

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 novembre 2005 (17.11.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/108653 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C30B 11/00, 29/12

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000987

(22) Date de dépôt international : 21 avril 2005 (21.04.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
04 04 276 22 avril 2004 (22.04.2004) FR

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) : **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I** [FR/FR]; 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 VILLEURBANNE CEDEX (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)** [FR/FR]; 3, Rue Michel Ange, F-75794 PARIS CEDEX 16 (FR).

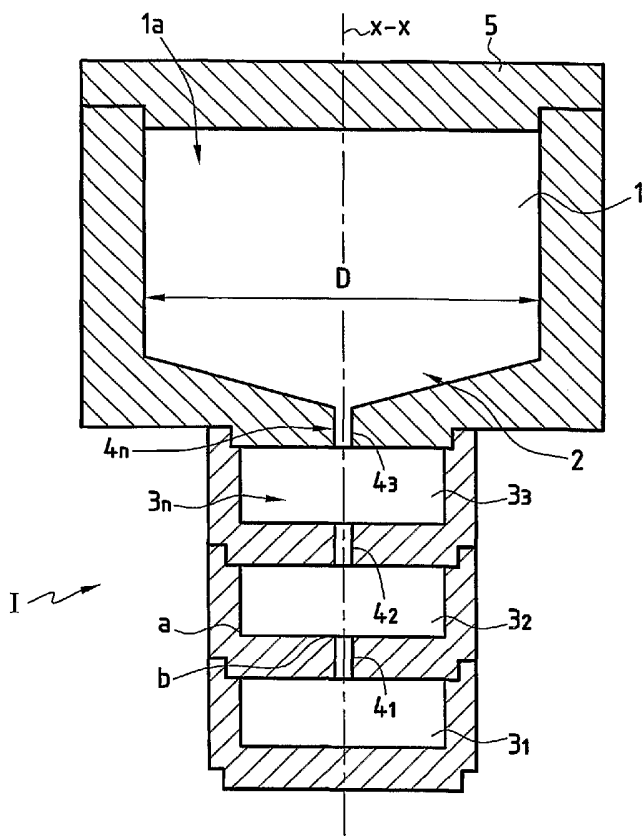
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **LEBBOU, Kherreddine** [DZ/FR]; 18, Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69100 VILLEURBANNE (FR). **PEDRINI, Christian** [FR/FR]; 5, Rue de Bruxelles, F-69100 VILLEURBANNE (FR). **TILLEMENT, Olivier** [FR/FR]; 305, Rue des Fours, F-69270 FONTAINES SAINT-MARTIN (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: CRUCIBLE AND METHOD FOR GROWING SOLID CRYSTALS AND IN PARTICULAR SINGLE CRYSTALS OF CaF_2

(54) Titre : CREUSET ET PROCEDE DE CROISSANCE DE CRISTAUX MASSIFS ET, EN PARTICULIER, DE MONOCRISTAUX DU TYPE CaF_2



(57) Abstract: The invention relates to a crucible (I) for solid crystal growth from a suitable starting material, comprising a receptacle (1) for housing the solid crystal, characterised in further comprising a vertical series of at least two containers ($3_1, 3_2, 3_3, 3_n$), below the receptacle (1), each container being connected to the following container therebelow, by means of a restriction zone ($4_1, 4_2, 4_3, 4_n$), the upper container ($3_3, 3_n$) being connected by means of a restriction zone ($4_3, 4_n$), to the receptacle (1). The invention further relates to a growth method using said crucible.

(57) Abrégé : L'invention concerne un creuset (I) adapté pour la croissance d'un cristal massif à partir d'une matière première adéquate, comprenant un réceptacle (1) destiné à accueillir le cristal massif, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, sous le réceptacle (1), une succession verticale d'au moins deux conteneurs ($3_1, 3_2, 3_3, 3_n$), chaque conteneur étant relié au conteneur suivant, situé au-dessus de lui, par une zone de restriction ($4_1, 4_2, 4_3, 4_n$), le conteneur supérieur ($3_3, 3_n$) étant connecté, par une zone de restriction ($4_3, 4_n$), au réceptacle (1), ainsi qu'un procédé de croissance mettant en œuvre un creuset.



(74) **Mandataire :** SARLIN, Laure; Cabinet Beau de Loménie, 51, Avenue Jean Jaurès, B. P. 7073, F-69301 LYON CEDEX 07 (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,

GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avec revendications modifiées

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**CREUSET ET PROCEDE DE CROISSANCE DE CRISTAUX MASSIFS ET,
EN PARTICULIER, DE MONOCRISTAUX DU TYPE CaF_2**

La présente invention concerne le domaine technique des procédés de croissance de cristaux. Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé pour
5 contrôler la cristallisation en privilégiant les axes de croissance de faible énergie de Gibbs, ainsi qu'un creuset de forme adapté pour la mise en œuvre d'un tel procédé de production. La présente invention est avantageusement mise en œuvre pour la croissance d'un monocristal CaF_2 orienté suivant l'axe privilégié de croissance (111).

Il existe différents procédés de croissance cristalline : on pourra notamment
10 citer les procédés de croissance cristalline utilisant les techniques conventionnelles de tirage nommées Bridgman-Stockbarger (Stockbarger « Artificial Fluorite » J. Opt.Soc.Am, vol 39 N° 9 (Sep 1949) 731-740) et Czochralski (J.M.Ko, S. Tozawa, A. Yoshikawa, K. Inaba, T. Shishido, T. Oba, Y. Oyama, T. Kuwabara, T. Fukuda (J. Crystal Growth 222(2001) 243-248)). Le principe de la technique Bridgman est basé
15 sur l'insertion d'un creuset rempli avec la matière première dans un four, de préférence, vertical. La matière première, le plus souvent sous la forme d'une poudre polycristalline, est chauffée au-dessus de la température de fusion (surfusion) pour, ensuite, la faire cristalliser (solidification), de manière continue, par tirage à partir du bas du four jusqu'en haut, dans le cas d'un procédé dit « vertical ». Dans le cas de la
20 croissance cristalline par la technique Bridgman, trois configurations de tirage sont possibles : soit par déplacement du four du bas vers le haut, le creuset restant immobile, soit par déplacement du creuset du haut vers le bas, le four restant fixe, soit par modification de la distribution de la température à l'intérieur du four, le four et le creuset restant fixes. La croissance cristalline d'un monocristal est amorcée
25 suivant une direction bien déterminée à partir d'un germe externe découpé dans un monocristal orienté selon la direction souhaitée. Par germe externe, on entend un germe présent à l'état de monocristal avant même le démarrage du processus de cristallisation et non un germe formé *in situ* au cours du processus de cristallisation. L'utilisation d'un germe externe permet, d'une part de faciliter le contrôle de la
30 germination d'un cristal unique, et d'autre part d'obtenir des monocristaux orientés suivant les directions imposées par le germe. La **fig. 1** décrit le principe de la croissance cristalline par la technique Bridgman. Un germe **A** orienté est placé au-dessous de l'orifice d'un creuset **C** dans lequel la matière première **B** est placée. Le

creuset **C** est placé dans un four vertical **D** et la matière première est chauffée à une température suffisante pour entraîner sa fusion. Une barrière isolante **E** est utilisée afin de séparer la zone chaude, dans laquelle la matière se trouve à l'état fondue, de la zone froide dans laquelle la matière se trouve à l'état cristallisé.

- 5 Les monocristaux se forment sur les germes cristallins, lorsque la matière en fusion, sous forme liquide, arrive dans la région du four où la température est inférieure à la température de fusion de la matière à cristalliser. La qualité du cristal obtenu, dépend de la géométrie du front de cristallisation à l'interface solide/liquide. Le front de cristallisation se propage au sein de la matière disposée à l'intérieur du
- 10 creuset à la vitesse de tirage. Lorsque le tirage est effectué par déplacement du creuset, la vitesse de tirage correspond à la vitesse de déplacement du creuset à l'intérieur du four, qui est le plus souvent comprise entre 0,1 et 3 mm/h.

La maîtrise des gradients de températures à l'intérieur du four de tirage, et surtout au voisinage de la zone fondue et au niveau du front de cristallisation, est

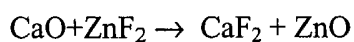
15 indispensable dans les procédés de tirage de cristaux selon la technique Bridgman suivant la direction imposée par l'orientation du germe. Le cycle du traitement thermique est aussi un facteur déterminant dans le tirage. Notamment, le choix de la température dans la zone fondue et au voisinage du germe est particulièrement important.

- 20 Généralement, dans le cas de la croissance cristalline du CaF_2 par la technique Bridgman pour des applications dans l'ultraviolet, le germe est orienté suivant la direction (111), cette direction permet de générer des meilleures propriétés optiques et notamment une transmission supérieure à 99% et une biréfringence inférieure à 0,01nm/cm. De plus, le découpage suivant la direction (111) est facilité vu que les
- 25 cristaux CaF_2 se clivent selon les plans (111).

