



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103122483 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 29

(21) 申请号 201210564586. 5

C01F 17/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2003. 11. 13

(30) 优先权数据

02/14856 2002. 11. 27 FR

(62) 分案原申请数据

200380104320. 1 2003. 11. 13

(71) 申请人 圣戈班晶体及检测公司

地址 法国库伯瓦

(72) 发明人 A. 伊尔蒂斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 林森

(51) Int. Cl.

C30B 29/12 (2006. 01)

C30B 11/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

稀土卤化物块的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及稀土卤化物块的制备方法,具体是涉及一种式 $A_eLn_fX_{(3f+e)}$ 多晶卤化物块的制备方法,其中 Ln 代表一种或多种稀土;X 代表一种或多种选自 Cl、Br 或 I 的卤素原子;A 代表一种或多种碱金属,例如 K、Li、Na、Rb 或 Cs;e 可以是零,不大于 3f,f 不小于 1,水和卤氧化物含量低,所述的方法包括下述步骤:加热至少一种含有至少一种 Ln-X 键的化合物与足够量的 NH_4X 的混合物的步骤,以达到所需要的卤氧化物含量,所述的步骤得到一种含有稀土卤化物的熔块,所述的加热步骤后接一个冷却步骤,在达到 300℃ 之后而得到熔融块之前,加热步骤不降到 200℃ 以下。如此得到的块能生长具有显著闪烁性能的非常纯的单晶。

1. 式 $A_eLn_fX_{(3f+e)}$ 的单晶, 其特征在于其体积是至少 10cm^3 , 式中 Ln 代表一种或多种稀土, X 代表一种或多种选自 Cl、Br 或 I 的卤素原子, 而 A 代表一种或多种碱金属, e 和 f 代表下述值:

-e 小于或等于 3f,

-f 大于或等于 1,

它含有 0.1 重量%以下的稀土卤氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的单晶, 其中 e 是零。

3. 根据权利要求 1 所述的单晶, 其特征在于所述碱金属为 K、Li、Na、Rb 或 Cs。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的单晶, 其特征在于其卤氧化物的含量低于 0.05 重量%。

5. 根据权利要求 4 所述的单晶, 其特征在于其卤氧化物的含量低于 0.02 重量%。

6. 根据权利要求 1、3 和 5 中任一项所述的单晶, 其特征在于 Ln 选自 La、Gd、Y、Lu 和 Ce, 而 X 选自 Cl 和 Br。

7. 根据权利要求 4 所述的单晶, 其特征在于 Ln 选自 La、Gd、Y、Lu 和 Ce, 而 X 选自 Cl 和 Br。

8. 根据权利要求 1、3、5 和 7 中任一项所述的单晶, 其特征在于其体积是至少 200cm^3 。

9. 根据权利要求 4 所述的单晶, 其特征在于其体积是至少 200cm^3 。

10. 根据权利要求 6 所述的单晶, 其特征在于其体积是至少 200cm^3 。

11. 根据权利要求 1、3、5、7 和 9-10 中任一项所述的单晶, 其特征在于其光效率是掺杂以重量计 600ppm 碘化铯的 NaI 晶体的至少 90%, 其能量分辨率在 622KeV 是 6.8%, 积分时间是 $1\mu\text{s}$, 放射源是在 622KeV 的 ^{137}Cs 。

12. 根据权利要求 4 所述的单晶, 其特征在于其光效率是掺杂以重量计 600ppm 碘化铯的 NaI 晶体的至少 90%, 其能量分辨率在 622KeV 是 6.8%, 积分时间是 $1\mu\text{s}$, 放射源是在 622KeV 的 ^{137}Cs 。

13. 根据权利要求 6 所述的单晶, 其特征在于其光效率是掺杂以重量计 600ppm 碘化铯的 NaI 晶体的至少 90%, 其能量分辨率在 622KeV 是 6.8%, 积分时间是 $1\mu\text{s}$, 放射源是在 622KeV 的 ^{137}Cs 。

14. 根据权利要求 8 所述的单晶, 其特征在于其光效率是掺杂以重量计 600ppm 碘化铯的 NaI 晶体的至少 90%, 其能量分辨率在 622KeV 是 6.8%, 积分时间是 $1\mu\text{s}$, 放射源是在 622KeV 的 ^{137}Cs 。

15. 根据权利要求 1、3、5、7、9-10 和 12-14 中任一项所述的单晶, 其特征在于其能量分辨率低于 5%。

16. 根据权利要求 4 所述的单晶, 其特征在于其能量分辨率低于 5%。

17. 根据权利要求 6 所述的单晶, 其特征在于其能量分辨率低于 5%。

18. 根据权利要求 8 所述的单晶, 其特征在于其能量分辨率低于 5%。

19. 根据权利要求 11 所述的单晶, 其特征在于其能量分辨率低于 5%。

20. 根据权利要求 15 所述的单晶, 其特征在于其能量分辨率低于 4%。

21. 根据权利要求 20 所述的单晶, 其特征在于其能量分辨率低于 3.5%。

22. 根据权利要求 1、3、5、7、9-10、12-14 和 16-21 中任一项所述的单晶, 其特征在于主成分衰减时间低于 40 纳秒。

23. 根据权利要求 4 所述的单晶,其特征在于主成分衰减时间低于 40 纳秒。
24. 根据权利要求 6 所述的单晶,其特征在于主成分衰减时间低于 40 纳秒。
25. 根据权利要求 8 所述的单晶,其特征在于主成分衰减时间低于 40 纳秒。
26. 根据权利要求 11 所述的单晶,其特征在于主成分衰减时间低于 40 纳秒。
27. 根据权利要求 15 所述的单晶,其特征在于主成分衰减时间低于 40 纳秒。
28. 根据权利要求 22 所述的单晶,其特征在于主成分衰减时间低于 30 纳秒。
29. 根据权利要求 28 所述的单晶,其特征在于主成分衰减时间低于 20 纳秒。

