

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



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

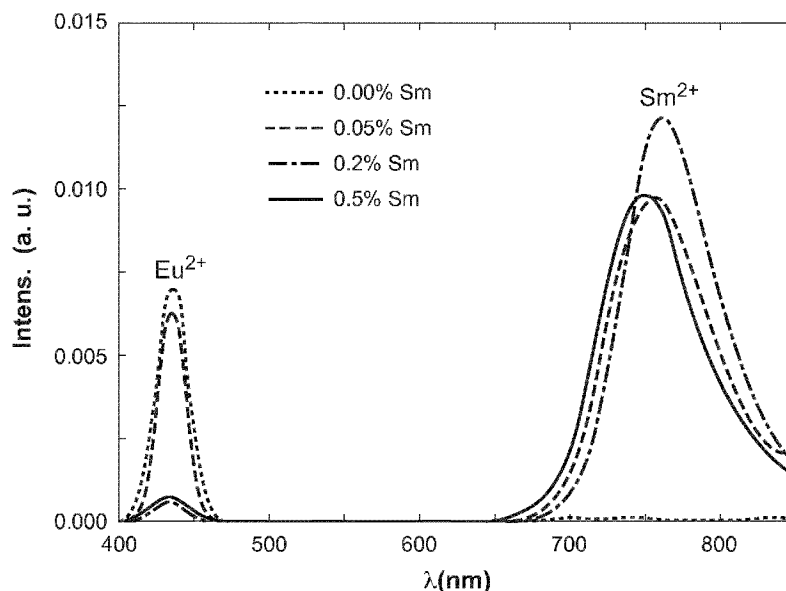
(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/137961 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C09K 11/77 (2006.01) G01T 1/202 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/050454
- (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 ; Gagelbosch-
plein 475, 5654KW EINDHOVEN (NL).
- (74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE ; Dé-
partement 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,

(54) Title: SCINTILLATOR MATERIAL COMPRISING A CRYSTALLINE ALKALINE-EARTH HALIDE DOPED WITH AN ACTIVATOR AND CO-DOPED WITH Sm^{2+}

(54) Titre : MATÉRIAU SCINTILLATEUR COMPRENANT UN HALOGÉNURE D'ALCALINO-TERREUX CRISTALLIN DOPÉ PAR UN ACTIVATEUR ET CO-DOPÉ PAR Sm^{2+}

Fig.2



(57) Abstract: The invention relates to a scintillator material for an ionising radiation detector, comprising a crystalline alkaline-earth halide including at least one alkaline earth selected from among Mg, Ca, Sr, Ba, said alkaline-earth halide being doped with at least one scintillation activator dopant different from Sm^{2+} , and co-doped with Sm^{2+} , said alkaline-earth halide comprising at least one halide selected from among Br, Cl, I.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau scintillateur pour détecteur de radiations ionisantes comprenant un

[Suite sur la page suivante]

WO 2019/137961 A1

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), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, 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))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

Matériau scintillateur comprenant un halogénure d'alcalino-terreux cristallin dopé par un activateur et co-dopé par Sm²⁺

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 NaI(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 cm³ 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 SrI₂
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.

Les halogénures de terre rare tels que $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ ou $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ ou les silicates $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ et $(\text{Lu},\text{Y})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ sont des scintillateurs à forte intensité lumineuse et absorbant peu leur propre lumière. Cependant, ils contiennent des isotopes radioactifs perturbant la mesure précise des radiations ionisantes.

5 Alekhin et al (Journal of Luminescence 167 (2015) 347–351) a donné des propriétés de scintillation de $\text{SrI}_2:\text{Sm}^{2+}$, ce cristal étant sujet à moins d'auto-absorption que $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$. Cependant le $\text{SrI}_2:\text{Sm}^{2+}$ présente une faible intensité de scintillation.

On a maintenant trouvé qu'il était possible de conserver la bonne intensité
10 de scintillation d'un halogénure d'alcalino-terreux cristallin en conservant le dopant distinct de Sm^{2+} activant sa scintillation, mais en réduisant 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
15 Samarium (Sm^{2+}). Un phénomène de transfert d'énergie résonnante des ions du dopant vers le co-dopant pourrait expliquer ce comportement. Un co-dopage par Sm^{2+} 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. Ces scintillateurs sont de plus dépourvus de
20 radioactivité intrinsèque considérée comme parasite pour les mesures de scintillation de source de rayonnement extérieur.

