

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

309 877

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.:

C30B 29/24 (2006.01)
C30B 15/28 (2006.01)
C30B 15/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2022-506
(22) Přihlášeno: 05.12.2022
(40) Zveřejněno: 03.01.2024
(Věstník č. 1/2024)
(47) Uděleno: 22.11.2023
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 03.01.2024
(Věstník č. 1/2024)

(56) Relevantní dokumenty:
LIU, Qiang, et al. Enhanced yellow emission of Sm³⁺ via Ce³⁺→ Sm³⁺ energy transfer in Gd_{0.1}Y_{0.9}AlO₃ crystal. Journal of Luminescence. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117533>, 16.07.2020, 2020, Vol. 227, p. 1-6, ISSN 1872-7883. CN 108330541 A; CS 275476 B6; CS 259649 B1; CS 255746 B1.

(73) Majitel patentu:
CRYTUR, spol. s.r.o., Turnov, CZ
Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Praha 8, Libeň, CZ

(72) Původce:
Ing. Karel Blažek, Turnov, CZ
prof. Ing. Martin Nikl, CSc., Praha 8, Libeň, CZ
RNDr. Jan Touš, Ph.D., Mírová pod Kozákovem, CZ
Ing. Karel Bartoš, Turnov, CZ
Ing. Jan Polák, Ph.D., Turnov, CZ
Tomáš Marek, Praha 8, Troja, CZ

(74) Zástupce:
artpatent, advokátní kancelář s.r.o., Dukelských
hrdinů 976/12, 170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby krystalu pro scintilační
krystalový detektor a krystal pro scintilační
krystalový detektor**

(57) Anotace:
Řešení se zabývá způsobem přípravy krystalu obecného složení Ce_xGd_yY_{1-x-y}AlO₃ pro scintilační krystalové detektory, který nebyl doposud průmyslově vyráběn Czochralskiho metodou. Způsob umožňuje připravit krystaly s průměrem větším, než jsou jednotky mm. Řešení do výchozí Czochralskiho metody přidává především kroky žíhání vstupních surovin, a dále kontrolovaný průtok redukční atmosféry z vodíku a argonu skrz pěstovací pec.

Způsob výroby krystalu pro scintilační krystalový detektor a krystal pro scintilační krystalový detektor

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby krystalu z materiálu $\text{Ce:}(\text{Gd,Y})\text{AlO}_3$, zejména pro použití ve scintilačních krystalových detektorech.

10

Dosavadní stav techniky

Z odborného článku „Crystal growth and scintillation properties of Ce doped (Gd,Y)AlO₃ perovskite single crystals“ (Kei Kamanda, Takanori Endo, Kousuke Tsutsumi) (https://doi.org/10.1002/pssc.201200264) je znám krystalický materiál $\text{Ce:}(\text{Gd,Y})\text{AlO}_3$, který vykazuje velice výhodné vlastnosti pro použití ve scintilačních krystalových detektorech.

Krystaly z materiálu $\text{Ce:}(\text{Gd,Y})\text{AlO}_3$ jsou dle popisu ve výše uvedeném odborném článku pěstovány pomocí metody „micro-pulling-down“ (μ -PD metoda), při které je růst krystalu realizován přívodem taveniny skrz mikrokanály vytvořenými na dně kelímku. Co se týče uvedeného způsobu výroby krystalu z materiálu $\text{Ce:}(\text{Gd,Y})\text{AlO}_3$, tak je v článku pro odborníky definován výrobní parametr rychlost tažení krystalu z taveniny, dále typ zárodečného krystalu, a dále technologie ohřevu. Současně jsou pro odborníky definovány vstupní suroviny pro výrobu taveniny k vyrobení monokrystalu obecného složení $\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{AlO}_3$.

25

Co se týče publikovaného způsobu výroby pomocí metody μ -PD, tak odborná veřejnost si je vědoma jeho nedostatků, mezi které patří především omezená velikost vyrobených krystalů. V článku byla uvedena velikost vypěstovaných krystalů cca 3 mm x 30 cm. Dále je nevýhodou omezené rozšíření technologie pro masové provádění metody μ -PD. Obě výše uvedené nevýhody se propisují do ceny vyrobených krystalů, a následně do ceny scintilačních krystalových detektorů. Rovněž omezená velikost produkovaných monokrystalů z materiálu $\text{Ce:}(\text{Gd,Y})\text{AlO}_3$ značně brzdí vývoj aplikací se scintilačními krystalovými detektory.