稀土卤化物块的制备方法

[0001] 本申请是申请号为 200380104320.1、申请日为 2003 年 11 月 13 日、同题专利申请的分案申请。

[0002] 稀土卤化物（在下文中用 Ln 表示稀土），尤其它们掺杂铈时，特别是掺杂铈的 LnBr_3 和掺杂铈的 LnCl_3 具有非常有利的闪烁效率，可用于核成像和光谱学（正电子 - 发射 - 断层显像法，即 PET， γ 照相，石油勘探等）。为了令人满意地获得这些性能，应该要得到这些化合物的大尺寸晶体。一般而言，这些晶体是单晶。在某些特别的情况下，它们也可以是多晶，在其多晶内，这些晶体的尺寸是约一厘米或几厘米。但是，稀土卤化物是一些强吸潮的化合物，一旦它们受热就会与水与空气反应，生成非常稳定的卤氧化物。一般认为，卤氧化物含量约 0.1 重量 % 是可接受的，达到这些含量的晶体在外观上是足够透明的。此外，某些晶体（例如 CsI:Tl ）对于人们关心的这些闪烁效率而言可以有特别高的氧含量（例如约 0.2% CsOH ）。然而，本申请人发现，将稀土卤化物晶体中卤氧化物含量降低到这个值以下时，可以显著地改善稀土卤化物的闪烁效率，特别是发光效率，即每 MeV 能量的入射粒子发射的紫外 - 可见光光子数。

[0003] 因此，本申请人试图研制一些能得到尽可能纯（特别是就氧而言）的稀土卤化物的生产方法，即水含量大大低于 0.1 重量 %，卤氧化物低于 0.2 重量 %，甚至低于 0.1 重量 %，尤其低于 0.05 重量 %。另外，还应该找到一些能使这些卤化物保持这种纯度的保存（例如数个月内）以及处理办法。这是因为通常以间断方式生长晶体（一般是单晶），其涉及储存和出库阶段，因此会使空气中的水和氧易于污染稀土卤化物。

[0004] 此外，制备稀土卤化物（作为晶体，一般为单晶生长的原料）的设备是非常难以制造的，它们本身不能带有一点能导致生成不希望卤氧化物的水或氧。这是因为任何设备总是不完全密封的，并且它们总是含有一点吸附水，因此这种制备方法通常有部分的污染，而通常预料到气态环境杂质的强氧化作用，尤其在例如高于 300℃ 的高温下的强氧化作用。本发明从这个观点也提出一种解决办法，因为本发明的方法得到非常纯的稀土卤化物，甚至使用在开始含有吸附，吸收或冷凝相水的设备，甚至在导致熔化的加热期间在大气中合理水和氧含量的情况下也是如此。

[0005] 本申请人发现，根据本发明制备的这些晶体熔点与参考文献中提到的熔点相距甚远，这可用本发明所得到晶体高纯度（尤其氯氧化物含量低）效果进行解释。因此，本发明制备的 LaCl_3 的结晶温度是 880℃，而现有技术发表的这些值是 852–860℃。同样地，本发明制备的 LaBr_3 的结晶温度是 820℃，而现有技术发表的这些值是 777–789℃。

[0006] 特别地，本发明可以制备具有特别短的闪烁衰减时间的单晶。其优点在于其闪烁峰衰减时间尽可能最短的晶体是理想的，因为这样时间分辨率得到改进。为了进行这种测量，记录主峰光强度随时间的变化。于是，本发明有可能制备其主成分衰减时间低于 40 纳秒，甚至低于 30 纳秒，还甚至低于 20 纳秒的单晶。在本申请的范围内，X 代表一种选自 Cl、Br、I 的卤素原子。考虑到稀土氟化物不吸潮，还考虑到稀土氟化物的非常特殊的化学性，本发明将不涉及它们。

[0007] 本发明制备的这些单晶还具有特别低的能量分辨率，尤其低于 5%，或甚至低于

4%,或甚至低于 3.5%。

[0008] 通常,可以采用下述的制备方法制备稀土卤化物:

[0009] 1. $\text{LaX}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ 在 80°C 下真空脱水:但这个方法得到的 LaOX 含量非常高,还得到质量低劣的晶体;

[0010] 2. 在 500°C 以上用气态 HCl 氯化固体 La_2O_3 :这个方法因为需要使用大量的气态 HCl (一种有毒气体) 而很危险,此外在工业上保证氯化反应完全是非常困难的;

[0011] 3. 在气态 HX 中使 $\text{LaX}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ 脱水。这个方法因使用大量的 HX 也是危险的;和

[0012] 4. 在约 340°C 下 La_2O_3 粉末与气态 NH_4Cl 反应:在工业上保证氯化反应完全是非常困难的;

[0013] 文件“溴化铵到无水溴化稀土 MBr_3 的流程”;《the Less-Common Metals》, 127 (1987) 155-160 说明了稀土卤化物/溴化铵配合物的制备方法及其在低于 20°C / 小时条件下热分解生成稀土卤化物,但从不熔化。以这种方式进行时,该卤化物保持很高的比表面 (高于 $0.1\text{m}^2/\text{g}$),这样有利于吸湿和有利于生成氯氧化物。在 400°C 以下加工这个事实就大大制约了这些材料的腐蚀问题,这便是在现有技术中优选使用这样低温度的其中一个原因。使用 NH_4X 类化合物的现有技术加热一般不超过 300°C 或 400°C ,因为在更高温度下 NH_4X 因升华而消失,并且稀土卤化物会对由于气态环境中存在的微量水和氧的氧化作用变得特别敏感。

[0014] 作为现有技术文件还可以提到 WO 0160944、WO 0160945 和 US 6451 106。

[0015] 本发明解决了上述问题。本发明能够得到一种多晶块状的非常纯的稀土卤化物,特别地,它们的稀土卤氧化物含量低于 0.2 重量%,尤其低于 0.1 重量%,甚至低于 0.05 重量%,还甚至低于 0.02 重量%,而水含量低于 0.1 重量%。

[0016] 本发明的制备方法包括加热至少一种含有至少一个 Ln-X 键的化合物与 NH_4X 的混合物的步骤,式中 Ln 代表稀土, X 选自 Cl 、 Br 和 I ,所述的化合物和 NH_4X 可能在配合物内至少部分地化合,所述的步骤得到含有目的卤化物熔融相,随后进行冷却步骤,这样得到至少一种含有所述卤化物的固体块。 NH_4X 与卤氧化物反应时起到氧清除剂的作用,因此清除稀土卤化物中的氯氧化物,其前提是这些氯氧化物可能来自于在加热过程中稀土卤化物吸附的水与稀土卤化物的反应。这种纯化作用基于下述的反应原理:



[0018] 本发明的方法尤其能够避免在混合物或坩埚或设备中呈吸附形式,呈吸收或络合形式的水,最终没有与稀土卤化物化合生成稀土氯氧化物。因此,本发明方法所得到最后块的卤氧化物含量比在开始没有使用 NH_4X 的同样方法所得到块的要低得多。特别地,使用难以清除其吸附水的设备就可以观察到这一点,即通常得到在最后卤化物中高卤氧化物含量 (例如至少 0.2% 卤氧化物) 的设备,并且甚至没有有意地把卤氧化物加到开始的混合物中 (或含量非常低,即以重量计 100ppm 以下),甚至在这种制备方法的气态环境中通常的水和氧含量的情况下。

[0019] 本发明得到的多晶块是非常纯的。本发明在单独的加热步骤中,将卤化铵的存在所赋予的清除氧的作用与立刻熔化稀土卤化物结合,以便使其比表面显著降低,这样使其在储存与处理时变得对湿度更加不敏感。这种卤化物因此首先在第一步中被纯化,其次在第二步中被熔化,使其对水和氧的氧化作用变得更加不敏感,这第一和第二个步骤是在同

一加热步骤中完成的,这意味着一旦该混合物达到温度 300℃,在需要的稀土卤化物熔化之前就不让其温度再返回到室温,甚至不使其温度低于 200℃。这种制备本发明块的方法是在惰性或中性气氛(例如氮气或氩气)下进行的,但这种气氛甚至可以含有相对高含量的水和氧,即该气态气氛中水和氧质量之和低于以重量计 200ppm。一般而言,在制备本发明块时,惰性气氛中水的含量是以重量计 10-180ppm,氧含量是以重量计 0.5-2ppm。

[0020] 这种块由于与粉末相比比表面低而吸收空气中的杂质少(水分和氧),因此可以储存与处理而又保持非常纯的状态。在这些条件下,这种块可以用于制备非常纯的高质量稀土卤化物晶体(通常是单晶)。

[0021] 本发明还涉及一种在富含碳的坩埚中制备本发明块的方法。而根据现有技术,例如 P. Egger 等人在《Crystal Growth》200(1999)515-520 上的文章,“在玻璃态碳坩埚中生长 $Ba_2Y_{1-x}Er_xCl_7$ ($0 < x < 1$) 会使这种坩埚污染该晶体”,而构成本发明主题的这些组合物在富碳,如玻璃态碳坩埚中进行熔化以制备本发明的块是有利的。

[0022] 本发明涉及的稀土 Ln 是元素周期表第 3 栏(根据新表示法)的稀土,其中包括 Sc、Y、La 和 Ce 至 Lu 的镧系元素。更特别涉及的是 Y、La、Gd 和 Lu 的卤化物,尤其是掺杂 Ce 或 Pr 的所述卤化物。

[0023] 更特别地,以块形式制备的本发明的稀土卤化物可以用通式 $A_eLn_fX_{(3f+e)}$ 表示,式中 Ln 代表一种或多种稀土,X 代表一种或多种选自 Cl、Br 或 I 的卤素原子,而 A 代表一种或多种碱金属,如 K、Li、Na、Rb 或 Cs,e 和 f 代表如下的值:

[0024] -e,可以是零,低于或等于 3f,

[0025] -f 大于或等于 1。

[0026] X 的原子数越低,本发明的方法越有效。因此,本发明方法降低在这种最后块中卤氧化物含量的效率是随 X 性质而改变的,沿下述方向提高: $I < Br < Cl$ 。Ln 的离子半径越大,本发明的方法越有效。于是,本发明方法降低在这种最后块中卤氧化物含量的效率是随 Ln 性质而改变的,沿下述方向增加: $Sc < Lu < Y < Gd < Pr < Ce < La$ 。

[0027] 更特别涉及的稀土卤化物具体是如下化合物:

[0028] $-ALn_2X_7$, 式中 Ln 代表一种或多种稀土,X 代表一种或多种选自 Cl、Br 或 I 的卤素原子,A 代表一种碱金属,如 Rb 和 Cs,

[0029] $-LaCl_3$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量% $CeCl_3$,

[0030] $-LnBr_3$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量% $CeBr_3$,

[0031] $-LaBr_3$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量% $CeBr_3$,

[0032] $-GdBr_3$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量% $CeBr_3$,

[0033] $-La_xLn_{(1-x)}X_3$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量% CeX_3 , x 可以是 0-1, Ln 是与 La 不同的稀土,X 是如前面提到的卤素,

[0034] $-La_xGd_{(1-x)}Br_3$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量% $CeBr_3$, x 可以是 0-1,

[0035] $-La_xLu_{(1-x)}Br_3$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量% $CeBr_3$, x 可以是 0-1,

[0036] $-Ln'_xLn''_{(1-x)}X'_{3(1-y)}X''_{3y}$, 式中 Ln' 和 Ln'' 是与 Ln 类不同的两种稀土, X' 和 X'' 是与 X 类不同的两种卤素,特别是 Cl 和 Br, x 可以是 0-1, y 可以是 0-1,

[0037] $-RbGd_2Br_7$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量% $CeBr_3$,

[0038] $-RbLn_2Cl_7$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量% $CeCl_3$,

[0039] $\text{-RbLn}_2\text{Br}_7$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量 % CeBr_3 ,

[0040] $\text{-CsLn}_2\text{Cl}_7$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量 % CeCl_3 ,

[0041] $\text{-CsLn}_2\text{Br}_7$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量 % CeBr_3 ,

[0042] $\text{-K}_2\text{LaCl}_5$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量 % CeCl_3 ,