Le matériau scintillateur selon l'invention est un objet apte à être placé dans un détecteur de radiations ionisantes. Ce matériau scintillateur est de volume supérieur à 1 cm^3 afin d'augmenter la probabilité de rencontre entre des photons
25 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
30 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 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 (photomultiplied tube).

L'invention concerne un matériau scintillateur comprenant un halogénure d'alcalino-terreux cristallin, lequel comprend au moins un alcalino-terreux choisi parmi Mg, Ca, Sr, Ba, ledit halogénure d'alcalino-terreux étant dopé par au moins un dopant activateur de sa scintillation distinct du Samarium (Sm^{2+}) (pouvant être simplement appelé « dopant » dans la présente demande), et co-dopé par Sm^{2+} . Généralement, le matériau scintillateur consiste en l'halogénure d'alcalino-terreux cristallin dopé et co-dopé.

L'halogénure d'alcalino-terreux cristallin peut comprendre au moins deux alcalino-terreux choisis parmi Mg, Ca, Sr, Ba. Le Sr est un alcalino-terreux préféré. L'halogénure d'alcalino-terreux 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 d'alcalino-terreux sont choisis parmi Br, Cl, I. L'halogénure d'alcalino-terreux peut comprendre au moins deux halogènes (notamment I et Cl, ou I et Br), voire trois halogènes choisis parmi Br, Cl, I. L'halogénure d'alcalino-terreux peut ne pas comprendre F. De préférence l'halogénure d'alcalino-terreux est dopé par au moins un dopant activateur de sa scintillation choisi parmi l'Europium (Eu^{2+}), le Cérium (Ce^{3+}), le Praséodyme (Pr^{3+}), le Thallium (Tl^+), l'Ytterbium (Yb^{2+}). L'Europium (Eu^{2+}) est un dopant activateur préféré.

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

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

L'halogénure d'alcalino-terreux comprend des halogénures de cations. Ces cations sont l'alcalino-terreux (ce qui recouvre la possibilité d'avoir un mélange de
5 plusieurs alcalino-terreux), le cation du dopant (comme Eu^{2+}), le cation du co-dopant Sm^{2+} , l'éventuel alcalin (ce qui recouvre la possibilité d'avoir un mélange de plusieurs alcalins). Les anions sont les halogènes. Quand on dit qu'un cation Z est présent à raison de x mol% dans l'halogénure d'alcalino-terreux, x est égal à
10 100 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, au moins un dopant est généralement présent dans l'halogénure d'alcalino-terreux à raison de plus de 0,2 mol%. Généralement, la somme des pourcentages de tous les dopants présents dans l'halogénure d'alcalino-terreux représente plus de 0,2 mol%. Généralement, au moins un dopant peut être présent dans l'halogénure d'alcalino-terreux à raison
15 de moins de 20 mol% et plus généralement de moins de 10 mol%. Généralement, la somme des pourcentages de tous les dopants présents dans l'halogénure d'alcalino-terreux représente moins de 20 mol% et plus généralement moins de 10 mol%. Notamment, Eu^{2+} peut être présent dans l'halogénure d'alcalino-terreux en tant que dopant. Notamment, Eu^{2+} peut être le seul dopant présent. Eu^{2+} peut être
20 présent dans l'halogénure d'alcalino-terreux notamment à raison de plus de 0,2 mol% et généralement de moins de 20 mol% et plus généralement de moins de 10 mol%. Notamment, Sm^{2+} est généralement présent dans l'halogénure d'alcalino-terreux 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 d'alcalino-terreux
25 à raison de moins de 10 mol%, notamment de moins de 2 mol%.

Notamment, le matériau selon l'invention peut être tel que l'halogénure d'alcalino-terreux comprend de l'iodure de strontium. Notamment Dans ce cas, notamment, le matériau peut comprendre Eu^{2+} en tant que dopant activateur de sa scintillation.

30 L'halogénure d'alcalino-terreux peut comprendre de l'iodure de strontium, Eu^{2+} étant présent en tant que dopant activateur de scintillation dans l'halogénure d'alcalino-terreux généralement à raison de plus de 0,2 mol% et généralement de moins de 20 mol% et plus généralement de moins de 10 mol%, Sm^{2+} étant présent dans l'halogénure d'alcalino-terreux généralement 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%.