30

Odborné veřejnosti je rovněž znám způsob výroby krystalů tzv. Czochralskiho metodou, která je rozšířena v celosvětovém měřítku, která umožňuje výrobu krystalů o přesně definované krystalografické orientaci s velmi pravidelnou krystalickou mřížkou, a současně umožňující pěstování krystalu s průměrem od jednotek až v řádu stovek mm. Použití Czochralskiho metody k výrobě krystalů z materiálu $\text{Ce:}(\text{Gd,Y})\text{AlO}_3$ by vedlo ke zvýšení objemu výroby krystalů z materiálu $\text{Ce:}(\text{Gd,Y})\text{AlO}_3$, což by se pozitivně projevilo na tržní dostupnosti krystalů z $\text{Ce:}(\text{Gd,Y})\text{AlO}_3$. Navíc by díky větším velikostem vyrobených krystalů bylo možné vytvářet nové aplikace ve scintilačních krystalových detektorech.

35

40

Bohužel, ke dni podání této přihlášky vynálezu není přihlašovatel znám spolehlivý a masově použitelný způsob výroby krystalů z materiálu $\text{Ce:}(\text{Gd,Y})\text{AlO}_3$, který by byl realizován pomocí Czochralskiho metody, a který by umožňoval produkci krystalů s průměrem větším než jednotky mm.

45

Odborné veřejnosti je znám, např. vynález z dokumentu EP 3633081 A1, který popisuje pěstování krystalu pomocí Czochralskiho metody z materiálu s obecným složením $((\text{Gd}_{1-r}\text{Y}_r)_{1-s-x}\text{Me}_s\text{Ce}_x)_{3-z}(\text{Ga}_{1-y-q}\text{Al}_y\text{Ti}_q)_{5+z}\text{O}_{12}$, kde substituent Me je pro jeden z chemických prvků ze skupiny Mg, Ca, Sr, Ba.

50

Či může odborná veřejnost znát vynález z dokumentu CN 108486647 A, ve kterém je prezentováno zařízení k provádění Czochralskiho metody, a dále materiál s obecným složením

$\text{Re}_x\text{Ce}_{(1-x)}\text{AlO}_3$, ve kterém substituent Re je prvkem ze skupiny Sm, Lu, La, Yb, Nd, Ho, Pr, Er, Tm, Eu, Tb nebo Dy.

- 5 Ale ani jeden z výše uvedených vynálezů není možné úvahou přenést na výrobu krystalů z materiálu $\text{Ce}:(\text{Gd},\text{Y})\text{AlO}_3$, protože jakákoliv změna složení, či kroků výroby, mění chování celého procesu růstu krystalu, včetně výsledného krystalu.

- 10 Úkolem vynálezu je vytvořit způsob výroby krystalu pro scintilační krystalový detektor z materiálu $\text{Ce}:(\text{Gd},\text{Y})\text{AlO}_3$, zejména pro použití ve scintilačních krystalových detektorech, který by k výrobě využil Czochralského metodu, přičemž by byly vyprodukované krystaly materiálově čisté, bez nadlimitního výskytu vad krystalické mřížky, a které by byly vyrobitelné ve velikostech s průměrem krystalu nad jednotky mm.

15 Podstata vynálezu

Vytčený úkol je vyřešen pomocí způsobu výroby krystalu pro scintilační krystalový detektor vytvořeného podle níže uvedeného vynálezu.

- 20 Způsob výroby krystalu obecného složení $\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{AlO}_3$ pro scintilační krystalový detektor je založen na přípravě krystalu Czochralského metodou prováděnou tažením z molybdenového nebo wolframového tavicího kelímku v redukční atmosféře pěstovací pece, přičemž je x z intervalu od 0,005 do 0,015 a y je z intervalu od 0,4 do 0,6. V rámci způsobu se za a) připraví výchozí suroviny, za b) se výchozí suroviny vloží do tavicího kelímku, a za c) se v redukční atmosféře pěstovací pece působením tepla obsah tavicího kelímku roztaví a tažením se připraví krystal.

