

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.11.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.05.24 Bulletin 24/22.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CRISTAUX ET
DETECTEURS Société par actions simplifiée à associé
unique — FR.

72 Inventeur(s) : ARZAKANTSYAN Mikayel et OUS-
PENSKI Vladimir.

73 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CRISTAUX ET DETEC-
TEURS Société par actions simplifiée à associé unique.

74 Mandataire(s) : Cabinet Chaillot.

54 PROCEDE DE FABRICATION D'UN MONOCRISTAL HALOGENURE A SECTION POLYGONALE.

57 Procédé de croissance cristalline d'un monocristal fait
dans un matériau halogénure comprenant au moins un élé-
ment du groupe des terres rares, dans un four vertical de fu-
sion/recristallisation, dans lequel ladite fusion/
recristallisation est effectuée à partir d'une poudre du maté-
riau constituant le cristal dans une ampoule présentant une
section polygonale sur au moins une partie de sa longueur,
de telle façon que le monocristal finalement obtenu pré-
sente cette même section polygonale.



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE FABRICATION D'UN MONOCRITAL HALOGENURE A SECTION POLYGONALE

- [0001] L'invention concerne un procédé de fabrication d'un monocristal fait dans un matériau halogénure, notamment pour une application comme matériau scintillateur.
- [0002] Les matériaux scintillateurs sont largement utilisés pour la détection de rayonnements gamma ou X ainsi que des particules énergétiques telles que les particules alpha, les neutrons, etc.
- [0003] La scintillation repose sur le principe physique de la conversion en lumière dans ou proche du domaine du visible de l'énergie de photons, de rayons X ou gamma incidents ou de particules énergétiques. Notamment, les scintillateurs inorganiques sont de préférence monocristallins. Un monocristal permet une extraction plus facile de la lumière grâce à l'absence de diffusion interne à travers des joints de grains, des hétérogénéités et d'autres défauts présents dans les matériaux polycristallins impactant le mécanisme de scintillation. Un état de bonne cristallinité (sans défauts cristallins ou impuretés) est nécessaire, car il détermine les mécanismes de scintillation les plus performants.
- [0004] En outre, ces matériaux non monocristallins sont, pour la plupart des compositions connues, trop opaques au-delà d'une certaine épaisseur, par ailleurs insuffisante pour arrêter suffisamment de particules ou photons énergétiques incidents. Généralement, un matériau scintillateur monocristallin est donc préféré sinon obligatoire pour de telles applications. La détection des photons gamma, particules alpha ou bêta, des particules chargées ou des neutrons est d'un intérêt majeur dans de nombreuses applications en médecine nucléaire, en physique fondamentale, pour les scanners de sécurité pour les bagages (portiques de détection), le contrôle en continu des containers et camions aux frontières, les systèmes de diagnostic géophysique dans les mines et pour les forages pétroliers, etc.
- [0005] La démarche classique de l'homme du métier cherchant à fabriquer un monocristal est de procéder à une cristallisation à partir d'un bain fondu dont la composition correspond à la stoechiométrie du cristal visé. Le matériau monocristallin obtenu peut également être appelé lingot.
- [0006] La croissance de monocristaux à partir de masses fondues peut être réalisée tant en laboratoire qu'à l'échelle industrielle par quelques méthodes bien connues et maîtrisées de l'art et souvent dénommées selon le nom de leur inventeur: Czochralski, Kyropoulos, Bridgman verticale ou horizontale, en particulier Bridgman-Stockbarger verticale ou Bridgman/Bagdassarov horizontale ou encore Slab/Echange de chaleur,

méthode Stepanov également connus sous EFG (Edge-Feed-Growth), TGT (Temperature Gradient Technique).

- [0007] Les publications de référence suivantes décrivent de telles méthodes, par ailleurs bien connues du spécialiste de la technique de croissance cristalline :
- [0008] G.Dhanaraj, K.Byrappa, V.Prasad, M.Dudley. Springer handbook of crystal growth. 01 Jan 2010. DOI:10.1007/978-3-540-74761-1
- [0009] Th.Duffar. Crystal Growth Processes Based on Capillarity: Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques. J. Wiley-Blackwell. 2010. DOI: 10.1002/9781444320237.ch6
- [0010] La caractéristique générale de toutes ces méthodes est la solidification lente des masses fondues sous gradient thermique, le plus souvent à partir d'un germe, conduisant à une structure unique d'un cristal comprenant un minimum de grains ou de blocs cristallographiquement désorientés et en particulier un unique monocristal de grande taille.
- [0011] En raison de la nécessité de favoriser le mécanisme de cristallisation unique lors du procédé de croissance cristalline, l'interface liquide/solide est placée sous un gradient thermique contrôlé et généralement recherché le plus fort possible. Ce gradient thermique est également responsable de la ségrégation des impuretés à l'interface et constitue de ce fait également une raison fondamentale de l'apparition de contraintes mécaniques dans un matériau solidifié.
- [0012] Les lingots de cristal obtenus par toutes les méthodes citées ci-dessus ont à l'état brut une forme plus ou moins cylindrique (à part les méthodes Stepanov et EFG) pour la partie utilisable (en dehors du germe et du talon du cristal) en raison de la symétrie rotationnelle des éléments de la croissance, indépendamment du fait qu'une rotation pendant la croissance soit appliquée (Czochralski, par exemple) ou non (Bridgman-Stockbarger Vertical). Les écarts par rapport à la forme circulaire sont principalement dus aux différences des vitesses de croissance le long des axes ou au mécanisme de croissance à la périphérie (croissance des faces), de manière incontrôlée, et sont généralement considérés comme des facteurs de perturbation du processus de croissance ou du moins comme des inconvénients par rapport au résultat recherché.
- [0013] Les méthodes Stepanov et EFG peuvent produire les cristaux avec des formes assez complexes mais pour des métaux ou des compositions d'oxydes chimiquement simples (Al_2O_3 , Si, Ga_2O_3 etc). En particulier, pour les solidifications de phases cristallines oxydes plus complexes (par exemple $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) ou encore halogénures, la méthode EFG ne permet pas de faire croître des cristaux de bonne qualité, certainement en raison d'un effet de ségrégation différenciée des composées principales dans les canaux étroits d'alimentation du bain fondu. La méthode EFG est également difficilement adaptable à la croissance des cristaux mécaniquement fragiles.