L'halogénure d'alcalino-terreux peut ne pas comprendre d'alcalin. Cependant, il peut comprendre au moins un alcalin, auquel cas il est sous forme d'halogénure. Au moins un alcalin est de préférence choisi parmi : Li, Na, Rb, ou Cs.

Le matériau selon l'invention peut notamment être du type « matrice » dopée par un dopant et co-dopé par le co-dopant (Sm^{2+}), le dopant et le codopant étant ceux déjà décrit plus haut et 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 $0 < x < 0,2$ et $0 < y < 0,1$;
- $\text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{2(1-u-v)}\text{Br}_{2u}\text{Cl}_{2v}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u < 0,5$, $0 \leq v < 0,5$, $(u+v) > 0$;
- $\text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{(2+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((2+q)*u)}\text{Cl}_{((2+q)*v)}$ 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 $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $0 \leq z \leq 1,0$;

- $(\text{Sr}_{(1-z)}\text{Ca}_z)_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{(2+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((2+q)*u)}\text{Cl}_{((2+q)*v)}$ 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 $0 \leq x \leq 1,0$,
 $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,05 < q < 0,05$;
- 5 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 $0 < x < 0,2$,
 $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1,0$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $-0,1 < q < 0,1$;
- 10 - $\text{AB}_{2(1-x-y)}\text{C}_{2x}\text{Sm}_{2y}\text{I}_{(5+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((5+q)*u)}\text{Cl}_{((5+q)*v)}$, 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, la lettre B représente un élément ou un mélange d'éléments choisi
 15 parmi Ca, Mg, Ba, Sr, et la lettre C (sauf bien entendu celle dans Cl qui représente le chlore) un élément ou un mélange d'éléments choisi parmi Eu^{2+} , Yb^{2+} .

Dans les dix formules ci-dessus, généralement $x > 0,002$ et généralement
 20 $x < 0,1$. 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 ces formules, 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.

25 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 comprendre ou être de l'iodure de strontium et être dopé par Yb^{2+} en tant qu'activateur de scintillation et
 30 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 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 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.

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 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 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 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 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 μ s 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)),
5 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 négligeable et les résultats expriment donc bien l'intensité du phénomène de
10 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

15

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-
20 CCD. Le spectre d'excitation était corrigé pour tenir compte du spectre de la lampe UV, sans autre correction pour le spectre d'émission. Le spectre d'émission de lumière en fonction de la teneur en Sm^{2+} est visible sur la figure 2. On distingue bien les pics de Eu^{2+} et de Sm^{2+} . Le pic de Eu^{2+} est rapidement réduit avec la présence d'un peu de Sm^{2+} à cause du transfert d'énergie présumé de Eu^{2+} vers
25 Sm^{2+} . La capture du porteur de charge (électrons et trous) par Eu^{2+} transpose les

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 Srl₂ :Eu par Sm²⁺ mène donc à un scintillateur à forte intensité lumineuse à plus de 700 nm, ce qui est remarquable et très 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 Eu²⁺ (absent pour l'exemple 7 comparatif) et co-dopée par un co-dopant Sm²⁺.

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 ₂ I ₅	4	1	52000	4,5	422	758
7 (comp)	CsBa ₂ I ₅	0	0,5	20500	14,8	422	758
8	CsBa ₂ I ₅	2	1	45800	3,2	422	758
9	CsSrl ₃	2	1	19100	9,7	454	839

Tableau 2

15

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 Eu²⁺ et de Sm²⁺, et ce pour les 2 cas de température.

20

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 ¹³⁷Cs 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 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

25

les scintillateurs à propriété spectrométrique, notamment utilisés dans les détecteurs portables de contrôle d'environnement.

