

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



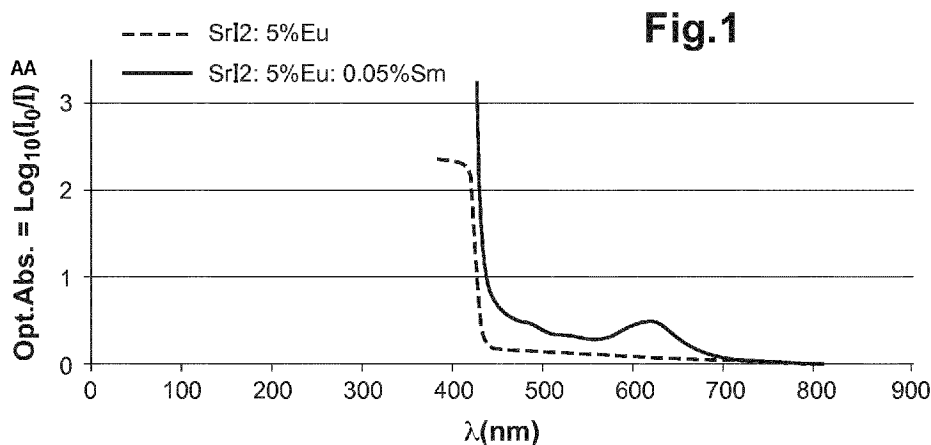
(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/137962 A1

(43) Date de la publication internationale
18 juillet 2019 (18.07.2019)

- (51) Classification internationale des brevets :
C09K 11/61 (2006.01) G01T 1/202 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/050455
- (22) Date de dépôt international :
09 janvier 2019 (09.01.2019)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1850233 11 janvier 2018 (11.01.2018) FR
1850234 11 janvier 2018 (11.01.2018) FR
- (71) Déposants : STICHTING VOOR DE TECHNISCHE WETENSCHAPPEN [NL/NL] ; Van Vollenhovenlaan 661, 3527 JP UTRECHT (NL). UNIVERSITE DE BERNE [CH/CH] ; Hochschulstrasse 4, 3012 BERNE (CH).
- (72) Inventeurs : DORENBOS, Pieter ; Leeuwendaallaan 107, 2281GM RIJSWIJK (NL). KRÄMER, Karl ; Aebistrasse 14, 3012 BERN (CH). ALEKHIN, Mikhail ; Gagelboschplein 475, 5654KW EINDHOVEN (NL).
- (74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE ; Département Propriété Industrielle, 39 Quai Lucien Lefranc, 93300 AUBERVILLIERS (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,

(54) Title: SCINTILLATOR MATERIAL COMPRISING A CRYSTALLINE CATION HALIDE DOPED BY Eu^{2+} AND CO-DOPED BY Sm^{2+}

(54) Titre : MATÉRIAU SCINTILLATEUR COMPRENANT UN HALOGÉNURE DE CATION CRISTALLIN DOPÉ PAR Eu^{2+} ET CO-DOPÉ PAR Sm^{2+}



(57) Abstract: The invention concerns a scintillator material for an ionising radiation detector comprising a cation halide comprising at least one distinct cation of Eu^{2+} and of Sm^{2+} , doped by Eu^{2+} , and co-doped by Sm^{2+} , said cation halide comprising at least one halogen chosen among Br, Cl and I, and preferably at least one cation chosen among the alkali earths, the rare earths, Al, Ga and the alkali metals chosen among Li, Na, Rb, Cs. The co-doping by Sm^{2+} moves the scintillation light emission peak to an emission spectrum domain having a low self-absorbance of the material.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau scintillateur pour détecteur de radiations ionisantes comprenant un halogénure de cation comprenant au moins un cation distinct de Eu^{2+} et de Sm^{2+} , dopé par Eu^{2+} , et co-dopé par Sm^{2+} , ledit halogénure de cation comprenant au moins un halogène choisi parmi Br, Cl, I, et de préférence au moins un cation choisi parmi les alcalino-terreux, les terres rares, Al, Ga et les alcalins choisis parmi Li, Na, Rb, Cs. Le co-dopage par Sm^{2+} déplace le pic d'émission de lumière de scintillation vers un domaine du spectre d'émission ayant une faible auto-absorbance du matériau.

[Suite sur la page suivante]



WO 2019/137962 A1

FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

Matériau scintillateur comprenant un halogénure de cation cristallin dopé par Eu^{2+} et co-dopé par Sm^{2+}

L'invention concerne le domaine des scintillateurs pouvant équiper les
5 détecteurs de radiations ionisantes comme les rayonnements X et gamma et les particules ionisantes.

Les radiations ionisantes (ce qui inclut les particules ionisantes comme notamment les protons, neutrons, électrons, muons, particules alpha, ions, et les rayonnements X ou gamma) sont habituellement détectées à l'aide de
10 monocristaux scintillateurs convertissant les radiations incidentes en lumière, laquelle est alors transformée en un signal électrique à l'aide d'un photo-détecteur comme un photomultiplicateur. Les scintillateurs utilisés peuvent notamment être en monocristal d'iodure de sodium dopé au thallium (noté par la suite $\text{NaI}(\text{Tl})$), d'iodure de césium dopé au thallium ou au sodium, d'halogénure de lanthane
15 dopé au cérium ou au praséodyme. Les cristaux à base d'halogénure de lanthane ont fait l'objet de travaux publiés notamment sous US7067815, US7067816, US2005/188914, US2006/104880, US2007/241284.

Les scintillateurs inorganiques utilisés habituellement sont cristallins, et très souvent monocristallins. Pour détecter efficacement les rayonnements ionisant, ils
20 sont de préférence de taille relativement importante, c'est-à-dire de volume supérieur à 1 cm^3 afin d'augmenter la probabilité de rencontre entre des photons radiatifs de haute énergie et le matériau scintillateur. Cependant, il convient également que le scintillateur absorbe le moins possible la lumière qu'il émet lui-même pour garantir l'émission par le scintillateur d'une intensité lumineuse
25 suffisante (phénomène dit d'auto-absorption ou « self-absorption » en anglais), nécessaire à l'obtention d'une bonne résolution énergétique. Il peut parfois être difficile d'avoir un scintillateur de grand volume et peu auto-absorbant. Le SrI_2 dopé par l'Europium (Eu) est un scintillateur attractif présentant une haute intensité de scintillation, jusqu'à 120,000 photons/MeV, une bonne résolution
30 énergétique (2,8% pour 662 keV en détection gamma) et un decay time de 1,2 μs . Cependant, la scintillation a lieu vers 430 nm (couleur bleu), une longueur d'onde à laquelle le scintillateur est fortement auto-absorbant, ce qui détériore fortement la résolution énergétique des détecteurs l'utilisant.

La matrice de l'halogénure peut notamment être un halogénure d'alcalin comme NaI ou CsI ou un halogénure d'alcalino-terreux comme SrI₂.

Les halogénures de terre rare tels que LaBr₃:Ce ou LaCl₃:Ce ou les silicates Lu₂SiO₅:Ce et (Lu,Y)₂SiO₅:Ce sont des scintillateurs à forte intensité lumineuse et absorbant peu leur propre lumière.