- [0014] Par ailleurs, les éléments finaux obtenus à partir de ces lingots cylindriques doivent avoir le plus souvent la forme de dalles ou d'autres formes parallélépipédiques, en particulier parallélépipédiques rectangles, et de façon plus générale une section polygonale, pour gagner en rendement de découpe des pièces finales, exemple des pixels rectangulaires pour l'application TEP (Tomographie en émission de Positrons). Les formes cylindriques de cristaux classiquement initialement obtenues entraînent de lourdes pertes de matériaux et de temps dues à la découpe et à l'usinage pour obtenir la forme finale recherchée. De plus, certains cristaux sont friables et supportent mal le processus d'usinage. Ils peuvent ainsi souvent se fissurer au cours de ce processus, ce qui diminue considérablement les rendements.
- [0015] A titre d'exemple, si on considère un monocristal dont la partie utilisable, telle qu'obtenue après croissance, a un diamètre de 5 cm et une longueur de 10 cm, il est possible d'obtenir des détecteurs de diamètre 5 cm et de longueur 5 cm par une simple coupe transversale. Cependant, pour certaines applications, par exemple systèmes médicales ou géophysiques, il peut être recherché des cristaux sous forme de dalles de 5 cm de long et dont la section est carrée, avec 2,5 cm de côté. A partir d'un lingot cylindrique précédemment décrit, on ne peut extraire que deux de ces détecteurs, ce qui signifie que la moitié seulement du matériau monocristallin peut être exploitée, avec beaucoup de déchets.
- [0016] La présente invention a pour but de remédier aux problèmes précédents et en particulier de proposer un procédé de fabrication d'un monocristal dont les dimensions sont adaptées pour son utilisation, sans perte excessive de matière ni risque de détérioration du cristal lors d'une éventuelle phase de modification de la forme de celui-ci.
- [0017] A cet effet l'objet de la présente invention concerne en particulier un procédé de croissance cristalline d'un monocristal fait dans un matériau halogénure comprenant au moins un élément du groupe des terres rares, dans un four vertical de fusion/recristallisation comprenant les étapes suivantes :
- a. on introduit une poudre du matériau constituant le cristal dans une ampoule, préférentiellement sous la forme d'une poudre frittée, éventuellement en présence d'un germe dudit cristal disposé au fond de l'ampoule,
 - b. on place ladite ampoule dans ledit four vertical, comprenant au moins deux zones indépendantes portées en température par des éléments chauffants selon un gradient de température, dont une zone haute, dans laquelle les éléments chauffants sont réglés de telle façon que la température est supérieure à la température de fusion du matériau constituant le cristal, et une zone basse dans laquelle les éléments chauffants sont réglés de telle façon que la température est inférieure à ladite température de fusion, lesdites zones étant séparées par un anneau isolant ou baffle,