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 d'alcalino-terreux cristallin comprenant au moins un alcalino-terreux choisi parmi Mg, Ca, Sr, Ba, ledit halogénure d'alcalino-terreux étant dopé par au moins un dopant activateur de sa scintillation distinct de Sm^{2+} , et co-dopé par Sm^{2+} , ledit halogénure d'alcalino-terreux comprenant au moins un halogène choisi parmi Br, Cl, I.
5
2. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'halogénure d'alcalino-terreux comprend au moins deux halogènes choisis parmi Br, Cl, I.
10
3. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'halogénure d'alcalino-terreux ne comprend pas F.
4. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogénure d'alcalino-terreux est dopé par au moins un dopant activateur de sa scintillation choisi parmi Eu^{2+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tl^+ , Yb^{2+} .
15
5. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins un dopant activateur de sa scintillation distinct de Sm^{2+} , est présent dans l'halogénure d'alcalino-terreux à raison de plus de 0,2 mol%.
20
6. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins un dopant activateur de sa scintillation distinct de Sm^{2+} , est présent dans l'halogénure d'alcalino-terreux à raison de moins de 20 mol% et généralement de moins de 10 mol %.
25
7. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que Eu^{2+} est présent dans l'halogénure d'alcalino-terreux en tant que dopant activateur de sa scintillation, notamment à raison de plus de 0,2 mol% et de moins de 20 mol%, généralement de moins de 10 mol%.
8. Matériau selon l'une des revendications précédente, caractérisé en ce que Sm^{2+} est présent dans l'halogénure d'alcalino-terreux à raison de plus de 0,01 mol% et généralement de plus de 0,1 mol%.
30

9. Matériau selon l'une des revendications précédente, caractérisé en ce que Sm^{2+} est présent dans l'halogénure d'alcalino-terreux à raison de moins de 10 mol%, notamment de moins de 2 mol%.
10. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogénure d'alcalino-terreux comprend de l'iodure de strontium.
11. Matériau selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend Eu^{2+} en tant que dopant activateur de sa scintillation.
12. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'halogénure d'alcalino-terreux comprend de l'iodure de strontium, Eu^{2+} étant présent en tant que dopant activateur de scintillation dans l'halogénure d'alcalino-terreux 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 d'alcalino-terreux 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%.
13. 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 $0 < x < 0,2$ et $0 < y < 0,1$;
 - $\text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{2(1-u-v)}\text{Br}_{2u}\text{Cl}_{2v}$ dans laquelle $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u < 0,5$, $0 \leq v < 0,5$, $(u+v) > 0$;
 - $\text{Sr}_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{(2+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((2+q)*u)}\text{Cl}_{((2+q)*v)}$ 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 $0 < x < 0,2$, $0 < y < 0,1$, $0 \leq u \leq 1,0$, $0 \leq v \leq 1$, $0 \leq (u+v) \leq 1,0$, $0 \leq z \leq 1,0$;
 - $(\text{Sr}_{(1-z)}\text{Ca}_z)_{(1-x-y)}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{I}_{(2+q)(1-u-v)}\text{Br}_{((2+q)*u)}\text{Cl}_{((2+q)*v)}$ 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, 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+} .

14. 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.
15. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que son volume est supérieur à 1 cm^3 .
16. 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.
17. 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.
18. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est monocristallin.
19. 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.
20. Détecteur de radiations ionisantes comprenant le matériau de l'une des revendications de matériau précédentes.
21. 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.

