

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 887 263

②① N° d'enregistrement national : **05 06190**

⑤① Int Cl⁸ : C 30 B 29/46 (2006.01), C 30 B 11/00, 15/10, 35/00

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.06.05.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.12.06 Bulletin 06/51.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public à
caractère scientifique et technologique — FR.*

⑦② Inventeur(s) : MANGIN JACQUES et VEBER PHI-
LIPPE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET SUEUR ET L'HEL-
GOUALCH.

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION D'UN MONOCRISTAL DE PARATELLURITE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation d'un
monocristal de paratellurite par croissance dudit monocris-
tal à partir de la phase fondue. Ce procédé consiste à faire
croître ledit monocristal dans un creuset dont les parois sont
constituées d'un alliage platine-tellure.

L'invention concerne également un monocristal obtenu
par ce procédé et un creuset utilisé pour la mise en oeuvre
de ce procédé.

FR 2 887 263 - A1



La présente invention concerne un procédé de préparation d'un monocristal de paratellurite, un monocristal obtenu par ce procédé, ainsi qu'un creuset utilisé pour la mise en œuvre de ce procédé.

5 Les monocristaux de paratellurite TeO_2 présentent des propriétés acousto-optiques reconnues. Leur utilisation est donc intéressante dans les dispositifs où intervient le phénomène de l'interaction lumière-ultrasons. Parmi ces dispositifs, on peut citer les déflecteurs de lumière, les
10 modulateurs, les déclencheurs de cavité laser, ou les composants pour le filtrage de fréquence.

On connaît des procédés destinés à obtenir des monocristaux de paratellurite présentant une certaine qualité.

15 La grande majorité de ces procédés utilisent la méthode de tirage Czochralski. Cette méthode consiste à effectuer le tirage de monocristaux par épitaxie sur germe orienté. Le matériau à cristalliser est mis en fusion dans un four où différents gradients thermiques sont établis dans et au-
20 dessus du liquide. Le germe est positionné de façon à créer une interface solide-liquide à la surface du bain fondu. La cristallisation par épitaxie est réalisée par translation et rotation de ce germe. Toutefois, quel que soit le type de creuset utilisé (creuset en platine, en iridium ou autre),
25 les monocristaux obtenus par ce procédé présentent des défauts tels que des inclusions de bulles de gaz, des précipités noirs et des striations qui limitent à la fois le volume utile et la qualité optique des cristaux. Pour éliminer en partie ces défauts, il est nécessaire de choisir
30 judicieusement les paramètres de croissance (gradient thermique, vitesse de rotation et de tirage), de sorte à évacuer les impuretés à la périphérie du cristal (S. Miyazawa, J. Cryst. Growth, 49 (1980) 515-521).

La méthode de Bridgman a également été utilisée pour la
35 croissance de paratellurite dans un creuset de platine pur (P. Veber et al., J. Cryst. Growth, 270 (2004), 74-84). De façon générale, cette méthode consiste à translater l'interface solide-liquide du composé à cristalliser dans un

gradient de température. Cette méthode présente l'avantage de permettre de maîtriser et préserver la stoechiométrie du matériau s'il est introduit dans des ampoules scellées sous atmosphère contrôlée. Toutefois, les monocristaux de
5 paratellurite obtenus présentent également de nombreux défauts sous forme de bulles et d'inclusions noires.

Quelle que soit la technique de cristallogénèse employée, des analyses physico-chimiques ont permis l'identification de l'oxygène comme étant le gaz contenu
10 dans les bulles, et du platine (lorsque le creuset utilisé est constitué de platine) comme polluant majoritaire des inclusions.

Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients, en proposant un procédé permettant de
15 préparer un monocristal de paratellurite exempt de défauts, et dont la transparence est améliorée par rapport aux cristaux obtenus par les techniques antérieures.

A cet effet, selon un premier aspect, l'invention propose un procédé de préparation d'un monocristal de
20 paratellurite, par croissance dudit monocristal à partir de la phase fondue, qui consiste à faire croître ledit monocristal dans un creuset dont les parois sont constituées d'un alliage platine-tellure.

L'utilisation de l'alliage platine-tellure pour la
25 formation du creuset permet d'éliminer toute interaction entre le creuset et le produit à cristalliser, en rendant inerte l'interface entre les parois du creuset et la paratellurite liquide. De la sorte, on évite la formation de défauts lors de la cristallisation, et il n'est donc pas
30 nécessaire de mettre en oeuvre des conditions expérimentales spécifiques, lors de la cristallisation, pour évacuer les impuretés susceptibles d'induire la formation de défauts. En outre, la cristallisation s'effectue sans modification chimique du creuset, qui peut donc être réutilisé.

35 L'alliage platine-tellure utilisé peut être le composé PtTe, le composé PtTe_2 , le composé Pt_3Te_4 , ou un mélange d'au moins deux de ces composés.

Selon une réalisation avantageuse, l'alliage platine-tellure est le composé PtTe_2 . En effet, dans ce composé, toutes les liaisons du platine sont occupées par un atome de tellure, ce qui, en bloquant le platine, permet d'éviter
5 tout mécanisme de dissociation des liaisons Te-O de la paratellurite induit par le platine.

Selon une réalisation, la croissance du monocristal est effectuée par la méthode de Bridgman.

Selon une première variante, la croissance du
10 monocristal est réalisée par nucléation spontanée, à partir de poudre de paratellurite.