- c. on translate ledit gradient de température,
 - i. soit par la translation de ladite ampoule, le four étant fixe,
 - ii. soit par translation dudit four, l'ampoule étant fixe,
 - iii. soit par pilotage des températures des éléments chauffants;
- [0018] la vitesse de translation du gradient étant adaptée pour permettre la croissance dudit monocristal dans ladite ampoule,
- a. on refroidit le four et on récupère un monocristal dans ladite ampoule,
- [0019] ledit procédé étant caractérisé en ce que ladite ampoule présente une section polygonale sur au moins une partie de sa longueur, de telle façon que le monocristal finalement obtenu présente cette même section polygonale.
- [0020] Avantageusement, ledit procédé de croissance cristalline est une méthode choisie parmi les techniques de Bridgman verticale, en particulier Bridgman-Stockbarger, Temperature Gradient Technique, de préférence Bridgman verticale ou Bridgman-Stockbarger.
- [0021] Par terre rare, on entend au sens de l'invention un groupe constitué par les quinze éléments des lanthanides, le scandium et l'yttrium.
- [0022] Le procédé selon l'invention se caractérise en ce que ladite ampoule présente une section polygonale, sur au moins une partie de sa longueur, de telle façon que le monocristal finalement obtenu présente cette même section polygonale.
- [0023] On peut ainsi récupérer un monocristal de section polygonale, adapté à ses potentielles et différentes applications et utilisations.
- [0024] Selon d'autres modes avantageux mais non limitatifs de la présente invention, qui peuvent être combinés entre eux le cas échéant :
- Ladite ampoule présente une section carrée.
 - Ladite ampoule présente une section hexagonale.
 - Ladite ampoule présente une section polygonale sur toute sa partie transitant entre lesdites deux zones indépendantes lors de ladite translation et de préférence présente une section polygonale sur toute sa longueur.
 - Les éléments chauffants sont disposés et configurés de telle façon que la température est homogène autour de la périphérie de ladite ampoule au niveau de l'anneau isolant.
 - Des éléments chauffants sont disposés au regard des faces planes de ladite ampoule.
 - Les éléments chauffants sont disposés à égale distance des faces planes de ladite ampoule.
 - Les éléments chauffants sont des résistances électriques, des lampes halogènes ou des réseaux de diodes lasers, de préférence des lampes halogènes.

- Dans ledit four vertical, les zones indépendantes haute et basse sont divisées en sous zones, chaque zone étant contrôlée indépendamment en température pour piloter le gradient thermique au sein du four.
 - Le matériau constituant le monocristal est choisi dans le groupe constitué par CLLB ($\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br})_6\text{:Ce}$), $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$, $\text{LaBr}_3\text{:Ce:Sr}$, $\text{La}(\text{Br},\text{I})_3\text{:Ce}$, $\text{La}(\text{Br},\text{I})_3\text{:Ce:Sr}$, CLLBI ($\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{I})_6\text{:Ce}$), $\text{CeBr}_3\text{:Ca}$, $\text{Ce}(\text{Br},\text{I})_3\text{:Ca}$, $\text{SrI}_2\text{:Eu}$, $\text{SrI}_2\text{:Eu:Sm}$, de préférence CLLBI ou CLLB.
- [0025] L'invention se rapporte également à une ampoule pour la cristallisation d'un cristal dans un four vertical, en particulier de Bridgman vertical, ladite ampoule présentant une section polygonale, sur au moins une partie de sa longueur.
- [0026] Ladite ampoule est avantageusement de section carrée ou hexagonale.
- [0027] Ladite ampoule est avantageusement en quartz.
- [0028] L'invention réside ainsi dans une solution technologique permettant de faire croître des cristaux dont la section se différencie de la forme circulaire classique, en utilisant pour un faible coût la technique verticale de croissance cristalline dite de Bridgman et en particulier de Bridgman-Stockbarger.
- [0029] Elle consiste plus précisément en la modification des éléments suivants de la méthode Bridgman-Stockbarger, avantageusement en combinaison :
- [0030] - a. Modification de la forme du creuset
- [0031] La méthode Bridgman-Stockbarger est une méthode impliquant l'utilisation d'un creuset prenant la forme d'une ampoule, ce qui implique que le lingot final prend la forme intérieure du creuset. Par conséquent, la première modification selon l'invention consiste à remodeler le creuset (ampoule) pour obtenir directement la forme finale souhaitée du cristal.
- [0032] - b. Réarrangement des éléments chauffants
- [0033] Dans la technique standard de Bridgman-Stockbarger, les éléments de chauffage et en général la configuration thermique présentent une symétrie de rotation, ce qui permet un chauffage homogène du creuset selon tous ses côtés. Cependant, l'utilisation d'un creuset polygonal, par exemple carré, ne permet pas cette homogénéité car certaines parties du creuset (ou la masse fondue contenu dans celui-ci) seront plus proches des éléments chauffants (comme ses coins) et donc plus chaudes, alors que d'autres parties (comme les parties latérales du polygone) seront comparativement plus froides. Le réarrangement et le remodelage de l'installation thermique et en particulier des éléments chauffants est avantageusement mis en œuvre selon l'invention pour garantir un chauffage homogène et en particulier isotherme selon les sections droites de ladite ampoule dans un plan horizontal correspondant à la forme de celle-ci.
- [0034] On obtient ainsi, par rapport aux techniques classiques de croissance cristalline du type Bridgman vertical, Bridgman-Stockbarger ou encore TGT, les avantages

suivants :