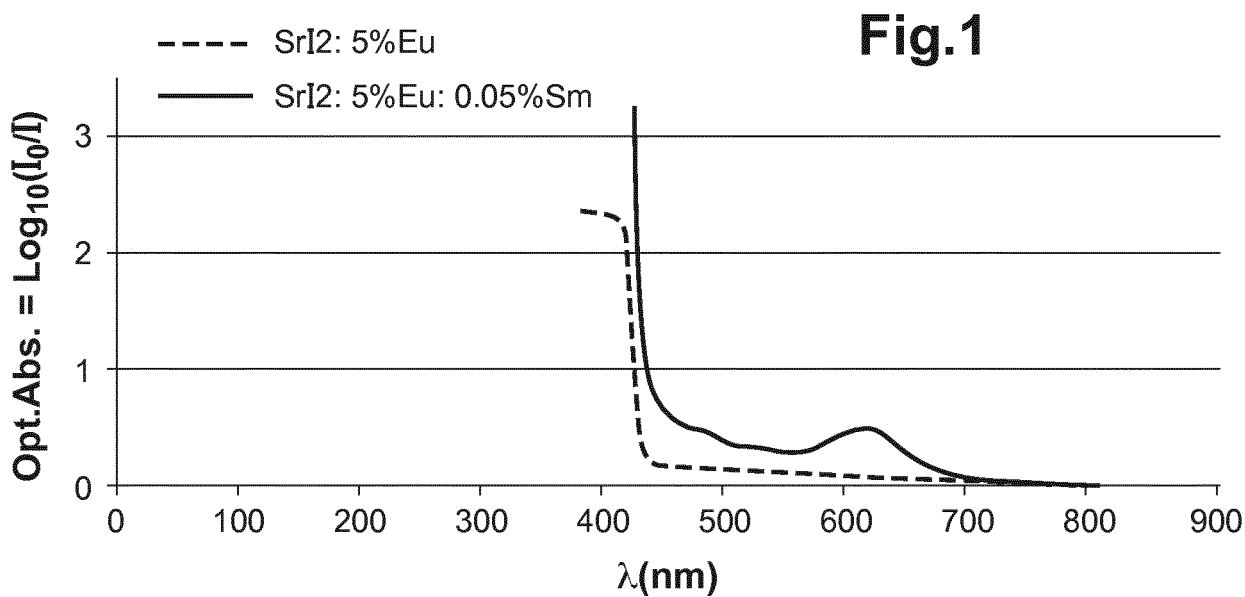


Fig.2

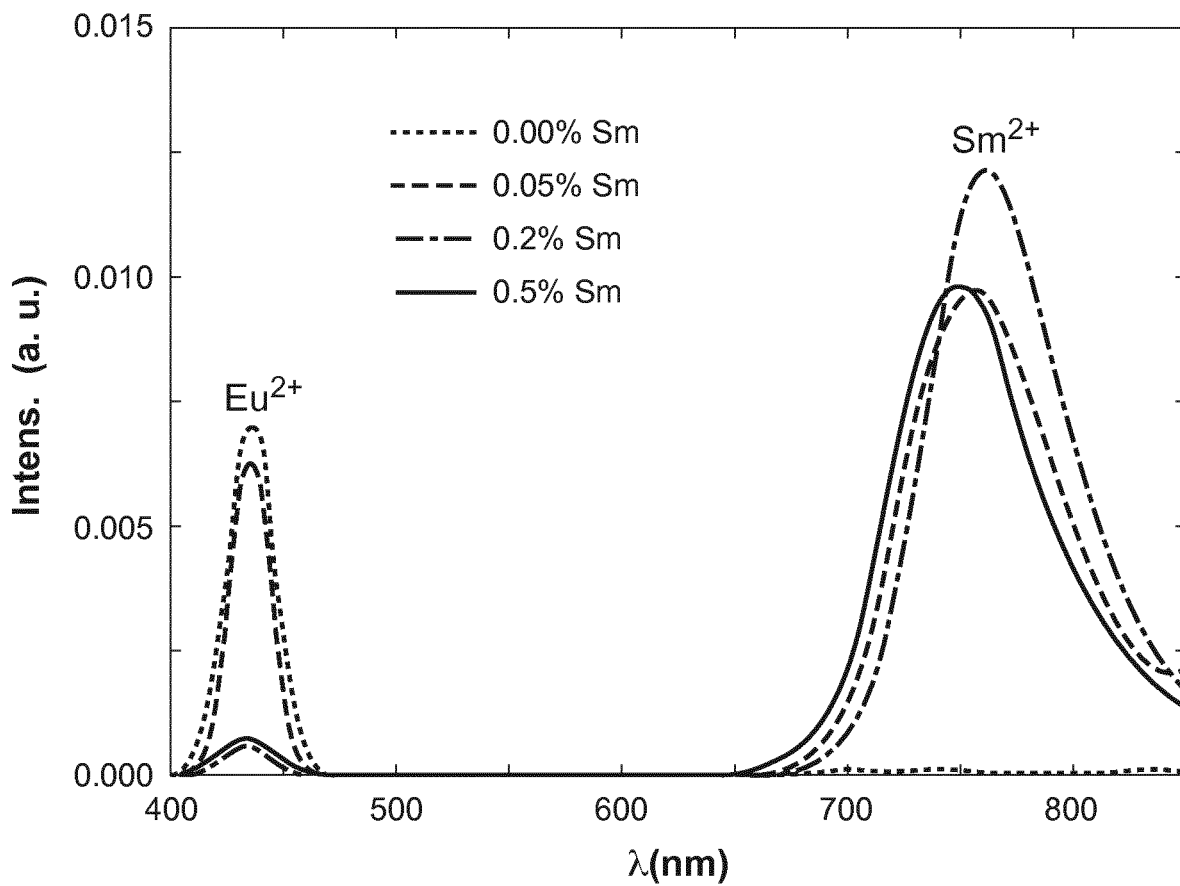