[0043] $\text{-K}_2\text{LaI}_5$, 特别可以掺杂 0.1-50 重量 % CeI_3 。

[0044] 术语“掺杂剂”或“掺杂的”系指取代一种或多种大量稀土的少量稀土, 这些少量和大量稀土都用符号 Ln 表示。

[0045] 于是, 本发明特别可以得到 Ln 是 La 或 Ce, X 是 Cl 或 Br 的块。

[0046] 本发明特别涉及一种块的制备方法, 其特征在于该方法包括加热至少一种含有至少一个 Ln-X 键的化合物与 NH_4X 的混合物的步骤, 所述的化合物和 NH_4X 能够在一种配合物内至少部分地化合, 所述的步骤得到含有式 $\text{A}_e\text{Ln}_f\text{X}_{(3f+e)}$ 卤化物的熔化块, 在得到这种熔化块后, 所述的加热步骤后进行冷却步骤, 所述的加热步骤在达到 300°C 后, 在得到所述熔化块之前不降低到 200°C 以下。

[0047] 含有至少一个 Ln-X 键的化合物可以是式 $\text{A}_r\text{Ln}_s\text{O}_u\text{X}_{r+3s-2u}$, 式中 A、X 和 Ln 具有前面给出的意义, r、s 和 u 代表整数或非整数值, 它们一起满足下述条件:

[0048] r 可以是 0-2s,

[0049] s 大于或等于 1,

[0050] u 可以是 0-s,

[0051] 这种化合物可以与水或 NH_4X 络合或可以不与其络合。

[0052] 在含有至少一个 Ln-X 键的化合物中, Ln 的氧化态是 3, 如果有 A 的话, A 的氧化态是 1。特别地, r 可以是零。特别地 u 可以是零。

[0053] 优选地, 在含有至少一个 Ln-X 键的化合物中, 与 Ln 结合的氧量是这样的, 即采用溶解法得到的卤氧化物量以重量计低于 100ppm。

[0054] 含有至少一个 Ln-X 键的化合物可以是稀土卤化物或水合稀土卤化物。例如, 它可以是式 LnX_3 或 $\text{LnX}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, 其中 n 是 1-10, 或多种具有以上化学式化合物的混合物。

[0055] 含有至少一个 Ln-X 键的化合物还可以是稀土卤氧化物, 它可以是式 LnXO 或多种已给定化学式化合物的混合物。优选地, 最好避免在起始混合物中有 LnXO 。于是, 优选地, 这种起始混合物含有以重量计 100ppm 以下的 LnXO 。一般而言, 这是含有低含量卤氧化物和水的粉末状稀土卤化物。该混合物还可以含有稀土卤氧化物与 NH_4X 的配合物。

[0056] 该混合物还可以含有游离形态或络合形态的水, 例如与稀土卤化物络合的水。令人惊奇地, 其水量可以非常大, 而这一点并没有导致本发明的最后多晶块中含有更高含量的卤氧化物, 只要这种混合物含有足够量的 NH_4X 。

[0057] 这种混合物同样可以含有例如直到 20 重量%的水, 甚至更高。它还可以含有例如低于 16 重量%的水, 甚至低于 5 重量%的水。

[0058] 至少一种含有至少一个 Ln-X 键的化合物和 NH_4X 的混合物, 这两种化合物 (如果必要) 至少部分呈络合形态时, 则含有足够的 NH_4X , 使这种最后块中稀土卤氧化物为 0.2 重量%以下, 甚至稀土卤氧化物为 0.1 重量%以下, 还甚至稀土卤氧化物为 0.05 重量%以下, 更甚至稀土卤氧化物为 0.02 重量%以下。

[0059] 优选地, 该化合物中 Ln 原子只与 X 原子或氧原子或 A 原子键合。式 $\text{LnX}_3 \cdot (\text{NH}_4\text{X})$

x 配合物尤其是这种情况, 式中 Ln 原子只与 X 原子键合。这里, 人们认为没有任何属于 NH_4X 的原子是与 Ln 原子键合的。

[0060] 优选地, 在该混合物中加入一定量的 NH_4X , 其量至少是下述两个量之和:

[0061] -A) 等于一倍, 优选地三倍没有与氧键合的 Ln 摩尔数的 NH_4X 的摩尔数,

[0062] -B) 等于三倍, 优选地五倍与 Ln 键合的氧原子摩尔数的 NH_4X 的摩尔数。

[0063] 特别地, 可以往这种混合物加入一定量的 NH_4X , 其量至少是下述两个量之和:

[0064] -A) 等于三倍没有与氧键合的 Ln 摩尔数的 NH_4X 摩尔数,

[0065] -B) 等于五倍与 Ln 键合的氧原子摩尔数的 NH_4X 摩尔数。

[0066] 应清楚地理解到, 如果在 A 的计算范围内计算 NH_4X 时, 在 B 的计算范围内就不应考虑同样的 NH_4X , 反之亦然。如果该混合物不含有与 Ln 键合的氧, 则 B) 的 NH_4X 量是零。

[0067] 在本申请的范围内可以认为, 与 Ln 键合的氧原子摩尔数与式 LnOX 卤氧化物的摩尔数相同, 如采用下面描述的溶解法所得到的。当卤氧化物具有式 LnOX 时, 可以很容易由采用溶解法所得到的卤氧化物块计算出与 Ln 键合的氧原子摩尔数。如有 A (一般是 Rb 或 Cs) 时, 考虑到这个原子与氧结合的可能性非常小, 它的存在并不影响 NH_4X 量的计算。

[0068] 应清楚地理解到, 为了计算这个量, 最好考虑该混合物中所有的 NH_4X 分子, 不管这个 NH_4X 是络合的还是没有络合的, 例如与稀土卤化物络合或没有络合。

[0069] 这种混合物可以含有一种含有至少一个 Ln-X 键的化合物与 NH_4X 的配合物。例如, 可以基于下述原理采用湿化学方法制备这种配合物:

[0070] 首先将稀土盐, 如稀土氧化物或水合稀土卤化物, 溶于相应的氢酸 (即如果希望得到氯化物时是 HCl , 如果希望得到溴化物时是 HBr) 中。在这个阶段, 如果目标是含有 A 的卤化物, 则添加 AX (A 一般是 Rb 或 Cs)。往这种溶液添加卤化铵, 优选地每摩尔稀土卤化物为 1-4 摩尔卤化铵, 以得到一种溶液。如果希望最后得到掺杂其它稀土 Ln' (如铈) 的 Ln 稀土卤化物 (事实上, 掺杂 Ln' 卤化物) 时, 当溶解于氢酸时, 加入所需比例的 Ln' (例如: 如果希望最后得到掺杂 10% CeX_3 的无水 LnX_3 时, 使用由 $\text{LaX}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ 得到的 10% $\text{CeX}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ 溶液)。

[0071] 这种溶液再在烘箱或采用任何合适的方法进行干燥。得到的式 $\text{LnX}_3 \cdot (\text{NH}_4\text{X})_x$, 其中 $x=3.5$ 的盐是稳定的, 可以储存在密封容器中。

[0072] 至少一种含有至少一个 Ln-X 键化合物和 NH_4X 的混合物然后进行热处理。对于这种热处理, 把这种混合物装入坩埚中, 它可以是用铂、炭 (如石墨)、钼、钽、氮化硼或二氧化硅制成的。这种坩埚还可以用涂敷热解碳的石墨、涂敷碳化硅的石墨或涂敷氮化硼的石墨制成。优选地, 对于这种熔化, 使用冷却时能使这种块脱模的坩埚。为了制备本发明的块, 优选地使用一种含有至少 20 重量%碳的材料制成的坩埚。这样一种材料例如可以是使用炭或石墨、无定形炭 (或玻璃态碳)、涂敷热解碳的石墨 (也是玻璃态碳)、涂敷碳化硅的石墨或涂敷氮化硼的石墨 (可能是热解的) 制成的。这种坩埚因此可以涂敷一层热解碳。这种材料可以包括石墨基底和涂层, 这种涂层可以用热解碳、碳化硅或氮化硼 (可能是热解的) 制成。这种涂层主要用于堵住石墨孔隙。

[0073] 这种坩埚然后放在密闭炉中, 其气氛经净化使其变成惰性的, 例如先在低真空下进行净化, 再用干燥氮气流吹扫。然后, 炉温逐渐地升到直到至少 400°C 。除去配合物的水, 再使 NH_4X 升华, 沉积在炉下游的冷壁上。重要的是使这种混合物不会受到环境空气的作用,

完全置于惰性气氛下,特别地高于 300℃,优选地高于 200℃的惰性气氛下。因此,在这种设备中,这些可能的空气进口应高于 NH_4X 沉积的地方,结果空气不能进入待纯化混合物。

[0074] 考虑到在这个混合物中 NH_4X 一般都过量的这个事实,该混合物的实际温度一般升到相应于除去 NH_4X 的温度水平,即使这个程序化温度稳定升高也如此。在 NH_4Cl 的情况下,这个温度水平是 300–400℃。不仅 NH_4X 在开始呈游离形态时,而且它呈络合形态时都希望这样。因为这种加热块在这个温度水平之后含有的 NH_4X 少得多,预料这种混合物也很容易被气态环境中存在的杂质(存在的水和氧)所氧化,该温度升得越高也就更加如此(在这个阶段,加热块的温度一般高于 300℃)。本申请人发现并不是这种情况,还可能控制稀土卤化物的氧化。

[0075] 在 NH_4X 离开这个温度水平后,这个温度然后应该快速升高直到足以使所需稀土卤化物熔化的温度(例如 LaCl_3 为 880℃)。在 NH_4X 离开这个温度水平后,一般地是 300–400℃,相对于原料已经转变的混合物(因为它已失去 NH_4X)可以以高于 50℃/小时,尤其高于 100℃/小时,甚至高于 150℃/小时,还甚至高于 200℃/小时的速度进行加热。一般而言,考虑到一般应该根据其耐热冲击强度而保护设备材料,其加热速度低于 600℃/小时。加热材料熔化时,优选的是使其温度高于熔化温度达到至少一小时,一般地 1–6 小时。

[0076] 关于加热这种混合物,一旦混合物的温度高于 300℃,在所需的稀土卤化物达到熔点之前,就不让其温度再返回到室温,甚至其温度也不得低于 200℃。优选的是在单个加热步骤中将这种混合物加热直到熔化,在得到含有熔化卤化物的熔化块之前,不降低其温度,甚至也不短暂地降低其温度。整个加热步骤(从室温直到其熔化)一般进行不到 10 个小时,甚至不到 6 小时,还甚至不到 4 小时。

[0077] 这种熔化块可以快速进行冷却。于是回收到无水的稀土卤化物块,它含有 0.1 重量%以下的水,和 0.2 重量%以下的稀土卤氧化物,尤其 0.1 重量%以下的稀土卤氧化物,甚至 0.05 重量%以下的稀土卤氧化物,还甚至 0.02 重量%以下的稀土卤氧化物。这种块易于处理和储存。一般而言,可以制备每单位至少 1g 的块,尤其每单位至少 10g 的块,甚至每单位至少 50g 的块,还甚至每单位至少 500g 的块。这些块的表观密度一般是理论密度的至少 75%,甚至至少 80%,更甚至至少 85%,假定该理论密度是相应于无孔隙同样材料的密度。本发明的块是多晶的,含有许多晶粒,其每个晶粒是小单晶。一块一般含有至少 100 个晶粒,甚至至少 1000 个晶粒。这种块中没有任何晶粒占整个块质量的 10% 以上。

[0078] 冷凝在炉下游冷部分上的卤化铵可以至少部分地再用于例如本发明的方法中。

[0079] 为了测定卤氧化物在稀土卤化物中的比例,只需用水将它们分离就足够了(例如在室温下),因为这些卤氧化物不溶于水,而这些卤化物则溶于水。可以采用过滤方法,例如用聚丙烯(PP)过滤器回收这些卤氧化物,然后在 120℃进行干燥。对于这种卤化物含有 A(一般是 Rb 或 Cs)的情况,这种方法会使 AX 溶解,因为 A 不生成卤氧化物。这个所谓“溶解法”或“不溶解方法”的方法很容易测定式 LnXO 卤氧化物含量,甚至在这种卤化物中有 A 时也如此。