- [0035] - Les cristaux produits par la technique selon l'invention présentent une forme nette avec une géométrie autre que cylindrique.
- [0036] - Il est possible de produire à partir de tels cristaux des éléments finaux en forme de dalle avec un meilleur rendement de la croissance cristalline. Pour l'exemple donné précédemment, la croissance d'un cristal d'une longueur de 10 cm et d'une section carrée d'un peu plus de 5 cm (pour tenir compte de la découpe) permet d'obtenir 8 éléments de cristaux détecteurs de section carrée de 2,5 cm de côté et de longueur 5 cm (au lieu de deux à partir du lingot traditionnel de forme cylindrique précédemment décrit) et de multiplier ainsi par 4 le rendement de chaque croissance cristalline.
- [0037] - La méthode permet la fabrication des éléments finaux et de détecteurs de toute forme, en particulier parallélépipédique, en particulier rectangle, surtout pour les cristaux qui ne tolèrent pas facilement les étapes de découpe et d'usinage.
- [0038] - Dans certains cas, la méthode permet d'éliminer complètement les phases d'usinage, voire de façonnage, car les cristaux acquièrent dès leur phase de croissance une forme nette. Un simple polissage peut être avantageusement mis en œuvre pour lisser les surfaces planes du cristal.
- [0039] Le présent procédé est applicable à la croissance cristalline de tout cristal, en particulier des monocristaux habituellement obtenus par la technique de Bridgman-Stockbarger, notamment à fusion congruente. On peut citer notamment, sans que cette liste soit exhaustive, les monocristaux scintillateurs suivants et leurs dérivés : LaBr_3 , Ce , $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$, Sr , $\text{La}(\text{Br},\text{I})_3\text{:Ce}$, $\text{La}(\text{Br},\text{I})_3\text{:Ce}$, Sr , $\text{CeBr}_3\text{:Ca}$, $\text{Ce}(\text{Br},\text{I})_3\text{:Ca}$, $\text{SrI}_2\text{:Eu}$, $\text{SrI}_2\text{:Eu}$, Sm et les compositions présentant une fusion non congruente : CLLB ($(\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br})_6\text{:Ce})$), CLLBI ($(\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{I})_6\text{:Ce})$), CLLBC ($(\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{Cl})_6\text{:Ce})$), CLYC ($(\text{Cs}_2\text{LiY}(\text{Cl})_6\text{:Ce})$), obtenue notamment en présence d'un auto-flux (excès en LiCl , LiBr ou LiI entrant dans la composition du cristal) ou d'un flux (ex NaI , NaCl , NaI).
- [0040] Les composants de Li et/ou contenant du Li comprennent avantageusement une quantité enrichie en ^6Li , par référence à son abondance naturelle (environ 7,6%).
- [0041] La mise en œuvre d'un procédé selon la présente invention est particulièrement avantageuse pour l'obtention de monocristaux utilisés dans le domaine de la scintillation et en particulier pour la détection de rayonnements gamma ou X ainsi que des particules énergétiques telles que les particules alpha, les neutrons, etc.
- [0042] Parmi les matériaux préférés pour une telle mise en œuvre, on peut notamment citer CLLB ($(\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br})_6\text{:Ce})$), CLLBI ($(\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{I})_6\text{:Ce})$), et en particulier les compositions CLLBI , $\text{Cs}_2\text{LiLa}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{Br}_{1-y}\text{I}_y)_6$, où $0 < x < 0,2$ et $0 < y < 0,1$.
- [0043] Par exemple, l'obtention de cristaux de phase CLLBI selon l'invention comprend la fusion et la recristallisation à partir des composants : CsBr , LaBr_3 , CeBr_3 et LiI en absence de LaI_3 ou CeI_3 .

- [0044] Les avantages de la présente invention sont illustrés par les exemples de réalisation qui suivent, étant entendu que la présente invention n'est pas limitée à ces exemples, sous aucun des aspects décrits.
- [0045] Dans ces exemples on synthétise selon le présent procédé deux cristaux de CLLB dopés au Ce (notés CLLB par la suite) présentant respectivement des sections carrées et hexagonales.
- [0046] La croissance cristalline du CLLB est réalisée à partir de poudres introduites dans une ampoule scellée sous vide à laquelle on applique un traitement thermique dans un four de type Bridgman-Stockbarger. A l'issue de ce traitement thermique, l'ampoule est récupérée et découpée afin d'extraire le cristal obtenu. On réalise ensuite la découpe du germe et du talon du lingot. On finalise la synthèse du monocristal par le polissage des côtés et en particulier de la face optique du cristal. La dernière étape consiste à mesurer les performances en scintillation du cristal.
- [0047] Plus précisément les monocristaux sont obtenus selon la succession des étapes suivantes :
- [0048] Les poudres de CLLB sont obtenues par voie chimique à partir des matières et matériels suivants, mélangés dans les proportions conduisant à la formation dudit CLLB par exemple selon les proportions décrites dans la demande WO2014/167262, tel que reporté dans le tableau 1 ci-dessous :

[0049] [Tableaux1]

Matière	Formule chimique
Bromure de lanthane	LaBr_3
Bromure de césium	CsBr
Bromure de lithium	LiBr
Bromure de Cérium	CeBr_3

- [0050] Les poudres anhydres sont mélangées et placées dans un creuset en quartz puis traitées thermiquement dans un four sous atmosphère inerte d'un gaz rare comme l'argon jusqu'à la température de formation du matériau halogénure CLLB, mais sans aller jusqu'à sa fusion. La poudre de CLLB obtenue, partiellement frittée, est ensuite broyée en boîte à gants.
- [0051] La poudre de CLLB est introduite depuis une boîte à gants dans les deux ampoules en quartz représentés sur la [Fig.1] ci-jointe.
- [0052] Comme représenté sur la [Fig.1], les ampoules 20 et 21 selon l'invention ne sont pas cylindriques mais présentent une section polygonale sur au moins la portion de l'ampoule impliquée dans la croissance effective du monocristal, c'est-à-dire au moins sur la partie de l'ampoule dont les parois internes seront au contact avec la partie utile

du cristal en croissance.