- Podstata vynálezu spočívá v tom, že se pro výrobu krystalu obecného složení $\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{AlO}_3$ Czochralského metodou v rámci kroku a) výchozí suroviny žíhají za přítomnosti fluoridových iontů. To je výhodné tím, že se zvýší reaktivita výchozích surovin, čímž se posléze stabilizuje perovskitová fáze, a dále se tím usnadní redukce oxidačního stavu Ce^{4+} . Dále je pro vynález podstatné to, že v průběhu kroku c) je redukční atmosféra pěstovací pece tvořena plynou směsí z argonu a z vodíku, přičemž se redukční atmosféra nechá protékat pěstovací pecí, a současně je rychlost protékání redukční atmosféry z rozmezí od $1,67 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ do $1,39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Složení redukční atmosféry a její cirkulace pěstovací pecí přináší tu výhodu, že výrazně potlačí zbytkový obsah vody v pěstovací peci, který vzniká z nezredukovaného CeO_2 , a který způsobuje vznik jemných částic z kelímků a stínicího systému pěstovací pece, jenž mají tendenci se zabudovávat do krystalu ve formě inkluzí. Inkluze zvyšují proces tvorby rozptylových a barevných center, včetně nábojových pastí, čímž je negativně ovlivněn světelný výtěžek a scintilační odezva vyrobeného krystalu. Navíc je cirkulace redukční atmosféry výhodná v tom, že vede k termodynamické stabilizaci perovskitové fáze při růstu krystalu.

- Je výhodné, pokud argon tvoří 5 až 95 % objemu redukční atmosféry a vodík tvoří 95 až 5 % objemu redukční atmosféry, přičemž složení redukční atmosféry zůstává stejné po celou dobu přípravy krystalu. Současně v rámci výhodného provedení vynálezu jsou výchozí suroviny Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 a CeO_2 .

- Je rovněž výhodné provedení vynálezu, ve kterém po kroku c) následuje krok d), v rámci, kterého se připravený krystal nebo z něj připravené polotovary temperují v cirkulující redukční atmosféře tvořené vodíkem s 0 až 99 % obj. alespoň jednoho doplňkového plynu ze skupiny argon, helium, neon, krypton, xenon. Temperování napomáhá ke stabilizaci krystalické mřížky, aby v ní nedocházelo k pnutí, či k nežádoucím změnám vlivem nežádoucích inkluzí. S výhodou má redukční atmosféra v rámci kroku d) teplotu z rozmezí od 1000 °C do 1500 °C, přičemž doba temperace je v rozmezí od 50 hod do 100 hod.

Pro vynález je výhodné, pokud se v rámci kroku a) použije NH_4F . Uvedený fluorid prokazatelně prospěšně zvyšuje reaktivitu vstupních surovin. S výhodou je v rámci kroku a) koncentrace NH_4F 0,1 až 1 % hmotn. v poměru k výchozím surovinám.

- 5 Jako poslední uvedené, ale neméně výhodné provedení způsobu podle vynálezu je takové, ve kterém je v rámci kroku b) nastaven poměr gadolinia vůči yttriu v rozmezí $0,4 < y < 0,6$. Krystaly vypěstované po splnění uvedené podmínky vykazovaly nejvýhodnější scintilační vlastnosti pro aplikaci ve scintilačních krystalových detektorech.
- 10 Součástí vynálezu je rovněž krystal vyrobený vynalezeným způsobem, jehož výhody spočívají v tom, že je obecného složení $\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{AlO}_3$, a že jeho průměr má velikost v rozmezí od 30 do 60 mm. Jedná se o průmyslově připravený krystal, který nebyl dosud odborné veřejnosti k dispozici. Doposud existovaly především laboratorně připravené vzorky a malá množství.
- 15 Hlavním přínosem vynálezu je to, že přináší průmyslově vyrobené krystaly obecného složení $\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{AlO}_3$ pro krystalové scintilační detektory, zatímco doposud materiál existoval především jako speciálně laboratorně připravené krystaly. Využití Czochralského metody pěstování umožní masovou výrobu velkých krystalů. Vynález dokáže udržet v průběhu výroby stálost krystalové mřížky, ať už z hlediska chemické čistoty, tak struktury. Průmyslově vyrobený
- 20 krystal má laboratorně ověřené scintilační vlastnosti stejné, jako laboratorně získané krystaly. Navíc je výhodné, že vyrobené krystaly mohou být dostatečně velké pro nové aplikace v scintilačních krystalových detektorech, zejména v těžkých scintilačních detektorech.

25 Objasnění výkresů

Uvedený vynález bude blíže objasněn na následujících vyobrazeních, kde:

- 30 obr. 1 prezentuje graf porovnávající radioluminiscenční spektra podle vynálezu vyrobeného krystalu (příklad 1) a referenčního materiálu;
- obr. 2 prezentuje graf popisující scintilační dosvit podle vynálezu vyrobeného krystalu (příklad 1); a
- 35 obr. 3 prezentuje graf porovnávající energetická spektra podle vynálezu vyrobeného krystalu (příklad 1) a referenčních materiálů.