Fig.3

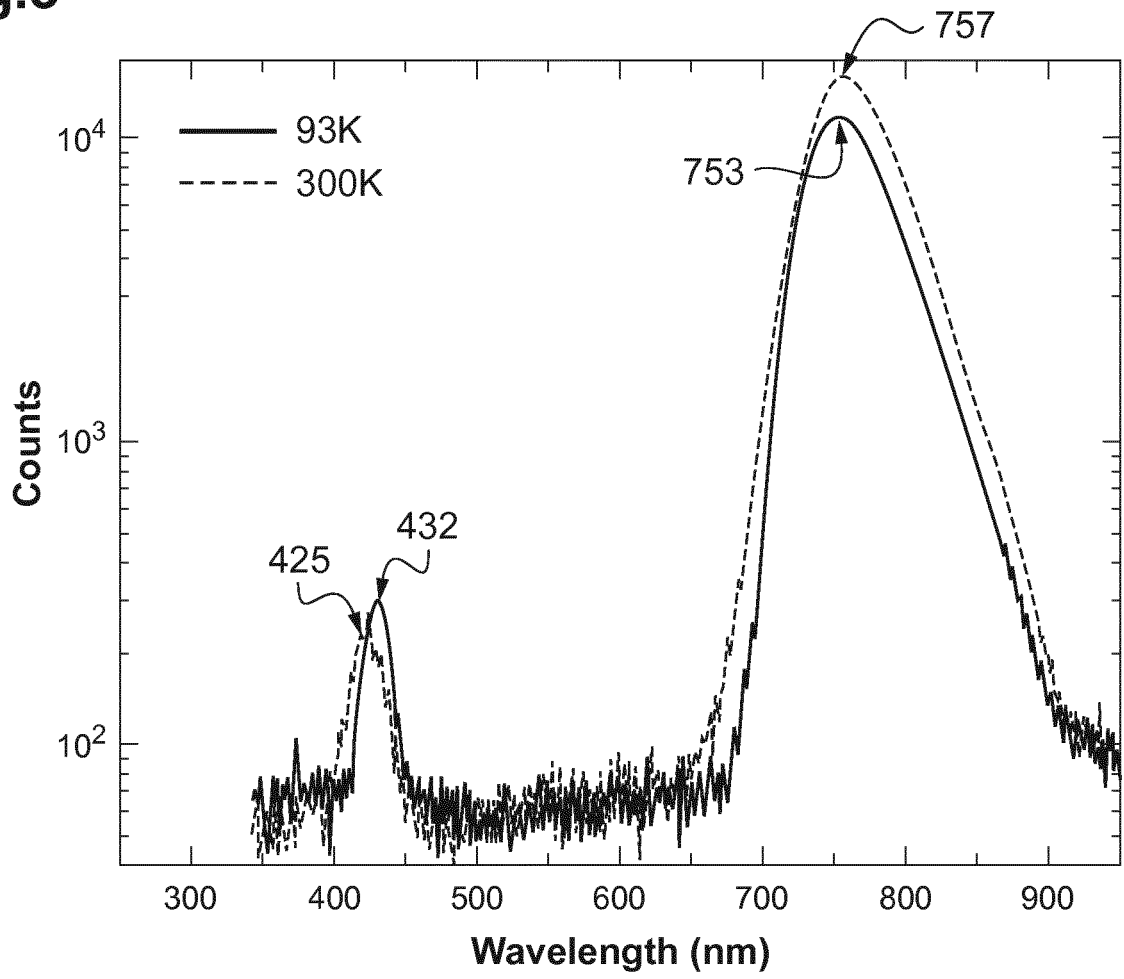


Fig.4