[0080] 本发明块可以用作根据这些已知技术生长晶体(一般是单晶)的原料,如所谓的 Bridgman、Kyropoulos 或 Czochralski 生长技术或采用梯度移动法生长技术。这些单晶是非常纯的,可以用作闪烁器材料。这种晶体制备方法是在惰性气氛(例如氮气或氩气)下进行的,但这种气氛甚至可以有相对高的水和氧含量,即在气态气氛中水和氧的质量之和

是以重量计低于 200ppm。一般而言,在制备晶体(一般是单晶)时,惰性气氛中水含量是以重量计 10-180ppm,而惰性气氛中氧含量是以重量计 0.5-2ppm。

[0081] 由于作为原料使用的这种或这些块表面积低,还由于在温度升高直到熔化时这个表面积并不增加,所以这个最终单晶是非常纯的,其闪烁效率非常显著。因此,本发明还涉及一种式 $A_eLn_fX_{(3f+e)}$ 单晶,其符号具有前面已经给出的意义,所述的单晶含有 0.2% 以下,尤其 0.1% 以下,甚至 0.05% 以下,还甚至 0.02 重量%以下的稀土卤氧化物。特别地,Ln 选自 La、Gd、Y、Lu 和 Ce 时,并且 X 选自 Cl 和 Br 时就是如此。更特别地可以利用下述单晶:

[0082] - 总组成 $Ln_{1-x}Ce_xBr_3$ 的单晶,式中 Ln 选自镧系元素或 La、Gd、Y、Lu 族镧系元素的混合物,特别地选自镧系元素或 La、Gd 族镧系元素,式中 x 是用铈取代 Ln 的摩尔比例,并且 x 高于或等于 0.01 摩尔%,严格地低于 100 摩尔%,

[0083] - 总组成 $Ln_{1-x}Ce_xCl_3$ 的单晶,式中 Ln 选自镧系元素或 Y、La、Gd、Lu 族镧系元素的混合物,,特别地选自 La、Gd、Lu 族元素或其混合物,式中 x 是用铈取代 Ln 的摩尔比例,并且 x 高于或等于 1 摩尔%,严格地低于 100 摩尔%。

[0084] 上述的生长方法可以得到大尺寸的单晶,即至少 $1cm^3$,甚至至少 $10cm^3$,还甚至至少 $200cm^3$ 的单晶。这个单晶可以按照所希望的应用切割成适当的尺寸。

[0085] 本发明的单晶因其高纯度而具有特别高的光效率。这个光效率具体地是相对于掺杂以重量计 600ppm 碘化铯的 NaI 晶体的光效率测量的,其在 622KeV 的能量分辨率是 6.8%,积分时间是 $1\mu s$,放射源是在 622KeV 的 Cs137。使用直到 320nm 都是透明的硅酮脂将这些晶体(NaI 或稀土卤化物)与光电倍增器联结起来。当然,NaI 朝向光电倍增器的输出面是抛光的。在这些测量条件下,本发明能达到的光效率是掺杂 TI 的 NaI 晶体光效率的至少 90%,在任何情况下都高于使用非本发明晶体所达到的光效率。

[0086] 特别可以使用铂坩埚或石墨坩埚或涂敷热解碳的石墨坩埚制备这种晶体或单晶。

[0087] 在下面这些实施例中,以下述方式测量了能量分辨率:将这种单晶切成 $10\times 10\times 5mm$ 片。除其中一个大面 $10\times 10mm$ 外,该片所有面都留下作为切割毛坯,与光电倍增器(PMT)联结的面被抛光。这个晶体用多种厚度的 PTFE(Téflon)带缠绕,但与 PMT 联结的面除外。在露点低于 $-40^\circ C$ 的手套箱中进行这种晶体的制备。

[0088] 实施例 1: 无水 $LaCl_3$

[0089] 将 433g La_2O_3 溶于 1380ml 37%HCl 稀释在 2450ml 水中的溶液中。添加 497g NH_4Cl 。然后加热到 $100^\circ C$ 蒸去水和过量的 HCl,得到 $LaCl_3 \cdot (NH_4Cl)_{3.5}$ 配合物,采用 Karl Fischer 方法测量它含有 0.7 重量%水。 $LaCl_3 \cdot (NH_4Cl)_{3.5}$ 配合物是一种含有至少一个 Ln-X 键的化合物,因为它含有 La-Cl 键。从本发明的意义讲,它本身也是一种混合物,它含有一种具有 Ln-X 键的化合物和 NH_4X (在这种情况下是 NH_4Cl)。另外,在该混合物中, NH_4X 的量是使 NH_4X 摩尔数与未与氧键合的 Ln 摩尔数之比为 3.5,这很好地相应于本发明的优选比。另外,由于氧与 Ln 键合,没有计算加入的 NH_4X ,因为该起始混合物不含有这类键。

[0090] 从室温起以速度 $200^\circ C / 小时$ 加热直到 $950^\circ C$ 时,然后在用热解炭涂敷的石墨制成的坩埚中使 200g 配合物分解, NH_4Cl 升华并熔化,所述的坩埚本身置于用氮气吹扫的密闭石英管中。该氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。采用溶解法测定的这个最后块中氯氧化物含量是 0.01 重量%。水含量低于 0.1 重量%(使用方法的检测限)。所得块的质量是 651g。

[0091] 实施例 2(对比):无水 LaCl_3

[0092] 严格按实施例 1 进行,只是用无水 LaCl_3 粉末代替该配合物,该粉末的氯化物含量低于 0.02%,颗粒尺寸是亚毫米的,采用 KarlFischer 方法未检测到水含量。

[0093] 采用溶解法测定这个最后块的氯化物含量是 0.23 重量%。水含量低于 0.1 重量%。

[0094] 实施例 3: 无水的 $\text{LaBr}_3\cdot\text{Ce}$

[0095] 将 300g La_2O_3 溶于 630ml47%HBr 稀释在 2330ml 水中的溶液中。添加 682g NH_4Br 。用 PP 过滤所得溶液。该溶液然后在 10 升圆底瓶中用旋转蒸发器进行干燥。采用 Karl Fischer 方法测定所得配合物,其式 $\text{LaBr}_3\cdot(\text{NH}_4\text{Br})_{3.5}$, 含有 0.23 重量%水。然后取 142.6g 这种配合物,使用 0.5 重量% $(\text{NH}_4\text{Br})_{3.5}\text{CeBr}_3$ 进行掺杂,再在石墨坩埚中在氮气吹扫下以 200℃ / 小时加热。在 860℃ 水平保持 4 小时 30 分钟。该氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。熔化的残余结块称重 76.61g,只是含有 0.035% 溴氧化物 LaOBr (采用不溶解法测量的)。水含量还低于 0.1 重量%。