Lorsque la croissance est réalisée par nucléation spontanée, le procédé comprend de préférence les étapes successives suivantes :

- 15 - remplissage du creuset par une poudre de paratellurite ;
- insertion du creuset dans une ampoule en silice ;
- fermeture sous vide de l'ampoule ;
- introduction de l'ampoule dans un four de croissance adapté à la mise en œuvre de la méthode de
20 cristallogénèse Bridgman ;
- mise en route du four de croissance, en imposant des paramètres de croissance tels que le rapport gradient thermique (G) / vitesse de translation (R) soit supérieur ou égal à $3.10^5 \text{°C.s.cm}^{-2}$.

25 Ces paramètres de croissance ont été déterminés à partir des travaux de Grabmaier et al. (J. Cryst. Growth., 20 (1973) 82-88), qui ont fourni une étude détaillée du surrefroidissement constitutionnel si l'impureté considérée est le platine : sa croissance est évitée lorsque
30 $G/R \geq 3.10^5 \text{°C.s.cm}^{-2}$. Ce phénomène est principalement induit par des variations locales de concentration en impuretés au voisinage de l'interface et par les fluctuations thermiques dans le four.

Selon une deuxième variante de la méthode de Bridgman,
35 la croissance du monocristal est réalisée par épitaxie sur germe orienté. Cette variante permet notamment de maîtriser la propagation du cristal dans une direction donnée.

Lorsque la croissance est réalisée par épitaxie sur germe orienté, le procédé comprend de préférence les étapes successives suivantes :

- introduction d'un germe dans le creuset ;
- 5 - remplissage du volume restant du creuset par une poudre de paratellurite ;
- insertion du creuset dans une ampoule en silice ;
- fermeture sous vide de l'ampoule ;
- introduction de l'ampoule dans un four de croissance adapté à la mise en œuvre de la méthode de cristallogénèse Bridgman ;
- 10 - mise en route du four de croissance, en imposant des paramètres de croissance tels que le rapport gradient thermique (G) / vitesse de translation (R) soit supérieur ou égal à $3.10^5 \text{ } ^\circ\text{C.s.cm}^{-2}$.

Selon une autre réalisation, la croissance du monocristal est effectuée par la méthode de Czochralski.

Selon un deuxième aspect, l'invention a pour objet un monocristal obtenu par la mise en œuvre du procédé selon
20 l'invention.

En particulier, ce monocristal est exempt de défauts du type bulles de gaz et/ou inclusions noires, et son épaisseur et son diamètre sont de dimensions centimétriques. Par « dimensions centimétriques », on entend des dimensions
25 variant entre approximativement 1 et 20 centimètres. Ces paramètres rendent les cristaux de l'invention particulièrement bien adaptés pour les applications considérées, qui requièrent des cristaux de pureté optimale, et de taille importante.

30 Selon un troisième aspect, l'invention a pour objet un creuset pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, constitué d'un alliage platine-tellure.

L'alliage platine-tellure qui constitue le creuset est le composé PtTe , le composé PtTe_2 , le composé Pt_3Te_4 , ou un
35 mélange d'au moins deux de ces composés.

Selon une réalisation avantageuse, l'alliage qui constitue le creuset est le composé PtTe_2 .

Le creuset selon l'invention peut être fabriqué en soumettant un creuset constitué de platine pur à l'action de vapeurs de tellure, à une température comprise entre 740°C et 950°C, pendant une durée minimale de 6 heures, le tellure
5 étant présent en proportion stoechiométrique par rapport à la composition de l'alliage platine-tellure, ou en défaut ou en excès de 10% au plus par rapport à cette composition.

Le domaine de température choisi (entre 740°C et 950°C) est conditionné par les températures de fusion des composés
10 susceptibles d'être utilisés en tant qu'alliages. En effet, les alliages PtTe, PtTe₂ et Pt₃Te₄ ont des températures de fusion respectives de 950°C, 1147°C et 1017°C. Il est donc nécessaire, selon l'alliage ou la combinaison d'alliages que l'on souhaite obtenir, de se placer à une température
15 inférieure à la température de fusion de l'alliage visé ou, lorsqu'une combinaison d'alliages est souhaitée, de se placer à une température inférieure à la température de fusion la plus basse parmi celles des alliages formant la combinaison.

20 Il est également nécessaire de se placer à une température supérieure à 740°C, afin d'éviter la formation du composé Pt₂Te₃ qui subit une transition de phase à 737°C et se décompose en Pt₃Te₄ et PtTe₂.

L'homme du métier saura adapter les conditions de
25 température et de durée de réaction selon l'alliage ou la combinaison d'alliages qu'il souhaite obtenir.

Il est également possible de répéter la manipulation à plusieurs reprises, éventuellement en modifiant les paramètres réactionnels de température et de durée de
30 réaction, de sorte à optimiser les propriétés du creuset.

La présente invention est illustrée ci-après par un exemple concret de réalisation, auquel elle n'est cependant pas limitée.

Cet exemple porte sur la préparation d'un monocristal
35 de paratellurite TeO₂, dans un creuset constitué de l'alliage PtTe₂, par la mise en œuvre de la méthode de Bridgman.

Le four utilisé est décrit ci-dessous, en relation avec la figure 1.