Příklad uskutečnění vynálezu

- 40 Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní případy uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoliv jako omezení vynálezu na uvedené příklady. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zajistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním vynálezu, která jsou zde popsána.

- 45 K přípravě krystalu obecného složení $\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{AlO}_3$ byla upravena pěstovací pec k provádění Czochralského metodou, která se běžně využívá např. k pěstování monokrystalů granátové nebo perovskitové struktury. K pěstovací peci byl připojen okruh pro cirkulaci redukční atmosféry, včetně tlakových lahví s obsahem vodíku a argonu a směšovací ventil pro přesné nastavení
- 50 poměru obou plynů. Součástí cirkulačního okruhu byl regulovatelný ventil a průtokoměr pro nastavení průtoku plynné směsi redukční atmosféry pěstovací pecí. Krystaly byly úspěšně připraveny při podílech vodíku 5 až 95 % z celkového objemu redukční atmosféry a argonu 5 až 95 % z celkového objemu redukční atmosféry. Jakmile byla redukční atmosféra s poměrem plynů v pěstovací peci připravena, poměr vodíku a argonu se již neměnil.

55

Co se týče parametrů cirkulace redukční atmosféry pěstovací peci, tak rychlost protékání redukční atmosféry byla volena z rozmezí od $1,67 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ do $1,39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Vyšší rychlosti cirkulace narušovaly termodynamickou stabilitu v taženém krystalu, zatímco nižší rychlosti cirkulace měly za následek vyšší výskyt nežádoucích inkluzí ve vyrobených krystalech.

5

Pro průmyslovou přípravu krystalů byly připraveny vstupní suroviny Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 a CeO_2 , ale není vyloučeno, že odborník navrhne alternativní vstupní suroviny, či se do budoucna nenaleznou jiné vhodné vstupní suroviny. Krystaly, pro které výchozí suroviny splňovaly podmínku udržení poměru gadolinia vůči yttriu v rozmezí $0,4 < y < 0,6$, vykazovaly při prvních orientačních scintilačních testech lepší výsledky než krystaly připravené z výchozích surovin s jiným poměrem gadolinia vůči yttriu.

10

Vstupní suroviny se žihaly za přítomnosti fluoridových iontů, přičemž praktické pokusy ukázaly jako nejvhodnější materiál pro vytvoření fluoridových iontů materiál NH_4F , který zásadně ovlivňoval výchozí reaktivitu vstupních surovin. Experimentem bylo stanovení rozmezí koncentrace materiálu NH_4F od 0,1 až 1 % hmotn. v poměru k výchozím surovinám.

15

Během výroby krystalů a polotovarů z nich bylo nutné krystaly a polotovary z nich vyrobené temperovat v cirkulující redukční atmosféře, která zahrnovala vodík a dále 0 až 99 % obj. alespoň jednoho doplňkového plynu ze skupiny argon, helium, neon, krypton, xenon. Temperační redukční atmosféra zabránila tvorbě strukturálních změn ve struktuře vyrobených krystalů, neboť je struktura čerstvého vyrobeného krystalu citlivá na vnější podněty, ať už z hlediska chemických látek, tak náhlých změn teplot. Vodík je použit jako redukční plyn, přičemž přítomnost doplňkového plynu, kterým je alespoň jeden vzácný nereaktivní plyn, slouží k zamezení výskytu nežádoucích chemických reakcí.

20

25

Ukázalo se, že i po vytažení krystalu, probíhají ve struktuře krystalu procesy, které ke svému zdárnému konci potřebují dostatečnou teplotu a dostatek času k jejich dokončení. Na základě experimentů byly statisticky stanoveny intervaly temperování v rozmezí od 1000 °C do 1500 °C pro teplotu a v rozmezí od 50 hod do 100 hod pro čas trvání temperace.

30

Průmyslově vyrobené krystaly obecného složení $\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{AlO}_3$ byly vytaženy ve formě monokrystalů, jejichž průměr byl od 30 mm do 60 mm.

35 Příklad 1

Pěstování krystalu $\text{Ce}_{0,009}\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,491}\text{AlO}_3$ Czochralského metodou probíhá za průtoku $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ochranné atmosféry o složení 40 % obj. argon + 60 % obj. vodíku. Pěstování probíhá v molybdenovém kelímku o objemu $0,4 \text{ dm}^3$ v peci s odporovým ohřevem tvořeným wolframovými smyčkami. Surovina, připravená izostatickým vylišováním a na 1500 °C vyžeháním směsi oxidů Y_2O_3 , Al_2O_3 , Gd_2O_3 a CeO_2 s přídavkem 0,5 % hmotn. NH_4F ve výše uvedeném stechiometrickém poměru je v množství 5800 g navážena do kelímku. Surovina je po roztavení homogenizována přirozenou konvekcí taveniny po dobu 12 hodin. Po zhomogenizování taveniny je odebrán vzorek pro analýzu stechiometrie taveniny a krystal je nasazen na orientovaný zárodek z krystalu YAP <010> rotující rychlostí 2 ot/min. Rychlost tažení krystalu je 1,5 mm/hod. Růst krystalu je řízen automaticky sledováním a vyhodnocováním přírůstků hmotnosti v čase.