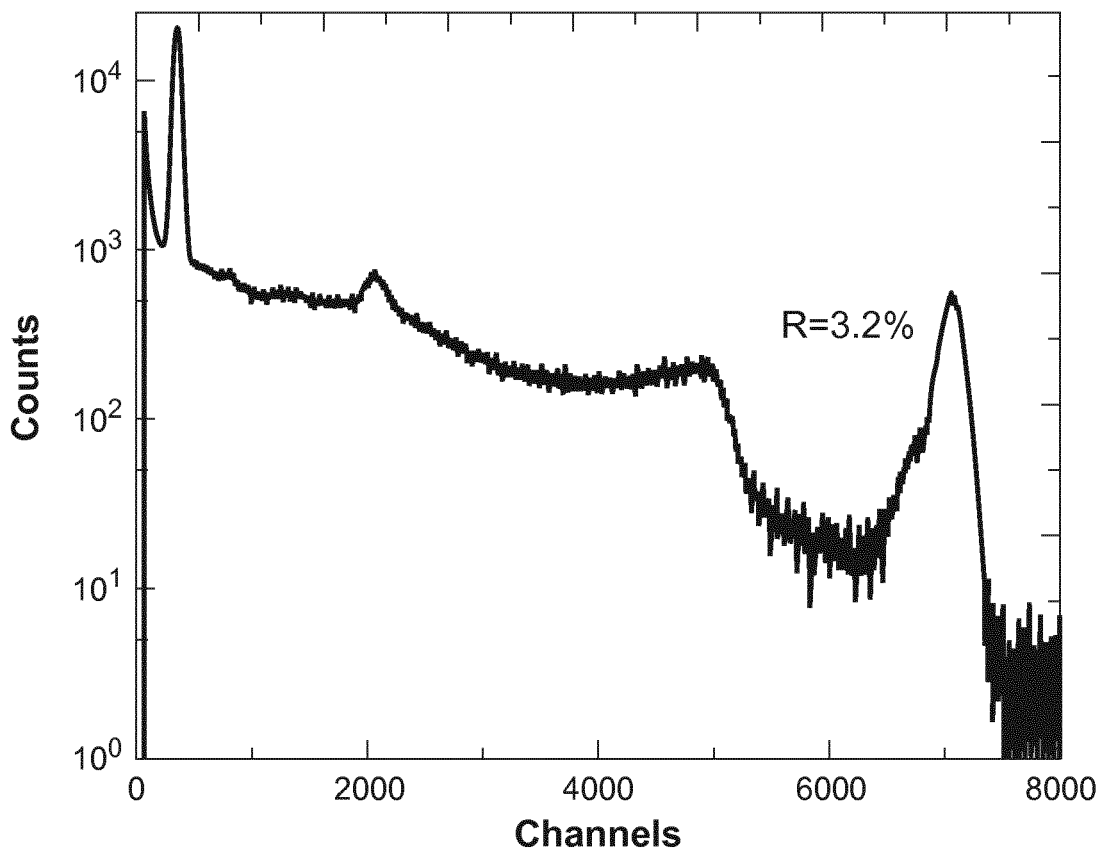
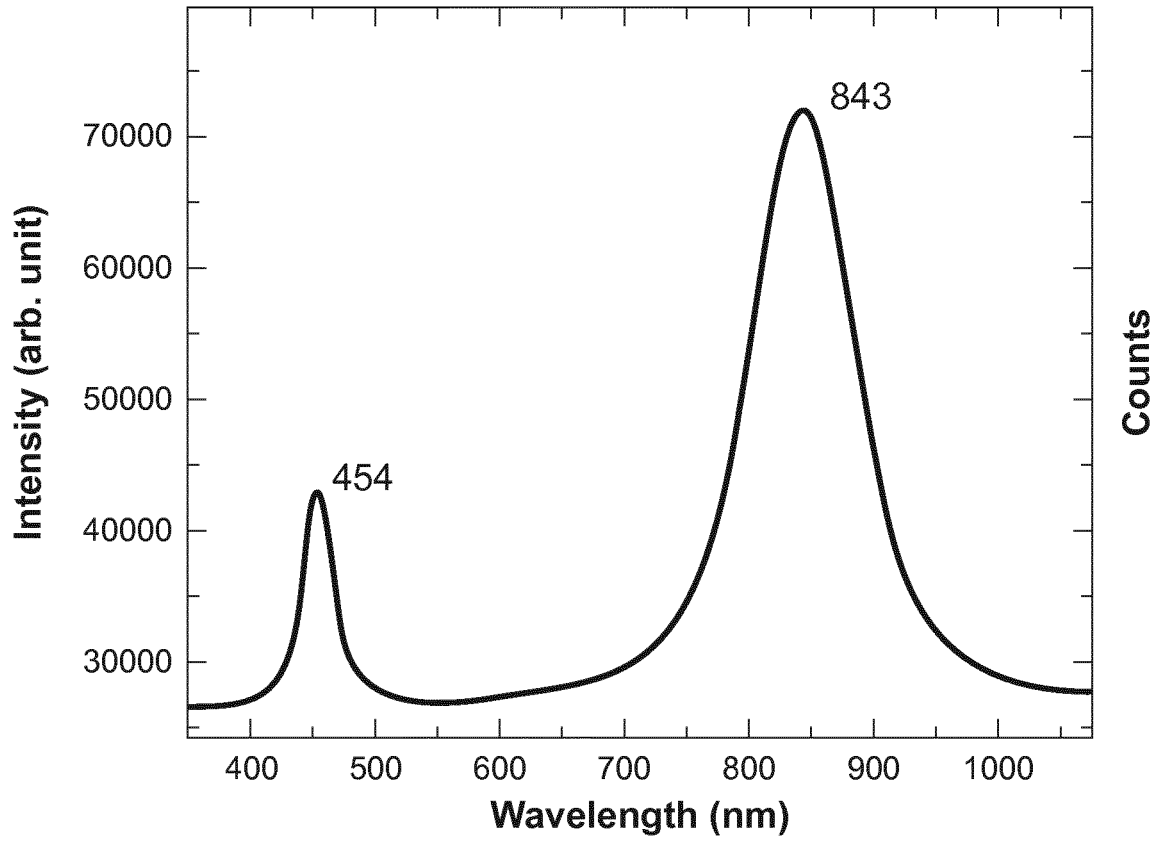