La croissance des fluorures est réalisée dans des creusets en graphite afin d'obtenir des produits très propres et en absence d'oxygène. Dans le cas de la croissance cristalline des matériaux fluorés, le tirage des matériaux est donc assuré sous vide poussé ou bien sous une atmosphère inerte, afin d'éviter les problèmes

30 d'oxydation. La présence d'oxygène est néfaste et dégrade les propriétés optiques des cristaux fluorés. Différentes voies peuvent être utilisées, afin d'absorber l'oxygène existant dans le bain liquide. Il s'agit en particulier d'utiliser des « scavenger » (réactifs sacrificiels) tels que des fluorures métalliques capables

d'absorber l'oxygène, du type PbF_2 ou bien ZnF_2 . Leur mécanisme d'action est illustré ci-après dans le cas du CaF_2 . Les « scavangers » réagissent avec l'oxyde du liquide (CaO) pour former un oxyde (PbO , ZnO) qui sera facilement réduit en forme métallique (Pb , Zn) par le graphite suivant les réactions suivantes :



L'élimination de l'oxygène dépend, en particulier, du procédé de synthèse et du type de scavanger.

Malheureusement, dans la majorité des cas, les techniques de croissance de l'art antérieur sont assez coûteuses, en raison des pertes énormes dans la production due à la fusion du germe au cours du procédé de tirage. La fusion du germe provoque la perte de l'orientation du cristal avec la cristallisation d'un matériau polycristallin. Cette fusion provoque une modification du profil de la distribution de la température dans la zone de cristallisation ce qui provoque un changement du profil de température à l'interface solide-liquide, altérant la qualité du produit obtenu. Dans ces conditions, le matériau tiré présente des propriétés médiocres avec des densités de défauts très importantes, en particulier des dislocations, des bulles, des centres colorés (blanc ou noirs) et des miso-orientations, des mosaïques et des déviations supérieures à 10° par rapport à l'axe de tirage.

20 Dans ce contexte, l'un des objectifs de la présente invention est de fournir un nouveau type de creuset de structure adaptée pour la croissance de cristaux massifs, et en particulier de monocristaux.

Un des buts de l'invention est de fournir un creuset dont la structure permet de contrôler la cristallisation en privilégiant les axes de croissance de plus faible énergie de Gibbs.

Un des buts de l'invention est également de fournir un creuset qui puisse être mis en œuvre dans un procédé facilement industrialisable et présentant une productivité améliorée, notamment par rapport aux techniques de l'art antérieur qui utilisent des germes externes comme amorce à la cristallisation.

30 La présente invention a pour objet un creuset, adapté pour la croissance d'un cristal massif, à partir d'une matière première adéquate, comprenant un réceptacle, destiné à accueillir le cristal massif, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, sous le réceptacle, une succession verticale d'au moins deux conteneurs, chaque conteneur

étant relié au conteneur suivant, situé au dessus de lui, par une zone de restriction, le conteneur supérieur étant connecté, par une zone de restriction, au réceptacle.

De façon avantageuse, le creuset selon l'invention présente une ou plusieurs des caractéristiques suivantes (lorsqu'elles ne s'excluent pas l'une l'autre) :

- 5
 - le fond du réceptacle converge vers la zone de restriction le reliant au conteneur supérieur situé en dessous de ce dernier,
 - les zones de restriction successives sont alignées verticalement,
 - l'axe central de chaque zone de restriction coïncide avec l'axe central de chaque conteneur et avec l'axe central du réceptacle,
- 10
 - les conteneurs successifs sont identiques et les zones de restriction successives sont identiques,
 - chaque conteneur et chaque zone de restriction le reliant au conteneur ou au réceptacle situé au-dessus, ont une section droite transversale interne constante et le rapport, entre la section droite transversale interne du
- 15
 - conteneur et la section droite transversale interne de la zone de restriction est compris entre 2 et 50,
 - chaque zone de restriction présente une section droite transversale interne constante en forme de disque,
 - le diamètre de la section droite transversale interne de chaque zone de
- 20
 - restriction est compris entre 200 μm et 1 mm,
 - chaque zone de restriction présente une longueur comprise entre 500 μm et 2 mm,
 - le creuset est en graphite et présente avantageusement une perméabilité comprise entre 0,1 et 6 cm^2/s , avec une porosité moyenne inférieure à
- 25
 - 15 % et un diamètre moyen de pore inférieur à 10 μm ,
 - le creuset est en platine ou en iridium.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention a pour objectif de proposer un procédé permettant d'obtenir des cristaux de bonne qualité, grâce à un contrôle de l'orientation de la cristallisation.

- 30 L'invention concerne donc, également, un procédé de croissance d'un cristal massif, à partir d'une matière première adéquate, permettant de contrôler la cristallisation en privilégiant les axes de faible énergie de Gibbs qui utilise le creuset tel que défini ci-dessus.

De façon avantageuse, le procédé selon l'invention présente l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes (lorsqu'elles ne s'excluent pas l'une l'autre) :

- il comprend les étapes successives suivantes :
 - 5 a) disposer d'un creuset selon l'invention, chargé d'une matière première choisie en fonction du cristal que l'on souhaite faire croître et placé dans un four vertical,
 - b) soumettre au moins la matière première, située dans le conteneur inférieur, à une température suffisante pour entraîner sa fusion,
 - 10 c) amorcer la cristallisation dans le conteneur inférieur en créant un front de cristallisation et déplacer ce front de cristallisation verticalement vers le haut du creuset, selon une vitesse de tirage, de façon à ce qu'il traverse les conteneurs et zones de restriction successives, jusqu'à obtention de la cristallisation du cristal massif
 - 15 souhaité dans le réceptacle.
- la vitesse de tirage est comprise entre 1 et 4 mm/h,
- il est mis en œuvre pour la croissance d'un monocristal massif de type cubique présentant une orientation privilégiée, et en particulier, l'orientation (111),
- 20 ▪ il utilise un creuset selon l'invention en graphite, pour la croissance d'un monocristal d'halogénure d'un élément du groupe 1a et du groupe 2a du tableau périodique, et en particulier d'un fluorure choisi parmi : BaF_2 , YF_3 , LaF_3 , EuF_3 , TbF_3 , SmF_3 , PrF_3 , CeF_3 ou, de préférence, CaF_2 ou NaCl , la pression au sein du four étant avantageusement comprise entre
- 25 $1,3 \cdot 10^{-1}$ et $1,4 \cdot 10^{-4}$ Pa,
- il utilise un creuset selon l'invention, en iridium ou platine, pour la croissance d'un monocristal d'oxyde choisi parmi $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description faite ci-dessous en
30 référence aux figures annexées.

La **fig. 1** présente un creuset de l'art antérieur placé dans un four vertical utilisé dans la technique de Bridgman.

La **fig. 2** est une vue schématique en coupe d'un creuset conforme à l'invention.

La **fig. 3** est une vue en coupe d'un autre creuset conforme à l'invention.

La **fig. 4** montre la distribution des orientations mesurées sur une série de
5 cristaux cubiques obtenus selon le procédé de l'invention, dont l'axe de croissance privilégié est l'axe (111).

La **Fig. 5** présente le profil de montée en température, pouvant être utilisé avec le procédé de l'invention pour la croissance de CaF_2 .

La **Fig. 6** illustre certaines étapes d'une variante du procédé selon l'invention.

10 L'invention propose un procédé de croissance cristalline orientée grâce à l'utilisation d'un creuset de format bien déterminé, sans avoir recours à un germe externe orienté. La conception du creuset selon l'invention permet de générer la croissance suivant les axes de croissance qui correspondent aux minima d'énergie de Gibbs, (V.E Puchin, A.V Puchina, M.huisinga and M. Reiching J.Phys.Condens
15 Matter 13 (2001)2081).

Le creuset **I** selon l'invention est représenté schématiquement selon une coupe longitudinale à la **fig. 2**. Le creuset **I** comprend un réceptacle **1** dans lequel le cristal massif va être cristallisé. Ce réceptacle **1** est relié, en son fond **2**, à une série d'au moins deux conteneurs **3₁** à **3_n**. Le nombre **n** de conteneurs est, de préférence,
20 compris entre 2 et 6 et est, de préférence, égal à 3, comme dans les exemples illustrés aux **fig. 2** et **3**.

Les différents conteneurs **3₁** à **3_n** sont interconnectés les uns aux autres d'une manière continue, de façon à faire communiquer l'intérieur de deux conteneurs successifs. Ainsi, lors de la mise en œuvre du procédé de croissance, il y a passage et
25 déplacement du front de cristallisation d'un conteneur à l'autre. Le conteneur **3_n** situé directement sous le réceptacle **1** est nommé conteneur supérieur ou dernier conteneur. Le conteneur le plus bas **3₁** est nommé conteneur inférieur ou premier conteneur. L'intérieur du conteneur supérieur **3_n** (**3₃** dans les exemples) est connecté à l'intérieur du réceptacle **1** sous lequel il est directement situé. La connexion des
30 différents éléments du creuset (connexion entre deux conteneurs successifs, entre le conteneur supérieur **3_n** et le réceptacle **1**) se fait par des zones de restriction **4₁** à **4_n**. Par zones de restriction **4₁**, **4₂**, **4₃** ..., on entend une zone de passage, un canal de communication, notamment, dont la section droite transversale interne **s** est

inférieure à la section droite transversale interne S des conteneurs $3_1, 3_2, 3_3 \dots$. Les dimensions des zones de restrictions sont déterminantes : elles doivent présenter une longueur et une section droite transversale adaptées pour assurer la propagation et la conservation des germes de faible énergie de Gibbs générés *in situ*, voire même
5 contribuer à l'élimination des germes de forte énergie de Gibbs. De façon avantageuse, le diamètre de la section droite transversale interne de chaque zone de restriction $4_1, 4_2, 4_3, \dots 4_n$ est compris entre 200 μm et 1 mm. Préférentiellement, ces zones de restriction $4_1, 4_2, 4_3, \dots 4_n$ présentent une longueur comprise entre 500 μm et 2 mm.

