltenerdmetallhalogenid besonders empfindlich gegenüber einer Oxidation ausgehend von Wasser- und Sauerstoffspuren, die in der gasförmigen Umgebung vorhanden sind, wird.

**[0009]** Als Dokumente des Standes der Technik sind weiterhin WO 01/60944, WO 01/60945 und US 6 451 106 zu nennen.

**[0010]** Die Erfindung löst die zuvor genannten Probleme. Sie erlaubt die Herstellung eines sehr reinen Seltenerdmetallhalogenids in Form eines polykristallinen Blocks, das insbesondere einen Seltenerdmetallhalogenidgehalt von unter 0,2 Gew.-%, sogar unter 0,1 Gew.-%, sogar unter 0,05 Gew.-%, und sogar unter 0,02 Gew.-% und einen Wassergehalt von unter 0,1 Gew.-% aufweist.

**[0011]** Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren umfasst gemäß Patentanspruch 1 eine Stufe der Erhitzung eines Gemischs aus einerseits mindestens einer Verbindung, die mindestens eine Ln-X-Bindung enthält, und andererseits  $\text{NH}_4\text{X}$ , in welcher Ln ein Seltenerdmetall bedeutet und X aus Cl, Br und I ausgewählt ist, wobei diese Verbindung und  $\text{NH}_4\text{X}$  wenigstens teilweise in einem Komplex vereinigt sein können und diese Stufe zu einer geschmolzenen Phase führt, die das gewünschte Halogenid umfasst, und anschließend eine Abkühlungsstufe, die zu mindestens einem dieses Halogenid umfassenden festen Block führt. Das  $\text{NH}_4\text{X}$ , indem es mit den Halogenidoxiden reagiert, hat die Aufgabe eines Fängers (englisch "scavenger") des Sauerstoffs und befreit deshalb das Seltenerdmetallhalogenid von seinen Chloridoxiden, wobei selbstverständlich ist, dass diese Chloridoxide aus der Umsetzung des von dem Seltenerdmetallhalogenid absorbierten Wassers mit dem Seltenerdmetallhalogenid im Laufe des Erhitzens stammen können. Diese Reinigung erfolgt nach dem Prinzip der folgenden Reaktion:



**[0012]** Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es insbesondere zu vermeiden, dass das Wasser, das in dem Gemisch, dem Tiegel oder der Apparatur in adsorbiert, absorbiert oder komplexierter Form vorhanden ist, sich endgültig mit dem Seltenerdmetallhalogenid zu einem Seltenerdmetallchloridoxid vereinigt. Somit führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einem fertigen Block, der viel weniger Halogenidoxid als dasselbe Verfahren ohne  $\text{NH}_4\text{X}$  am Anfang aufweist. Insbesondere kann das an einer Vorrichtung, deren adsorbiertes Wasser schwierig zu entfernen ist, das heißt einer Vorrichtung, die üblicherweise zu einem hohen Halogenidoxidanteil (beispielsweise mindestens 0,2% Halogenidoxid) im fertigen Halogenid führt, selbst wenn nicht absichtlich Halogenidoxid im Ausgangsgemisch (oder ein sehr niedriger Anteil, das heißt weniger als gewichtsmäßige 100 ppm) eingesetzt worden ist, und sogar in Gegenwart von Gehalten an Wasser und Sauerstoff, die für diese Herstellungsweise in einer gasförmigen Umgebung üblich sind, beobachtet werden.

**[0013]** Der polykristalline Block, der erfindungsgemäß und gemäß Patentanspruch 19 erhalten wird, ist sehr rein. Erfindungsgemäß wird in einer einzigen Erwärmungsstufe die Wirkung des Einfangens des Sauerstoffs, die durch das Vorhandensein des Ammoniumhalogenids erzielt wird, und die Tatsache kombiniert, dass sofort bis zum Schmelzen des Seltenerdmetallhalogenids derart gegangen wird, dass dessen spezifische Oberfläche drastisch verkleinert wird, was es während seiner Lagerung und Handhabung umso weniger empfindlich gegenüber Feuchtigkeit macht. Das Halogenid wird somit in einem ersten Schritt gereinigt, um in einem zweiten Schritt derart geschmolzen zu werden, dass es viel weniger empfindlich gegenüber der Oxidation durch Wasser und Sauerstoff ist, wobei dieser erste und zweite Schritt in ein und derselben Erwärmungsstufe durchgeführt werden, was bedeutet, dass, nachdem das Gemisch die Temperatur von 300°C erreicht hat, seine Temperatur weder auf Umgebungstemperatur noch auf eine Temperatur von unter 200°C zurückgebracht wird, bevor das Schmelzen des gewünschten Seltenerdmetallhalogenids erreicht worden ist. Diese erfindungsgemäßige Herstellung des Blocks wird in einer inerten oder neutralen Atmosphäre (beispielsweise Stickstoff oder Argon) durchgeführt, wobei aber diese Atmosphäre sogar relativ hohe Gehalte an Wasser und Sauerstoff enthalten kann, das heißt derart, dass die Summe der Massen von Wasser und Sauerstoff in der Gasatmosphäre unter gewichtsmäßigen 200 ppm liegt. Im Allgemeinen beträgt während der Herstellung des erfindungsgemäßigen Blocks der Wassergehalt der inerten Atmosphäre gewichtsmäßige 10 bis 180 ppm und der Sauerstoffgehalt dieser Atmosphäre gewichtsmäßige 0,5 bis 2 ppm.

**[0014]** Aufgrund seiner kleinen spezifischen Oberfläche, verglichen mit einem Pulver, absorbiert der Block weniger die Verunreinigungen aus der Luft (Feuchtigkeit und Sauerstoff) und kann aufgrund dessen gelagert und gehandhabt werden, wobei er einen sehr reinen Zustand beibehält. Unter diesen Bedingungen kann dieser Block für die Herstellung von Kristallen (im Allgemeinen Einkristallen) aus sehr reinen und qualitativ hochwertigen Seltenerdmetallhalogeniden dienen.

**[0015]** Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßigen Blöcke in einem kohlenstoffreichen Tiegel. Während gemäß dem Stand der Technik, wie beispielsweise in dem Artikel von P. Egger et al., J. Crystal Growth, 200, 515–520 (1999) das Wachstum von  $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{Cl}_7$  ( $0 < x < 1$ ) in einem Tiegel aus glasartigem Kohlenstoff zu einer Verschmutzung des Kristalls durch den Tiegel führt, hat es sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßigen Zusammensetzungen in einem kohlenstoffreichen Tiegel, wie es der Fall bei glasartigem Kohlenstoff ist, um den erfindungsgemäßigen Block herzustellen, vorteilhaft erschmolzen worden waren.

**[0016]** Die erfindungsgemäßigen Seltenerdmetalle Ln sind diejenigen der Gruppe 3 (gemäß der neuen Bezeichnung) des Periodensystems der Elemente, einschließlich Sc, Y, La und der Lanthanoiden von Ce bis Lu. Insbesondere sind betroffen die Halogenide von Y, La, Gd und Lu, die insbesondere mit Ce oder Pr dotiert sein können.

**[0017]** Die Seltenerdmetallhalogenide, die insbesondere berücksichtigt werden, um zu einem erfindungsgemäßigen Block gemacht zu werden, können von der allgemeinen Formel  $A_e\text{Ln}_f\text{X}_{(3f+e)}$  repräsentiert werden, in welcher Ln ein oder mehrere Seltenerdmetalle, X ein oder mehrere Halogenatome, die aus Cl, Br oder I ausgewählt sind, und A ein oder mehrere Alkalimetallatome wie K, Li, Na, Rb oder Cs bedeutet und e und f derartige Werte bedeuten, dass

- e, das gleich Null sein kann, kleiner als oder gleich 3f ist und
- f größer als oder gleich 1 ist.

**[0018]** Das erfindungsgemäßige Verfahren ist umso effizienter, je kleiner die Atomzahl von X ist. So verläuft die Effizienz des erfindungsgemäßigen Verfahrens zur Verringerung des Halogenidoxidanteils an dem fertigen Block in Abhängigkeit von dem Charakter von X in folgender zunehmender Reihenfolge: I < Br < Cl. Das erfindungsgemäßige Verfahren ist umso effizienter, je größer der Innenradius von Ln ist. So verläuft die Effizienz des erfindungsgemäßigen Verfahrens zur Verringerung des Halogenidoxidanteils am fertigen Block in Abhängigkeit von dem Charakter von Ln in folgender zunehmender Reihenfolge: Sc < Lu < Y < Gd < Pr < Ce < La.