- [0053] Les ampoules peuvent être en verre-quartz pour assurer un décollement optimal du cristal, notamment grâce au dépôt préalable d'une couche fine de dépôt de carbone sur les parois internes de l'ampoule. Le dépôt peut être assuré par exemple au moyen d'une décharge électrique, l'électrode en graphite créant un nuage de plasma, sous faible pression d'atmosphère d'Argon.
- [0054] L'ampoule 20 selon le premier mode de réalisation présente une section carrée sur sensiblement l'ensemble de sa longueur tandis que l'ampoule 21 selon le second mode de réalisation présente une section hexagonale sur la portion de sa longueur sur laquelle sera récupérée la partie utile du monocristal en fin de fusion.
- [0055] Ces réalisations sont contraires aux ampoules classiquement utilisées, de forme cylindrique. Il est en effet généralement admis que la croissance cristalline du type Bridgman vertical, en particulier Bridgman-Stockbarger, doit être effectué dans des ampoules présentant cette géométrie, pour éviter en particulier les zones anguleuses génératrices de contraintes lors de la cristallisation et par suite plus susceptibles de générer des fissures dans le cristal finalement obtenu.
- [0056] La poudre de CLLB est ensuite frittée, en appliquant un cycle thermique à l'ampoule préparée. Un bouchon en quartz permet ensuite le scellement de l'ampoule après extraction d'atmosphère sous vide.
- [0057] L'ampoule ainsi synthétisée, contenant la poudre de CLLB frittée est ensuite introduite dans la partie centrale d'un four Bridgman-Stockbarger.
- [0058] De façon connue, tel qu'illustré par la [Fig.2], les fours Bridgman verticaux 100 sont des fours composés de deux zones de chauffe indépendantes délimitées par des matériaux réfractaires 5, et généralement réfléchissant dans l'infrarouge, dont une zone haute 1, dans laquelle la température est supérieure à la température de fusion du composé dont on cherche à faire un monocristal (CLLB ici) et une zone basse 2 dans laquelle la température est inférieure à ladite température de fusion. Ces deux zones de chauffe sont séparées par un anneau isolant 3 appelé baffle, également en matériau réfractaire. Le contrôle de la température dans les deux zones est obtenu par une pluralité d'éléments chauffants 7 placés de manière spécifique dans lesdites deux zones afin d'obtenir une température uniforme en tout point du périmètre de l'ampoule et à une hauteur donnée du four, en particulier au niveau de l'anneau isolant, c'est à dire à proximité de l'interface liquide-solide de la croissance cristalline. De préférence, ces éléments chauffants sont des lampes halogènes présentant un maximum d'émission à une longueur d'onde compris entre 0,5 et 1,5 micromètres, par exemple à 1,1 micromètre. Les éléments chauffants 7 sont reliés à des thermocouples (non représentés) pour leur pilotage. Un mécanisme de translation (non représenté) relié à une canne de tirage 4 permet de déplacer l'ampoule de croissance de la zone haute 1 vers la zone

basse 2.

- [0059] Comme schématisé sur la [Fig.2] ci-jointe, la technique de croissance cristalline réalisée dans ce type de four peut se décomposer en plusieurs étapes, chacune illustrée par une représentation schématique sur la [Fig.2].
- [0060] Etape 1 : L'ampoule 20 (ou 21), chargée de la poudre frittée 8 de CLLB est placée sur la canne de tirage 4, de telle façon que sa partie inférieure 6, qui comprend avantageusement un germe cristallin de CLLB, soit disposée au niveau de l'anneau 3.
- [0061] Etape 2 : La mise en chauffe de la zone haute 1 du four par les éléments chauffants 7 à une température T supérieure à la température de fusion T_{fusion} , permet la fusion de la poudre 8 et le passage à l'état liquide 9 de la charge de l'ampoule 20 (21).
- [0062] Etape 3 : L'ampoule est translaturée vers la zone basse 2, où $T < T_{\text{fusion}}$, ce qui permet au liquide de cristalliser avec apparition d'un cristal 10, la zone de cristallisation se situant sensiblement au milieu de la baffle 3. La vitesse de translation de l'ampoule est choisie entre 0,5 mm/h et 1,0 mm/h selon la taille de lingot.
- [0063] Etape 4 : La translation de l'ampoule vers la zone basse, où $T < T_{\text{fusion}}$, s'arrête lorsque la totalité du liquide a cristallisé. La dernière étape consiste à refroidir l'ensemble jusqu'à la température ambiante et à ouvrir l'ampoule 20,21 par une découpe via une lame ou le fil diamanté d'une scie pour récupérer le monocristal 12.
- [0064] Selon une caractéristique avantageuse de la présente invention, les éléments chauffants 7 sont réarrangés pour assurer un chauffage homogène en tout point de l'ampoule et donc du cristal néoformé pour éviter des contraintes trop importantes, comme illustré par la [Fig.3] commentée ci-après. Ces éléments de chauffage 7 peuvent être de tout type connu : résistances chauffantes, lampes halogènes, réseaux de lasers/diodes. Dans le cas des fours Bridgman vertical, Bridgman-Stockbarger, ou encore TGT, l'utilisation de lampes halogènes facilite l'obtention d'une telle homogénéité car elle permet un réarrangement facilité des éléments chauffants au sein du four par rapport à la configuration conventionnelles.
- [0065] Sur la [Fig.3] ci-jointe, on a représenté en coupe le positionnement des éléments chauffants vis-à-vis des parois de l'ampoule de section carrée, de manière à obtenir en tout point de ce plan de coupe une température homogène en tout point de l'ampoule. Plus précisément, les éléments chauffants sont disposés préférentiellement au regard des faces planes de l'ampoule 20 de section carrée .
- [0066] D'autres cristaux de différentes compositions et formes ont été synthétisés par un procédé selon la présente invention, comme reporté dans le tableau 2 ci-dessous :