10 En fait, les connexions entre les différents éléments du creuset sont réalisées, de sorte que la partie supérieur d'un élément soit connectée à la partie inférieure de l'élément suivant, de façon à faire communiquer l'intérieur d'un élément avec l'intérieur de l'élément suivant situé au dessus. Selon les exemples de réalisation présentés aux **Fig. 2** et **3**, le fond de chaque conteneur 3_2 à 3_n est percé, seul le fond
15 du conteneur inférieur 3_1 est plein.

De préférence, chaque conteneur 3 et chaque zone de restriction 4 le reliant au conteneur ou au réceptacle situé au-dessus ont une section droite transversale interne constante et le rapport de la section droite transversale interne du conteneur sur la section droite transversale interne de la zone de restriction située au dessus, est
20 compris entre 2 et 50. Par ailleurs, les zones de restriction successives $4_1, 4_2, 4_3, 4_n$ sont alignées verticalement dans les exemples illustrés et, de façon avantageuse, l'axe central de chaque zone de restriction $4_1, 4_2, 4_3, 4_n$ coïncide avec l'axe central de chaque conteneur $3_1, 3_2, 3_3, 3_n$ et avec l'axe central du réceptacle **1**, nommé axe **x-x**. Cet axe **x-x** est parallèle à l'axe de translation du creuset et à l'axe vertical du four.
25 Cet axe peut, également, être un axe de symétrie pour le creuset, dans le cas où tous ses éléments présenteraient une section circulaire. De façon également préférée, les conteneurs 3_1 à 3_n sont identiques et les zones de restriction 4_1 à 4_n sont identiques.

Selon une variante préférée de l'invention, telle qu'illustrée aux **fig. 2** et **3**, le fond de chaque conteneur est perpendiculaire à l'axe central **x-x**. De plus, de façon
30 avantageuse, la jonction **a** entre le fond et la paroi périphérique de l'intérieur de chaque conteneur $3_1, 3_2, 3_3, 3_n$ forme un angle, de préférence droit. De même, chaque zone de restriction débouche à fleur du fond du conteneur avec lequel elle assure la liaison, selon une jonction anguleuse **b**.

La taille du réceptacle 1 détermine la taille du cristal massif que l'on souhaite obtenir. Ce réceptacle 1 présente avantageusement un volume interne largement supérieur à celui des conteneurs 3_1 à 3_n , avec une section droite transversale égale, ou, de préférence, supérieure à ces derniers. Bien qu'une forme sensiblement parallélépipédique ne puisse être exclue, la partie principale du réceptacle 1 se présente, avantageusement, sous une forme cylindrique. Le diamètre **D** de ce cylindre correspond, par conséquent, au diamètre du cristal obtenu, l'épaisseur du cristal étant, quant à elle, déterminée par le taux de remplissage du réceptacle 1 par la matière de départ. Le réceptacle 1 est de dimensions telles qu'il permette l'obtention de cristaux de diamètres qui varient du centimètre à une centaine de centimètres. Il présentera, par exemple, dans sa partie principale, une section droite transversale correspondant à un disque de 1 à 100 cm de diamètre.

De façon avantageuse, le fond 2 du réceptacle 1 converge vers la zone de restriction 4_3 , 4_n le reliant au conteneur supérieur 3_3 , 3_n situé en dessous de ce dernier, de façon à faciliter l'écoulement du liquide en fusion. Par ailleurs, dans l'exemple illustré à la **Fig. 3**, le réceptacle 1, ouvert à son extrémité supérieure **1a**, est surmonté par un couvercle 5 assurant sa fermeture.

La taille du creuset 1 est, bien entendu, liée aux contraintes imposées par les dimensions du four vertical utilisé, le coût de construction du creuset pour la taille recherchée, l'engineering et la nature du cristal souhaité.

De façon avantageuse, les différents éléments du creuset sont démontables, de façon à faciliter leur nettoyage, le chargement du creuset et la récupération du cristal une fois le procédé de croissance terminé. Néanmoins, une forme monobloc non préférée n'est nullement écartée de la présente invention. Comme illustré à la **fig. 3**, les différentes parties du creuset peuvent être empilables. Dans l'exemple illustré **fig. 3**, les zones de restriction 4_1 à 4_n sont des canaux ménagés dans le fond des conteneurs 4_2 à 4_n . La zone de restriction 4_n est, quant à elle, ménagée au fond du réceptacle. La longueur des zones de restriction correspond alors à l'épaisseur du matériau constituant le fond en question.

Le choix du matériau constitutif du creuset **I** dépend de la nature du cristal à faire croître. Le choix du matériau est important, notamment afin d'éviter que la matière à l'état liquide, destinée à être cristallisée, ne mouille, ne réagisse, n'attaque le creuset et afin de faciliter, également, le démoulage du cristal formé. Les différents

éléments du creuset sont, de préférence, réalisés dans un même matériau. Pour la croissance d'oxyde, le creuset est, avantageusement, réalisé en iridium ou en platine, alors que, pour la croissance de fluorures, il est réalisé en graphite qui est facile à couper et à usiner. De plus, le graphite intervient dans l'élimination des « scavenger ». De façon préférée, le graphite utilisé présente une perméabilité (définie par la norme DIN 51935 : 1993-08) comprise entre 0,1 et 6 cm²/s, avec une porosité moyenne inférieure à 15 % et un diamètre moyen de pore inférieur à 10 µm. La morphologie du graphite utilisé, qui présente des densités de pores très faibles, permet d'assurer un écoulement homogène dans les différentes régions du creuset I, autorisant la propagation et l'occupation des conteneurs successifs 3₁ à 3_n d'une manière identique. Une telle perméabilité facilite le passage, dans les zones de restriction 4₁ à 4_n et donc d'un conteneur à l'autre et permet d'éviter des germinations secondaires qui provoquent l'apparition d'orientations aléatoires.

La fig. 4 montre la distribution des orientations mesurées sur une série de cristaux de CaF₂ préparés à partir du creuset I de la fig. 3 et confirme l'orientation privilégiée suivant l'axe (111). A titre d'exemple un graphite poreux à gros grains ne permet pas la génération d'orientations privilégiées, dans ces conditions la croissance cristalline n'est pas contrôlée et les cristaux de CaF₂ obtenus correspondent à une morphologie polycristalline et peuvent contenir une vingtaine de grains visibles à l'œil avec la présence de joints de grains de dimensions importantes. Les grains obtenus sont orientés d'une manière chaotique et ne correspondent pas aux orientations (100), (110) et (111), avec environ 2 % des résultats déviés d'un angle < 10° par rapport à la direction (111).

La présente invention a également pour objet un procédé de croissance cristalline, mettant en œuvre le creuset ci-dessus défini.

Ce procédé comprend avantageusement les étapes successives suivantes :

- a) disposer d'un creuset selon l'invention, chargé d'une matière première choisie en fonction du cristal que l'on souhaite faire croître et placé dans un four vertical,
- b) soumettre au moins la matière première, située dans le conteneur inférieur, à une température suffisante pour entraîner sa fusion,
- c) amorcer la cristallisation dans le conteneur inférieur en créant un front de cristallisation et déplacer ce front de cristallisation

verticalement vers le haut du creuset, selon une vitesse de tirage, de façon à ce qu'il traverse les conteneurs et zones de restriction successives, jusqu'à obtention de la cristallisation du cristal massif souhaité dans le réceptacle.

5 La matière première est chargée de façon à remplir toutes les différentes parties du creuset I (conteneurs 3_1 à 3_n , zones de restriction 4_1 à 4_n et réceptacle 1).

Le procédé de croissance est réalisé dans un système complètement fermé sans aucune voie de visualisation durant l'opération de tirage, c'est pour cette raison que les températures, dans les régions où l'on souhaite obtenir une surfusion, une
10 germination ou une solidification de la matière à cristalliser, doivent être connues et déterminées pour les dimensions du creuset choisi et le four utilisé. De façon avantageuse, comme illustré à la Fig. 6, la matière, contenue dans le conteneur inférieur 3_1 , est soumise en premier à une fusion primaire de façon à obtenir une zone fondue 6. Il est également possible que la zone fondue 6 s'étende à l'ensemble
15 de la matière contenue dans le creuset. La fusion est réalisée à une température supérieure à la température de fusion de la matière à cristalliser. La température ne doit cependant pas être trop élevée pour obtenir un cristal de transparence satisfaisante. Avantageusement la température utilisée pour la fusion de la matière sera comprise entre la température F de la fusion de la matière à cristalliser et F +
20 50 °C.

Bien entendu, la zone fondue n'est pas générée de manière brutale, la montée en température se fait par paliers. En particulier, le profil de température utilisé pour la croissance de CaF_2 est illustré à la Fig. 5. De façon avantageuse, on réalise :

- 25 - un premier chauffage jusqu'à une température T1, comprise entre 500°C et 700°C avec une vitesse de montée en température de l'ordre de 60°C/h – 120°C/h, de façon à réaliser un dégazage de la matière première,
- un second chauffage de T1 jusqu'à T2 compris entre 950°C et 1150°C avec une vitesse de chauffage de l'ordre
30 de 60°C/h-120°C/h, de façon à éliminer les résidus d'oxyde par action du scavanger,
- un dernier chauffage jusqu'à une température T3 suffisante pour entraîner sa fusion et une légère surfusion avec une

vitesse de chauffage de l'ordre de 60°C/h-120°C/h, avec une stabilisation à la température T3 de quelques heures, par exemple 6 heures, pour atteindre une fusion complète.