Le four 1 est composé de cinq zones représentées sur la figure 1 par les lettres A à E. Chaque zone est de géométrie cylindrique afin d'obtenir une température équivalente en tout point situé sur un même cercle à l'intérieur du cylindre. Les pertes thermiques aux deux extrémités du four 1 sont compensées par la pose d'un bouchon chauffant (zone A) en oxyde de magnésium MgO à l'extrémité supérieure, et par une zone chauffante à l'extrémité inférieure (zone E), prolongée d'un presse étoupe 3 rempli de laine d'alumine qui coulisse sans frottement le long de la canne support 4. Ces bouchons permettent de minimiser les mouvements de convection d'air à l'intérieur du four 1 et d'y confiner le rayonnement. Les pertes de chaleur par conduction aux extrémités du four 1 sont réduites par l'interposition de cales cylindriques 5 en matériaux réfractaires disposées entre les tubes en alumine 6 et le bâti en acier 7.

La zone B, appelée four chaud, a une température constante supérieure à la température de fusion de la paratellurite ($T > T_f = 733^\circ C$).

Cette zone B s'appuie sur un diaphragme thermique 8 (zone C) où s'établit le gradient thermique longitudinal. Afin d'obtenir un gradient convenable, la section du diaphragme 8 ($d = 350 \text{ mm}$) est inférieure à celle des tubes en alumine 6 ($d = 550 \text{ mm}$). Ainsi le rayonnement émis par l'un des fours n'est pratiquement pas vu par l'autre. Cette configuration présente aussi l'avantage de limiter les mouvements de convection d'air entre les zones B et D.

Les zones D et E constituent le four froid où la température est inférieure à la température de fusion de la paratellurite ($T < T_f = 733^\circ C$). Une température constante y est maintenue sur une distance correspondant à la longueur du monocristal.

Les pertes latérales de chaleur sont maîtrisées au moyen d'une enveloppe isolante épaisse 9 qui gaine tout l'ensemble.

Le contrôle de température est réalisé au moyen de régulateurs, commercialisés par la société Eurotherm, couplés à des thyristors à angle de phase. Le four 1 et la console de pilotage sont installés dans une pièce climatisée
5 à 20°C. Des thermocouples 10 Chromel/Alumel (type K) sont utilisés pour les mesures de température ; ils sont fixés sur leur longueur contre les éléments chauffants pour limiter le flux thermique froid se propageant par conduction le long des fils et de leur gaine.

10 Le profil thermique longitudinal obtenu est illustré sur la figure 2, qui représente la température T, en degrés Celsius, en fonction de la longueur Z en centimètres.

Ce profil a été ajusté à l'aide d'un thermocouple plongé dans une ampoule remplie de poudre d'alumine afin de
15 reproduire au mieux les conditions réelles d'échange thermique. L'alumine a été choisie pour simuler la charge car sa conductivité est voisine de celle de la paratellurite ($\lambda_{Al_2O_3}$ (800°C) = 7,5 W.m⁻¹.K⁻¹ ; λ_{TeO_2} = 3 W.m⁻¹.K⁻¹). Le gradient thermique dT/dZ au point de fusion est de
20 10,5°C.cm⁻¹.

L'ampoule de croissance 11 utilisée a été réalisée en ajustant un tube en silice de diamètre adéquat par aspiration sous vide pendant sa phase de ramollissement sur le profil d'un mandrin en carbone préalablement usiné et
25 poli. Le matériau de base est du verre de silice dont la température de transition vitreuse (Tg ≈ 1050°C) est très supérieure au point de fusion de la paratellurite TeO₂.

L'ampoule 11 comporte deux parties :

- un corps principal 12 (représenté schématiquement sur la
30 figure 3a) à géométrie conique de faible ouverture (≈ 1,5°) sur une longueur d'environ 20 cm, prolongé par un tore parabolique 13. La partie inférieure est constituée d'un manchon plein 14 suivi d'un tube 15 de section faible (≈ 5 mm) faisant office de logement à
35 germe ou destiné à la sélection d'une orientation préférentielle d'un grain au cours de la phase initiale de croissance ;

- un bouchon ajusté 16 conçu pour être soudé à la partie supérieure de l'ampoule 11 après son remplissage (représenté schématiquement sur la figure 3b). Le bouchon 16 est prolongé par un tube 17 de diamètre égal à 13 mm, muni d'un queusot de scellement 18, qui permet le vidage et éventuellement l'introduction d'un gaz approprié avant scellement au niveau du queusot 18.

Le creuset de départ est un creuset de platine pur à 99,9% réalisé par repoussage du platine sur un mandrin en acier inoxydable trempé et poli glacé (rugosité $R_a < 0,4 \mu\text{m}$). Dans cette opération, la surface du creuset épouse parfaitement celle du mandrin qui lui confère ainsi la même rugosité. L'origine mécanique de l'aspect poli glacé du platine est due à un écrasement des grains situés en surface. Les soudures du creuset sont en outre polies par frottement.

Les dimensions du creuset sont les suivantes : hauteur = 7 cm, diamètre = 2 cm, épaisseur = 200 μm .