[0067] [Tableaux2]

Exemple	Composition du Cristal	Flux	Section
1	CLLB	LiBr	carré
2	CLLB	LiBr	hexagonale
3	CLLBI	LiI	carré
4	CLLBI	LiI	hexagonale
5	CLLBC	LiCl	hexagonale
6	CLYC	LiCl	carré
7	SrI ₂ :Eu	Sans flux	carré
8	SrI ₂ :Eu :Sm	Sans flux	hexagonale
9*	CeBr ₃ :Ca	LiBr	hexagonale
10*	Ce(Br _{0.97} ,I _{0.03}) :Ca	LiI	carré
11	LaBr ₃ :Ce	LiBr	hexagonale
12	LaBr ₃ :Ce :Sr	LiBr	hexagonale
13	La(Br _{0.98} ,I _{0.02}) ₃ :Ce	LiI	carré
14	LaBr ₃ :Ce	NaBr	hexagonale
15	La(Br _{0.98} ,I _{0.02}) ₃ :Ce	NaI	carré

[0068] *Les cristaux ont été synthétisés dans une ampoule en quartz avec une couche protectrice en carbone sur la surface intérieure.

[0069] Les monocristaux finalement obtenus ne sont pas fissurés et présente une forme polygonale épousant parfaitement celle de la partie interne des ampoules utilisées. En outre, les parois latérales des monocristaux, synthétisées au contact des parois en quartz de l'ampoule, apparaissent totalement lisses, sans nécessité d'usinage.

[0070] Les clichés des cristaux ainsi obtenus sont reportées sur la [Fig.4] jointe à la présente description. On peut voir que leur section correspond parfaitement à celle de la partie interne de l'ampoule et que leurs parois sont lisses et transparentes et ne présentent aucun défaut.

[0071] Des mesures de performance de scintillation des cristaux polygonaux de CLLB obtenus sont réalisées et comparés à celles de cristaux cylindriques obtenus par un procédé conventionnel.

[0072] Pour cela, on a utilisé un analyseur de hauteur d'impulsion pour mesurer les performances de scintillation des cristaux sous un rayonnement gamma. Un tel instrument enregistre des impulsions électroniques de différentes hauteurs provenant de détecteurs

de particules et d'événements, numérise les hauteurs d'impulsion et enregistre le nombre d'impulsions de chaque hauteur dans des registres ou des canaux, enregistrant ainsi un "spectre de hauteur d'impulsion".

- [0073] L'intensité de scintillation a été enregistrée à température ambiante dans une boîte à gants en utilisant une source gamma de ^{137}Cs à 662 keV. On a utilisé comme photo-détecteur une photodiode à avalanche Photonix APD (type 630-70-72-510) sans fenêtre, sous 1600 V de tension et refroidie à 250 K. Le signal de sortie a été amplifié avec des conditions de « shaping time » de 6 μs par un amplificateur spectroscopique ORTEC 672. Afin de maximiser la collecte de lumière, les échantillons ont été enveloppés de poudre de Téflon puis comprimés (selon la technique décrite dans J. T. M. de Haas and P. Dorenbos, IEEE Trans. Nucl. Sci. 55, 1086 (2008)), hormis la face clivée destinée au couplage avec la photodiode. Exposé à une source d'énergie élevée, le cristal produit des photons qui sont détectés par un photomultiplicateur quelle que soit la longueur d'onde du photon. Le détecteur utilisé est sensible depuis l'UV jusqu'à l'IR et permet de compter chaque photon. On obtient de cette manière un histogramme de scintillation, avec en abscisse des valeurs proportionnelles à la quantité de lumière émise détectée par le dispositif optique (mesurées avec une source isotopique ^{137}Cs avec un détecteur Advanced Photonix APD 630-70-72-510, ledit détecteur étant à la température de 270K), et en ordonnée les nombres d'événements d'interaction photons gamma avec le scintillateur. Selon cette expérimentation, plus le pic de scintillation est observé avec un nombre de canaux élevé, plus le nombre de photons émis par impulsion est élevé.
- [0074] On a pu ainsi vérifier que les performances de scintillation des cristaux obtenus par le procédé selon l'invention, et de section polygonale, présentent des performances comparables à celles obtenus pour des cristaux de CLLB, ce qui permet de conclure à une qualité cristalline identique.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de croissance cristalline d'un monocristal fait dans un matériau halogénure comprenant au moins un élément du groupe des terres rares, dans un four vertical de fusion/recristallisation comprenant les étapes suivantes :