Quelle que soit la variante choisie (fusion à la température T3 de la totalité de la matière présente dans le creuset ou uniquement de celle déposée dans le conteneur inférieur), la matière présente dans la totalité du creuset est soumise aux deux premiers paliers à T1 et T2.

Le déplacement du front de cristallisation peut se faire par déplacement du creuset verticalement à l'intérieur du four, ou encore par déplacement du four. Dans le cas d'un déplacement vertical du creuset, le creuset **I** est alors soumis à une translation verticale selon l'axe vertical **x-x** du four du haut vers le bas du four **8**. Une région du four, de par la température T4 qui lui est imposée, correspond à une région de cristallisation stable. Lorsque la matière à l'état liquide atteint cette région du four, une cristallisation sous la forme d'une germination se produit, créant une interface liquide/solide, également nommé front de cristallisation **7**. Le mouvement vertical, imposé au creuset **I** à l'intérieur du four **8** selon une vitesse de tirage, avantageusement comprise entre 1 et 4 mm/h, permet de déplacer l'interface liquide/solide **7**, dans le sens opposé au mouvement du creuset comme illustré **Fig. 6** qui montre différentes positions relatives du creuset **I** dans le four **8**, vis-à-vis de la zone de fusion (température T3) et de la zone de cristallisation (température T4), en fonction de son niveau de translation.

La procédure de croissance peut être comparée à une croissance standard par Bridgman utilisant un germe orienté. La différence essentielle de l'invention par rapport à l'art intérieur vient de la configuration particulière du creuset **I** qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'un germe externe, le germe étant créé *in situ*.

Bien entendu, le contrôle du profil de température à l'intérieur du four et, en particulier, à l'interface solide/liquide doit être assuré et modulé, afin d'éviter les problèmes de vibrations de la zone fondue susceptibles de modifier la géométrie de l'interface solide-liquide durant le procédé de croissance. Une perturbation de l'interface peut se traduire par le changement du profil thermique au niveau de la première partie du matériau cristallisé ce qui induit une dégradation microscopique et macroscopique des propriétés du matériau tiré. C'est pourquoi un contrôle maîtrisé de la température à l'intérieur du four, de façon transversalement et

longitudinalement au creuset, doit être assuré au cours de la procédure de croissance. De façon avantageuse, on utilise un four vertical présentant un gradient longitudinal de température. La température du four prise transversalement est, par contre, homogène.

5 Lorsque le mouvement de translation vertical du creuset est amorcé, la cristallisation démarre dans le conteneur inférieur 3₁, au fond de ce dernier créant un front de cristallisation 7 sous la forme d'une interface solide-liquide. Le déplacement de cette interface solide-liquide est réalisé, dans la variante décrite, grâce à la vitesse de tirage due au mouvement de translation vertical du creuset. Dans l'exemple
10 illustré **Fig. 6**, par translation du creuset I verticalement dans le four, la zone 6 correspondant à la matière en fusion, sous forme liquide, se déplace vers le haut du creuset. Le passage du front de cristallisation 7 dans la première zone de restriction 4₁ permet d'éliminer quelques grains qui se sont déjà formés dans le conteneur 3₁. En effet, le passage par la zone de restriction 4₁, en raison de sa faible section, permet
15 de minimiser les rapports des gradients de température longitudinaux et transversaux et tous les phénomènes de convection qui interviennent dans les conteneurs de section largement supérieure par rapport à la zone de restriction. Ce premier passage permet de favoriser les grains de faible énergie en raison de la diffusion des grains de forte énergie vers les parois de la restriction 4₁ et l'élimination de germinations
20 secondaires dues aux propriétés du matériau constitutif du creuset. De plus, le passage par la première zone de restriction 4₁ permet de coaliser les plans de faible énergie au détriment de ceux d'énergie supérieure.

En particulier, dans le cas de la croissance cristalline d'un monocristal cubique d'orientation privilégiée (111), et en particulier de CaF₂, la section circulaire de la
25 zone de restriction 4₁ et les propriétés du graphite (densité de pores très faible, grain très fin et perméabilité comprise entre 0,1 et 6 cm²/s) constituent une barrière pour la propagation d'orientations secondaires et assurent la continuité de la croissance cristalline du germe primaire initié au cours de la cristallisation en raison de sa faible énergie. La zone de restriction 4₁ permet donc le passage du ou des germes qui
30 correspondent aux plus faibles énergies de Gibbs, voire à l'orientation privilégiée si elle existe, et permet d'éliminer la majorité des grains à forte énergie. Le passage à travers la première zone de restriction 4₁ est une première étape dans l'élimination des germes ou grains à forte énergie de Gibbs et la génération de la propagation

d'une croissance contrôlée dans le conteneur 3_2 suivant. Dans cette première étape du procédé, il y a donc nucléation du ou des germes qui correspondent à la ou aux plus faible(s) énergie(s) de surface de migrer à travers la zone de restriction et de croître dans le conteneur suivant. En effet, le passage du front de cristallisation 7 dans la zone 3_2 permet d'augmenter la taille du cristal en raison du rapport de section et de volume existant entre la première zone de restriction 4_1 et le second conteneur 3_2 en conservant les mêmes cristaux déjà formés dans la restriction 4_1 . Mais, une forte compétition existe entre le grain de faible énergie et les grains d'énergie voisine. Le passage du front de cristallisation 7, par la deuxième zone de restriction 4_2 est une voie secondaire pour permettre d'éliminer les grains de forte énergie de Gibbs par la diffusion de ces grains dans les parois de la zone de restriction 4_2 . Le passage par les deux premières zones de restriction 4_1 et 4_2 permet déjà d'éliminer la majorité des grains secondaires différents des orientations privilégiées susceptibles d'apparaître.

Le passage dans le conteneur 3_3 suivant par la deuxième zone de restriction 4_2 est une deuxième voie pour refaire la procédure précédente, afin d'initier l'orientation privilégiée et ainsi de suite jusqu'au réceptacle 1. Le passage par la dernière zone de restriction 4_3 ou éventuellement 4_n est la dernière voie qui permet de réorganiser la configuration structurale du plan atomique (hkl) qui correspond à la plus faible énergie de Gibbs et qui correspond aux meilleures conditions de croissance cristalline due à la configuration géométrique du creuset.

Dans le cas de la croissance de monocristaux tels que CaF_2 le ou l'un des germes générés dans le conteneur inférieur correspond à l'axe de croissance le plus rapide, la conservation des conditions de croissance est maintenue durant toute la propagation du germe, au sein du creuset I. Un germe de faible énergie est donc généré, propagé dans la direction de cristallisation et conservé au cours du mouvement de translation du creuset I. Dans le procédé selon l'invention, tout contact entre les germes de plus faible énergie et le liquide en fusion, dans des conditions telles qu'elles pourraient entraîner la fusion desdits germes, et donc la perte de l'orientation, est évité.

Dans l'exemple illustré Fig. 6, le déplacement du front de cristallisation 7, s'accompagne du déplacement de la zone fondue 6, étant donné qu'à l'étape b) du procédé, seule la matière première située dans le conteneur inférieur 3_1 , voire même au fond du conteneur inférieur 3_1 est mis en fusion. Par contre, lorsqu'à l'étape b) du

procédé, toute la matière première contenue dans le creuset est en fusion, le déplacement du front de cristallisation 7 de la zone fondue 6, s'accompagne alors d'une diminution de la zone fondue 6.

Le creuset I et le procédé selon la présente invention présentent un intérêt tout particulier pour la croissance de monocristaux et en particulier de cristaux cubiques présentant une orientation privilégiée de type (111). On pourra notamment citer les halogénures associés à des éléments du groupe 1a et du groupe 2a du tableau périodique et, en particulier, les fluorures de composition CaF_2 , BaF_2 , YF_3 , LaF_3 , EuF_3 , TbF_3 , SmF_3 , PrF_3 , CeF_3 ou, encore, le chlorure NaCl . Pour la croissance de fluorure, on utilise des creusets en graphite tels que définis précédemment. Par ailleurs, classiquement, la croissance se fait en l'absence d'oxygène sous pression réduite à l'intérieur du four : notamment à une pression comprise entre $1,3 \cdot 10^{-1}$ et $1,4 \cdot 10^{-4}$ Pa.

Par ailleurs, on utilise, avantageusement, comme matière première un mélange du fluorure souhaité, sous la forme d'une poudre polycristalline par exemple, avec une poudre de « scavenger » présent en quantité appropriée, à raison par exemple de 5 à 10 % en poids de la poudre chargée, comme cela est décrit dans les techniques de l'art antérieur. La matière première présente, de préférence, une grande pureté avec un pourcentage d'éléments alcalinoterreux inférieur à 1 ppm et un pourcentage d'éléments alcalin inférieur à 0,5 ppm et un taux d' H_2O inférieur à 100 ppm. La poudre polycristalline chargée présente avantageusement un diamètre moyen de particules inférieur à 20 μm , avec une densité supérieure à 1.