**[0019]** Die speziell betroffenen Seltenerdmetallhalogenide sind insbesondere Folgende:

- $\text{ALn}_2\text{X}_7$ , in welchem Ln ein oder mehrere Seltenerdmetalle, X ein oder mehrere Halogenatome, die aus Cl, Br oder I ausgewählt sind, und A ein Alkalimetall wie Rb und Cs bedeutet,
- $\text{LaCl}_3$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50 Gew.-%  $\text{CeCl}_3$  dotiert sein kann,
- $\text{LnBr}_3$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50 Gew.-%  $\text{CeBr}_3$  dotiert sein kann,
- $\text{LaBr}_3$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50 Gew.-%  $\text{CeBr}_3$  dotiert sein kann,
- $\text{GdBr}_3$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50 Gew.-%  $\text{CeBr}_3$  dotiert sein kann,
- $\text{La}_x\text{Ln}_{(1-x)}\text{X}_3$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50%  $\text{CeX}_3$  dotiert sein kann, wobei x 0 bis 1 betragen kann, Ln

ein Seltenerdmetall, das nicht La ist, und X ein wie weiter oben genanntes Halogen bedeutet,

- $\text{La}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{Br}_3$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50%  $\text{CeBr}_3$  dotiert sein kann, wobei  $x$  0 bis 1 betragen kann,
- $\text{La}_x\text{Lu}_{(1-x)}\text{Br}_3$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50%  $\text{CeBr}_3$  dotiert sein kann, wobei  $x$  0 bis 1 betragen kann,
- $\text{Ln}'_x\text{Ln}''_{(1-x)}\text{X}'_{3(1-y)}\text{X}''_{3y}$ , in welchem  $\text{Ln}'$  und  $\text{Ln}''$  zwei verschiedene Seltenerdmetalle vom Typ Ln sind, X und  $\text{X}''$  zwei verschiedene Halogene vom Typ X, insbesondere Cl und Br, sind,  $x$  0 bis 1 und  $y$  0 bis 1 betragen kann,
- $\text{RbGd}_2\text{Br}_7$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50 Gew.-%  $\text{CeBr}_3$  dotiert sein kann,
- $\text{RbLn}_2\text{Cl}_7$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50 Gew.-%  $\text{CeCl}_3$  dotiert sein kann,
- $\text{RbLn}_2\text{Br}_7$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50 Gew.-%  $\text{CeBr}_3$  dotiert sein kann,
- $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50 Gew.-%  $\text{CeCl}_3$  dotiert sein kann,
- $\text{CsLn}_2\text{Br}_7$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50 Gew.-%  $\text{CeBr}_3$  dotiert sein kann,
- $\text{K}_2\text{LaCl}_5$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50 Gew.-%  $\text{CeCl}_3$  dotiert sein kann, und
- $\text{K}_2\text{LaI}_5$ , das insbesondere mit 0,1 bis 50 Gew.-%  $\text{CeI}_3$  dotiert sein kann.

**[0020]** Dabei bezieht sich die Bezeichnung "Dotiermittel" oder "dotiert" auf ein Seltenerdmetall als Nebenbestandteil, das ein oder mehrere als Hauptbestandteile vorliegende Seltenerdmetalle substituiert, wobei die Nebenbestandteile und die Hauptbestandteile unter dem Symbol Ln zusammengefasst sind.

**[0021]** So kann die Erfindung insbesondere zu einem Block führen, in welchem Ln La oder Ce und X Cl oder Br bedeutet.

**[0022]** Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines Blocks, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine Stufe der Erhitzung eines Gemisches aus einerseits mindestens einer Verbindung, die mindestens eine Ln-X-Bindung enthält, und andererseits  $\text{NH}_4\text{X}$  umfasst, wobei diese Verbindung und  $\text{NH}_4\text{X}$  wenigstens teilweise in einem Komplex vereinigt sein können, diese Stufe zu einer geschmolzenen Masse führt, die das Halogenid mit der Formel  $\text{A}_e\text{Ln}_r\text{X}_{(3f+e)}$  umfasst, auf diese Erhitzungsstufe nach Erhalten der geschmolzenen Masse eine Abkühlungsstufe folgt und diese Erwärmungsstufe, nachdem 300°C erreicht worden sind, niemals auf unter 200°C vor Erhalten der geschmolzenen Masse zurückfällt.

**[0023]** Die Verbindung, die mindestens eine Ln-X-Bindung enthält, kann die Formel  $\text{A}_r\text{Ln}_s\text{O}_u\text{X}_{r+3s-2u}$  besitzen, in welcher A, X und Ln die bereits angegebene Bedeutung haben und r, s und u ganze oder gebrochene Werte bedeuten, die kumulativ folgende Bedingungen erfüllen:

r kann 0 bis 2s betragen,

s ist größer als oder gleich 1 und

u kann 0 bis s betragen,

wobei diese Verbindung mit Wasser oder  $\text{NH}_4\text{X}$  gegebenenfalls komplexiert sein kann.

**[0024]** In der Verbindung, die mindestens eine Ln-X-Bindung enthält, hat Ln den Oxidationsgrad 3 und hat, falls es vorhanden ist, A den Oxidationsgrad 1. Insbesondere kann r gleich Null sein. Insbesondere kann u Null sein.

**[0025]** Vorzugsweise ist in der Verbindung, die mindestens eine Ln-X-Bindung enthält, die mit Ln verbundene Sauerstoffmenge derart, dass die Halogenidoxidmenge, die durch das Auflösungsverfahren erhalten wird, weniger als gewichtsmäßige 100 ppm beträgt.

**[0026]** Die Verbindung, die mindestens eine Ln-X-Bindung enthält, kann ein Seltenerdmetallhalogenid oder ein hydratisiertes Seltenerdmetallhalogenid sein. Sie kann beispielsweise die Formel  $\text{LnX}_3$  oder  $\text{LnX}_3\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  haben, wobei n 1 bis 10 beträgt, oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen, deren Formeln weiter oben angegeben worden sind, sein.

**[0027]** Die Verbindung, die mindestens eine Ln-X-Bindung enthält, kann auch ein Seltenerdmetallhalogenidoxid sein. Sie kann die Formel  $\text{LnXO}$  haben oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen, deren Formeln weiter oben angegeben worden sind, sein. Es ist bevorzugt, das Vorhandensein von  $\text{LnXO}$  im Ausgangsgemisch zu vermeiden. So ist es bevorzugt, dass das Ausgangsgemisch weniger als gewichtsmäßige 100 ppm  $\text{LnXO}$  enthält. Im Allgemeinen handelt es sich um ein pulverförmiges Seltenerdmetallhalogenid, das einen geringen Anteil an Halogenidoxid und Wasser enthält. Das Gemisch kann auch einen Komplex aus einem Seltenerdmetallhalogenidoxid und  $\text{NH}_4\text{X}$  umfassen.

**[0028]** Das Gemisch kann auch Wasser in freier oder komplexierter Form, beispielsweise mit dem Seltenerdmetallhalogenid, enthalten. Überraschenderweise kann die Wassermenge sehr groß sein, ohne dass sich dies

durch das Erhalten eines größeren Halogenidoxidanteils an dem erfindungsgemäßen fertigen polykristallinen Block bemerkbar machte, wenn das Gemisch eine ausreichende  $\text{NH}_4\text{X}$ -Menge enthält.

**[0029]** Das Gemisch kann selbst beispielsweise bis zu 20 Gew.-% Wasser und sogar noch mehr enthalten. Es kann auch beispielsweise weniger als 16 Gew.-% Wasser und sogar weniger als 5 Gew.-% Wasser enthalten.

**[0030]** Das Gemisch aus einerseits mindestens einer Verbindung, die mindestens eine  $\text{Ln}\text{-X}$ -Bindung enthält, und andererseits  $\text{NH}_4\text{X}$ , wobei diese beiden Verbindungen gegebenenfalls wenigstens teilweise in komplexierter Form vorliegen, umfasst ausreichend  $\text{NH}_4\text{X}$ , damit der fertige Block weniger als 0,2 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid, sogar weniger als 0,1 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid, sogar weniger als 0,05 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid, und sogar weniger als 0,02 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid enthält.