Pour sa transformation en PtTe_2 , on dispose le creuset de platine dans une ampoule à réaction 19, représentée sur la figure 4. Cette ampoule 19 comprend une ogive en silice de forme complémentaire à celle du creuset, qui est soudée sur la corolle intérieure. Cette ogive est percée de multiples trous destinés à assurer une bonne circulation du tellure gazeux. Une quantité de poudre correspondant à la stoechiométrie de PtTe_2 est introduite dans l'ampoule 19 avant scellement sous vide. Le creuset est retourné afin que sa paroi interne soit directement exposée aux vapeurs du tellure disposé au fond de l'ampoule 19. L'ampoule 19 est alors scellée sous vide primaire (10^{-2} torr). La température de traitement est de 800°C, et le chauffage a lieu pendant 12 heures. Le tellure utilisé est commercialisé par la société Alfa Aesar sous la référence 43960.

On obtient ainsi un creuset 22 dont les parois 23 sont constituées d'un alliage de PtTe_2 , tel que représenté schématiquement sur la figure 5.

Lors de la mise en œuvre du procédé de formation d'un monocrystal de paratellurite, et afin d'éviter une éventuelle contamination du bain liquide par un excédent de tellure ou par des grains de surface insuffisamment
5 adhérents, une phase préliminaire de nettoyage du creuset 22 est réalisée.

A cet effet, le creuset 22 est rempli de paratellurite pulvérulente pure à 99,999% (commercialisée par la société Alfa Aesar sous la référence 10882), puis le creuset 22 est
10 inséré sous vide dans une ampoule agencée pour pouvoir y procéder à la fois au nettoyage et au vidage sans réouverture.

Le bain liquide de paratellurite est tout d'abord maintenu à 800°C pendant 3 jours. Après refroidissement,
15 l'ampoule est retournée de façon à ce que l'ouverture du creuset 22 soit dirigée vers le bas, puis est à nouveau portée à 800°C. Après écoulement de la paratellurite, l'ensemble est remis à température ambiante à raison de 100°C par heure.

Tel que représenté sur la figure 6, un germe 24 de dimensions 25x10x5 mm³ orienté selon (110) est ensuite déposé au fond du creuset 22. Le volume est complété avec de la paratellurite 25 (5N). L'ampoule 11 dans laquelle est placé le creuset 22 est scellée sous vide primaire
25 (10⁻² torr) et montée dans le four de croissance 1 de manière à positionner le plan de cristallisation au milieu du germe, avec d₁ = 25 mm. Les paramètres utilisés pour la croissance sont les suivants : gradient thermique de 10,5°C.cm⁻¹, et vitesse de translation de 1 cm.jour⁻¹. Ces paramètres
30 conduisent à un rapport G/R égal à 9,07.10⁵°C.s.cm⁻², ce qui est donc supérieur à la valeur 3.10⁵°C.s.cm⁻² définie comme étant la limite inférieure à respecter.

La durée d'expérimentation dépend de la hauteur du produit à cristalliser.

35 On abaisse ensuite la température de 100°C par jour, jusqu'à la température ambiante, de sorte à refroidir le monocrystal sans provoquer de choc thermique qui serait susceptible de provoquer des clivages.

Le monocristal 26 obtenu ne présente au microscope (grossissement x40) ni inclusion ni bulle de gaz. Ses dimensions sont les suivantes : épaisseur = 7 mm, diamètre = 2,5 cm (voir figure 7).

5 Le monocristal 26 n'adhère pas au creuset 22 lors du démoulage.

La teinte de la surface interne du creuset 22 ayant été en contact avec la paratellurite liquide est pratiquement identique à celle des autres zones, ce qui prouve que la
10 réactivité entre les deux matériaux PtTe_2 et TeO_2 est infime, voire inexistante.

Une lame de 4,5 mm d'épaisseur orientée suivant (110) prélevée sur le monocristal obtenu 26 est comparée par spectroscopie UV-Vis-IR à plusieurs échantillons similaires
15 extraits de différents endroits d'un lingot provenant d'une croissance en creuset de platine.

Le spectre de transmission des échantillons extraits de zones où la quantité de bulles est faible ne présente pas de différence notable avec celui de l'échantillon provenant du
20 creuset 22 constitué de l'alliage PtTe_2 .

Par contre, comme cela apparaît sur la figure 8, qui représente le pourcentage de transmission T en fonction de la longueur d'onde λ en nm, une bande d'absorption centrée autour de 375 nm apparaît lorsque l'analyse porte sur des
25 échantillons prélevés au voisinage immédiat de zones riches en défauts du lingot issu d'une croissance en creuset de platine (courbe inférieure). Cette bande d'absorption est d'autant plus prononcée que la quantité de défauts est élevée. Il a été montré (Calvert et al., « Annealing
30 experiments and optical characterization of tellurium dioxide (final report) », Mat.E. 198B, Crystal Technology Inc., Palo Alto, Californie, 2001) que ce phénomène était causé par les lacunes d'oxygène présentes dans le lingot, lui conférant une teinte allant du jaune au brun suivant
35 l'importance de leur densité.

L'absence de cette bande d'absorption large centrée autour de 375 nm pour le lingot provenant d'une croissance en creuset de PtTe_2 (courbe supérieure) confirme la réduction

drastique du taux de lacunes d'oxygène lorsqu'on utilise ce creuset, en corrélation avec l'absence de bulles microscopiques.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un monocristal (26) de paratellurite par croissance dudit monocristal à partir de la phase fondue, caractérisé en ce qu'il consiste à faire croître ledit monocristal dans un creuset (22) dont les
5 parois (23) sont constituées d'un alliage platine-tellure.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage platine-tellure est le composé PtTe , le composé PtTe_2 , le composé Pt_3Te_4 , ou un mélange d'au moins deux de ces composés.