Alekhin et al (Journal of Luminescence 167 (2015) 347–351) a donné des propriétés de scintillation de SrI₂:Sm²⁺, ce cristal étant sujet à moins d'auto-absorption que SrI₂:Eu²⁺. Cependant le SrI₂:Sm²⁺ présente une faible intensité de scintillation.

On a maintenant trouvé qu'il était possible de conserver la bonne intensité de scintillation d'un halogénure de cation cristallin dopé par l'Europium (Eu²⁺) et de réduire très fortement le problème de l'auto-absorption grâce au déplacement du maximum de la longueur d'onde d'émission de la scintillation vers un domaine (supérieur à 670 nm) dans lequel cette absorption est quasi-nulle, et ce, en co-dopant le matériau par le Samarium (Sm²⁺). Un phénomène de transfert d'énergie résonnante des ions du dopant vers le co-dopant pourrait expliquer ce comportement. Un co-dopage par Sm²⁺ déplace le pic d'émission de lumière de scintillation vers 770 nm. A cette longueur d'onde, l'auto-absorption de la lumière émise par le scintillateur est très faible et même quasi-nulle.

Le matériau scintillateur selon l'invention est un objet apte à être placé dans un détecteur de radiations ionisantes. Le matériau scintillateur selon l'invention est de volume supérieur à 1 cm³ afin d'augmenter la probabilité de rencontre entre des photons radiatifs de haute énergie et lui-même. Pour la même raison, son épaisseur est de préférence d'au moins 1,8 mm dans toutes les directions, et généralement d'au moins 2,0 mm dans toutes les directions. Ce matériau est généralement d'au moins 1,8 mm et même d'au moins 2,0 mm dans deux directions orthogonales entre elles, et d'au moins 4 mm et même d'au moins 8 mm dans une direction orthogonale aux deux premières. Le matériau selon l'invention est transparent ou translucide vis-à-vis de la lumière qu'il émet lui-même. Notamment, son coefficient d'absorption optique est inférieur à 50% pour la longueur d'onde à laquelle son émission de scintillation est maximale. Le matériau est transparent pour sa propre lumière émise à au moins 2 mm de profondeur et généralement au moins 4 mm de profondeur. Un caractère monocristallin du matériau scintillateur selon l'invention est favorable pour sa bonne transparence.

Le matériau scintillateur selon l'invention est utilisable dans un détecteur de radiations ionisantes. Ce matériau reçoit les radiations ionisantes, ce qui le fait émettre une lumière de scintillation, laquelle est détectée par un photo-détecteur adapté couplé au matériau scintillateur. Bien entendu, il convient d'utiliser un
5 photo-détecteur sensible aux longueurs d'ondes de scintillation. Dans le cadre de la présente invention, le photo-détecteur est de préférence sensible dans le domaine de longueur d'onde supérieur à 670 nm, notamment à 770 nm. Le photodétecteur peut notamment comprendre une photo-diode à avalanche ou un SiPMR (Silicon photomultiplier red sensible) ou un red-extended PMT
10 (photomultiplied tube).

L'invention concerne un matériau scintillateur pour détecteur de radiations ionisantes comprenant un halogénure de cation cristallin inorganique comprenant au moins un cation distinct de Eu^{2+} et de Sm^{2+} , dopé par Eu^{2+} , et co-dopé par Sm^{2+} , ledit halogénure de cation comprenant au moins un halogène choisi parmi
15 Br, Cl, I. De préférence, l'halogénure de cation comprend au moins un cation choisi parmi les alcalino-terreux, les terres rares, Al, Ga, et les alcalins choisis parmi Li, Na, Rb, Cs. Eu^{2+} active la scintillation du matériau scintillateur. L'halogénure de cation comprend au moins un cation (distinct de Eu^{2+} et de Sm^{2+}) pouvant être choisi parmi les alcalins choisis parmi Li, Na, Rb, Cs, les alcalino-
20 terreux, les terres rares (c'est-à-dire Sc, Y et les Lanthanides de La à Lu, sauf Eu et Sm), Al, Ga. L'halogénure de cation peut comprendre un cation alcalin comme Na^+ ou Cs^+ . S'il est présent, l'alcalin K n'est pas le seul cation dans l'halogénure de cation et peut ne pas y être présent. En particulier, KCl dopé en Eu^{2+} et/ou en Sm^{2+} peut ne pas être présent dans l'halogénure de cation car c'est un mauvais
25 scintillateur. D'autre part, une matrice de matériau contenant K n'est habituellement pas considéré comme étant un candidat intéressant en tant que scintillateur car le potassium naturel contient beaucoup d'isotope ^{40}K radioactif, lequel est responsable d'un bruit de fond élevé, ce qui limite fortement l'application du matériau comme détecteur de radiations ionisantes. L'halogénure de cation
30 peut comprendre au moins un cation, voire au moins deux cations du type alcalino-terreux choisis parmi Mg, Ca, Sr, Ba. Dans les alcalino-terreux, le Sr est préféré. De préférence, l'halogénure de cation comprend au moins un halogène choisi parmi Br, Cl, I. De préférence, au moins 60 mol% et de manière encore préférée au moins 80 mol% des atomes d'halogène de l'halogénure de cation sont

choisis parmi Br, Cl, I. Il peut comprendre au moins deux halogènes (notamment I et Cl, ou I et Br), voire trois halogènes choisis parmi Br, Cl, I. L'halogénure de cation peut ne pas comprendre F. L'Europium (Eu^{2+}) est un dopant activateur de la scintillation de l'halogénure de cation. Généralement, le matériau scintillateur

5 consiste en l'halogénure de cation dopé par Eu^{2+} et co-dopé par Sm^{2+} .

Le matériau scintillateur selon l'invention peut consister en l'halogénure de cation, polycristallin ou monocristallin.

Dans le cadre de la présente invention, l'halogénure de cation peut avoir une formule dans laquelle le rapport entre cations et anions s'écarte de la

10 stœchiométrie, sous forme de lacunes d'anion ou de cation dans le réseau cristallin.

Un cation de l'halogénure de cation est un ion positif comme un alcalin choisi parmi Li, Na, Rb, Cs ou un alcalino-terreux, ou une terre rare ou Al ou Ga ou Eu ou Sm. Les anions sont les ions négatifs du type halogène. Quand on dit

15 qu'un cation Z est présent à raison de x mol% dans l'halogénure de cation, x est égal à 100 fois le rapport du nombre de moles de Z divisé par la somme du nombre de moles de tous les cations, y compris Z. Notamment, Eu^{2+} est généralement présent dans l'halogénure de cation à raison de plus de 0,2 mol%. Généralement, Eu^{2+} peut être présent dans l'halogénure de cation à raison de

20 moins de 20 mol% et plus généralement de moins de 10 mol%. Notamment, Sm^{2+} est généralement présent dans l'halogénure de cation à raison de plus de 0,01 mol% et généralement de plus de 0,1 mol%. Généralement, Sm^{2+} peut être présent dans l'halogénure de cation à raison de moins de 10 mol% et plus généralement de moins de 2 mol%.