Le creuset I et le procédé selon l'invention sont également parfaitement adaptés à la croissance d'oxyde cubique dont l'axe (111) est l'orientation privilégiée, tel que $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Pour la croissance d'oxyde, les creusets utilisés sont en iridium ou platine et l'atmosphère au sein du four peut contenir de l'oxygène.

Néanmoins, l'invention présente également un intérêt pour la préparation de polycristaux composés d'un nombre réduit de différents gros grains. Dans ce cas, il est possible de récupérer à partir de ces polycristaux des cristaux orientés suivant des directions définies. Le cristal d'orientation voulue est alors taillé (coupé) directement suivant un angle connu par rapport à un cristal qui compose le polycristal obtenu.

EXEMPLES

Exemple 1

Un creuset en graphite, tel que présenté à la **fig. 3**, est rempli d'un mélange de poudres contenant 95% en poids de CaF_2 et 5% en poids de PbF_2 . La poudre utilisée
5 présente une concentration en eau de l'ordre 70 ppm. Cette eau est présente en surface et peut être éliminée facilement à partir de 100°C. Nous avons remarqué qu'il est indispensable d'utiliser une poudre propre qui ne contient pas des molécules H_2O à l'intérieur de la structure du CaF_2 . La présence de l'eau provoque une contamination du cristal par l'oxygène. Le procédé de croissance par tirage
10 comporte quatre phases. La première phase est le chauffage du conteneur inférieur avec la matière première sous vide poussé de l'ordre de $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa jusqu'à une température supérieure à la fusion de CaF_2 (1 500 °C). La deuxième phase est le maintien du liquide à cette température pour une durée suffisante. La troisième phase est la croissance cristalline par mouvement vertical du creuset avec une vitesse
15 de l'ordre de 2 mm/heure pour atteindre la zone froide, la puissance doit être régulée automatiquement afin d'éviter toute fluctuation des rapports des gradients thermiques transversaux et longitudinaux au voisinage de la zone fondue. La quatrième phase consiste à récupérer le creuset après refroidissement du four à la température ambiante. Le matériau obtenu est facilement collecté du creuset, il est monocristallin
20 et orienté suivant la direction (111). Les cristaux obtenus sont exempts de fissure et bulle et ne contiennent pas de mosaïques. Le monocristal obtenu présente une transmission > 99 % à 193 nm après polissage optique.

Exemple 2

25 Des cristaux de BaF_2 à partir de la même conception de creuset ont été tirés. Le procédé de croissance est le même que celui utilisé dans l'exemple 1. Le liquide a été maintenu à une température de l'ordre de 1 350 °C en raison de la température de fusion du BaF_2 qui est inférieure à celle du CaF_2 . La vitesse de tirage est de l'ordre de 3 mm/heure. Le cristal est retiré du creuset. Il présente une orientation (111)
30 largement majoritaire, malgré quelques petits grains qui sont désorientés les uns par rapport aux autres.

REVENDEICATIONS

- 1 - Creuset (I) adapté pour la croissance d'un cristal massif, à partir d'une matière première adéquate, comprenant un réceptacle (1) destiné à accueillir le cristal massif,
- 5 caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, sous le réceptacle (1), une succession verticale d'au moins deux conteneurs (3₁, 3₂, 3₃, 3_n), chaque conteneur étant relié au conteneur suivant, situé au dessus de lui, par une zone de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n), le conteneur supérieur (3₃, 3_n) étant connecté, par une zone de restriction (4₃, 4_n), au réceptacle (1).
- 10 2 - Creuset (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fond (2) du réceptacle (1) converge vers la zone de restriction (4₃, 4_n) le reliant au conteneur supérieur (3₃, 3_n) situé en dessous de ce dernier.
- 3 - Creuset (I) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les zones de restrictions (4₁, 4₂, 4₃, 4_n) successives sont alignées verticalement.
- 15 4 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'axe central de chaque zone de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n), coïncide avec l'axe central de chaque conteneur (3₁, 3₂, 3₃, 3_n) et avec l'axe central du réceptacle.
- 5 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les conteneurs (3₁, 3₂, 3₃, 3_n) successifs sont identiques et en ce que les zones de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n) successives sont identiques.
- 20 6 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, chaque conteneur (3₁, 3₂, 3₃, 3_n) et chaque zone de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n) le reliant au conteneur ou au réceptacle situé au dessus ont une section droite transversale interne constante et le rapport entre la section droite transversale interne du conteneur et la section droite transversale interne de la zone de restriction est compris entre 2 et 50.
- 25 7 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que chaque zone de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n) présente une section droite transversale interne constante en forme de disque.
- 8 - Creuset (I) selon la revendication 7, caractérisé en ce que le diamètre de la section droite transversale interne de chaque zone de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n) est compris entre 200 µm et 1mm.
- 30

9 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que chaque zone de restriction (4_1 , 4_2 , 4_3 , 4_n) présente une longueur comprise entre 500 μm et 2 mm.

5 10 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est en graphite.

11 - Creuset (I) selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il présente une perméabilité comprise entre 0,1 et 6 cm^2/s , avec une porosité moyenne inférieure à 15 % et un diamètre moyen de pore inférieur à 10 μm .

10 12 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est en platine ou en iridium.

13 - Procédé de croissance d'un cristal massif, à partir d'une matière première adéquate, permettant de contrôler la cristallisation, en privilégiant les axes de faible énergie de Gibbs caractérisé en ce qu'il utilise un creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 12.

15 14 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) disposer d'un creuset (I) selon l'une des revendications précédentes chargé d'une matière première choisie en fonction du cristal que l'on souhaite faire croître et placé dans un four vertical (8),
- 20 b) soumettre au moins la matière première située dans le conteneur (3_1) inférieur à une température T3 suffisante pour entraîner sa fusion,
- c) amorcer la cristallisation dans le conteneur inférieur (3_1) en créant un front de cristallisation (7) et déplacer ce front de cristallisation (7) verticalement vers le haut du creuset (I), selon une vitesse de tirage,
- 25 de façon à ce qu'il traverse les conteneurs (3_1 , 3_2 , 3_3 , 3_n) et zones de restriction (4_1 , 4_2 , 4_3 , 4_n) successives, jusqu'à obtention de la cristallisation du cristal massif souhaité dans le réceptacle (1).

15 15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'à l'étape b), toute la matière contenue dans le creuset est soumise à une température T3 suffisante pour entraîner sa fusion.

16 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'à l'étape b), seulement la matière première située au fond du conteneur inférieur (3_1) est soumise à une température T3 suffisante pour entraîner sa fusion.

17 - Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la vitesse de tirage est comprise entre 1 et 4 mm/h.

18 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour la croissance d'un monocristal massif de type cubique présentant une orientation privilégiée.

19 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 18, caractérisé en ce que l'orientation privilégiée est l'orientation (111).

20 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 19, caractérisé en ce qu'il utilise un creuset selon la revendication 10 ou 11 pour la croissance d'un monocristal d'halogénure d'un élément du groupe 1a et du groupe 2a du tableau périodique.

21 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le monocristal est un fluorure choisi parmi : BaF_2 , YF_3 , LaF_3 , EuF_3 , TbF_3 , SmF_3 , PrF_3 , CeF_3 ou, de préférence, CaF_2 , ou NaCl .

22 - Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que la pression au sein du four est comprise entre $1,3 \cdot 10^{-1}$ et $1,4 \cdot 10^{-4}$ Pa.

23 - Procédé selon l'une des revendications 18 à 22 mis en œuvre pour la croissance d'un monocristal de CaF_2 , caractérisé en ce que l'étape b) comprend les paliers suivants :

- un premier chauffage jusqu'à une température T_1 , comprise entre 500°C et 700°C avec une vitesse de montée en température de l'ordre de 60°C/h – 120°C/h , de façon à réaliser un dégazage de la matière première,
- un second chauffage de T_1 jusqu'à T_2 compris entre 950°C et 1150°C avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 60°C/h – 120°C/h , de façon à éliminer les résidus d'oxyde par action du scavanger,
- un dernier chauffage jusqu'à une température T_3 suffisante pour entraîner sa fusion et une légère surfusion avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 60°C/h – 120°C/h , avec une stabilisation à la température T_3 de quelques heures, pour atteindre une fusion complète.

24 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 19, caractérisé en ce qu'il utilise un creuset (I) selon la revendication 12 pour la croissance d'un monocristal d'oxyde choisi parmi $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

ARTICLE 19

WO 2005/108653
FR05/000987

PCT/FR2005/000987

REVENDEICATIONS MODIFIEES

reçues par le Bureau international le 23 Septembre 2005 (23.09.2005);
revendications originales 2-24, revendication modifiée 1.

REVENDEICATIONS

1 - Creuset (I) adapté pour la croissance d'un cristal massif, à partir d'une matière première adéquate, comprenant un réceptacle (1) destiné à accueillir le cristal massif,

5 caractérisé en ce que le creuset est en graphite, platine ou iridium et en ce qu'il comprend, en outre, sous le réceptacle (1), une succession verticale d'au moins deux conteneurs (3₁, 3₂, 3₃, 3_n), chaque conteneur étant relié au conteneur suivant, situé au dessus de lui, par une zone de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n), le conteneur supérieur (3₃, 3_n) étant connecté, par une zone de restriction (4₃, 4_n), au réceptacle (1).

10 2 - Creuset (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fond (2) du réceptacle (1) converge vers la zone de restriction (4₃, 4_n) le reliant au conteneur supérieur (3₃, 3_n) situé en dessous de ce dernier.