40

45

Po dosažení požadované délky krystalu je proces krystalizace ukončen utržením krystalu nad hladinu taveniny. Poté je krystal temperován v několika krocích.

50

V oblasti teplot 1900 až 1500 °C rychlostí $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ s/K}$, v oblasti 1500 až 1000 °C rychlostí 0,08 s/K a v oblasti 1000 °C až pokojová teplota rychlostí $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ s/K}$. Teplota je monitorována dvoupaprskovým pyrometrem.

55

Výsledkem je monokrystal čiré barvy o hmotnosti 950 g a průměru 32 mm.

Z počáteční části krystalu byla připravena oboustranně leštěná destička $\varnothing 10 \times 1$ mm, na které bylo změřeno radioluminiscenční spektrum a scintilační dosvit, ze kterého byla vypočtena 1/e doba dosvitu, a energetické (pulse-height) spektrum, ze kterého byl spočten světelný výtěžek a energetické rozlišení @662keV. V grafech (obr. 1 až 3) a v níže uvedené tabulce je prezentováno porovnání parametrů krystalu vypěstovaného pomocí vynálezu a dále referenčních scintilátorů BGO a YAP:Ce se stejnými rozměry.

Vzorek	1/e doba života (ns)	Světelný výtěžek (fotony/MeV)	EnRes (%) @662keV	Spektrum - maximum (nm)
GYAP:Ce 14210/1A „+“	63,4	23990	4,1	356
YAP:Ce reference	35,1	19330	4,0	360
BGO reference	308	7380	8,0	480

Příklad 2

Pěstování krystalu $\text{Ce}_{0,009}\text{Gd}_{0,55}\text{Y}_{0,441}\text{AlO}_3$ Czochralskiho metodou probíhá za průtoku $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ochranné atmosféry o složení 25 % obj. argonu + 75 % obj. vodíku. Pěstování probíhá v molybdenovém kelímku o objemu 3 dm^3 v peci s odporovým ohřevem tvořeným wolframovými smyčkami. Surovina, připravená izostatickým vytlisováním a na 1500°C vyžiháním směsi oxidů Y_2O_3 , Al_2O_3 , Gd_2O_3 a CeO_2 s přídavkem 0,8 % hmotn. NH_4F ve výše uvedeném stechiometrickém poměru je v množství 12400 g navážena do kelímku. Surovina je po roztavení homogenizována přirozenou konvekci taveniny po dobu 12 hodin. Po zhomogenizování taveniny je odebrán vzorek pro analýzu stechiometrie taveniny a krystal je nasazen na orientovaný zárodek z krystalu YAP <010> rotující rychlostí 2 ot/min. Rychlost tažení krystalu je 1 mm/hod. Růst krystalu je řízen automaticky sledováním a vyhodnocováním přírůstků hmotnosti v čase.

Po dosažení požadované délky krystalu je proces krystalizace ukončen utržením krystalu nad hladinu taveniny. Poté je krystal temperován v několika krocích.

V oblasti teplot 1900 až 1500°C rychlostí $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ s/K}$, v oblasti 1500 až 1000°C rychlostí $0,1 \text{ s/K}$ a v oblasti 1000°C až pokojová teplota rychlostí $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ s/K}$. Teplota je monitorována dvoupaprskovým pyrometrem.

Výsledkem je monokrystal čiré barvy o hmotnosti 4750 g a průměru 60 mm.

Následně byl zhotoven válec $\varnothing 1'' \times 1''$ s leštěnými čely a provedena obdobná měření jako v příkladu 1 s výsledky, které jsou prezentovány v tabulce níže.