**[0031]** Vorzugsweise sind die  $\text{Ln}$ -Atome in der Verbindung nur mit  $\text{X}$ -Atomen oder mit Sauerstoffatomen oder  $\text{A}$ -Atomen verbunden. Das ist insbesondere der Fall bei einem Komplex mit der Formel  $\text{LnX}_3\cdot(\text{NH}_4\text{X})_x$ , in welcher die  $\text{Ln}$ -Atome nur mit  $\text{X}$ -Atomen verbunden sind. Hier wird vorausgesetzt, dass kein Atom, das zu  $\text{NH}_4\text{X}$  gehört, mit den  $\text{Ln}$ -Atomen verbunden ist.

**[0032]** Vorzugsweise wird in das Gemisch eine  $\text{NH}_4\text{X}$ -Menge eingeführt, die mindestens die Summe der zwei folgenden Mengen ist:

- A) eine Molzahl von  $\text{NH}_4\text{X}$ , die einmal und vorzugsweise dreimal die Molzahl von  $\text{Ln}$ , das nicht mit Sauerstoff verbunden ist, ist und
- B) eine Molzahl von  $\text{NH}_4\text{X}$ , die dreimal und vorzugsweise fünfmal die Molzahl der mit  $\text{Ln}$  verbundenen Sauerstoffatome ist.

**[0033]** Insbesondere kann in das Gemisch eine  $\text{NH}_4\text{X}$ -Menge eingeführt werden, die mindestens die Summe der zwei folgenden Mengen ist:

- A) eine Molzahl von  $\text{NH}_4\text{X}$ , die dreimal die Molzahl von nicht mit Sauerstoff verbundenem  $\text{Ln}$  ist, und
- B) eine Molzahl von  $\text{NH}_4\text{X}$ , die fünfmal die Molzahl von mit  $\text{Ln}$  verbundenen Sauerstoffatomen ist.

**[0034]** Dabei ist es selbstverständlich, dass, wenn  $\text{NH}_4\text{X}$  im Rahmen der Berechnung von A) gezählt wird, dasselbe  $\text{NH}_4\text{X}$  nicht im Rahmen der Berechnung von B) berücksichtigt werden darf, und umgekehrt. Wenn das Gemisch keinen mit  $\text{Ln}$  verbundenen Sauerstoff enthält, ist die  $\text{NH}_4\text{X}$ -Menge für B) allein gleich Null.

**[0035]** Im Rahmen der vorliegenden Patentanmeldung ist festzustellen, dass die Molzahl der mit  $\text{Ln}$  verbundenen Sauerstoffatome gleich der Molzahl Halogenidoxid mit der Formel  $\text{LnOX}$  ist, wie sie durch das im Folgenden beschriebene Auflösungsverfahren erhalten worden ist. Ausgehend von der Halogenidoxidmasse, die durch das Auflösungsverfahren erhalten worden ist, kann somit leicht die Molzahl der mit  $\text{Ln}$  verbundenen Sauerstoffatome berechnet werden, wobei berücksichtigt wird, dass das Halogenidoxid die Formel  $\text{LnOX}$  hat. Im Fall des Vorhandenseins von A (im Allgemeinen  $\text{Rb}$  oder  $\text{Cs}$ ) geht unter Berücksichtigung der Tatsache, dass dieses Atom eine sehr geringe Neigung hat, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, sein Vorhandensein in die Berechnungen der  $\text{NH}_4\text{X}$ -Mengen nicht ein.

**[0036]** Dabei ist es selbstverständlich, dass, um diese Menge zu berechnen, es erforderlich ist, alle in dem Gemisch vorhandenen  $\text{NH}_4\text{X}$ -Moleküle zu berücksichtigen, unabhängig davon, ob das  $\text{NH}_4\text{X}$  gegebenenfalls komplexiert ist, beispielsweise mit einem Seltenerdmetallhalogenid.

**[0037]** Das Gemisch kann einen Komplex aus der Verbindung, die mindestens eine  $\text{Ln}\text{-X}$ -Bindung enthält, und  $\text{NH}_4\text{X}$  umfassen. Dieser Komplex kann beispielsweise durch Nasschemie gemäß folgendem Prinzip hergestellt werden:

Zunächst wird ein Seltenerdmetallsalz wie ein Seltenerdmetalloxid oder ein hydratisiertes Seltenerdmetallhalogenid in der entsprechenden Wasserstoffsäure (das heißt  $\text{HCl}$ , wenn es gewünscht wird, ein Chlorid zu erhalten, und  $\text{HBr}$ , wenn es gewünscht wird, ein Bromid zu erhalten) gelöst. In diesem Stadium wird  $\text{AX}$  (A ist im Allgemeinen  $\text{Rb}$  oder  $\text{Cs}$ ) zugegeben, wenn ein A enthaltendes Halogenid gewünscht wird. Zu der Lösung wird Ammoniumhalogenid, vorzugsweise 1 bis 4 mol Ammoniumhalogenid pro Mol Seltenerdmetallhalogenid, derart zugegeben, dass eine Lösung erhalten wird. Wenn es erwünscht ist, am Ende ein Halogenid eines Seltenerdmetalls  $\text{Ln}$ , das mit einem anderen Seltenerdmetall  $\text{Ln}'$  (tatsächlich einem  $\text{Ln}'\text{-Halogenid}$ ) wie Cer dotiert ist, zu erhalten, genügt es, während der Auflösung in der Wasserstoffsäure den gewünschten  $\text{Ln}'\text{-Anteil}$  (beispielsweise 10%  $\text{CeX}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ , zu einer Lösung, die aus  $\text{LaX}_3(\text{H}_2\text{O})_7$  erhalten worden ist, wenn es gewünscht wird, am

Ende mit 10% CeX<sub>3</sub> dotiertes wasserfreies LnX<sub>3</sub> zu erhalten) zuzugeben.

**[0038]** Die Lösung wird anschließend in einem Trockenschrank oder durch ein beliebiges geeignetes Mittel getrocknet. Das erhaltene Salz mit der Formel LnX<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>X)<sub>x</sub>, mit x = 3,5, ist stabil und kann in dichten Blechgefäßen gelagert werden.

**[0039]** Das Gemisch aus einerseits mindestens einer Verbindung, die mindestens eine Ln-X-Bindung enthält, und andererseits NH<sub>4</sub>X wird anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen. Für diese Wärmebehandlung wird das Gemisch im Allgemeinen in einen Tiegel gefüllt, der aus Platin, Kohlenstoff wie Graphit, Molybdän, Tantal, Bornitrid oder Siliciumdioxid sein kann. Der Tiegel kann auch aus Graphit, der mit Pyrokohlenstoff beschichtet ist, oder aus Graphit, der mit Siliciumcarbid beschichtet ist, oder aus Graphit, der mit Bornitrid beschichtet ist, sein. Vorzugsweise wird für den Schmelzvorgang ein Tiegel verwendet, der die Entnahme des Blocks in der Kälte erlaubt. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blöcke wird vorzugsweise ein Tiegel verwendet, der aus einem Material hergestellt ist, das mindestens 20 Gew.-% Kohlenstoff enthält. Ein solches Material kann beispielsweise aus Kohlenstoff oder Graphit, amorphem Kohlenstoff (bzw. glasartigem Kohlenstoff), mit Pyrokohlenstoff (auch glasartigem Kohlenstoff) beschichtetem Graphit, mit Siliciumcarbid beschichtetem Graphit oder mit Bornitrid (das pyrolytisch sein kann) beschichtetem Graphit sein. Der Tiegel kann somit mit einer Schicht aus Pyrokohlenstoff überzogen sein. Das Material kann einerseits ein aus Graphit bestehendes Substrat und andererseits eine Beschichtung umfassen, wobei diese Beschichtung aus Pyrokohlenstoff, aus Siliciumcarbid oder Bornitrid (das pyrolytisch sein kann) bestehen kann. Die Beschichtung dient insbesondere dazu, die Porosität des Graphits zu verschließen.

**[0040]** Der Tiegel wird anschließend in einen abgedichteten Ofen gestellt, dessen Atmosphäre gereinigt werden ist, um sie inert zu machen, beispielsweise unter primärem Vakuum gereinigt und anschließend mit einem trockenen Stickstoffstrom gespült worden ist. Die Ofentemperatur wird anschließend forschreitend bis auf mindestens 400°C erhöht. Das Wasser tritt aus dem Komplex aus, anschließend sublimiert NH<sub>4</sub>X und scheidet sich auf den kalten Teilen nach dem Ofen ab. Dabei ist es von Bedeutung, dass das Gemisch vor der Umgebungsluft geschützt wird und sich ordnungsgemäß unter der inerten Atmosphäre befindet, insbesondere ab 300°C und vorzugsweise ab 200°C. Deshalb findet ein potentieller Luftzutritt zu der Vorrichtung nach der Stelle, an welcher sich das NH<sub>4</sub>X niederschlägt, derart statt, dass die Luft nicht bis zu dem zu reinigenden Gemisch zurückgelangen kann.