3 - Creuset (I) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les zones de restrictions (4₁, 4₂, 4₃, 4_n) successives sont alignées verticalement.

15 4 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'axe central de chaque zone de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n), coïncide avec l'axe central de chaque conteneur (3₁, 3₂, 3₃, 3_n) et avec l'axe central du réceptacle.

20 5 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les conteneurs (3₁, 3₂, 3₃, 3_n) successifs sont identiques et en ce que les zones de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n) successives sont identiques.

25 6 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, chaque conteneur (3₁, 3₂, 3₃, 3_n) et chaque zone de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n) le reliant au conteneur ou au réceptacle situé au dessus ont une section droite transversale interne constante et le rapport entre la section droite transversale interne du conteneur et la section droite transversale interne de la zone de restriction est compris entre 2 et 50.

7 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que chaque zone de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n) présente une section droite transversale interne constante en forme de disque.

30 8 - Creuset (I) selon la revendication 7, caractérisé en ce que le diamètre de la section droite transversale interne de chaque zone de restriction (4₁, 4₂, 4₃, 4_n) est compris entre 200 µm et 1mm.

9 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que chaque zone de restriction (4_1 , 4_2 , 4_3 , 4_n) présente une longueur comprise entre 500 μm et 2 mm.

5 10 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est en graphite.

11 - Creuset (I) selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il présente une perméabilité comprise entre 0,1 et 6 cm^2/s , avec une porosité moyenne inférieure à 15 % et un diamètre moyen de pore inférieur à 10 μm .

10 12 - Creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est en platine ou en iridium.

13 - Procédé de croissance d'un cristal massif, à partir d'une matière première adéquate, permettant de contrôler la cristallisation, en privilégiant les axes de faible énergie de Gibbs caractérisé en ce qu'il utilise un creuset (I) selon l'une des revendications 1 à 12.

15 14 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) disposer d'un creuset (I) selon l'une des revendications précédentes chargé d'une matière première choisie en fonction du cristal que l'on souhaite faire croître et placé dans un four vertical (8),
- 20 b) soumettre au moins la matière première située dans le conteneur (3_1) inférieur à une température T3 suffisante pour entraîner sa fusion,
- c) amorcer la cristallisation dans le conteneur inférieur (3_1) en créant un front de cristallisation (7) et déplacer ce front de cristallisation (7) verticalement vers le haut du creuset (I), selon une vitesse de tirage,
- 25 de façon à ce qu'il traverse les conteneurs (3_1 , 3_2 , 3_3 , 3_n) et zones de restriction (4_1 , 4_2 , 4_3 , 4_n) successives, jusqu'à obtention de la cristallisation du cristal massif souhaité dans le réceptacle (1).

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'à l'étape b), toute la matière contenue dans le creuset est soumise à une température T3 suffisante pour
30 entraîner sa fusion.

16 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'à l'étape b), seulement la matière première située au fond du conteneur inférieur (3_1) est soumise à une température T3 suffisante pour entraîner sa fusion.

17 - Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la vitesse de tirage est comprise entre 1 et 4 mm/h.

18 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour la croissance d'un monocristal massif de type cubique présentant une orientation privilégiée.

19 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 18, caractérisé en ce que l'orientation privilégiée est l'orientation (111).

20 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 19, caractérisé en ce qu'il utilise un creuset selon la revendication 10 ou 11 pour la croissance d'un monocristal d'halogénure d'un élément du groupe 1a et du groupe 2 a du tableau périodique.

21 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le monocristal est un fluorure choisi parmi : BaF_2 , YF_3 , LaF_3 , EuF_3 , TbF_3 , SmF_3 , PrF_3 , CeF_3 ou, de préférence, CaF_2 , ou NaCl .

22 - Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que la pression au sein du four est comprise entre $1,3 \cdot 10^{-1}$ et $1,4 \cdot 10^{-4}$ Pa.

23 - Procédé selon l'une des revendications 18 à 22 mis en œuvre pour la croissance d'un monocristal de CaF_2 , caractérisé en ce que l'étape b) comprend les paliers suivants :

- un premier chauffage jusqu'à une température T_1 , comprise entre 500°C et 700°C avec une vitesse de montée en température de l'ordre de 60°C/h – 120°C/h , de façon à réaliser un dégazage de la matière première,
- un second chauffage de T_1 jusqu'à T_2 compris entre 950°C et 1150°C avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 60°C/h - 120°C/h , de façon à éliminer les résidus d'oxyde par action du scavanger,
- un dernier chauffage jusqu'à une température T_3 suffisante pour entraîner sa fusion et une légère surfusion avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 60°C/h - 120°C/h , avec une stabilisation à la température T_3 de quelques heures, pour atteindre une fusion complète.

24 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 19, caractérisé en ce que qu'il utilise un creuset (I) selon la revendication 12 pour la croissance d'un monocristal d'oxyde choisi parmi $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