10 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'alliage platine-tellure est le composé PtTe_2 .

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la croissance du monocristal (26) est réalisée par la méthode de Bridgman.

15 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la croissance du monocristal (26) est réalisée par nucléation spontanée.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- 20 - remplissage du creuset (22) par une poudre de paratellurite ;
- insertion du creuset (22) dans une ampoule en silice (11) ;
- fermeture sous vide de l'ampoule (11) ;
25 - introduction de l'ampoule (11) dans un four de croissance (1) adapté à la mise en œuvre de la méthode de cristallogénèse Bridgman ;
- mise en route du four de croissance (1), en imposant des paramètres de croissance tels que le rapport gradient thermique (G) / vitesse de translation (R) soit
30 supérieur ou égal à $3.10^5 \text{°C.s.cm}^{-2}$.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la croissance du monocristal (26) est réalisée par épitaxie sur germe orienté.

35 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- introduction d'un germe (24) dans le creuset (22) ;

- remplissage du volume restant du creuset (22) par une poudre de paratellurite (25) ;
- insertion du creuset (22) dans une ampoule en silice (11) ;
- 5 - fermeture sous vide de l'ampoule (11) ;
- introduction de l'ampoule (11) dans un four de croissance (1) adapté à la mise en œuvre de la méthode de cristallogénèse Bridgman ;
- mise en route du four de croissance (1), en imposant des
- 10 paramètres de croissance tels que le rapport gradient thermique (G) / vitesse de translation (R) soit supérieur ou égal à $3.10^5 \text{°C.s.cm}^{-2}$.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la croissance du monocristal

15 (26) est réalisée par la méthode de Czochralski.

10. Monocristal (26) obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Monocristal selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il est exempt de défauts du type bulles de gaz

20 et/ou inclusions noires.

12. Monocristal selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que son épaisseur et son diamètre sont de dimensions centimétriques.

13. Creuset (22) pour la mise en œuvre du procédé

25 selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un alliage platine-tellure.

14. Creuset selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'alliage platine-tellure qui le constitue est le composé PtTe , le composé PtTe_2 , le composé Pt_3Te_4 , ou un

30 mélange d'au moins deux de ces composés.

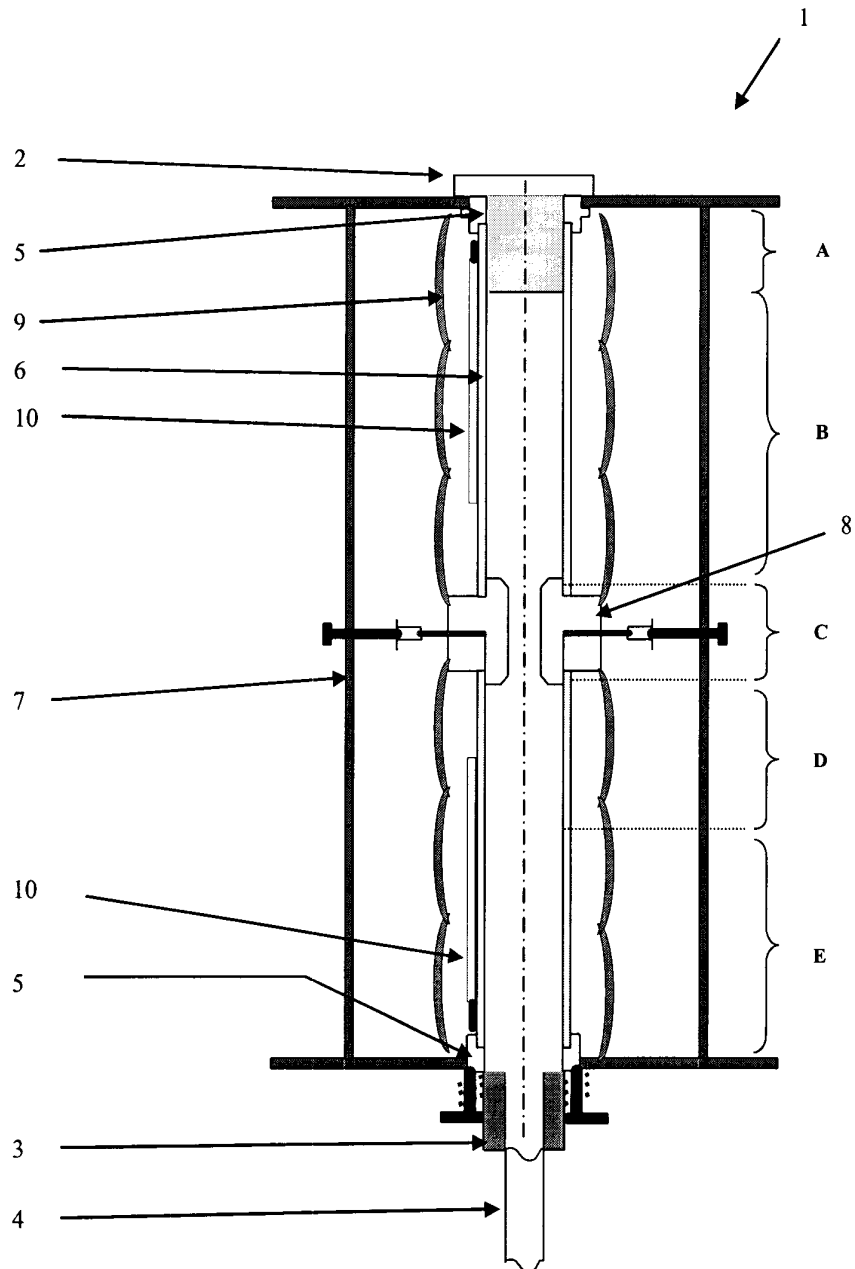
15. Creuset selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'alliage qui le constitue est le composé PtTe_2 .