**[0041]** Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das NH<sub>4</sub>X im Allgemeinen im Überschuss in dem Gemisch vorhanden ist, steigt die tatsächliche Temperatur des Gemisches im Allgemeinen bis auf einen Halt, der der Temperatur der Entfernung des NH<sub>4</sub>X entspricht, und dies auch, wenn die Solltemperatur konstant zunimmt. Im Fall des NH<sub>4</sub>Cl befindet sich dieser Halt auf zwischen 300 und 400°C. Dies gilt nicht nur, wenn das NH<sub>4</sub>X zu Beginn in freier Form vorliegt, sondern auch, wenn es in komplexierter Form vorliegt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die erhitze Masse viel weniger NH<sub>4</sub>X nach diesem Halt enthält, hätte man erwarten können, dass dieses Gemisch anschließend ausgehend von den in der gasförmigen Umgebung vorhandenen Verunreinigungen (Vorhandensein von Wasser und Sauerstoff) leicht oxidiert, und dies umso mehr, je höher die Temperatur ist (in diesem Stadium beträgt die Temperatur der erhitzen Masse im Allgemeinen mehr als 300°C). Von der Anmelderin ist festgestellt worden, dass dies nicht der Fall ist und es möglich ist, die Oxidation des Seltenerdmetallhalogenids zu beherrschen.

**[0042]** Nach dem anfänglichen Halten des NH<sub>4</sub>X muss die Temperatur anschließend schnell bis auf eine Temperatur erhöht werden, die ausreicht, um das gewünschte Seltenerdmetallhalogenid zu schmelzen (beispielsweise 880°C für LaCl<sub>3</sub>). Nach dem anfänglichen Halten des NH<sub>4</sub>X, im Allgemeinen zwischen 300 und 400°C, kann das im Verhältnis zum Anfang bereits umgewandelte Gemisch (da es NH<sub>4</sub>X verloren hat) mit einer Geschwindigkeit von über 50°C/Stunde, selbst über 100°C/Stunde, über 150°C/Stunde, und sogar über 200°C/Stunde erhitzt werden. Im Allgemeinen beträgt die Erwärmungsgeschwindigkeit weniger als 600°C/Stunde unter Berücksichtigung der Tatsache, dass es im Allgemeinen erforderlich ist, die Materialien der Vorrichtung in Abhängigkeit von ihrer Hitzeschockbeständigkeit vorsichtig zu behandeln. Wenn das erhitze Material geschmolzen ist, ist es bevorzugt, eine Temperatur von oberhalb der Schmelztemperatur mindestens eine Stunde lang, im Allgemeinen zwischen einer und sechs Stunden lang, einzuhalten.

**[0043]** Beim Erhitzen des Gemisches wird, nachdem das Gemisch sich auf einer Temperatur von über 300°C befindet, dessen Temperatur weder auf die Umgebungstemperatur noch auf eine Temperatur von unterhalb von 200°C sinken gelassen, bevor nicht die Schmelze des gewünschten Seltenerdmetallhalogenids erreicht worden ist. Dabei ist es bevorzugt, das Gemisch bis zur Schmelze in einer einzigen Erwärmungsstufe zu erhitzen, ohne dabei die Temperatur, auch nicht zeitweilig, vor Erhalten der geschmolzenen Masse, die das ge-

schmolzene Halogenid umfasst, abzusenken. Die gesamte Erwärmungsstufe (von der Umgebungstemperatur bis zum Schmelzen) kann im Allgemeinen innerhalb von weniger als 10 Stunden, selbst weniger als 6 Stunden, und sogar weniger als 4 Stunden durchgeführt werden.

**[0044]** Die geschmolzene Masse kann anschließend schnell abgekühlt werden. Es wird so ein Block aus wasserfreiem Seltenerdmetallhalogenid gewonnen, das weniger als 0,1 Gew.-% Wasser und weniger als 0,2 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid, selbst weniger als 0,1 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid, selbst weniger als 0,05 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid und sogar weniger als 0,02 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid umfasst. Dieser Block lässt sich leicht handhaben und lagern. Im Allgemeinen können Blöcke von mindestens 1 g pro Einheit, selbst von mindestens 10 g pro Einheit, selbst von mindestens 50 g pro Einheit, und sogar von mindestens 500 g pro Einheit hergestellt werden. Diese Blöcke besitzen im Allgemeinen eine scheinbare Dichte von mindestens 75%, selbst von mindestens 80%, und sogar von mindestens 85% der theoretischen Dichte, vorausgesetzt, dass die theoretische Dichte diejenige ist, die demselben Material, das frei von Porositäten ist, entspricht. Der erfindungsgemäße Block ist polykristallin und enthält eine Vielzahl von Körnern, die jeweils kleine Einkristalle sind. Ein Block enthält im Allgemeinen mindestens 100 Körner und sogar mindestens 1000 Körner. Jedes Korn des Blocks macht nicht mehr als 10% der Masse des gesamten Blocks aus.

**[0045]** Das Ammoniumhalogenid, das auf den kalten Teilen nach dem Ofen kondensiert ist, kann wenigstens teilweise, beispielsweise in dem erfindungsgemäßen Verfahren, wiederverwendet werden.

**[0046]** Zur Messung des Anteils an Halogenidoxiden in einem Seltenerdmetallhalogenid genügt es, sie mit Wasser abzutrennen (beispielsweise bei Umgebungstemperatur), da die Halogenidoxide in Wasser unlöslich sind, während die Halogenide löslich sind. Die Halogenidoxide können durch Filtration, beispielsweise über einen Filter aus Polypropylen (PP) gewonnen und anschließend bei 120°C getrocknet werden. Für den Fall, in welchem das Halogenid A (im Allgemeinen Rb oder Cs) enthält, führt dieses Verfahren zur Auflösung des AX, da A kein Halogenidoxid bildet. Dieses als "Auflösungsverfahren" oder als "Verfahren der unlöslichen Bestandteile" bezeichnete Verfahren führt ordnungsgemäß, selbst bei Vorhandensein von A im Halogenid, zur Bestimmung des Anteils an Halogenidoxid mit der Formel  $\text{LnXO}$ .

**[0047]** Der erfindungsgemäße Block kann gemäß Patentanspruch 29 als Ausgangsstoff verwendet werden, der zum Züchten von Kristallen (im Allgemeinen Einkristallen) entsprechend den bekannten Verfahren wie dem Bridgman-, Kyropoulos oder Czochralski-Verfahren oder dem Züchten durch das Gradientenwanderungsverfahren (englisch "gradient freeze method") dient. Diese Einkristalle gemäß Patentanspruch 31 sind sehr rein und können als Szintillatormaterial dienen. Diese Kristallherstellung wird in einer neutralen Atmosphäre (beispielsweise Stickstoff oder Argon) durchgeführt, wobei aber diese Atmosphäre auch relativ hohe Gehalte an Wasser und Sauerstoff enthalten kann, das heißt derart, dass die Summe der Wasser- und Sauerstoffmasse in der Gasatmosphäre kleiner als gewichtsmäßige 200 ppm ist. Im Allgemeinen beträgt während der Herstellung des Kristalls (der im Allgemeinen ein Einkristall ist) der Wassergehalt der inerten Atmosphäre gewichtsmäßige 10 bis 180 ppm und der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre gewichtsmäßige 0,5 bis 2 ppm.