Vzorek	1/e doba života (ns)	Světelný výtěžek (fotony/MeV)	EnRes (%) @662keV	Spektrum - maximum (nm)
GYAP:Ce 14210/1A „+“	67.5	17 640	7.1	358

Průmyslová využitelnost

- 5 Způsob výroby krystalu pro scintilační krystalový detektor a krystal vyrobený vynalezeným způsobem naleznou uplatnění v detektorech pronikavého ionizujícího záření, zejména ve výzkumu a v průmyslu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby krystalu pro scintilační krystalový detektor, spočívající v přípravě krystalu obecného složení $Ce_xGd_yY_{1-x-y}AlO_3$ Czochralskiho metodou prováděnou tažením z molybdenového nebo wolframového tavicího kelímku v redukční atmosféře pěstovací pece, kde x je z intervalu od 0,005 do 0,015 a y je z intervalu od 0,4 do 0,6, a v rámci kterého se za a) připraví výchozí suroviny, za b) se výchozí suroviny vloží do tavicího kelímku, za c) se v redukční atmosféře pěstovací pece působením tepla obsah tavicího kelímku roztaví a tažením se připraví krystal, **vyznačující se tím**, že v rámci postupového kroku a) se výchozí suroviny žihají za přítomnosti fluoridových iontů, a že v průběhu postupového kroku c) je redukční atmosféra pěstovací pece tvořena plynnou směsí z argonu a z vodíku, přičemž se redukční atmosféra nechá protékat pěstovací pecí, a současně je rychlost protékání redukční atmosféry z rozmezí od $1,67 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ do $1,39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že argon tvoří 5 až 95 % objemu redukční atmosféry a vodík tvoří 95 až 5 % objemu redukční atmosféry, přičemž složení redukční atmosféry zůstává stejné po celou dobu přípravy krystalu.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že výchozí suroviny jsou Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 a CeO_2 .

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že po kroku c) následuje krok d), v rámci kterého se připravený krystal nebo z něj připravené polotovary temperují v cirkulující redukční atmosféře tvořené vodíkem s 0 až 99 % obj. a alespoň jednoho doplňkového plynu ze skupiny argon, helium, neon, krypton, xenon.

5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že v rámci kroku d) má redukční atmosféra teplotu z rozmezí od 1000 °C do 1500 °C, přičemž doba temperace je v rozmezí od 50 hod. do 100 hod.

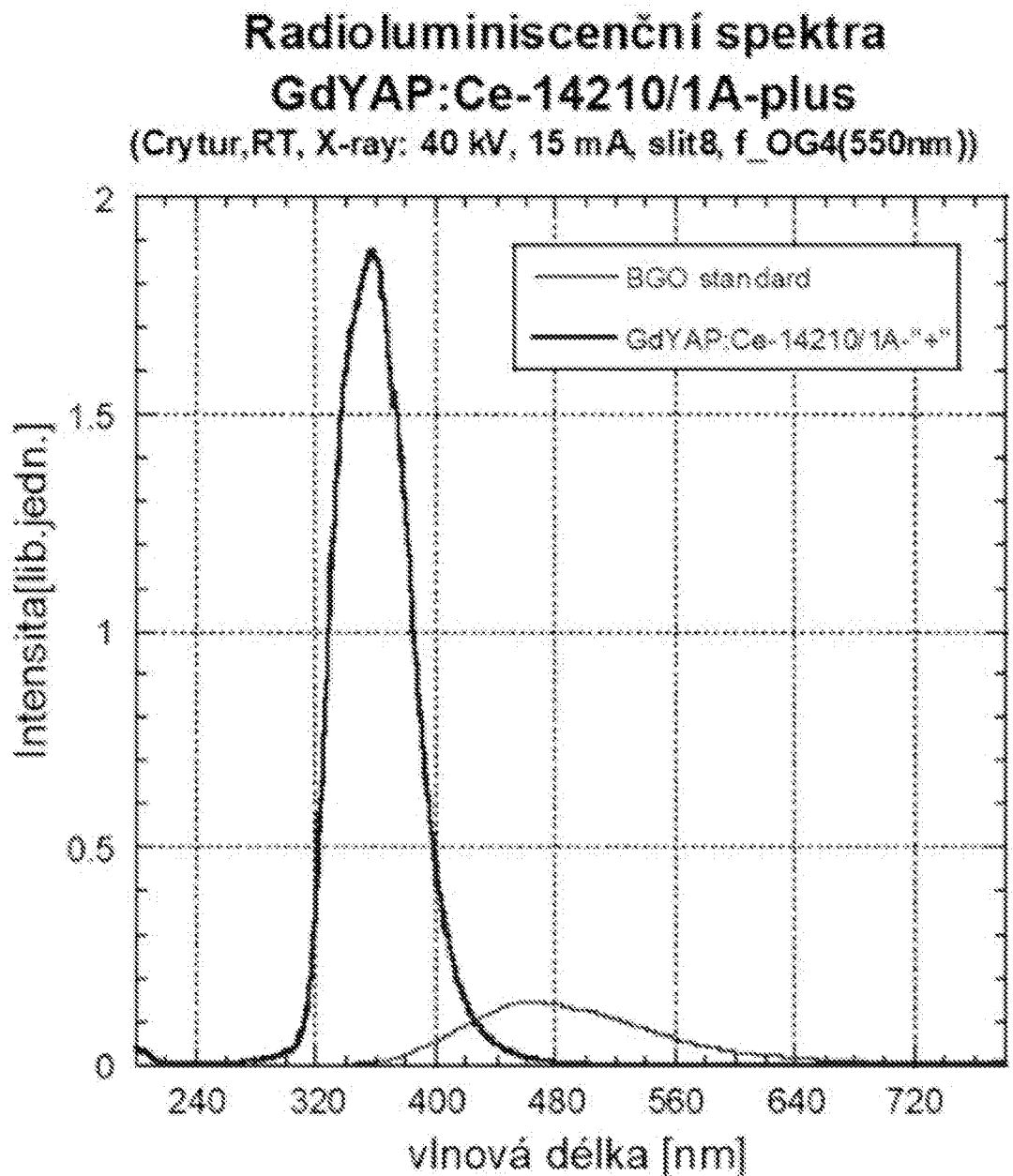
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že v rámci kroku a) se použije NH_4F .