16. Creuset selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'il est fabriqué en soumettant

35 un creuset constitué de platine pur à l'action de vapeurs de tellure, à une température comprise entre 740°C et 950°C , pendant une durée minimale de 6 heures, le tellure étant présent en proportion stoechiométrique par rapport à la

composition de l'alliage platine-tellure, ou en défaut ou en excès de 10% au plus par rapport à ladite composition.

Figure 1



2/5

Figure 2

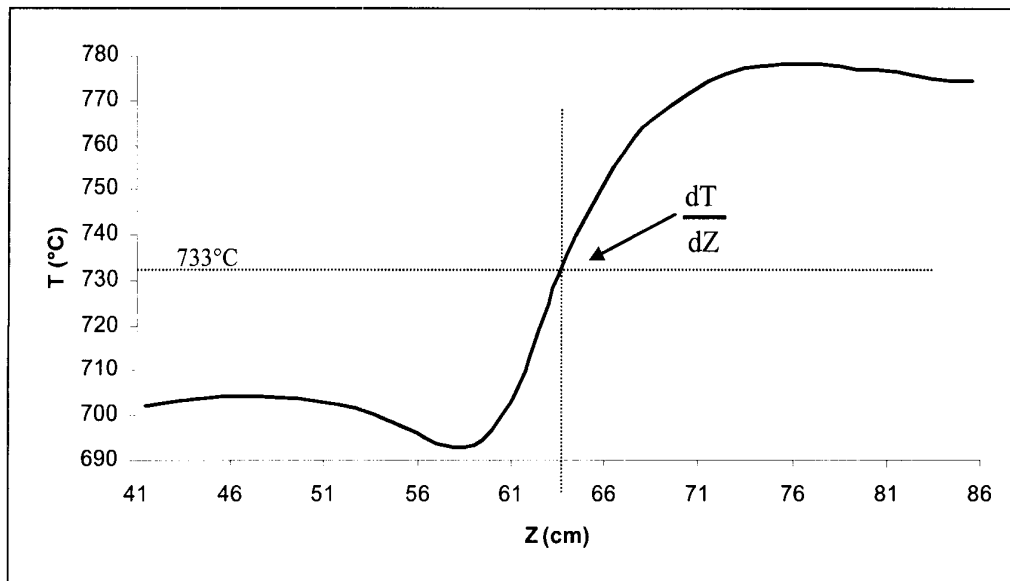
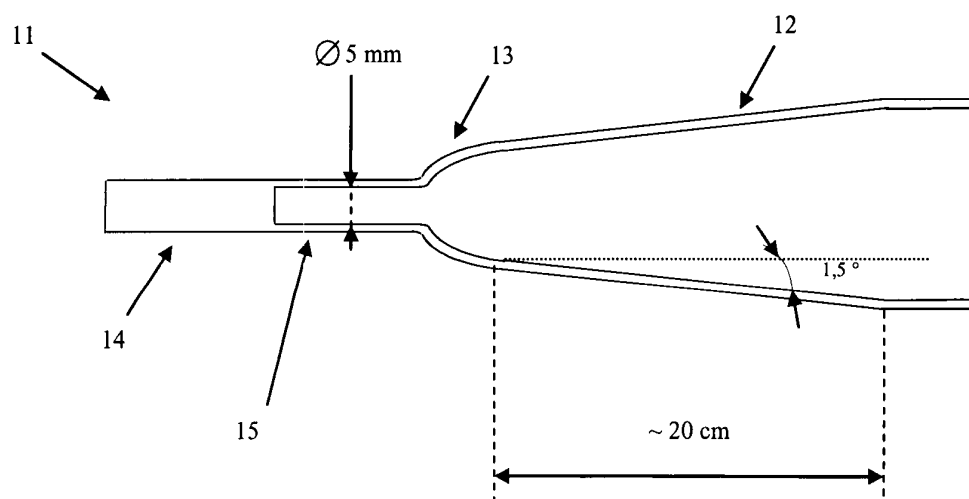