**[0048]** Aufgrund der kleinen Oberfläche des Blocks (der Blöcke), der (die) als Ausgangsstoff verwendet wird (werden), und weiterhin aufgrund der Tatsache, dass sich diese Oberfläche während des Temperaturanstiegs bis zur Schmelze nicht vergrößert, ist der fertige Einkristall sehr rein und weist eine bemerkenswerte Szintillationsausbeute auf. Somit betrifft die Erfindung auch einen Einkristall mit der Formel  $\text{A}_{\text{e}}\text{Ln}_x\text{X}_{(3\text{f}-\text{e})}$ , deren Symbole dieselbe Bedeutung wie weiter oben haben, wobei dieser Einkristall weniger als 0,2 Gew.-%, selbst weniger als 0,1 Gew.-%, selbst weniger als 0,05 Gew.-%, und sogar weniger als 0,02 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid enthält. Dies gilt insbesondere, wenn Ln aus La, Gd, Y, Lu und Ce und wenn X aus Cl und Br ausgewählt ist. Insbesondere kann auf folgende Einkristalle Bezug genommen werden:

- diejenigen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Br}_3$ , in welcher Ln aus Lanthanoiden oder Gemischen aus Lanthanoiden der Gruppe La, Gd, Y, Lu und insbesondere aus den Lanthanoiden oder Gemischen aus Lanthanoiden der Gruppe La und Gd ausgewählt ist, und in welcher x den molaren Anteil der Substitution von Ln durch Cer bedeutet, wobei x größer als oder gleich 0,01 Mol-% und streng weniger als 100 Mol-% beträgt, und
- mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cl}_3$ , in welcher Ln aus den Lanthanoiden oder den Gemischen aus Lanthanoiden der Gruppe Y, La, Gd und Lu und insbesondere aus den Elementen oder Gemischen aus Elementen der Gruppe La, Gd und Lu ausgewählt ist, und in welcher x den molaren Anteil der Substitution von Ln durch Cer bedeutet, wobei x mehr als oder gleich 1 Mol-% und streng weniger als 100 Mol-% beträgt.

**[0049]** Die weiter oben genannten Wachstumsverfahren können einen Einkristall mit großen Abmessungen, das heißt mit mindestens 1 cm<sup>3</sup>, selbst mit mindestens 10 cm<sup>3</sup>, und sogar mit mindestens 200 cm<sup>3</sup>, ergeben. Dieser Einkristall kann anschließend auf eine für die gewünschte Verwendung geeignete Größe zugeschnitten werden.

**[0050]** Der erfindungsgemäß Einkristall weist aufgrund seiner hohen Reinheit eine besonders große Lichtausbeute auf. Diese Lichtausbeute kann insbesondere relativ zu derjenigen eines Kristalls aus mit gewichtsmäßigen 600 ppm T1-Iodid dotiertem NaI, dessen Energieauflösung bei 622 keV 6,8% beträgt, wobei die Integrationszeit 1 µs und die radioaktive Quelle Cs 137 bei 622 keV ist, gemessen werden. Die Kopplung zwischen den Kristallen (NaI oder Seltenerdmetallhalogenid) und dem Photomultiplier erfolgt mittels eines bis zu 320 nm transparenten Siliconfetts. Selbstverständlich ist die zum Photomultiplier zeigende Ausgangsseite des NaI poliert. Unter diesen Messbedingungen erlaubt die Erfindung das Erhalten von Lichtausbeuten von mindestens 90% derjenigen des mit T1 dotierten NaI-Kristalls, auf alle Fälle von mehr als derjenigen, die mit Kristallen erhalten wird, die nicht erfindungsgemäß sind.

**[0051]** Der Kristall oder Einkristall kann insbesondere in einem Tiegel aus Platin, Graphit oder mit Pyrokohlenstoff beschichtetem Graphit hergestellt werden.

**[0052]** In den folgenden Beispielen wurde die Energieauflösung auf folgende Weise gemessen: Aus dem Einkristall wurde ein 10 mm × 10 mm × 5 mm großes Stück herausgeschnitten. Alle Seiten dieses Stücks bis auf eine der großen Seiten von 10 mm × 10 mm wurden schnittroh gelassen, und die Seite, auf welcher es mit dem Photomultiplier (PMT) gekoppelt wurde, wurde poliert. Der Kristall wurde in mehrere Dicken eines Bandes aus PTFE (Teflon), bis auf die Seite, über welche er mit dem PMT gekoppelt wurde, eingehüllt. Die Herstellung des Kristalls wurde in einem Handschuhkasten durchgeführt, dessen Taupunkt unterhalb von –40°C lag.

#### Beispiel 1: wasserfreies LaCl<sub>3</sub>

**[0053]** 433 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden mit 1380 ml 37%iger HCl, die in 2450 ml Wasser verdünnt worden war, angegriffen. Es wurden 497 g NH<sub>4</sub>Cl zugegeben. Anschließend wurde das überschüssige Wasser und die überschüssige HCl durch Erhitzen auf 100°C verdampft, um den Komplex LaCl<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>Cl)<sub>3,5</sub> zu erhalten, welcher 0,7 Gew.-% Wasser, gemessen nach Karl Fischer, enthielt. Der Komplex LaCl<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>Cl)<sub>3,5</sub> ist eine Verbindung, die mindestens eine Ln-X-Bindung umfasst, da sie La-Cl-Bindungen enthält. Sie ist ebenfalls an sich allein ein Gemisch im Sinne der Erfindung, das einerseits eine Verbindung mit einer Ln-X-Bindung und andererseits NH<sub>4</sub>X (in diesem Fall NH<sub>4</sub>Cl) umfasst. Weiterhin war in diesem Gemisch die NH<sub>4</sub>X-Menge derart, dass das Verhältnis von Molzahl NH<sub>4</sub>X zu Molzahl Ln, das nicht an Sauerstoff gebunden war, 3,5 betrug, was einem erfindungsgemäß bevorzugten Verhältnis entspricht. Weiterhin war nicht zu berücksichtigen, NH<sub>4</sub>X anstelle des mit Ln verbundenen Sauerstoffs zuzugeben, da das Ausgangsgemisch diesen Bindungstyp nicht enthält.

**[0054]** Durch Erhitzen mit einer Geschwindigkeit von 200°C/Stunde ab der Umgebungstemperatur bis zu 950°C wurden anschließend 200 g des Komplexes mit Sublimation von NH<sub>4</sub>Cl zersetzt und in einem Tiegel aus mit Pyrokohlenstoff beschichtetem Graphit geschmolzen, der in einem dichten Siliciumdioxidrohr unter Stickstoffspülung angeordnet war. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der Chloridoxidgehalt in dem fertigen Block, gemessen durch Auflösung, betrug 0,01 Gew.-%. Der Wassergehalt betrug weniger als 0,1 Gew.-% (Nachweisgrenze der angewendeten Methode). Der erhaltene Block hatte eine Masse von 651 g.

#### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel): wasserfreies LaCl<sub>3</sub>

**[0055]** Es wurde genau wie in Beispiel 1 verfahren, außer dass der Komplex durch ein wasserfreies LaCl<sub>3</sub>-Pulver ersetzt wurde, dessen Chloridoxidgehalt weniger als 0,02% betrug, dessen Teilchengröße submillimetrisch war und dessen Wassergehalt durch die Karl-Fischer-Methode nicht nachweisbar war.

**[0056]** Der durch Auflösung gemessene Chloridoxidgehalt im fertigen Block betrug 0,23 Gew.-%. Der Wassergehalt betrug weniger als 0,1 Gew.-%.

#### Beispiel 3: wasserfreies LaBr<sub>3</sub>:Ce

**[0057]** 300 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden durch 630 ml 47%ige HBr, die in 2330 ml Wasser verdünnt worden war, angegriffen. Es wurden 682 g NH<sub>4</sub>Br zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde über einen PP-Filter filtriert. Die Lösung wurde anschließend mit einem Rotationsverdampfer in einem 10-l-Kolben getrocknet. Der erhaltene Komplex,

der die Formel  $\text{LaBr}_3 \cdot (\text{NH}_4\text{Br})_{3,5}$  hatte, enthielt 0,23 Gew.-% Wasser, gemessen durch die Karl-Fischer-Methode. Anschließend wurden 142,6 g dieses Komplexes entnommen, der mit 0,5 Gew.-%  $(\text{NH}_4\text{Br})_{3,5}\text{CeBr}_3$  dotiert wurde, und mit 200°C/h unter Stickstoffspülung in einem Graphittiegel erhitzt. Es wurde 4 h 30 min lang auf 860°C gehalten. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der erschmolzene Rohling wog 76,61 g und enthielt nur 0,035% Bromidoxid,  $\text{LaOBr}$  (gemessen durch die Methode der unlöslichen Bestandteile). Der Wassergehalt betrug außerdem weniger als 0,1 Gew.-%.