[0096] 通过浸没在己烷中测量这种块的流体静力学密度是约 4.92g/cm³,即理论密度的 87%,从而证明了良好的密实作用。

[0097] 这种熔化块然后在 Bridgman 炉中在石墨坩埚里在氮气吹扫下进行晶体生长。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。得到的晶体是透明的,没有白色的溴氧化物夹杂物和气泡。这种晶体的溴氧化物含量是 0.05 重量%。这种晶体块的 80% 以上适合作为闪烁器。

[0098] 实施例 4: 使用湿配合物制备的无水 LaBr_3

[0099] 使用如前面实施例制备的配合物 $\text{LaBr}_3\cdot(\text{NH}_4\text{Br})_{3.5}$, 同时使其润湿,以便含有 14.7 重量%水,这是采用 Karl Fischer 方法测量的。然后取 124g 这种混合物(配合物+水),然后在石墨坩埚中在氮气吹扫下以 200℃ / 小时加热直到 860℃。在 860℃ 水平保持 4 小时 30 分钟。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。这种熔化的残余结块称重 64.1g,它只含有 0.034 重量%溴氧化物(采用不溶解法测量的)。水含量低于 0.1 重量%。

[0100] 实施例 6: 无水 GdBr_3

[0101] 将 271.2g Gd_2O_3 溶于 796g48% HBr 稀释在 430g 水中的溶液。然后添加 661.2g NH_4Br 和 855g 水。得到的溶液用 PP 过滤。该溶液然后在 10 升圆底瓶中用旋转蒸发器进行干燥。这时得到 1164g 配合物 $(\text{NH}_4\text{Br})_{4.5}\text{GdBr}_3$ 。得到的配合物含有 6.3% 水,这是采用 Karl Fischer 方法测量的。然后称取 254.7g 这种配合物,它在氮气吹扫下在石墨坩埚中以 200℃ / 小时加热。在 815℃ 水平保持 1 小时 30 分钟。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。烧结而未熔化的残余结块称重 104.9g。因此是一种粉状固体,再将其置于这些环境条件下。炉中再装入 92.7g 前述烧结残余结块,在氮气吹扫下在石墨坩埚中以 200℃ / 小时加热。在 840℃ 水平保持 1 小时 30 分钟。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。这种熔化的残余结块称重 92.7g,含有 0.65 重量% GdOBr (采用不溶解法测量的),从而证明这种块在熔化前返回到室温是不当的。

[0102] 实施例 7: 无水 GdBr_3

[0103] 这个试验使用如根据前面实施例制备的配合物 $(\text{NH}_4\text{Br})_{4.5}\cdot\text{GdBr}_3$ 。得到的配合物含有 6.3 重量%水,这是采用 Karl Fischer 测量的。然后取 245.7g 这种配合物,它在氮气

吹扫下在石墨坩埚中以 200℃ / 小时加热直到 840℃。在 840℃水平保持 1 小时 30 分钟。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。这种熔化的残余结块称重 105.3g, 只含有 0.038 重量% 溴氧化物 $GdOBr$ (采用不溶解法测量的)。这个结果是更具代表性的, 因为钆是重 (所谓钇的) 稀土, 其溴化物对水合作用非常敏感。

[0104] 实施例 8 (对比): 使用 $LaCl_3$ 粉末制备的单晶

[0105] 使用与实施例 2 同批无水 $LaCl_3$ 粉末, 在 Bridgman 炉中在石墨坩埚中在氮气吹扫下生长。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。得到的晶体有许多白色氯化物夹杂物和沿着拉制轴以长丝形式构成的泡。这种晶体的氯化物含量是 0.25 重量%。约 90% 这种晶体块不适合于用作闪烁器。

[0106] 实施例 9: 无水 $RbGd_2Cl_7$

[0107] 将 138.2g Rb_2CO_3 溶于 242g 37% HCl 稀释在 165g 水中的溶液中。用 PP 过滤所得到的溶液。然后将 433.8g Gd_2O_3 溶于 750g 37% HCl 稀释在 482g 水中的溶液中。完全溶解后, 往过滤溶液添加铷。最后添加 576.2g NH_4Cl 和 881g 水。用 PP 过滤得到的溶液。其 pH 是 -0.32, 该溶液的密度是 1.24。这种溶液然后在 10 升圆底瓶中使用旋转蒸发器进行干燥。这时得到 1227g $(NH_4Cl)_9RbGd_2Cl_7$ 。然后取出 142.6g 这种配合物, 它在氮气吹扫下在石墨坩埚中以 200℃ / 小时加热直到 660℃。这样在 660℃水平保持 4 小时 30 分钟。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。这种熔化的残余结块只含有 0.05 重量% 以下的 $GdOCl$ (采用不溶解法测量的)。

[0108] 实施例 10: 使用 $LaOBr$ 的合成

[0109] 在玻璃态碳坩埚中制备下述混合物: 0.5874g $LaOBr$ 、1.3585g NH_4Br (即 5.5 摩尔) 和 10.0678g $(NH_4Br)_{3.5}LaBr_3$ 配合物。以 200℃ / 小时加热这种混合物直到 830℃, 在这个温度水平保持 2 小时。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。这个最后块的不溶物含量是 0.19 重量%。

[0110] 实施例 11: $LaCl_3$ 单晶

[0111] 使用根据本发明制备的 1kg $LaCl_3$ 块, 其中含有 10 重量% $CeCl_3$, 其 $LaOCl$ 含量低于 0.05 重量%。这种块然后在石墨坩埚中用于进行 Bridgman 类生长。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。得到的晶体是非常透明的。采用不溶解法测量的氯化物含量低于 0.05%。然后从这种晶体切割一片, 其尺寸是 10×10×5mm, 它的闪烁效率与 NaI:TI 片 (掺杂以重量计 600ppm 碘化铯的 NaI) 的闪烁效率进行比较, 其比较方案如下:

[0112] 光电倍增器: Hamamatsu R-1306

[0113] 参比: 直径 50mm 和长度 50mm 的 NaI 晶体

[0114] 积分时间: 1 μ s

[0115] 放射源: 622KeV 的 $Cs137$ 。

[0116] $LaCl_3$ 晶体光发射是 NaI 参比晶体光发射的 93%。其能量分辨率是 3.6%。主成分闪烁衰减时间是 27 纳秒。

[0117] 实施例 12 (对比): $LaCl_3$ 单晶

[0118] 使用 1kg 市售 $LaCl_3$ 和 $CeCl_3$ 粉末 (实施例 2 的 $LaOX$ 和水含量)。 $CeCl_3$ 的质量在这两种粉末混合物质量中占 10%。让这些粉末在石墨坩埚中进行熔化, 并进行 Kyropoulos (KC 01) 类晶体生长。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。得到晶体呈微乳

状。其不溶物含量是 0.1 重量%。然后将这种晶体切成 $10 \times 10 \times 5\text{mm}$ 片,根据与上述实施例的同样方案,将它的闪烁效率与 NaI:TI 片的闪烁效率进行比较。LaCl₃ 晶体的光发射是 NaI 参比晶体的 83%。其能量分辨率是 3.9%。

[0119] 实施例 13(对比):LaCl₃ 单晶

[0120] 根据 IEEE 核科学学会出版物 (Publication IEEE transactionson Nuclear science) 说明,采用 Bridgman 类生长方法在二氧化硅坩埚中制备晶体:“LaCl₃ 晶体的闪烁性能:快速、高效和高能量分辨率的闪烁器”。晶体生长前 CeCl₃ 的质量是混合物质量的 10%。然后将这种晶体切成 $10 \times 10 \times 5\text{mm}$ 片,根据与上述两个实施例的同样方案,将它的闪烁效率与 NaI:TI 片的闪烁效率进行比较。LaCl₃ 晶体的光发射是 NaI 参比晶体的 87%。其能量分辨率是 4.2%。

[0121] 实施例 14:LaBr₃ 单晶

[0122] 使用根据本发明制备的三块各 1kg 的 LaBr₃,它们掺杂 0.5 重量% CeBr₃,这样 LaOBr 含量 <0.05 重量%。这种块然后在石墨坩埚中用于 Czochralski 类的生长。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。得到的晶体是非常透明的。采用不溶解法不能测量这种块的氯化物含量。然后将这种晶体切成 $10 \times 10 \times 5\text{mm}$ 片,根据下述方案,将它的闪烁效率与 NaI:TI 片的闪烁效率进行比较:

[0123] - 光电倍增器:Hamamatsu R-1306。

[0124] - 参比:NaI:TI 晶体 (NaI 掺杂了以重量计 600ppm 碘化铯),其直径 50mm,长度 50mm。

[0125] - 这种参比晶体的能量分辨率在 Cs137 线是 6.8%。

[0126] - 这些测量晶体用 Teflon 缠绕,并使用硅油 (EDM fluid 200) 与成光电倍增器 (PMT) 联结。

[0127] - 积分时间:1 μs。

[0128] - 放射源:622KeV 的 Cs137

[0129] LaBr₃ 晶体的光发射是 NaI 参比晶体的 147%。其能量分辨率是 4.2%。主成分闪烁衰减时间是 39 纳秒。

[0130] 实施例 15(对比):LaBr₃ 单晶

[0131] 根据 2001 年 9 月 3 日的出版物“应用物理通讯 (Applied physics Letters)” (第 79 卷,第 10 期) 的说明,在二氧化硅坩埚中采用 Bridgman 类生长方法得到的晶体,与前面的试验进行比较。这种晶体还含有 0.5 重量% CeBr₃。然后将这种晶体切成 $10 \times 10 \times 5\text{mm}$ 片,根据与前面实施例同样的方案,将它的闪烁效率与 NaI:TI 片的闪烁效率进行比较。这种晶体呈微乳状。LaBr₃ 晶体的光发射是 NaI 参比晶体的 102%。主成分闪烁衰减时间是 38 纳秒。

[0132] 实施例 16:LaCl₃ 单晶

[0133] 使用根据本发明制备的三块各 1kg 的 LaCl₃,它们掺杂 5 重量% CeCl₃,这样 LaOCl 含量 <0.05 重量%。这种块然后在石墨坩埚中用于 Bridgman 类的生长。这种氮气气氛含有以重量计约 50ppm 水和 1-2ppm 氧。得到的晶体是非常透明的。采用不溶解法不能测量这种块的氯化物含量。其含量低于 0.05 重量%。然后将这种晶体切成 $10 \times 10 \times 5\text{mm}$ 片,根据下述方案,将它的闪烁效率与 NaI:TI 片的闪烁效率进行比较:

- [0134] - 光电倍增器 :Hamamatsu R-1306。
- [0135] - 参比 :NaI:TI 晶体 (NaI 掺杂了以重量计 600ppm 碘化铯), 其直径 50mm, 长度 50mm。
- [0136] - 这种参比晶体的能量分辨率在 Cs137 线是 6.8%。
- [0137] - 这些测量晶体用 Teflon 缠绕, 并使用硅油 (EDM fluid 200) 与光电倍增器 (PMT) 联结。
- [0138] - 积分时间 :1 μ s。
- [0139] - 放射源 :622KeV 的 Cs137
- [0140] LaCl₃ 晶体的光发射是 NaI 参比晶体的 98%。其能量分辨率是 4.6%。主成分闪烁衰减时间是 28 纳秒。
- [0141] 实施例 17: 无水 LaCl₃
- [0142] 如实施例 1 一样进行, 这种块只是使用铂坩埚进行制备。这种最后块与这种坩埚相粘, 并且其脱模要比用热解碳涂敷的石墨坩埚困难得多。