Figure 3a



3/5

Figure 3b

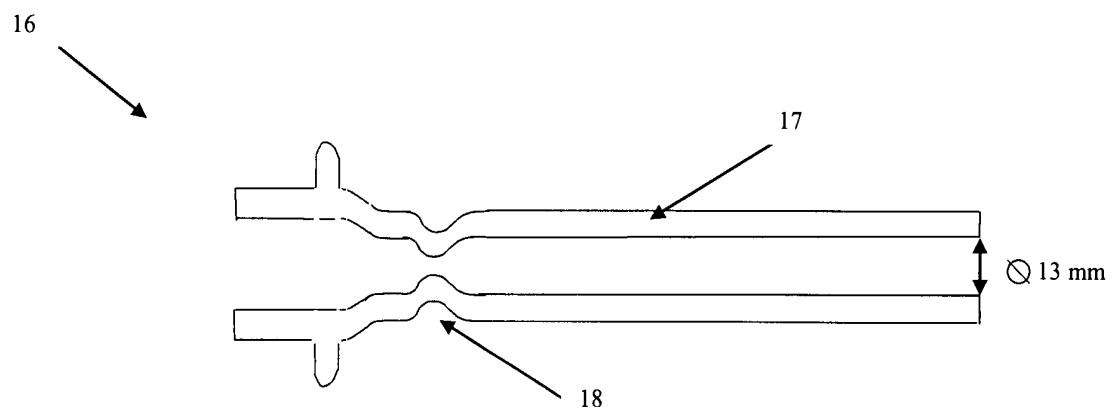
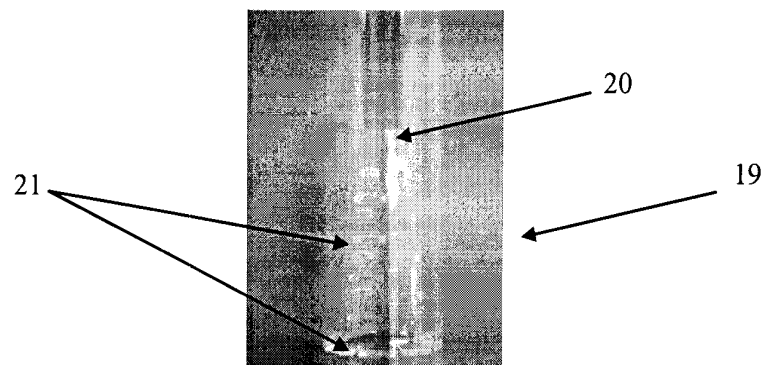


Figure 4



4/5

Figure 5

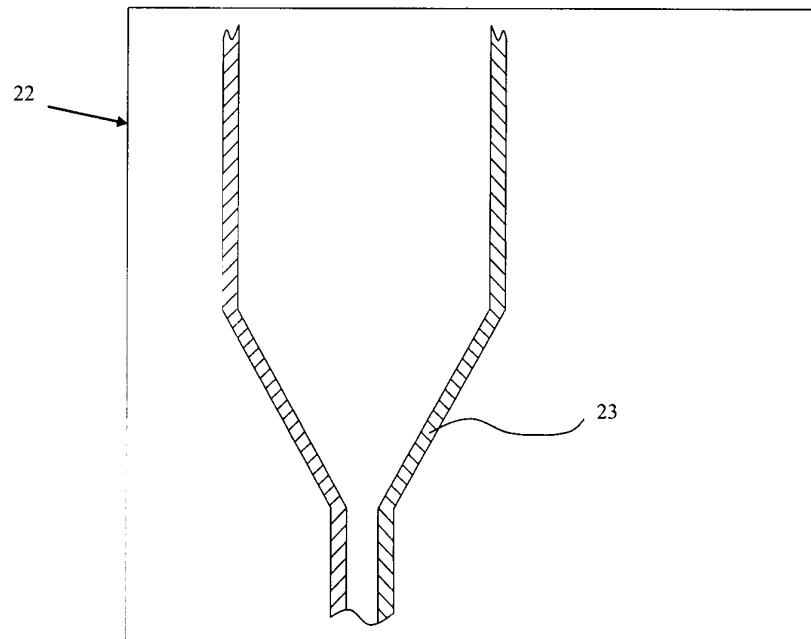
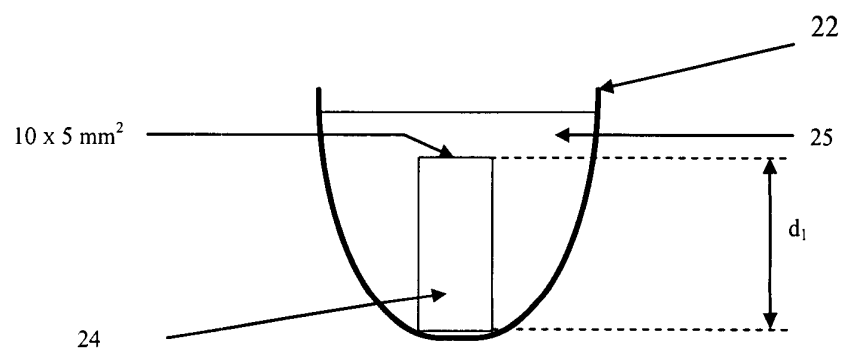