**[0058]** Die hydrostatische Dichte dieses Blocks, gemessen durch Eintauchen in Hexan, betrug etwa 4,92 g/cm<sup>3</sup>, das heißt 87% der theoretischen Dichte, wodurch eine gute Verdichtung nachgewiesen wurde.

**[0059]** Der erschmolzene Block wurde anschließend für ein Wachstum im Bridgman-Ofen in einem Graphittiegel unter Stickstoffspülung verwendet. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der erhaltene Kristall war klar und frei von weißen Bromidoxideinschlüssen und von Bläschen. Der Bromidgehalt dieses Kristalls betrug 0,05 Gew.-%. Mehr als 80% der Masse dieses Kristalls waren für eine Verwendung als Szintillator geeignet.

#### Beispiel 4: wasserfreies $\text{LaBr}_3$ aus dem feuchten Komplex

**[0060]** Der Komplex  $\text{LaBr}_3 \cdot (\text{NH}_4\text{Br})_{3,5}$ , der wie im vorhergehenden Beispiel hergestellt worden war, aber derart angefeuchtet wurde, dass er 14,7 Gew.-% Wasser, gemessen nach Karl Fischer, enthielt, wurde verwendet. Anschließend wurden 124 g dieses Gemischs (Komplex + Wasser) entnommen, die mit 200°C/h unter Stickstoffspülung in einem Graphittiegel bis auf 860°C erhitzt wurden. Es wurde 4 h 30 min lang auf 860°C gehalten. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der erschmolzene Rohling wog 64,1 g und enthielt nur 0,034 Gew.-% Bromidoxid (gemessen durch die Methode der unlöslichen Bestandteile). Der Wassergehalt betrug weniger als 0,1 Gew.-%.

#### Beispiel 6: wasserfreies $\text{GdBr}_3$

**[0061]** 271,2 g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  wurden mit 796 g 48%iger HBr, die in 430 g Wasser verdünnt worden war, angegriffen. Anschließend wurden 661,2 g  $\text{NH}_4\text{Br}$  und 855 g Wasser zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde über PP filtriert. Die Lösung wurde anschließend mit einem Rotationsverdampfer in einem 10-l-Kolben getrocknet. Es wurden 1164 g des Komplexes  $(\text{NH}_4\text{Br})_{4,5}\text{GdBr}_3$  erhalten. Der erhaltene Komplex enthielt 6,3 Gew.-% Wasser, gemessen nach Karl Fischer. Anschließend wurden 254,7 g dieses Komplexes entnommen und mit 200°C/h unter Stickstoffspülung in einem Graphittiegel erhitzt. Es wurde 1 h 30 min lang auf 815°C gehalten. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der Rohling, der gesintert, aber nicht erschmolzen worden war, wog 104,9 g. Er war somit ein pulvormiger Feststoff, der unter Umgebungsbedingungen gebracht wurde. Der Ofen wurde erneut mit 92,7 g dieses gesinterten Rohlings gefüllt, der mit 200°C/h unter Stickstoffspülung in einem Graphittiegel erhitzt wurde. Es wurde 1 h 30 min lang auf 840°C gehalten. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der erschmolzene Rohling wog 92,7 g und enthielt 0,65 Gew.-%  $\text{GdOBr}$  (gemessen durch die Methode der unlöslichen Bestandteile), was zeigt, dass die Tatsache, dass der Block vor dem Schmelzen auf Umgebungstemperatur zurückgebracht wurde, kontraindiziert ist.

#### Beispiel 7: wasserfreies $\text{GdBr}_3$

**[0062]** Für diesen Versuch wurde der Komplex  $(\text{NH}_4\text{Br})_{4,5}\text{GdBr}_3$ , wie er in dem vorhergehenden Beispiel hergestellt worden war, verwendet. Der erhaltene Komplex enthielt 6,3 Gew.-% Wasser, gemessen nach Karl Fischer. Anschließend wurden 245,7 g dieses Komplexes entnommen, die mit 200°C/h unter Stickstoffspülung in einem Graphittiegel bis auf 840°C erhitzt wurden. Es wurde 1 h 30 min lang auf 840°C gehalten. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der erschmolzene Rohling wog 105,3 g und enthielt nur 0,038 Gew.-% Bromidoxid  $\text{GdOBr}$  (gemessen durch die Methode der unlöslichen Bestandteile). Dieses Ergebnis ist umso exemplarischer, als das Gadolinium ein schweres (genannt yttrisches) Seltenerdmetall ist, dessen Bromide gegenüber Hydratation sehr empfindlich sind.

#### Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel): Einkristall ausgehend von dem $\text{LaCl}_3$ -Pulver

**[0063]** Es wurde dasselbe Los aus wasserfreiem  $\text{LaCl}_3$ -Pulver wie dasjenige, das in Beispiel 2 verwendet wor-

den war, für ein Wachstum im Bridgman-Ofen in einem Graphittiegel unter einer Stickstoffspülung verwendet. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der erhaltene Kristall wies zahlreiche weiße Chloridoxideinschlüsse und Bläschen, die entlang der Ziehachse zu Fäden angeordnet waren, auf. Der Gehalt dieses Kristalls an Chloridoxid betrug 0,25 Gew.-%. Etwa 90 Gew.-% dieses Kristalls waren zur Verwendung als Szintillator ungeeignet.

Beispiel 9: wasserfreies  $\text{RbGd}_2\text{Cl}_7$

**[0064]** 138,2 g  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  wurden mit 242 g 37%iger HCl, die in 165 g Wasser verdünnt worden war, angegriffen. Die erhaltene Lösung wurde über PP filtriert. Anschließend wurden 433,8 g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  mit 750 g 37%iger HCl, die in 482 g Wasser verdünnt worden war, angegriffen. Nach vollständiger Auflösung wurde die filtrierte Rubidiumlösung zugegeben. Schließlich wurden 576,2 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 881 g Wasser zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde über PP filtriert. Der pH-Wert betrug ~0,32 und die Dichte der Lösung 1,24. Die Lösung wurde anschließend mit einem Rotationsverdampfer in einem 10-l-Kolben getrocknet. Es wurden 1227 g  $(\text{NH}_4\text{Cl})_9\text{RbGd}_2\text{Cl}_7$  erhalten. Anschließend wurden 142,6 g dieses Komplexes entnommen, die mit 200°C/h unter Stickstoffspülung in einem Graphittiegel auf 660°C erhitzt wurden. Es wurde 4 h 30 min lang auf 660°C gehalten. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der erschmolzen Rohling enthielt nur weniger als 0,05 Gew.-%  $\text{GdOCl}$  (gemessen durch die Methode der unlöslichen Bestandteile).

Beispiel 10: Synthese aus  $\text{LaOBr}$

**[0065]** Folgendes Gemisch wurde in einem Tiegel aus glasartigem Kohlenstoff hergestellt: 0,5874 g  $\text{LaOBr}$ , 1,3585 g  $\text{NH}_4\text{Br}$  (das heißt 5,5 mol) und 10,0678 g Komplex  $(\text{NH}_4\text{Br})_{3,5}\text{LaBr}_3$ . Das Gemisch wurde mit einer Geschwindigkeit von 200°C/h auf 830°C mit einem 2 h langen Halt auf dieser Temperatur erhitzt. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der unlösliche Anteil an dem fertigen Block betrug 0,19 Gew.-%.

Beispiel 11:  $\text{LaCl}_3$ -Einkristall

**[0066]** Es wurde ein Block aus 1 kg  $\text{LaCl}_3$  mit 10 Gew.-%  $\text{CeCl}_3$ , der erfindungsgemäß hergestellt worden war und dessen  $\text{LaOCl}$ -Gehalt weniger als 0,05 Gew.-% betrug, verwendet. Dieser Block wurde anschließend für eine Bridgman-Züchtung im Graphittiegel eingesetzt. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der erhaltene Kristall war sehr klar. Sein Chloridoxidgehalt, gemessen durch die Methode der unlöslichen Bestandteile, betrug weniger als 0,05%. Anschließend wurde aus diesem Kristall ein Stück von 10 mm × 10 mm × 5 mm herausgeschnitten, von welchem die Szintillationsausbeute mit einem Stück aus  $\text{NaI:Tl}$  ( $\text{NaI}$ , dotiert mit gewichtsmäßigen 600 ppm Tl-Iodid) gemäß der folgenden Vorschrift verglichen wurde:

Photomultiplier:	Hamamatsu R-1306
Referenz:	$\text{NaI}$ -Kristall mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Länge von 50 mm
Integrationszeit:	1 $\mu\text{s}$
Radioaktive Quelle:	$\text{Cs}^{137}$ bei 622 keV.