1/4

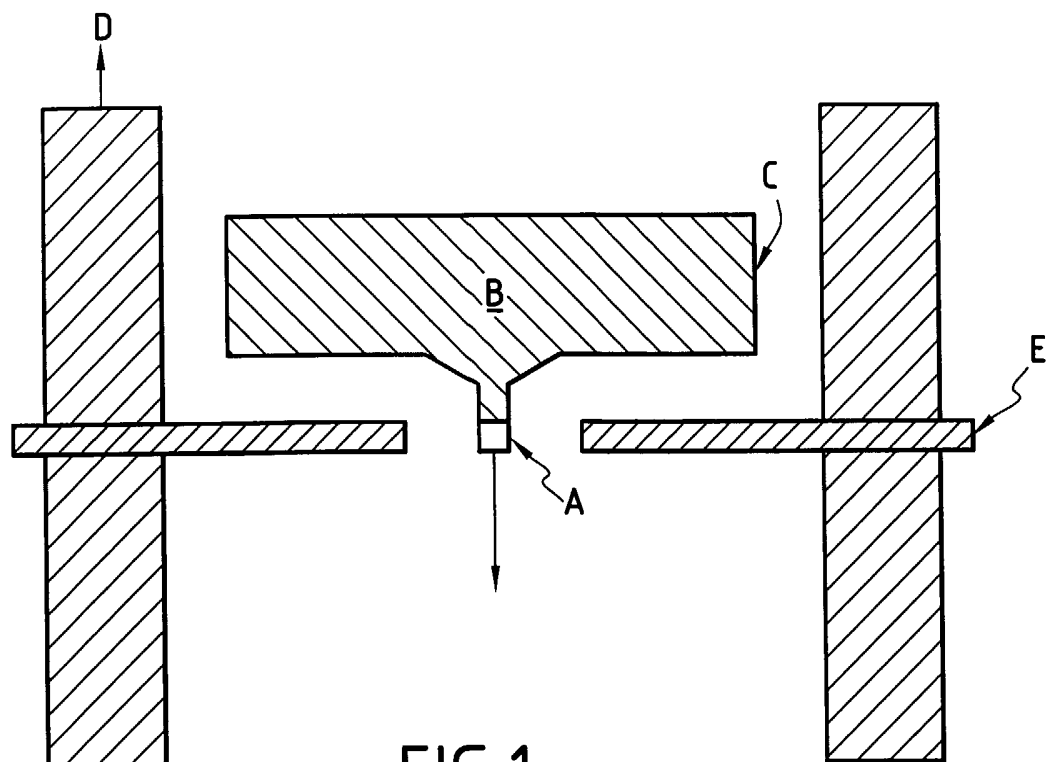


FIG.1

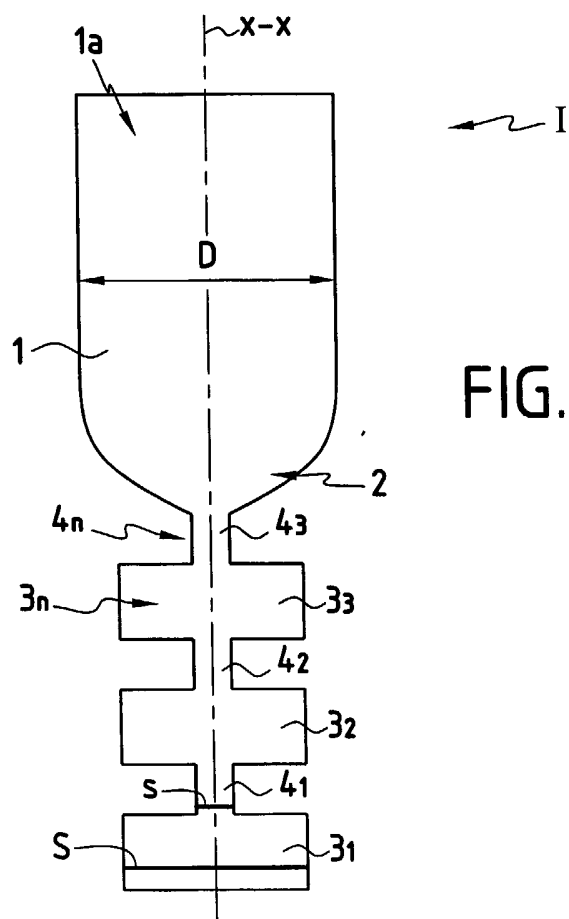


FIG.2

2/4

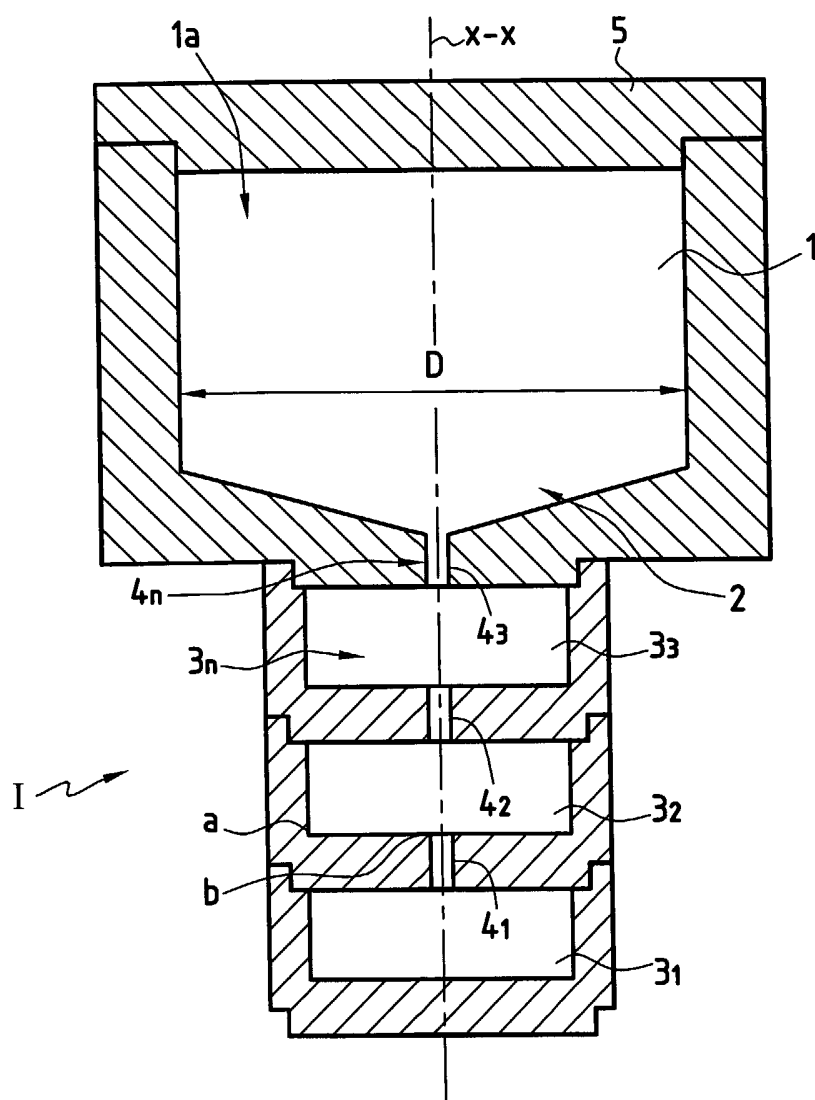


FIG.3

3/4

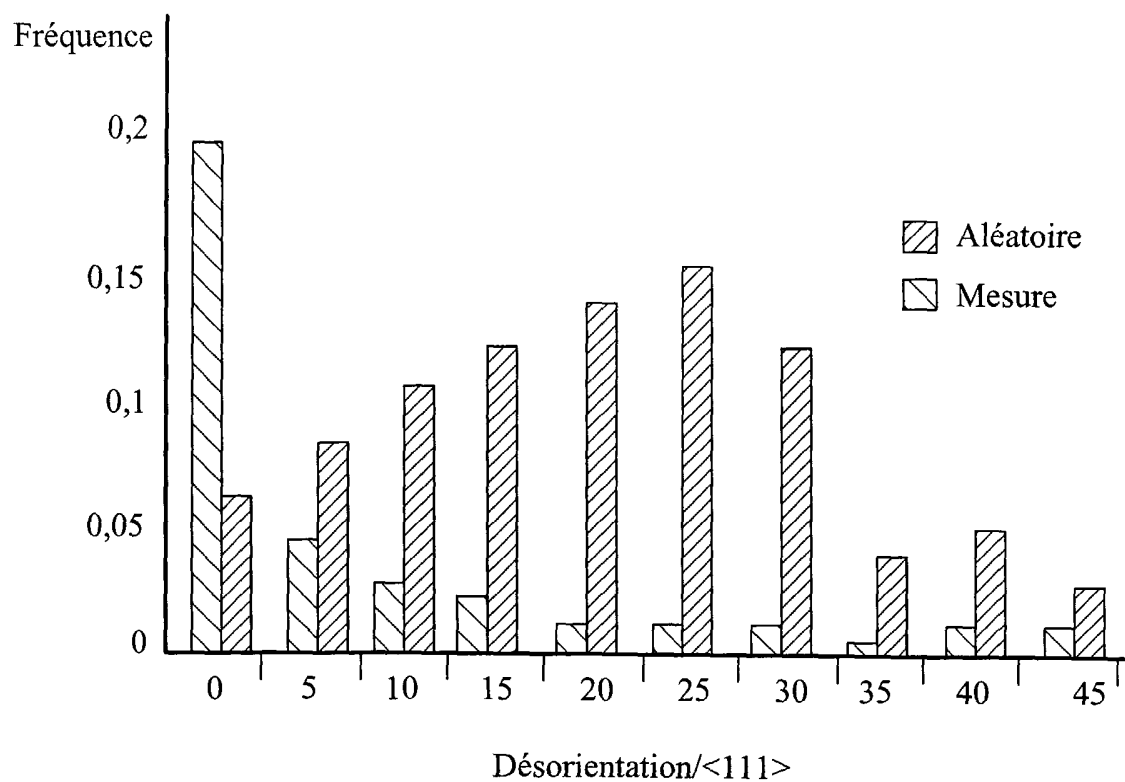


FIG.4

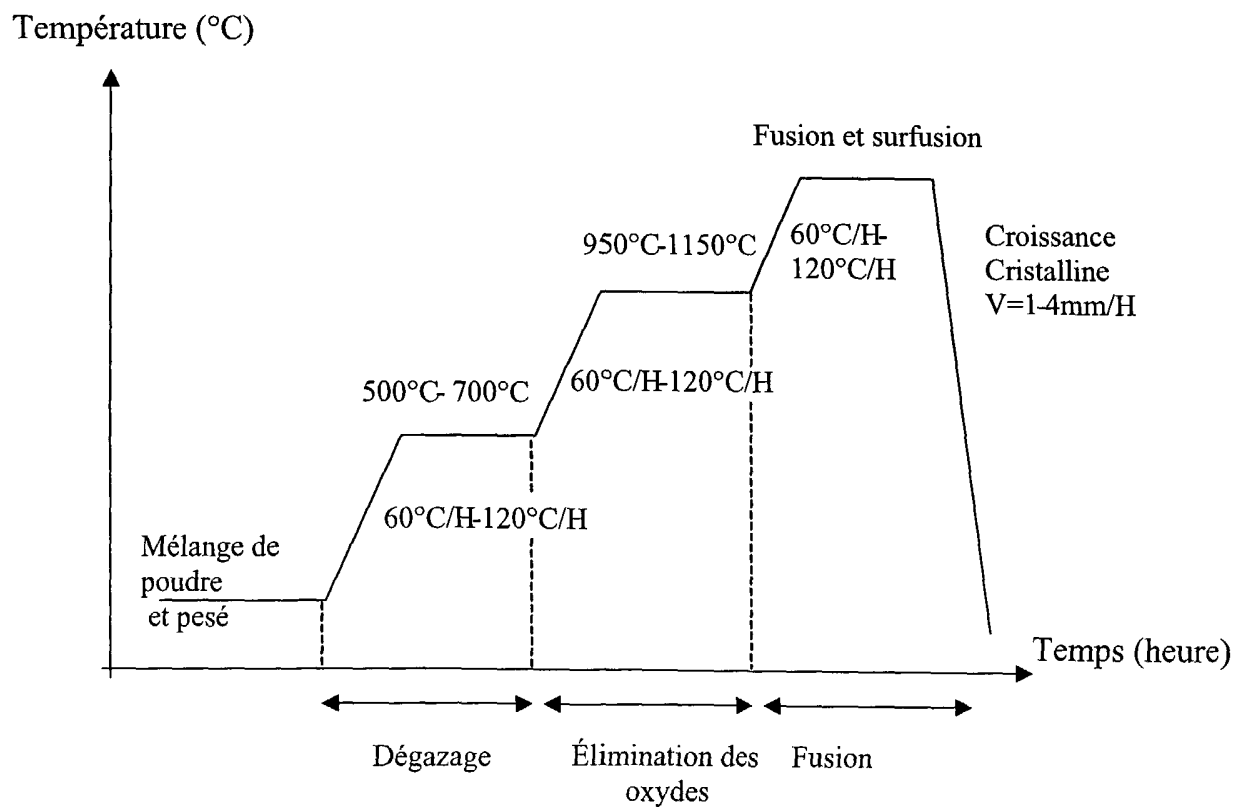


FIG.5

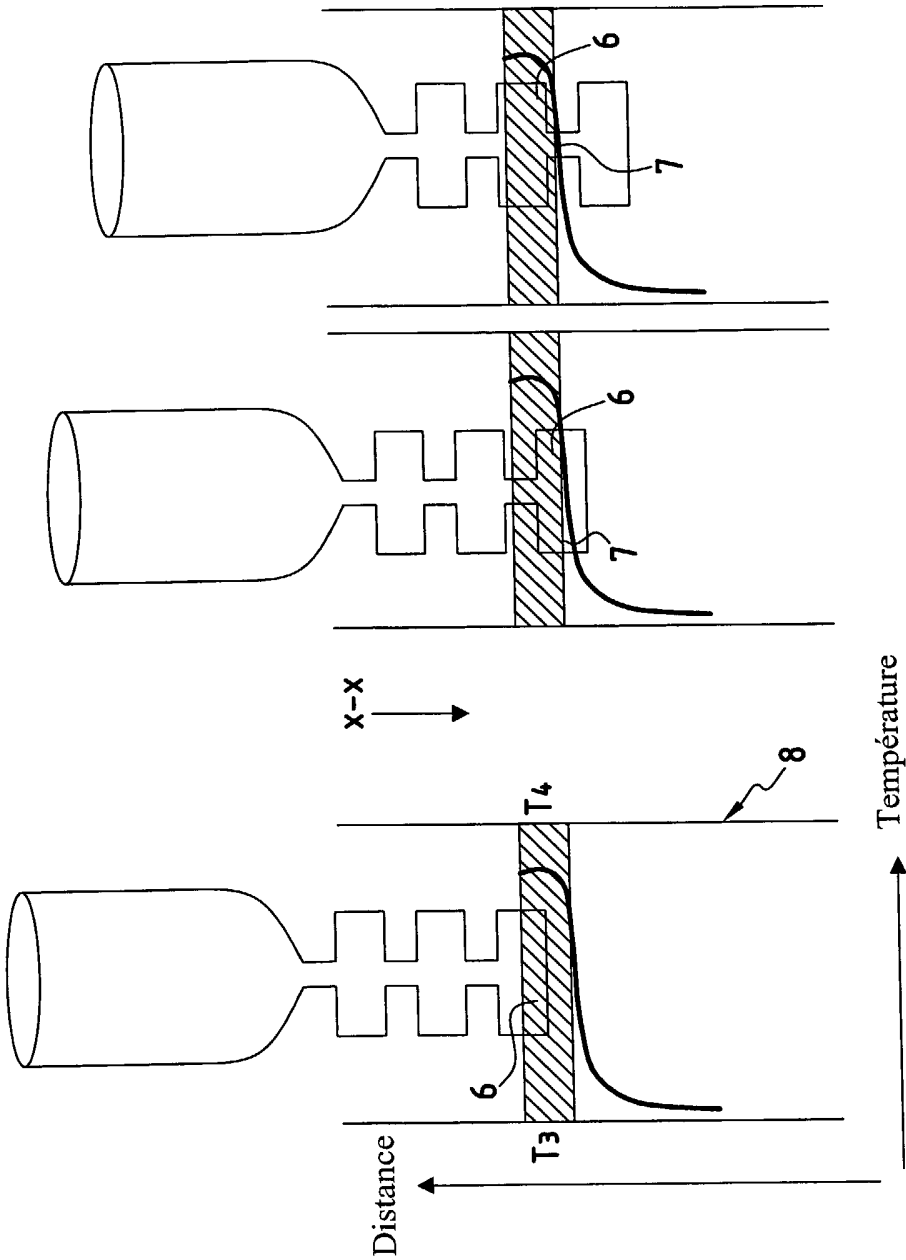


FIG.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C30B11/00 C30B29/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 761 050 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 7 November 1956 (1956-11-07) page 2, line 69 - line 77; figure 6 -----	1-5
A	US 2002/189527 A1 (MEYER-FREDHOLM MICHELE M L) 19 December 2002 (2002-12-19) the whole document -----	1, 10, 11, 14, 20, 21, 23
A	US 2003/221607 A1 (DEMIDENKO ALEKSEY A ET AL) 4 December 2003 (2003-12-04) -----	
A	US 2002/174825 A1 (WEHRHAN GUNTHER) 28 November 2002 (2002-11-28) -----	
A	US 4 412 577 A (SALKELD RICHARD W ET AL) 1 November 1983 (1983-11-01) ----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2005

Date of mailing of the international search report

26/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cook, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000987

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 734 189 A (SNECMA) 22 November 1996 (1996-11-22) -----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 07, 31 August 1995 (1995-08-31) & JP 07 101800 A (RES INST ELECTRIC MAGNETIC ALLOYS), 18 April 1995 (1995-04-18) abstract -----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0161, no. 48 (C-0928), 13 April 1992 (1992-04-13) & JP 04 006194 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 10 January 1992 (1992-01-10) abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2005/000987

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 761050	A	07-11-1956	NONE	
US 2002189527	A1	19-12-2002	FR 2822853 A1	04-10-2002
			DE 10296589 T5	22-04-2004
			WO 02079550 A1	10-10-2002
			EP 1373602 A1	02-01-2004
			JP 2004526654 T	02-09-2004
			JP 2004531444 T	14-10-2004
			WO 02079549 A2	10-10-2002
			US 2003066477 A1	10-04-2003
			US 2003217688 A1	27-11-2003
			US 2004089223 A1	13-05-2004
			US 2005115490 A1	02-06-2005
US 2003221607	A1	04-12-2003	DE 10324451 A1	24-12-2003
			JP 2004035393 A	05-02-2004
US 2002174825	A1	28-11-2002	DE 10124423 A1	02-01-2003
			FR 2824847 A1	22-11-2002
			GB 2378910 A	26-02-2003
			JP 2003104791 A	09-04-2003
US 4412577	A	01-11-1983	AU 559152 B2	26-02-1987
			AU 1782283 A	14-02-1985
			CA 1211341 A1	16-09-1986
			DE 3329306 A1	28-02-1985
			FR 2550556 A1	15-02-1985
			GB 2144357 A ,B	06-03-1985
			JP 1714372 C	27-11-1992
			JP 3079103 B	17-12-1991
			JP 60044168 A	09-03-1985
FR 2734189	A	22-11-1996	FR 2734189 A1	22-11-1996
			DE 4016477 A1	06-02-1997
			GB 2330099 A ,B	14-04-1999
			SE 510193 C2	26-04-1999
JP 07101800	A	18-04-1995	JP 3207983 B2	10-09-2001