L'halogénure de cation peut notamment comprendre un composé choisi parmi l'iodure de sodium, l'iodure de scandium, l'iodure de strontium, ce composé étant dopé par Eu^{2+} et co-dopé par Sm^{2+} . L'halogénure de cation peut consister en un composé choisi parmi l'iodure de sodium, l'iodure de scandium, l'iodure de strontium, ce composé étant dopé par Eu^{2+} et co-dopé par Sm^{2+} .

Le matériau selon l'invention peut être tel que l'halogénure de cation comprend de l'iodure de strontium, Eu^{2+} étant présent en tant que dopant activateur de scintillation dans l'halogénure de cation à raison de plus de 0,2 mol% et généralement de moins de 20 mol%, plus généralement de moins de 10 mol%, Sm^{2+} étant présent dans l'halogénure de cation à raison de plus de 0,01 mol% et

généralement de plus de 0,1 mol% et généralement de moins de 10 mol% et plus généralement de moins de 2 mol%.

Le matériau selon l'invention peut notamment être du type « matrice » dopée par Eu^{2+} et co-dopé par Sm^{2+} , le dopant et le codopant étant présents dans les quantités décrites plus haut, la matrice pouvant être choisie dans la liste suivante :

- SrBr_2 , SrI_2 , CaBr_2 , CaI_2 , CaClBr ;
- Rb_2BaBr_4 , Cs_2BaBr_4 ;
- CsSrBr_3 , RbCaBr_3 , CsCaBr_3 , CsSrCl_3 , CsCaCl_3 , CsCaI_3 , KCaBr_3 , CsSrI_3 , KCaI_3 , KMgBr_3 , CsMgBr_3 , CsMgI_3 ;
- KSr_2Br_5 , RbBa_2I_5 , KBa_2I_5 , CsBa_2I_5 , KSr_2I_5 , RbSr_2I_5 , KSr_2I_5 , RbLn_2I_5 dans laquelle Ln est au moins un élément choisi parmi Yb, Eu, Nd, Dy, Tm ;
- EuBr_2 , EuI_2 , YbBr_2 , YbI_2 .

Notamment, le matériau scintillateur selon l'invention peut être l'un de ceux de la liste suivante :

- $\text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_2$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$;
- $\text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{2(1-u-v)}\text{Br}_{2u}\text{Cl}_{2v}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u < 0,5$, $0 \leq v < 0,5$, et $(u+v) > 0$;
- $\text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{(2+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((2+q)*u)}\text{Cl}_{((2+q)*v)}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u < 0,5$, $0 \leq v < 0,5$, $-0,05 < q < 0,05$;
- $(\text{Sr}_{(1-z)}\text{Ca}_z)_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_2$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq z \leq 1,0$;
- $(\text{Sr}_{(1-z)}\text{Ca}_z)_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{2(1-u-v)}\text{Br}_{2u}\text{Cl}_{2v}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $0 \leq z \leq 1,0$;
- $(\text{Sr}_{(1-z)}\text{Ca}_z)_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{(2+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((2+q)*u)}\text{Cl}_{((2+q)*v)}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,05 < q < 0,05$ et $0 \leq z \leq 1,0$;
- $(\text{Eu}_{(1-x)}\text{Yb}_x)_{(1-y)}\text{Sm}_y\text{I}_{(2+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((2+q)*u)}\text{Cl}_{((2+q)*v)}$, dans laquelle $0 \leq x \leq 1,0$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,05 < q < 0,05$;

ou l'un de ceux des formules suivantes :

- $AB_{(1-x-y)}C_xSm_yI_{(3+q)(1-u-v)}Br_{((3+q)*u)}Cl_{((3+q)*v)}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$,
 $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,05 < q < 0,05$;
- 5 - $A_2B_{(1-x-y)}C_xSm_yI_{(4+q)(1-u-v)}Br_{((4+q)*u)}Cl_{((4+q)*v)}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$,
 $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,1 < q < 0,1$;
- $AB_{2(1-x-y)}C_{2x}Sm_{2y}I_{(5+q)(1-u-v)}Br_{((5+q)*u)}Cl_{((5+q)*v)}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$,
 $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,1 < q < 0,1$;

avec la convention que dans les trois dernières formules, la lettre A représente un
 élément ou un mélange d'éléments choisi parmi Na, K, Cs, Rb, et comprenant au
 10 moins un élément choisi parmi Na, Cs, Rb, la lettre B représente un élément ou un
 mélange d'éléments choisi parmi Ca, Mg, Ba, Sr, et la lettre C (sauf bien entendu
 celle dans Cl qui représente le chlore) représente un élément ou un mélange
 d'éléments choisi parmi Eu^{2+} , Yb^{2+} , et comprenant nécessairement Eu^{2+} .

Dans les dix formules ci-dessus, généralement $x > 0,002$ et généralement
 15 $x < 0,1$. Dans les dix formules ci-dessus, généralement $y > 0,0001$ et généralement
 $y > 0,001$. Dans les dix formules ci-dessus, généralement $y < 0,02$. Dans les
 formules ci-dessus, le symbole « \leq » signifie « inférieur ou égal et le symbole « $<$ »
 signifie « strictement inférieur ». Notons, à titre d'exemple, que $y < 0,02$ est
 équivalent à dire que Sm^{2+} est à moins de 2 mol% dans l'halogénure.

20 Le matériau scintillateur selon l'invention peut comprendre ou être de
 l'iodure de strontium comprenant Eu^{2+} en tant que dopant activateur de sa
 scintillation et co-dopé par Sm^{2+} .

Le matériau scintillateur selon l'invention peut être polycristallin mais est de
 préférence monocristallin. Un monocristal peut être obtenu par un procédé de
 25 croissance monocristalline bien connu de l'homme du métier tel que la technique
 Czochralski ou Bridgman ou Bagdasarov (technique Bridgman horizontale) ou
 Kyropoulos ou encore la technique du « Vertical Gradient Freeze » (cristallisation
 par contrôle de gradient thermique) ou celle dite EFG (Edge Feeding Growth) ou
 encore celle dite de l'alimentation continue (« continuous feeding » en anglais) ce
 30 qui recouvre l'utilisation de multicreusets, en particulier la croissance de cristaux
 en double creuset, l'un des creuset se trouvant dans l'autre. L'invention concerne
 également un procédé de fabrication du matériau selon l'invention, comprenant sa
 croissance cristalline selon la technique Czochralski ou Bridgman ou Bagdasarov
 ou Kyropoulos ou de cristallisation par contrôle de gradient thermique ou de EFG.

L'invention concerne également un détecteur de radiations ionisantes comprenant le matériau scintillateur selon l'invention. Notamment, le détecteur comprend de préférence un photo-détecteur sensible à une longueur d'onde supérieure à 670 nm, en particulier sensible à 770 nm.

- 5 La figure 1 représente l'absorbance optique d'un cristal de $\text{SrI}_2:5\text{mol}\%\text{Eu}$ d'une part et celle d'un cristal de $\text{SrI}_2:5\text{mol}\%\text{Eu}:0,05\text{mol}\%\text{Sm}$ d'autre part, en fonction de la longueur d'onde λ en nm. L'absorbance est égale au logarithme décimal du rapport entre l'intensité lumineuse incidente I_0 et l'intensité lumineuse émergente I . On voit que l'absorbance optique des deux cristaux est très élevée
- 10 au voisinage de 430 nm et quasi-nulle au-dessus de 700 nm.