Figure 6



5/5

Figure 7

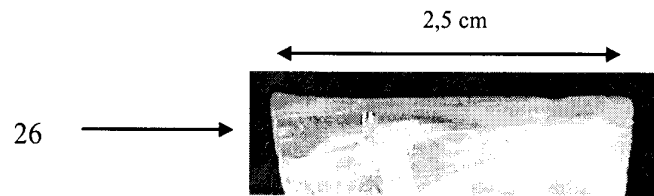
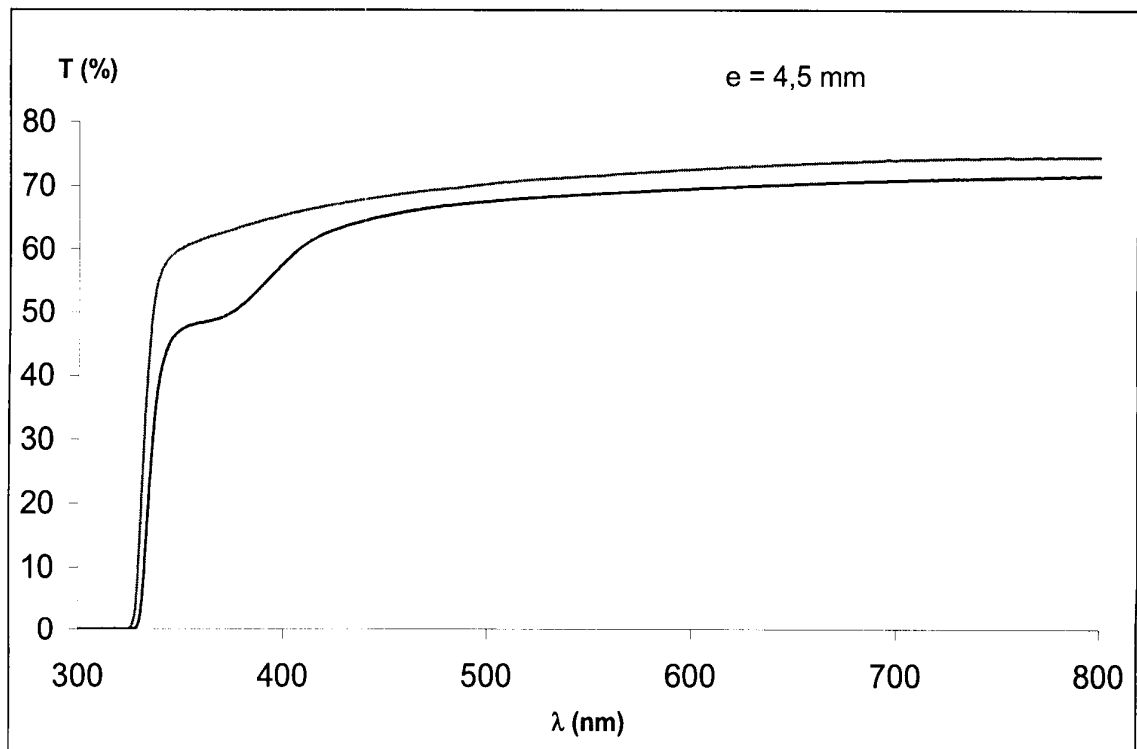


Figure 8





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 666530
FR 0506190

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,D	VEBER ET AL: "Bridgman growth of paratellurite single crystals" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 270, no. 1-2, 15 septembre 2004 (2004-09-15), pages 77-84, XP005009894 ISSN: 0022-0248	10-12	C30B29/46 C30B11/00 C30B15/10 C30B35/00
A	* page 78, colonne 1, ligne 8-11 *	1-9, 13-16	
X	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 383 (C-393), 23 décembre 1986 (1986-12-23) & JP 61 174199 A (TOHOKU METAL IND LTD), 5 août 1986 (1986-08-05) * abrégé *	10-12	
X	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 143 (C-172), 22 juin 1983 (1983-06-22) & JP 58 055400 A (NIPPON DENKI KK), 1 avril 1983 (1983-04-01) * abrégé *	10-12	
X	----- CERCLET M: "Tirage de paratellurite monocristalline" MATERIALS RESEARCH BULLETIN USA, vol. 7, no. 8, 1972, pages 721-729, XP002358762 ISSN: 0025-5408 * alinéa [APPAREILLAGE] * * alinéa [CONCLUSION] * ----- -/-	10-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C30B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 décembre 2005		Brisson, 0	
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			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 666530
FR 0506190

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		
A	DATABASE INSPEC [Online] THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; avril 1981 (1981-04), FOLDVARI I ET AL: "The role of impurities in the quality of paratellurite single crystals" XP002358340 Database accession no. 1728098 * abrégé * -& PROCEEDINGS OF THE SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CRYSTAL GROWTH 10-16 SEPT. 1980 MOSCOW, USSR, vol. 52, 1981, pages 561-565, XP002358335 Journal of Crystal Growth Netherlands ISSN: 0022-0248 * page 565, colonne 2, ligne 4-9 * & DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; BONNER WA ET AL: "High quality tellurium dioxide for acousto- optic and nonlinear applications" Database accession no. EIX72090001314 * abrégé * & J ELECTRON MATER JAN 1972, no. 1, janvier 1972 (1972-01), pages 155-65,	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	DATABASE INSPEC [Online] THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; novembre 1982 (1982-11), MALICKO L ET AL: "On the microdistribution of impurities in paratellurite single crystals" XP002358341 Database accession no. 1978339 * le document en entier * -/--	1-16	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 décembre 2005		Brisson, 0	
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	



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 666530
FR 0506190

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		
A	-& MALICKSKO ET AL: "On the microdistribution of impurities in paratellurite single crystals" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH NETHERLANDS, vol. 60, no. 1, 1 novembre 1982 (1982-11-01), pages 195-198, XP002359948 ISSN: 0022-0248 -----	1-6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 décembre 2005		Brisson, O	
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 0506190 FA 666530**

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 **13-12-2005**

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
JP 61174199 A	05-08-1986	JP 1735722 C	26-02-1993
		JP 4009759 B	21-02-1992

JP 58055400 A	01-04-1983	JP 1583548 C	22-10-1990
		JP 2005718 B	05-02-1990