7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že v rámci kroku a) je koncentrace NH_4F 0,1 až 1 % hmotn. v poměru k výchozím surovinám.

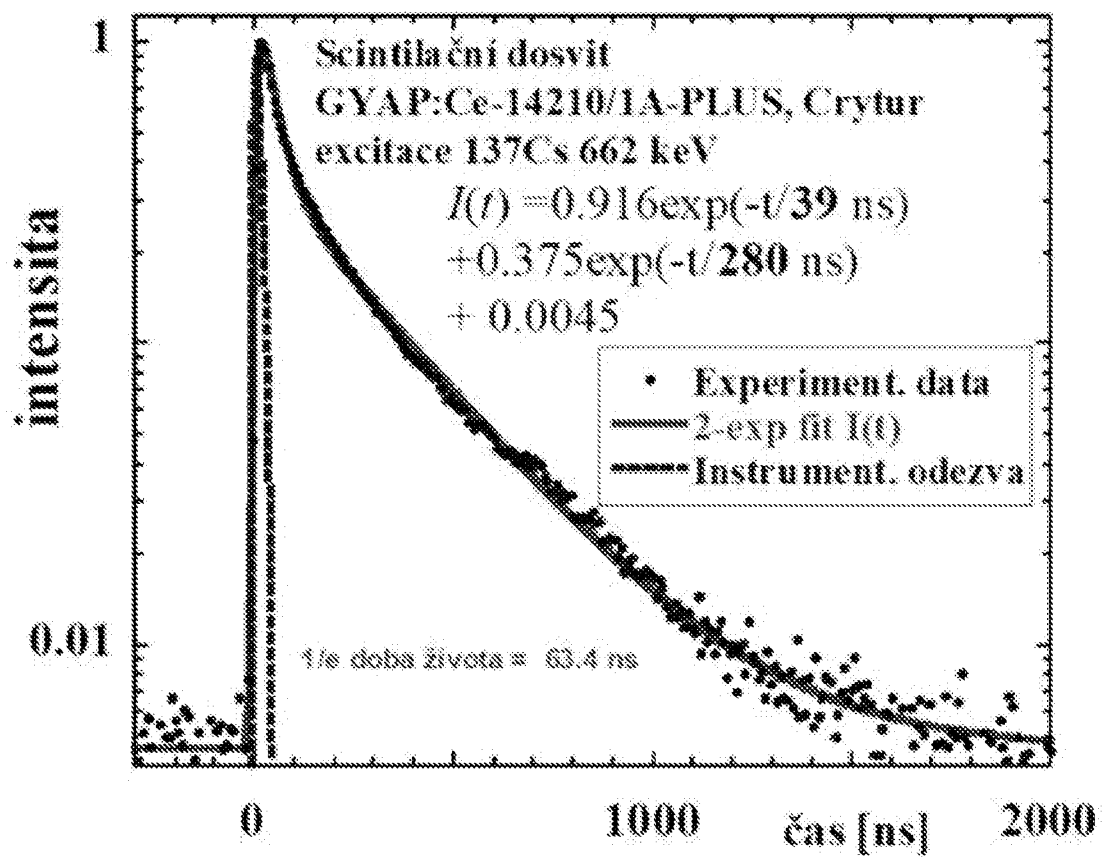
8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že v rámci kroku b) je nastaven poměr gadolinia vůči yttriu v rozmezí $0,4 < y < 0,6$.