**[0067]** Die Lichtemission des  $\text{LaCl}_3$ -Kristalls betrug 93% derjenigen des  $\text{NaI}$ -Referenzkristalls. Seine Energieauflösung betrug 3,6%. Die Hauptkomponente der Abklingzeit der Szintillation betrug 27 Nanosekunden.

Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel):  $\text{LaCl}_3$ -Einkristall

**[0068]** Es wurde 1 kg handelsübliches  $\text{LaCl}_3$ - und  $\text{CeCl}_3$ -Pulver verwendet (Gehalt an  $\text{LaOX}$  und Wasser von Beispiel 2). Die  $\text{CeCl}_3$ -Masse machte 10% der Masse des Gemischs aus diesen beiden Pulvern aus. Sie wurden in einem Graphittiegel geschmolzen, und es wurde ein Kyropoulos-Wachstum (KC 01) durchgeführt. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der erhaltene Kristall war leicht milchig. Sein Gehalt an unlöslichen Bestandteilen betrug 0,1 Gew.-%. Aus diesem Kristall wurde ein 10 mm × 10 mm × 5 mm großes Stück herausgeschnitten, wovon die Szintillationsausbeute mit einem  $\text{NaI:Tl}$ -Stück gemäß derselben Vorschrift wie für das vorhergehende Beispiel verglichen wurde. Die Lichtemission des  $\text{LaCl}_3$ -Kristalls betrug 83% derjenigen des  $\text{NaI}$ -Referenzkristalls. Seine Energieauflösung betrug 3,9%.

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel):  $\text{LaCl}_3$ -Einkristall

**[0069]** Es wurde ein Kristall durch das Bridgman-Züchten in einem Siliciumdioxidiegel gemäß der Lehre der Veröffentlichung IEEE transaction an Nuclear science: "Scintillation properties of  $\text{LaCl}_3$  crystals: Fast, efficient and High Energy resolution scintillators" hergestellt. Die  $\text{CeCl}_3$ -Masse machte 10% der Masse des Gemischs vor dem Züchten des Kristalls aus. Danach wurde aus diesem Kristall ein Stück mit  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  herausgeschnitten, wovon die Szintillationsausbeute mit einem NaI:T1-Stück gemäß derselben Vorschrift wie für die zwei vorhergehenden Beispiele verglichen wurde. Die Lichtemission des  $\text{LaCl}_3$ -Kristalls betrug 87% derjenigen des NaI-Referenzkristalls. Seine Energieauflösung betrug 4,2%.

Beispiel 14:  $\text{LaBr}_3$ -Einkristall

**[0070]** Es wurden drei Blöcke aus  $\text{LaBr}_3$ , das mit 0,5 Gew.-%  $\text{CeBr}_3$  dotiert worden war, mit jeweils 1 kg, die erfindungsgemäß und derart hergestellt worden waren, dass der  $\text{LaOBr}$ -Gehalt  $< 0,05$  Gew.-% betrug, verwendet. Dieser Block wurde anschließend für ein Czochralski-Züchten in einem Graphittiegel eingesetzt. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der erhaltene Kristall war sehr klar. Der Chloridoxidgehalt dieses Blocks war durch die Methode der unlöslichen Bestandteile nicht messbar. Anschließend wurde aus diesem Kristall ein Stück mit  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  herausgeschnitten, wovon die Szintillationsausbeute mit einem NaI:T1-Stück gemäß der folgenden Vorschrift verglichen wurde:

- Photomultiplier: Hamamatsu R-1306,
- Referenz: Kristall aus NaI:T1 (NaI, dotiert mit gewichtsmässigen 600 ppm T1-Iodid) mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Länge von 50 mm,
- die Energieauflösung dieses Referenzkristalls betrug 6,8% auf dem Strahl des Cs 137,
- die vermessenen Kristalle wurden mit Teflon umhüllt und mit dem Photomultiplier (PMT) gekoppelt, indem ein Siliconöl (EDM fluid 200) verwendet wurde,
- Integrationszeit: 1  $\mu\text{s}$
- Radioaktive Quelle: Cs 137 bei 622 keV.

**[0071]** Die Lichtemission des  $\text{LaBr}_3$ -Kristalls betrug 147% derjenigen des NaI-Referenzkristalls. Seine Energieauflösung betrug 4,2%. Die Hauptkomponente der Abklingzeit der Szintillation betrug 39 Nanosekunden.

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel):  $\text{LaBr}_3$ -Einkristall

**[0072]** Ein Kristall, der durch das Bridgman-Züchten in einem Siliciumdioxidiegel gemäß den Lehren der Veröffentlichung "Applied physics Letters vom 03. Sept. 2001 (Bd. 79, Nr. 10) erhalten worden war, wurde anhand der vorhergehenden Versuche verglichen. Der Kristall enthielt ebenfalls 0,5 Gew.-%  $\text{CeBr}_3$ . Anschließend wurde aus diesem Kristall ein Stück mit  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  herausgeschnitten, wovon die Szintillationsausbeute mit einem NaI:T1-Stück gemäß derselben Vorschrift wie im vorhergehenden Beispiel verglichen wurde. Der Kristall war leicht milchig. Die Lichtemission des  $\text{LaBr}_3$ -Kristalls betrug 102% derjenigen des NaI-Referenzkristalls. Die Hauptkomponente der Abklingzeit der Szintillation betrug 38 Nanosekunden.

Beispiel 16:  $\text{LaCl}_3$ -Einkristall

**[0073]** Es wurden drei Blöcke aus  $\text{LaCl}_3$ , das mit 5 Gew.-%  $\text{CeCl}_3$  dotiert war, von jeweils 1 kg, die erfindungsgemäß und derart hergestellt worden waren, dass der  $\text{LaOCl}$ -Gehalt  $< 0,05$  Gew.-% betrug, verwendet. Dieser Block wurde anschließend für ein Bridgman-Züchten im Graphittiegel eingesetzt. Die Stickstoffatmosphäre enthielt etwa 50 gewichtsmäßige ppm Wasser und zwischen 1 und 2 gewichtsmäßige ppm Sauerstoff. Der erhaltene Kristall war sehr klar. Der Chloridoxidgehalt dieses Blocks war durch die Methode der unlöslichen Bestandteile nicht messbar. Er betrug weniger als 0,05 Gew.-%. Anschließend wurde aus diesem Kristall ein Stück mit  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  herausgeschnitten, wovon die Szintillationsausbeute mit einem NaI:T1-Stück gemäß der folgenden Vorschrift verglichen wurde:

- Photomultiplier: Hamamatsu R-1306,
- Referenz: Kristall aus NaI:T1 (NaI, dotiert mit gewichtsmäßigen 600 ppm T1-Iodid) mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Länge von 50 mm,
- die Energieauflösung dieses Referenzkristalls betrug 6,8% auf dem Strahl des Cs 137,
- die vermessenen Kristalle wurden in Teflon eingehüllt und mit dem Photomultiplier (PMT) gekoppelt, wobei ein Siliconöl (EDM fluid 200) verwendet wurde,
- Integrationszeit: 1  $\mu\text{s}$ ,
- Radioaktive Quelle: Cs 137 bei 622 keV.

**[0074]** Die Lichtemission des  $\text{LaCl}_3$ -Kristalls betrug 98% derjenigen des NaI-Referenzkristalls. Seine Auflösung betrug 4,6%. Die Hauptkomponente der Abklingzeit der Szintillation betrug 28 Nanosekunden.