- a. on introduit une poudre du matériau constituant le cristal dans une ampoule, préférentiellement sous la forme d'une poudre frittée, éventuellement en présence d'un germe dudit cristal disposé au fond de l'ampoule,
- b. on place ladite ampoule dans ledit four vertical, comprenant au moins deux zones indépendantes portées en température par des éléments chauffants selon un gradient de température, dont une zone haute, dans laquelle les éléments chauffants sont réglés de telle façon que la température est supérieure à la température de fusion du matériau constituant le cristal, et une zone basse dans laquelle les éléments chauffants sont réglés de telle façon la température est inférieure à ladite température de fusion, lesdites zones étant séparées par un anneau isolant ou baffle,
- c. on translate le gradient de température,
 - i. soit par translation de ladite ampoule, le four étant fixe,
 - ii. soit par translation dudit four, l'ampoule étant fixe,
 - iii. soit par pilotage des températures des éléments chauffants;

la vitesse de translation du gradient étant adaptée pour permettre la croissance dudit monocristal dans ladite ampoule,

- a. on refroidit le four et on récupère un monocristal dans ladite ampoule,

ledit procédé étant caractérisé en ce que ladite ampoule présente une section polygonale sur au moins une partie de sa longueur, de telle façon que le monocristal finalement obtenu présente cette même section polygonale.

[Revendication 2]

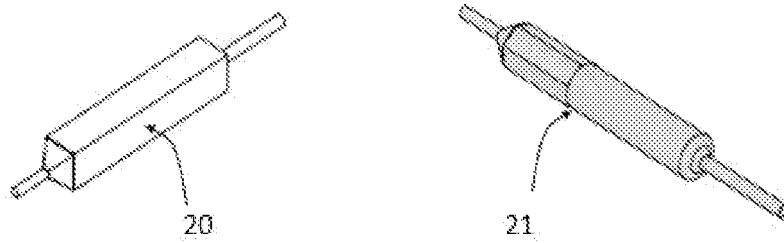
Procédé de croissance cristalline selon la revendication 1 dans lequel la

croissance cristalline est obtenue selon une technique choisie parmi le Bridgman vertical, en particulier Brigman-Stockbarger, la TGT (Temperature Gradient Technique).

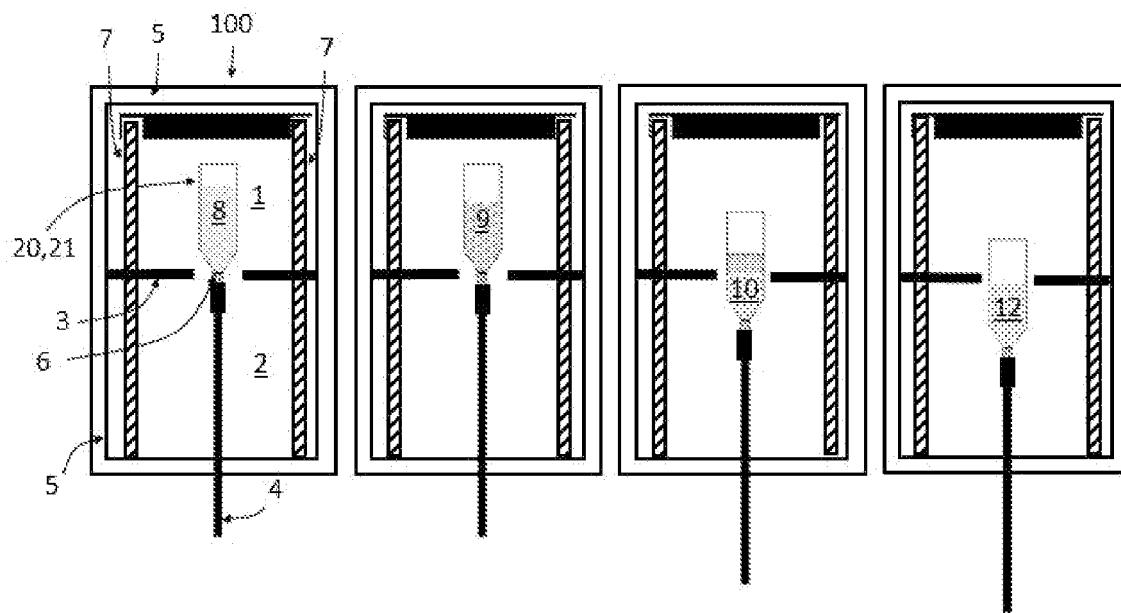
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel ladite ampoule présente une section carrée.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel ladite ampoule présente une section hexagonale.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite ampoule présente une section polygonale sur au moins sa partie transisant entre lesdites deux zones indépendantes lors de ladite translation.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les éléments chauffants sont disposés et configurés de telle façon que la température est homogène autour de la périphérie de ladite ampoule au niveau de l'anneau isolant.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel des éléments chauffants sont disposés au regard des faces planes de ladite ampoule.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les éléments chauffants sont disposés à égale distance des faces planes de ladite ampoule.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les éléments chauffants sont des résistances électriques, des lampes halogènes ou des réseaux de diodes lasers.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les zones indépendantes haute et basse sont divisées en sous zones, chaque zone étant contrôlée indépendamment en température pour piloter le gradient thermique au sein du four.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le cristal est choisi dans le groupe constitué par CLLB ($\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br})_6\text{:Ce}$), $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$, $\text{LaBr}_3\text{:Ce:Sr}$, $\text{La}(\text{Br},\text{I})_3\text{:Ce}$, $\text{La}(\text{Br},\text{I})_3\text{:Ce:Sr}$, CLLBI ($\text{Cs}_2\text{LiLa}(\text{Br},\text{I})_6\text{:Ce}$), $\text{CeBr}_3\text{:Ca}$, $\text{Ce}(\text{Br},\text{I})_3\text{:Ca}$, $\text{SrI}_2\text{:Eu}$, $\text{SrI}_2\text{:Eu:Sm}$, de préférence CLLBI ou CLLB.
- [Revendication 12] Ampoule pour la cristallisation d'un cristal dans un four vertical, en particulier de Bridgman vertical, ladite ampoule présentant une section polygonale, sur au moins une partie de sa longueur.
- [Revendication 13] Ampoule selon la revendication 12, dans lequel ladite ampoule est de section carrée ou hexagonale.

[Revendication 14] Ampoule selon la revendication 12 ou 13, ladite ampoule étant en quartz.

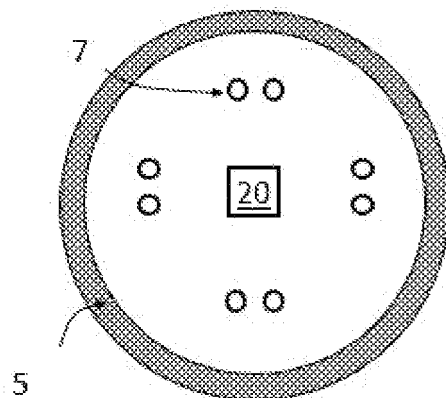
[Fig. 1]



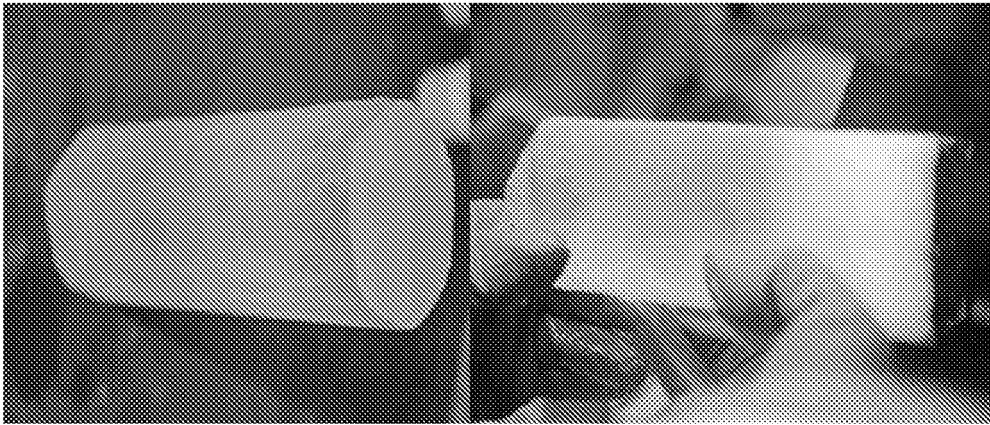
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 914402
FR 2212508

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 251 315 A (PASTOR ANTONIO C) 17 février 1981 (1981-02-17) * revendications 1-6; figure 1 * -----	1-14	C30B11/00 C30B29/12 C30B35/00
X	EP 0 338 411 A (ENGELHARD CORP) 25 octobre 1989 (1989-10-25) * revendication 1; figures 1,2,11-17; exemple 1 * -----	1-3, 5-10,12, 13	
X	US 3 009 788 A (NOBUTOSHI DAIMON) 21 novembre 1961 (1961-11-21) * figure 2; exemples 1-2 * -----	12,13	
A	CN 209 890 761 U (CENTROSPARK INC ET AL.) 3 janvier 2020 (2020-01-03) * abrégé; figures 1-2 * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C30B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 mai 2023		Lavéant, Pierre	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212508 FA 914402**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-05-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4251315	A	17-02-1981	AUCUN	
EP 0338411	A	25-10-1989	AT 115200 T	15-12-1994
			CA 1336156 C	04-07-1995
			DE 68919737 T2	18-05-1995
			EP 0338411 A2	25-10-1989
			JP 2804505 B2	30-09-1998
			JP H01305882 A	11-12-1989
			US 5116456 A	26-05-1992
US 3009788	A	21-11-1961	AUCUN	
CN 209890761	U	03-01-2020	AUCUN	