9. Krystal obecného složení $Ce_xGd_yY_{1-x-y}AlO_3$ pro scintilační krystalový detektor, kde x je z intervalu od 0,005 do 0,015 a y je z intervalu od 0,4 do 0,6, **vyznačující se tím**, že je vyrobený způsobem podle některého z nároků 1 až 8; a že jeho průměr má velikost v rozmezí od 30 do 60 mm.

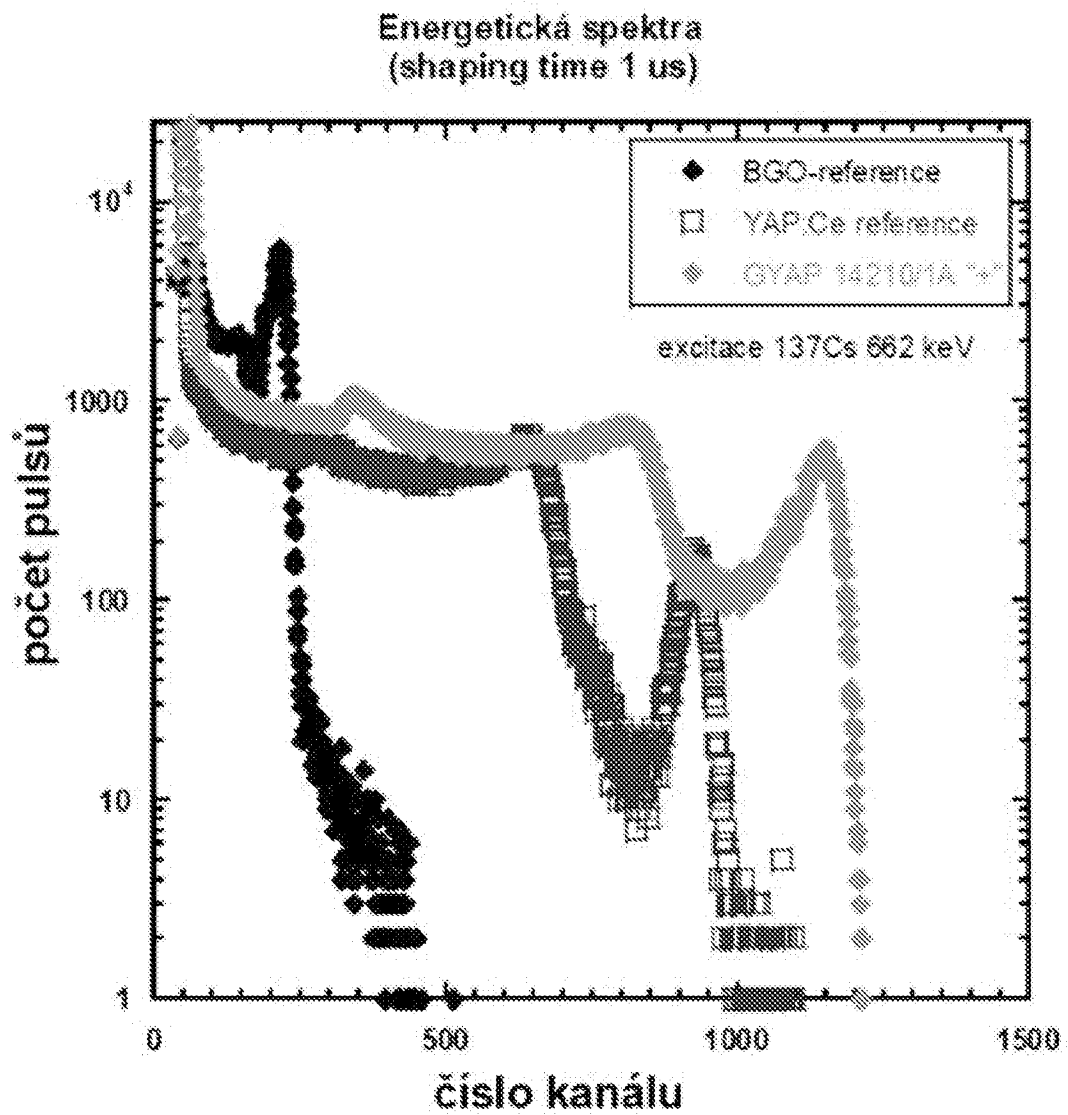
3 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3