Fig.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/050454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09K 11/77</i> (2006.01)i; <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, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
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	1,4-11,14-21 2,3,12,13
X A	FR 2287058 A1 (PHILIPS NV [NL]) 30 April 1976 (1976-04-30) claims 1-5; example 1	1,4-11,14-21 2,3,12,13
X A	US 4261854 A (KOTERA NOBORU ET AL) 14 April 1981 (1981-04-14) claims 1-3; examples 2,4,5	1,4-11,14-21 2,3,12,13
A	US 2007272898 A1 (YOSHIKAWA AKIRA [JP] ET AL) 29 November 2007 (2007-11-29) examples 32-59	1-17
A	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 XP002784960 abstract &	1-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 May 2019		Date of mailing of the international search report 05 June 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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	<i>OPTIKA I SPEKTROSKOPIA USSR</i> , Vol. 12, No. 4, 01 April 1962 (1962-04-01), pages 531-533	
A	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 XP002784961 abstract & <i>JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY APR 2016</i> , Vol. 16, No. 4, April 2016 (2016-04), pages 3956-3960 ISSN: 1533-4899,	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/050454

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/EP2019/050454

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K11/77 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, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	US 3 988 252 A (FERRETTI AUGUST) 26 octobre 1976 (1976-10-26) revendications 1-7; exemples 16,17 -----	1,4-11, 14-21 2,3,12, 13
X A	FR 2 287 058 A1 (PHILIPS NV [NL]) 30 avril 1976 (1976-04-30) revendications 1-5; exemple 1 -----	1,4-11, 14-21 2,3,12, 13
X A	US 4 261 854 A (KOTERA NOBORU ET AL) 14 avril 1981 (1981-04-14) revendications 1-3; exemples 2,4,5 -----	1,4-11, 14-21 2,3,12, 13
A	US 2007/272898 A1 (YOSHIKAWA AKIRA [JP] ET AL) 29 novembre 2007 (2007-11-29) exemples 32-59 -----	1-17
	-/--	
<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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">23 mai 2019</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">05/06/2019</p>
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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Mehdaoui, Imed</p>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>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", XP002784960, Database accession no. 1963A00951 abrégé & OPTIKA I SPEKTROSKOPIA USSR, vol. 12, no. 4, 1 avril 1962 (1962-04-01), pages 531-533,</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-21
A	<p>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.", XP002784961, Database accession no. NLM27451745 abrégé & JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY APR 2016, vol. 16, no. 4, avril 2016 (2016-04), pages 3956-3960, ISSN: 1533-4899</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/050454

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