JP 04006194	A	10-01-1992	JP 2861240 B2	24-02-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande Internationale No
PCT/FR2005/000987

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C30B11/00 C30B29/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C30B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 761 050 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 7 novembre 1956 (1956-11-07) page 2, ligne 69 - ligne 77; figure 6 -----	1-5
A	US 2002/189527 A1 (MEYER-FREDHOLM MICHELE M L) 19 décembre 2002 (2002-12-19) 1e document en entier -----	1, 10, 11, 14, 20, 21, 23
A	US 2003/221607 A1 (DEMIDENKO ALEKSEY A ET AL) 4 décembre 2003 (2003-12-04) -----	
A	US 2002/174825 A1 (WEHRHAN GUNTHER) 28 novembre 2002 (2002-11-28) -----	
A	US 4 412 577 A (SALKELD RICHARD W ET AL) 1 novembre 1983 (1983-11-01) ----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 août 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/08/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cook, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande Internationale No
PCT/FR2005/000987

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 734 189 A (SNECMA) 22 novembre 1996 (1996-11-22) -----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 07, 31 août 1995 (1995-08-31) & JP 07 101800 A (RES INST ELECTRIC MAGNETIC ALLOYS), 18 avril 1995 (1995-04-18) abrégé -----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0161, no. 48 (C-0928), 13 avril 1992 (1992-04-13) & JP 04 006194 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 10 janvier 1992 (1992-01-10) abrégé -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements reçus aux membres de familles de brevets

Requête internationale No

PCT/FR2005/000987

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 761050	A	07-11-1956	AUCUN	
US 2002189527	A1	19-12-2002	FR 2822853 A1	04-10-2002
			DE 10296589 T5	22-04-2004
			WO 02079550 A1	10-10-2002
			EP 1373602 A1	02-01-2004
			JP 2004526654 T	02-09-2004
			JP 2004531444 T	14-10-2004
			WO 02079549 A2	10-10-2002
			US 2003066477 A1	10-04-2003
			US 2003217688 A1	27-11-2003
			US 2004089223 A1	13-05-2004
			US 2005115490 A1	02-06-2005
US 2003221607	A1	04-12-2003	DE 10324451 A1	24-12-2003
			JP 2004035393 A	05-02-2004
US 2002174825	A1	28-11-2002	DE 10124423 A1	02-01-2003
			FR 2824847 A1	22-11-2002
			GB 2378910 A	26-02-2003
			JP 2003104791 A	09-04-2003
US 4412577	A	01-11-1983	AU 559152 B2	26-02-1987
			AU 1782283 A	14-02-1985
			CA 1211341 A1	16-09-1986
			DE 3329306 A1	28-02-1985
			FR 2550556 A1	15-02-1985
			GB 2144357 A , B	06-03-1985
			JP 1714372 C	27-11-1992
			JP 3079103 B	17-12-1991
			JP 60044168 A	09-03-1985
FR 2734189	A	22-11-1996	FR 2734189 A1	22-11-1996
			DE 4016477 A1	06-02-1997
			GB 2330099 A , B	14-04-1999
			SE 510193 C2	26-04-1999
JP 07101800	A	18-04-1995	JP 3207983 B2	10-09-2001
JP 04006194	A	10-01-1992	JP 2861240 B2	24-02-1999