EXEMPLES 1 à 5

On a réalisé des monocristaux de $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{2+}$ par croissance cristalline du type Bridgman vertical en ampoule de quartz scellée. Pour ce faire on a placé
5 dans l'ampoule un mélange de poudres de SrI_2 , EuI_2 , SmI_2 dans les proportions souhaitées. On a ensuite chauffé ce mélange jusqu'à sa fusion, à environ 700°C . Les échantillons contenaient 5 mol% Eu^{2+} , et selon l'échantillon, 0 ou 0,05 ou 0,2 ou 0,5 mol% de Sm^{2+} . Des lingots (« ingots » en anglais) étaient préparés puis clivés pour ménager une surface de couplage plane avec le photo-détecteur. En
10 raison de la nature hygroscopique des échantillons, ceux-ci étaient manipulés en boîte à gant sous atmosphère d'azote sec, contenant moins de 1 ppm d'eau. Les pourcentages sont donnés en mol%.

L'intensité de scintillation a été enregistrée dans la boîte à gants en utilisant une source gamma de ^{137}Cs à 662 keV. On a utilisé comme photo-détecteur une
15 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
20 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.

Les intensités lumineuses de cristaux d'environ 2 mm de diamètre et de hauteur soumis à un rayonnement gamma à 662 keV sont rassemblées dans le tableau 1. Notons que pour de telles petites dimensions, l'auto-absorption est
25 négligeable et les résultats expriment donc bien l'intensité du phénomène de scintillation. Dans ce tableau, les compositions sont décrites comme comprenant une matrice dopée par un dopant Eu^{2+} (absent pour l'exemple 5 comparatif) et co-dopée par un co-dopant Sm^{2+} (absent pour l'exemple 1 comparatif).

Ex n°	Matrice	[Eu ²⁺] (mol%)	[Sm ²⁺] (mol%)	Intensité lumineuse (ph/MeV)	Long. d'onde d'émission Eu ²⁺ (nm)	Long. d'onde d'émission Sm ²⁺ (nm)
1 (comp)	SrI ₂	5	0	40500	431	
2		5	0,05	39500	431	750
3		5	0,2	33000	431	750
4		5	0,5	42000	431	750
5 (comp)	SrI ₂	0	1	6000		750

Tableau 1

5 L'excitation de photoluminescence et le spectre d'émission ont été enregistrés par utilisation d'une lampe Xe UV Newport 66921 en combinaison avec un monochromateur à double réseaux Horiba Gemini-180. La lumière d'émission des cristaux était détectée par une caméra Hamamatsu C9100-13 EM-CCD. Le spectre d'excitation était corrigé pour tenir compte du spectre de la

10 lampe UV, sans autre correction pour le spectre d'émission. Le spectre d'émission de lumière en fonction de la teneur en Sm²⁺ est visible sur la figure 2. On distingue bien les pics de Eu²⁺ et de Sm²⁺. Le pic de Eu²⁺ est rapidement réduit avec la présence d'un peu de Sm²⁺ à cause du transfert d'énergie présumé de Eu²⁺ vers Sm²⁺. La capture du porteur de charge (électrons et trous) par Eu²⁺ transpose les

15 Eu²⁺ dans un état excité 5d. Cette énergie d'excitation peut être transférée dans le voisinage des Sm²⁺ par un processus radiatif ou non-radiatif de transfert d'énergie. Ainsi, au-delà de 1 mol% en Sm²⁺, l'émission consiste quasi-exclusivement en une émission Sm²⁺. Le co-dopage de SrI₂:Eu par Sm²⁺ mène donc à un scintillateur à forte intensité lumineuse à plus de 700 nm, ce qui est remarquable et très

20 avantageux compte tenu de la très faible auto-absorbance des cristaux à ces longueurs d'onde.

EXEMPLES 6 à 9

On a fabriqué des monocristaux comme pour les exemples précédents sauf que les compositions étaient celles indiquées dans le tableau 2. Les compositions

sont décrites comme comprenant une matrice dopée par un dopant Eu^{2+} (absent pour l'exemple 7 comparatif) et co-dopée par un co-dopant Sm^{2+} .

Ex n°	Matrice	Dopant [Eu^{2+}] (mol%)	Co-dopant [Sm^{2+}] (mol%)	Intensité lumineuse (ph/MeV)	Résolution Énergétique (%)	Long. d'Onde d'émission Eu^{2+}	Long. d'Onde d'émission Sm^{2+}
6	CsBa_2I_5	4	1	52000	4,5	422	758
7 (comp)	CsBa_2I_5	0	0,5	20500	14,8	422	758
8	CsBa_2I_5	2	1	45800	3,2	422	758
9	CsSrI_3	2	1	19100	9,7	454	839

Tableau 2

5 Le spectre d'émission de lumière relatif à l'échantillon de l'exemple 8 est visible sur la figure 3, mesuré à deux températures d'échantillon différentes, 93K et 300K. On distingue bien les pics de Eu^{2+} et de Sm^{2+} , et ce pour les 2 cas de température.

10 Les bonnes propriétés de résolution énergétique de l'échantillon de l'exemple 8 sont illustrées par la figure 4. On y a représenté l'histogramme de scintillation, avec en abscisse des valeurs proportionnelles à la quantité de lumière émise détectée par le dispositif optique (mesuré 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 ordonnées les nombres d'évènements d'interaction
15 photons gamma avec le scintillateur. On y voit la formation d'un pic de scintillation avec la résolution énergétique 3,2%, ce qui est remarquable et bien adapté pour les scintillateurs à propriété spectrométrique, notamment utilisés dans les détecteurs portables de contrôle d'environnement.

20 Le spectre d'émission de lumière relatif à l'échantillon de l'exemple 9 est visible sur la figure 5, mesuré à température d'échantillon ambiante. On distingue bien les pics de Eu^{2+} et de Sm^{2+} . On remarque l'intensité très élevée dans le domaine infra-rouge au maximum à 843 nm correspondant à l'émission du Sm^{2+} . Le pic à 454 nm correspond à l'émission de Eu^{2+} . On voit une dominance de l'émission Sm^{2+} en raison du transfert d'énergie venant de Eu^{2+} .

REVENDEICATIONS

1. Matériau scintillateur pour détecteur de radiations ionisantes comprenant un halogénure de cation cristallin inorganique comprenant au moins un cation distinct de Eu^{2+} et de Sm^{2+} , dopé par Eu^{2+} , et co-dopé par Sm^{2+} , ledit halogénure de cation comprenant au moins un halogène choisi parmi Br, Cl, I.
5
2. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'halogénure de cation comprend au moins un cation choisi parmi les alcalino-terreux, les terres rares, Al, Ga, et les alcalins choisis parmi Li, Na, Rb, Cs.
10
3. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogénure de cation comprend au moins deux halogènes choisis parmi Br, Cl, I.
4. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogénure de cation ne comprend pas F.
15
5. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogénure de cation ne comprend pas K.
6. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogénure de cation comprend au moins un cation choisi parmi Na ou Cs.
20
7. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'halogénure de cation comprend de l'iodure de sodium ou de l'iodure de césium.
8. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogénure de cation comprend au moins un cation alcalino-terreux choisis parmi Mg, Ca, Sr, Ba.
25
9. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'halogénure de cation comprend de l'iodure de strontium.
10. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que Eu^{2+} est présent dans l'halogénure de cation à raison de plus de 0,2 mol%.
30
11. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que Eu^{2+} est présent dans l'halogénure de cation à raison de moins de 20 mol % et généralement de moins de 10 mol %.

12. Matériau selon l'une des revendications précédente, caractérisé en ce que Sm^{2+} est présent dans l'halogénure de cation à raison de plus de 0,01 mol% et généralement de plus de 0,1 mol%.
13. Matériau selon l'une des revendications précédente, caractérisé en ce que Sm^{2+} est présent dans l'halogénure de cation à raison de moins de 10 mol%.
14. Matériau selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'halogénure de cation comprend de l'iodure de strontium, Eu^{2+} étant présent en tant que dopant activateur de scintillation dans l'halogénure de cation à raison de plus de 0,2 mol% et généralement de moins de 20 mol%, plus généralement de moins de 10 mol%, Sm^{2+} étant présent dans l'halogénure de cation à raison de plus de 0,01 mol% et généralement de plus de 0,1 mol% et généralement de moins de 10 mol% et plus généralement de moins de 2 mol%.
15. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa formule est l'une de celles de la liste suivante :
- $\text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_2$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$;
 - $\text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{2(1-u-v)}\text{Br}_{2u}\text{Cl}_{2v}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u < 0,5$, $0 \leq v < 0,5$, et $(u+v) > 0$;
 - $\text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{(2+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((2+q)*u)}\text{Cl}_{((2+q)*v)}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u < 0,5$, $0 \leq v < 0,5$, $-0,05 < q < 0,05$;
 - $(\text{Sr}_{(1-z)}\text{Ca}_z)_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_2$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq z \leq 1,0$;
 - $(\text{Sr}_{(1-z)}\text{Ca}_z)_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{2(1-u-v)}\text{Br}_{2u}\text{Cl}_{2v}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $0 \leq z \leq 1,0$;
 - $(\text{Sr}_{(1-z)}\text{Ca}_z)_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{(2+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((2+q)*u)}\text{Cl}_{((2+q)*v)}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,05 < q < 0,05$ et $0 \leq z \leq 1,0$;
 - $(\text{Eu}_{(1-x)}\text{Yb}_x)_{(1-y)}\text{Sm}_y\text{I}_{(2+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((2+q)*u)}\text{Cl}_{((2+q)*v)}$, dans laquelle $0 \leq x \leq 1,0$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,05 < q < 0,05$;
- ou l'un de ceux des formules suivantes :
- $\text{AB}_{(1-x-y)}\text{C}_x\text{Sm}_y\text{I}_{(3+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((3+q)*u)}\text{Cl}_{((3+q)*v)}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,05 < q < 0,05$;
 - $\text{A}_2\text{B}_{(1-x-y)}\text{C}_x\text{Sm}_y\text{I}_{(4+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((4+q)*u)}\text{Cl}_{((4+q)*v)}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,1 < q < 0,1$;

- $AB_{2(1-x-y)}C_{2x}Sm_{2y}I_{(5+q)(1-u-v)}Br_{((5+q)*u)}Cl_{((5+q)*v)}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$,
 $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,1 < q < 0,1$;

avec la convention que dans les trois dernières formules, la lettre A représente un élément ou un mélange d'éléments choisi parmi Na, K, Cs, Rb, et comprenant au moins un élément choisi parmi Na, Cs, Rb, la lettre B représente un élément ou un mélange d'éléments choisi parmi Ca, Mg, Ba, Sr, et la lettre C représente un élément ou un mélange d'éléments choisi parmi Eu^{2+} , Yb^{2+} , et comprenant Eu^{2+} .

16. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que son coefficient d'absorption optique est inférieur à 50% pour la longueur d'onde à laquelle son émission de scintillation est maximale.

17. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que son volume est supérieur à 1 cm^3 .

18. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que son épaisseur est d'au moins 1,8 mm dans toutes les directions, et généralement d'au moins 2,0 mm dans toutes les directions.

19. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est transparent pour sa propre lumière émise à au moins 2 mm de profondeur et généralement au moins 4 mm de profondeur.

20. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est monocristallin.

21. Procédé de fabrication du matériau de la revendication précédente, comprenant sa croissance cristalline selon la technique Czochralski ou Bridgman ou Bagdasarov ou Kyropoulos ou de cristallisation par contrôle de gradient thermique ou de EFG.

22. Détecteur de radiations ionisantes comprenant le matériau de l'une des revendications de matériau précédentes.

23. Détecteur selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend un photo-détecteur sensible à une longueur d'onde supérieure à 670 nm, notamment à 770 nm.

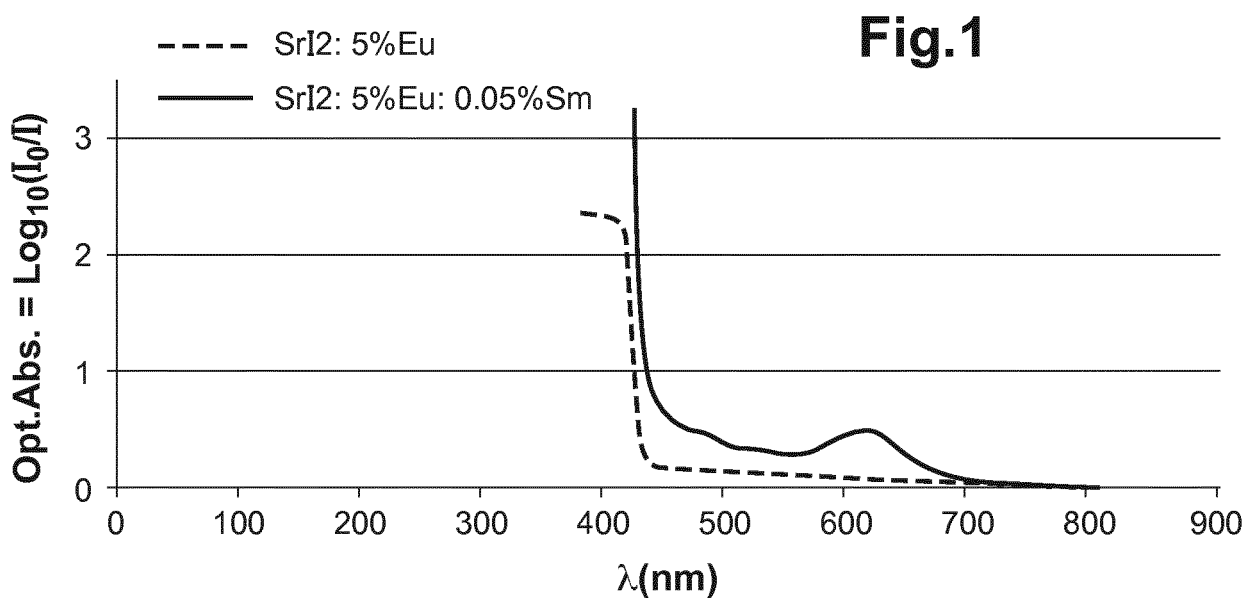


Fig.2

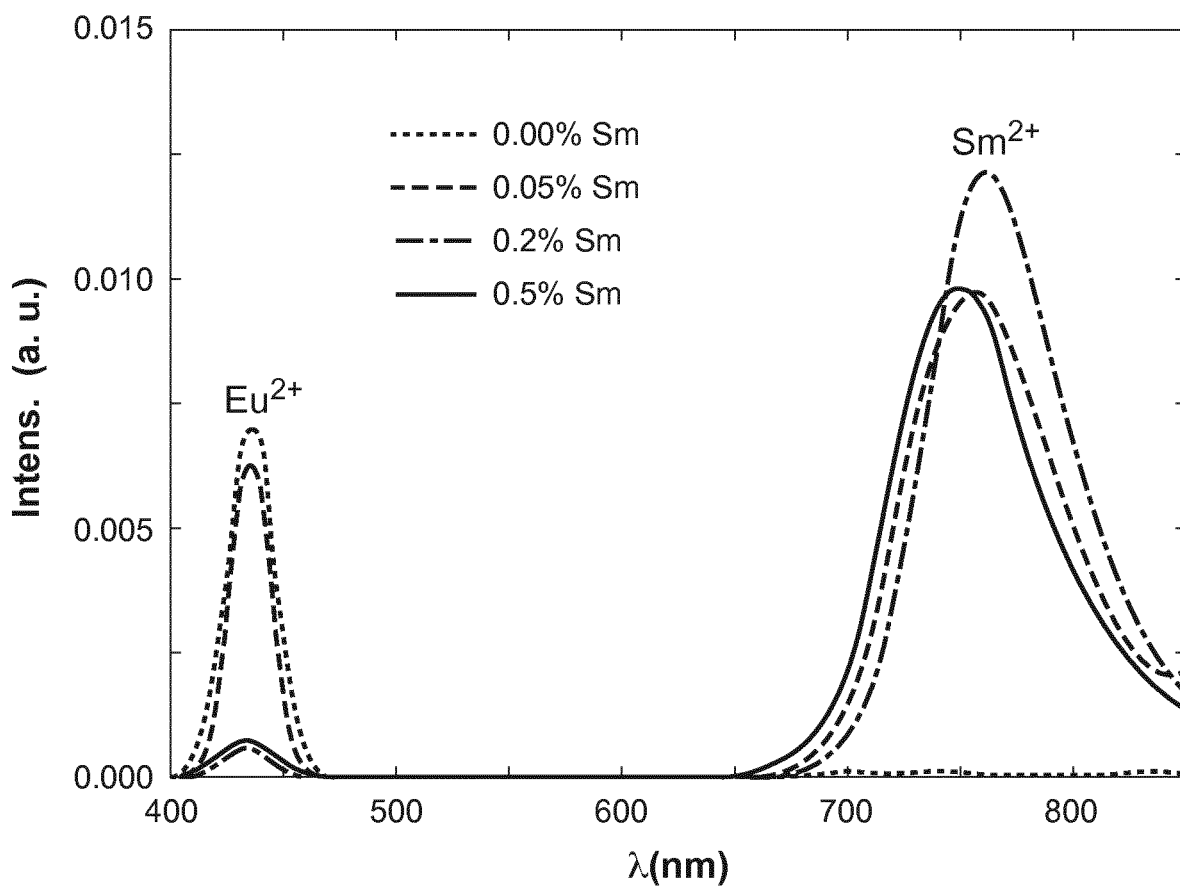


Fig.3

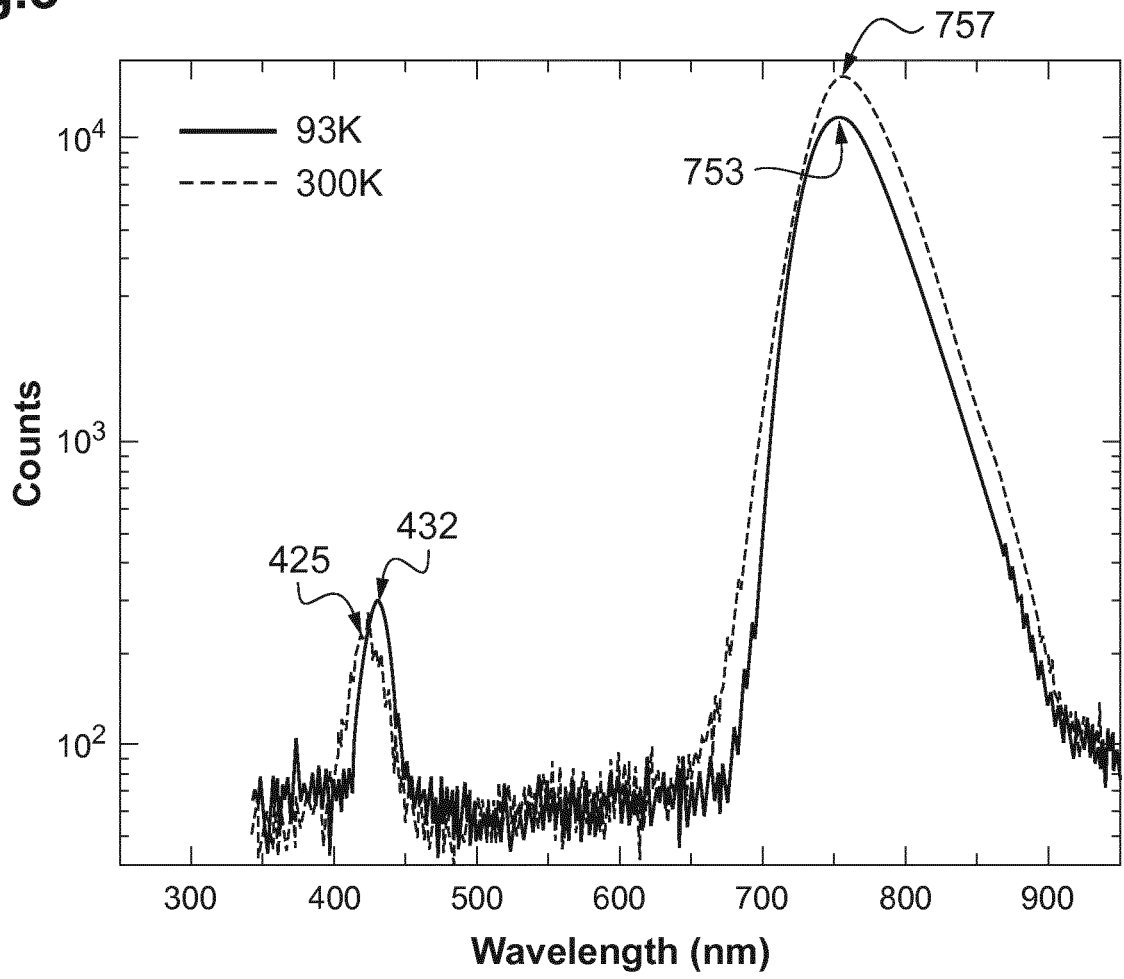


Fig.4

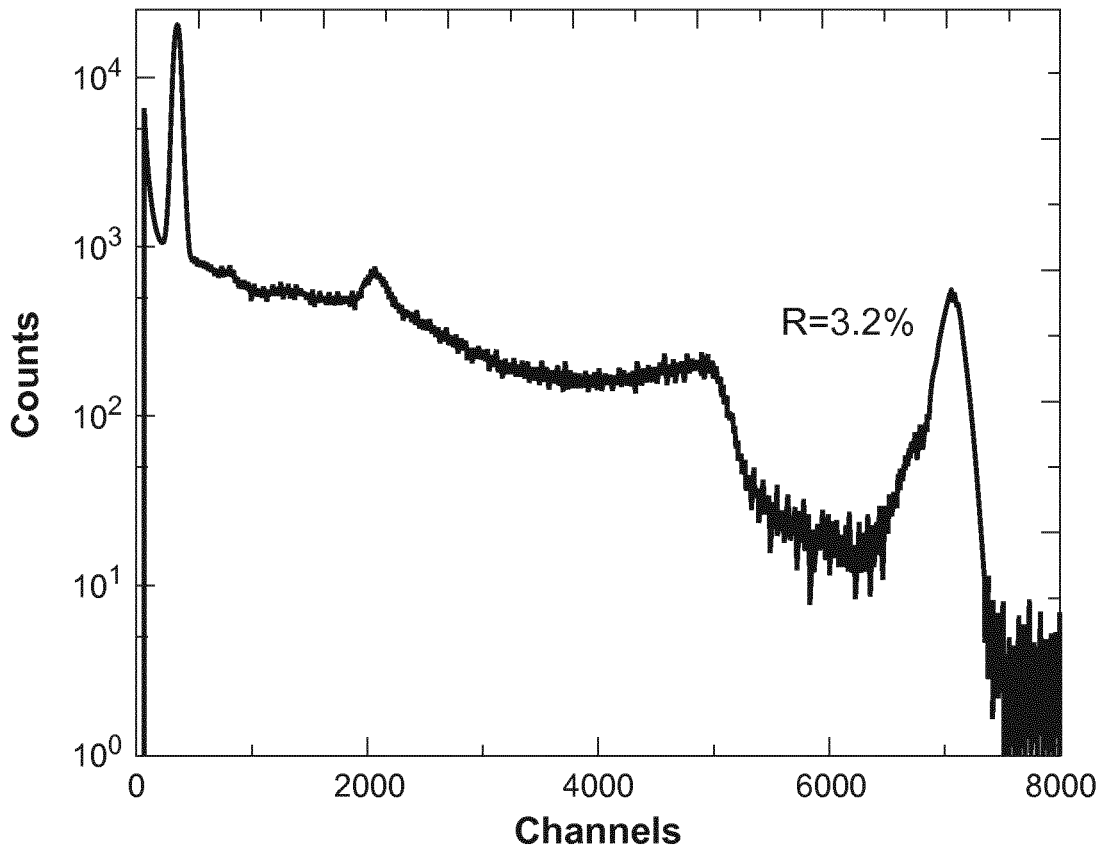
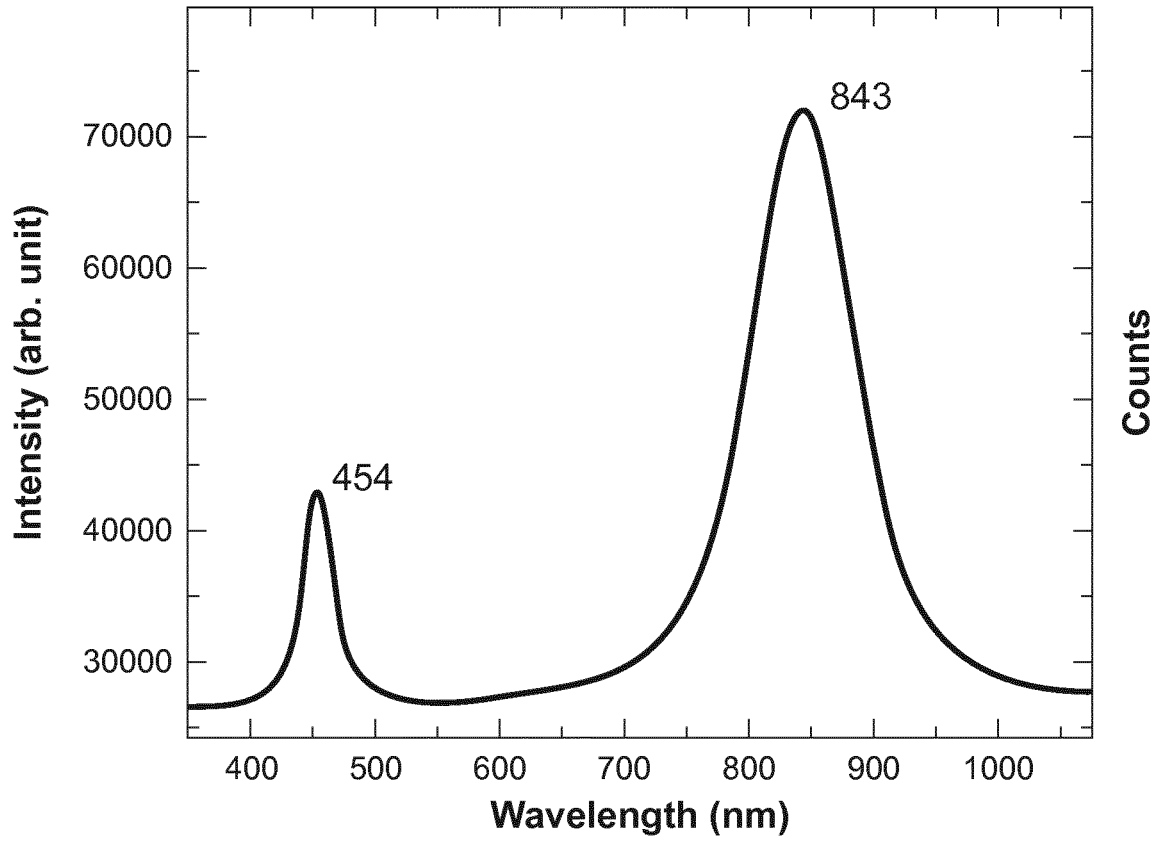


Fig.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/050455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09K 11/61</i> (2006.01); <i>G01T 1/202</i> (2006.01)i 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) C09K; G01T 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 3988252 A (FERRETTI AUGUST) 26 October 1976 (1976-10-26) claims 1-7; examples 16,17	1,2,5,8,10-13, 16,19,22,23 3,4,6,7,9,14, 15,17,18,20,21
X A	FR 2287058 A1 (PHILIPS NV [NL]) 30 April 1976 (1976-04-30) claims 1-5; example 1	1,2,5,8,10-13, 16,19,22,23 3,4,6,7,9,14, 15,17,18,20,21
X A	US 4261854 A (KOTERA NOBORU ET AL) 14 April 1981 (1981-04-14) claims 1-3; examples 2,4,5	1-3,5,8,10-13, 16,19,22,23 4,6,7,9,14,15, 17,18,20,21
A	US 2007272898 A1 (YOSHIKAWA AKIRA [JP] ET AL) 29 November 2007 (2007-11-29) the whole document	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 21 March 2019		Date of mailing of the international search report 02 April 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Mehdaoui, Imed Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/050455

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FEOFILOV P P. "Phototransfer of an electron in MeF ₂ ; Eu, Sm monocrystals" April 1962 (1962-04), abstract No. Database accession no. 1963A00951, Retrieved from: INSPEC [online] THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE , GB XP002784964	1,2,5,8,10-13,16-23
A	abstract & <i>OPTIKA I SPEKTROSKOPIA USSR</i> , Vol. 12, No. 4, 01 April 1962 (1962-04-01), pages 531-533	3,4,6,7,9,14,15
X	SU YIGUO ET AL. "Ce ³⁺ and Ln ³⁺ (Ln = Dy, Eu, Sm, Tb) Codoped SrF ₂ Nanoparticles: Synthesis and Multicolor Light Emission." April 2016 (2016-04), abstract No. Database accession no. NLM27451745, Retrieved from: MEDLINE [online] US NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE (NLM), BETHESDA, M D, US XP002784965	1,2,5,8,10-13, 16,19,22,23
A	abstract & <i>JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY APR 2016</i> , Vol. 16, No. 4, April 2016 (2016-04), pages 3956-3960 ISSN: 1533-4899,	3,4,6,7,9,14, 15,17,18,20,21
X	R. CYWINSKI. "Fluorescence in Doubly Doped KCl: Eu ²⁺ , Sm ²⁺ Crystals" <i>PHYSICA STATUS SOLIDI. B, BASIC RESEARCH.</i> , DE, Vol. 186, No. 2, 01 December 1994 (1994-12-01), pages 575-580 DOI: 10.1002/pssb.2221860226 ISSN: 0370-1972, XP055508744	1,2,4,6,10-13, 16,19,22,23
A	abstract; section 2	3,5,7-9,14,15, 17,18,20,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/050455

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	3988252	A	26 October 1976	NONE	
FR	2287058	A1	30 April 1976	AU 500631 B2	31 May 1979
				BE 833975 A	29 March 1976
				CA 1040323 A	10 October 1978
				DE 2542481 A1	08 April 1976
				ES 441374 A1	01 August 1977
				FR 2287058 A1	30 April 1976
				GB 1498750 A	25 January 1978
				IT 1042929 B	30 January 1980
				JP S5161489 A	28 May 1976
				JP S5735742 B2	30 July 1982
				NL 7412918 A	05 April 1976
				SE 405182 B	20 November 1978
				US 4075495 A	21 February 1978
US	4261854	A	14 April 1981	DE 2951516 A1	10 July 1980
				JP S5584389 A	25 June 1980
				JP S5944334 B2	29 October 1984
				NL 7909225 A	24 June 1980
				US 4261854 A	14 April 1981
US	2007272898	A1	29 November 2007	AT 513940 T	15 July 2011
				EP 1754808 A1	21 February 2007
				JP 4393511 B2	06 January 2010
				JP WO2005100645 A1	06 March 2008
				TW I418671 B	11 December 2013
				US 2007272898 A1	29 November 2007
				WO 2005100645 A1	27 October 2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/050455

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K11/61 G01T1/202 ADD.		
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) C09K G01T		
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 988 252 A (FERRETTI AUGUST) 26 octobre 1976 (1976-10-26)	1,2,5,8, 10-13, 16,19, 22,23
A	revendications 1-7; exemples 16,17	3,4,6,7, 9,14,15, 17,18, 20,21
X	----- FR 2 287 058 A1 (PHILIPS NV [NL]) 30 avril 1976 (1976-04-30)	1,2,5,8, 10-13, 16,19, 22,23
A	revendications 1-5; exemple 1	3,4,6,7, 9,14,15, 17,18, 20,21
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 21 mars 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/04/2019
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Mehdaoui, Imed

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 261 854 A (KOTERA NOBORU ET AL) 14 avril 1981 (1981-04-14)	1-3,5,8, 10-13, 16,19, 22,23
A	revendications 1-3; exemples 2,4,5	4,6,7,9, 14,15, 17,18, 20,21
A	----- US 2007/272898 A1 (YOSHIKAWA AKIRA [JP] ET AL) 29 novembre 2007 (2007-11-29) le document en entier	1-18
X	----- DATABASE INSPEC [Online] THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; avril 1962 (1962-04), FEOFILOV P P: "Phototransfer of an electron in MeF2; Eu, Sm monocrystals", XP002784964, Database accession no. 1963A00951	1,2,5,8, 10-13, 16-23
A	abrégé & OPTIKA I SPEKTROSKOPIA USSR, vol. 12, no. 4, 1 avril 1962 (1962-04-01), pages 531-533,	3,4,6,7, 9,14,15
X	----- DATABASE MEDLINE [Online] US NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE (NLM), BETHESDA, MD, US; avril 2016 (2016-04), SU YIGUO ET AL: "Ce3+ and Ln3+ (Ln = Dy, Eu, Sm, Tb) Codoped SrF2 Nanoparticles: Synthesis and Multicolor Light Emission.", XP002784965, Database accession no. NLM27451745	1,2,5,8, 10-13, 16,19, 22,23
A	abrégé & JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY APR 2016, vol. 16, no. 4, avril 2016 (2016-04), pages 3956-3960, ISSN: 1533-4899 ----- -/--	3,4,6,7, 9,14,15, 17,18, 20,21

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	R. CYWINSKI: "Fluorescence in Doubly Doped KCl: Eu ²⁺ , Sm ²⁺ Crystals", PHYSICA STATUS SOLIDI. B, BASIC RESEARCH., vol. 186, no. 2, 1 décembre 1994 (1994-12-01), pages 575-580, XP055508744, DE ISSN: 0370-1972, DOI: 10.1002/pssb.2221860226	1,2,4,6, 10-13, 16,19, 22,23
A	abrégé; section 2 -----	3,5,7-9, 14,15, 17,18, 20,21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/050455

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3988252	A	26-10-1976	AUCUN
FR 2287058	A1	30-04-1976	AU 500631 B2 31-05-1979 BE 833975 A 29-03-1976 CA 1040323 A 10-10-1978 DE 2542481 A1 08-04-1976 ES 441374 A1 01-08-1977 FR 2287058 A1 30-04-1976 GB 1498750 A 25-01-1978 IT 1042929 B 30-01-1980 JP S5161489 A 28-05-1976 JP S5735742 B2 30-07-1982 NL 7412918 A 05-04-1976 SE 405182 B 20-11-1978 US 4075495 A 21-02-1978
US 4261854	A	14-04-1981	DE 2951516 A1 10-07-1980 JP S5584389 A 25-06-1980 JP S5944334 B2 29-10-1984 NL 7909225 A 24-06-1980 US 4261854 A 14-04-1981
US 2007272898	A1	29-11-2007	AT 513940 T 15-07-2011 EP 1754808 A1 21-02-2007 JP 4393511 B2 06-01-2010 JP WO2005100645 A1 06-03-2008 TW I418671 B 11-12-2013 US 2007272898 A1 29-11-2007 WO 2005100645 A1 27-10-2005