Beispiel 17: wasserfreies  $\text{LaCl}_3$

**[0075]** Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, außer dass der Block in einem Platintiegel hergestellt wurde. Der fertige Block klebte am Tiegel und war viel schwerer als im Fall eines Tiegels aus mit Pyrokohlenstoff beschichtetem Graphit zu entnehmen.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Blocks aus mindestens 10 g Halogenid mit der Formel  $\text{A}_e\text{Ln}_f\text{X}_{(3f+e)}$ , in welcher Ln ein oder mehrere Seltenerdmetalle, X ein oder mehrere Halogenatome, die aus Cl, Br oder I ausgewählt sind, und A ein oder mehrere Alkalimetalle wie K, Li, Na, Rb oder Cs bedeutet, e Null sein kann und kleiner als oder gleich 3f ist und f größer als oder gleich 1 ist, wobei der Block weniger als 0,1 Gew.-% Wasser und weniger als 0,2 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid enthält, welches eine Stufe des Erhitzens eines Gemischs aus einerseits mindestens einer Verbindung, die mindestens eine Ln-X-Bindung enthält, und andererseits einer  $\text{NH}_4\text{X}$ -Menge, die für das Erhalten des gewünschten Halogenoxidanteils ausreicht, umfasst, wobei diese Verbindung und  $\text{NH}_4\text{X}$  wenigstens teilweise in einem Komplex kombiniert sein können, die Stufe zu einer geschmolzenen Masse führt, die ein Seltenerdmetallhalogenid mit der Formel  $\text{A}_e\text{Ln}_f\text{X}_{(3f+e)}$  umfasst, auf diese Erwärmungsstufe eine Abkühlstufe nach Erhalten der geschmolzenen Masse folgt und diese Erwärmungsstufe, nachdem 300°C erreicht worden sind, niemals auf unter 200°C vor Erhalten dieser geschmolzenen Masse zurückfällt.

2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung, die mindestens eine Ln-X-Bindung umfasst, die Formel  $\text{A}_r\text{Ln}_s\text{O}_u\text{X}_{r+3s-2u}$  hat, in welcher A, X und Ln die bereits angegebene Bedeutung haben und r, s und u Werte bedeuten, die gegebenenfalls nicht ganzzahlig sind und folgende Bedingungen kumulativ erfüllen:

r kann 0 bis 2s betragen,

s beträgt mehr als oder gleich 1 und

u kann 0 bis s betragen,

wobei diese Verbindung gegebenenfalls mit Wasser oder  $\text{NH}_4\text{X}$  komplexiert sein kann.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ln-Atome der Verbindung nur mit X- oder Sauerstoff- oder A-Atomen verbunden sind.

4. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhitzungsstufe durchgeführt wird, ohne die Temperatur vor Erhalten der geschmolzenen Masse zu senken.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhitzungsstufe ein Auf-Temperatur-Halten umfasst, das auf die Entfernung des  $\text{NH}_4\text{X}$  in die Gasphase zurückzuführen ist.

6. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhitzungsstufe mit einer Temperaturanstiegs geschwindigkeit von über 50°C/Stunde nach dem Auf-Temperatur-Halten durchgeführt wird.

7. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhitzungsstufe mit einer Temperaturanstiegs geschwindigkeit von über 100°C/Stunde nach dem Auf-Temperatur-Halten durchgeführt wird.

8. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhitzungsstufe mit einer Geschwindigkeit von über 150°C/Stunde nach dem Auf-Temperatur-Halten durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhitzungsstufe weniger als 10 Stunden dauert.

10. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhitzungsstufe weniger als 6 Stunden dauert.

11. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhitzungsstufe weniger als 4 Stunden dauert.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhitzungsstufe in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt wird, deren Gehalte an Wasser und an Sauerstoff derart sind, dass die Summe der Wasser- und der Sauerstoffmasse in der Gasatmosphäre weniger als gewichtsmäßige 200 ppm beträgt.

13. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der inerten Atmosphäre gewichtsmäßige 10 bis 180 ppm und der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre gewichtsmäßige 0,5 bis 2 ppm beträgt.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\text{NH}_4\text{X}$ -Menge mindestens die Summe der zwei folgenden Mengen ist:

A) eine Molzahl von  $\text{NH}_4\text{X}$ , die gleich dem Einfachen der Molzahl des nicht mit Sauerstoff verbundenen Ln ist, und

B) eine Molzahl von  $\text{NH}_4\text{X}$ , die gleich dem Dreifachen der Molzahl der mit Ln verbundenen Sauerstoffatome ist.

15. Verfahren nach dem vorhergehenden Ansprache, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\text{NH}_4\text{X}$ -Menge mindestens die Summe der zwei folgenden Mengen ist:

A) eine Molzahl von  $\text{NH}_4\text{X}$ , die gleich dem Dreifachen der Molzahl von nicht mit Sauerstoff verbundenem Ln ist, und

B) eine Molzahl von  $\text{NH}_4\text{X}$ , die gleich dem Fünffachen der Molzahl der mit Ln verbundenen Sauerstoffatome ist.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhitzungsstufe in einem Tiegel durchgeführt wird, der von einem Material gebildet ist, das mindestens 20 Gew.-% Kohlenstoff umfasst.

17. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Tiegel aus Kohlenstoff, glasartigem Kohlenstoff oder Graphit besteht.

18. Verfahren nach einem der zwei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Tiegel mit einer Schicht aus Pyrokohlenstoff überzogen ist.

19. Polykristalliner Block aus mindestens 1 g Halogenid mit der Formel  $\text{A}_e\text{Ln}_f\text{X}_{(3f+e)}$ , in welcher Ln ein oder mehrere Seltenerdmetalle, X ein oder mehrere Halogenatome, die aus Cl, Br oder I ausgewählt sind, und A ein oder mehrere Alkalimetalle wie K, Li, Na, Rb oder Cs bedeutet und e und f solche Werte bedeuten, dass – e, das Null sein kann, weniger als oder gleich 3f und – f mehr als oder gleich 1 beträgt, und welches weniger als 0,1 Gew.-% Wasser und weniger als 0,2 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid enthält.

20. Block nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass er weniger als 0,1 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid enthält.

21. Block nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass er weniger als 0,05 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid enthält.

22. Block nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass er weniger als 0,02 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid enthält.

23. Block nach einem der ihn betreffenden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 10 g wiegt.

24. Block nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 50 g wiegt.

25. Block nach einem der ihn betreffenden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er eine scheinbare Dichte von mindestens 75% der theoretischen Dichte, die demselben Material, das frei von Porositäten ist, entspricht, aufweist.

26. Block nach einem der ihn betreffenden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Ln La oder Ce und X Cl oder Br bedeutet.

27. Block nach einem der ihn betreffenden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass keins seiner Körner mehr als 10% der Masse des gesamten Blocks ausmacht.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Block einer von denjenigen der Ansprüche 19 bis 27 ist.

29. Verwendung von mindestens einem Block nach einem der ihn betreffenden vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung eines Kristalls, die das Schmelzen des Blocks umfasst.

30. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Kristall ein Ein-kristall ist.

31. Einkristall mit der Formel  $A_eLn_fX_{(3f+e)}$ , in welcher Ln ein oder mehrere Seltenerdmetalle, X ein oder mehrere Halogenatome, die aus Cl, Br oder I ausgewählt sind, und A ein oder mehrere Alkalimetalle wie K, Li, Na, Rb oder Cs bedeutet und e und f solche Werte bedeuten, dass

- e, das gleich Null sein kann, weniger als oder gleich 3f und
- f mehr als oder gleich 1 beträgt,

und welcher weniger als 0,1 Gew.-% Seltenerdmetallhalogenidoxid enthält.

32. Einkristall nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass sein Halogenidoxidegehalt weniger als 0,05 Gew.-% beträgt.

33. Einkristall nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass sein Halogenidoxidegehalt weniger als 0,02 Gew.-% beträgt.

34. Einkristall nach einem der ihn betreffenden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Ln aus La, Gd, Y, Lu und Ce und X aus Cl und Br ausgewählt ist.

35. Einkristall nach einem der ihn betreffenden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sein Volumen mindestens  $10 \text{ cm}^3$  beträgt.

36. Einkristall nach einem der ihn betreffenden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass seine Lichtausbeute mindestens 90% derjenigen eines Kristalls aus NaI, das mit gewichtsmäßigen 600 ppm Tl-Iodid dotiert ist, dessen Energieauflösung bei 622 keV 6,8% und dessen Integrationszeit 1  $\mu\text{s}$  und die radioaktive Quelle Cs 137 mit 622 keV ist, beträgt.

37. Einkristall nach einem der ihn betreffenden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass seine Energieauflösung weniger als 5% beträgt.

38. Einkristall nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass seine Energieauflösung weniger als 4% beträgt.

39. Einkristall nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass seine Energieauflösung weniger als 3,5% beträgt.

40. Einkristall nach einem der ihn betreffenden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Abklingzeit der Hauptkomponente weniger als 40 Nanosekunden beträgt.

41. Einkristall nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Abklingzeit der Hauptkomponente weniger als 30 Nanosekunden beträgt.

42. Einkristall nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Abklingzeit der Hauptkomponente weniger als 20 Nanosekunden beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen