

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.09.10.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.03.12 Bulletin 12/11.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : PHOTONIS FRANCE Société par
actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : NUTZEL GERT, LAVOUTE PASCAL et
JACKMAN RICHARD B..

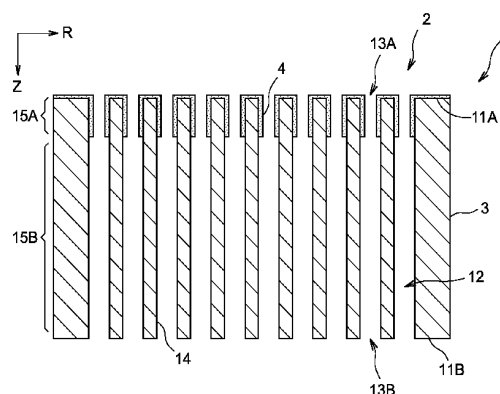
⑦③ Titulaire(s) : PHOTONIS FRANCE Société par actions
simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤④ DISPOSITIF MULTIPLICATEUR D'ÉLECTRONS A COUCHE DE NANODIAMANT.

⑤⑦ L'invention porte sur un multiplicateur (1) d'électrons
pour système de détection d'un rayonnement électroma-
gnétique ou d'un flux ionique. Le multiplicateur (1) comporte
au moins une structure active (2) destinée à recevoir un flux
d'électrons incidents et à émettre en réponse un flux d'élec-
trons dits secondaires.

Ladite structure active (2) comporte un substrat (3) sur
lequel est disposée une couche mince de nanodiamant (4)
formée de particules de diamant dont la taille moyenne est
inférieure ou égale à 100nm



DISPOSITIF MULTIPLICATEUR D'ÉLECTRONS A COUCHE DE NANODIAMANT.

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte au domaine
général des dispositifs multiplicateurs d'électrons en
10 réflexion présents dans les tubes de détection de
rayonnement électromagnétique ou de flux ionique.

Le dispositif multiplicateur d'électrons selon
l'invention est dit en réflexion dans la mesure où il
comprend une même face par laquelle il reçoit un flux
15 d'électrons dits incidents et émet en réponse un flux
d'électrons dits secondaires. Il se distingue en cela
des multiplicateurs d'électrons en transmission pour
lesquelles la face de réception et la face d'émission
sont distinctes l'une de l'autre.

20 A titre illustratif, un tel dispositif
multiplicateur d'électrons en réflexion peut être une
galette de microcanaux ou un ensemble de dynodes,
disposé dans un tube photomultiplicateur, un tube
intensificateur d'image voire un tube de détection
25 ionique.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Les tubes de détection de rayonnement
électromagnétique ou de flux ionique, tels que les
30 tubes photomultiplicateurs, les tubes intensificateurs

d'image et les tubes de détection ionique, comportent habituellement un dispositif d'entrée pour recevoir le rayonnement électronique ou le flux ionique et émettre en réponse un flux d'électrons dits primaires, un
5 dispositif multiplicateur d'électrons pour recevoir ledit flux d'électrons primaires et émettre en réponse un flux d'électrons dits secondaires, puis un dispositif de sortie pour recevoir ledit flux d'électrons secondaires et émettre en réponse un signal
10 de sortie.

Le multiplicateur d'électrons comprend au moins une structure active destinée à recevoir un flux d'électrons incidents et à émettre en réponse un flux d'électrons dits secondaires.

15 Il peut être du type multiplicateur d'électrons en réflexion, la structure active présentant alors une même face d'émission et de réception d'électrons. Il peut être formé, par exemple, d'une galette de microcanaux (GMC) ou d'un ensemble de dynodes.

20 La GMC est un multiplicateur d'électrons à gain élevé qui se présente habituellement sous la forme d'une fine plaque, comportant un réseau de micro-canaux qui la traversent d'une face amont orientée vers le
25 dispositif d'entrée vers une face opposée aval orientée vers le dispositif de sortie.

Deux électrodes sont disposées l'une sur la face amont de la GMC, l'autre sur la face aval. La GMC est ainsi soumise à une différence de potentiel entre ses
30 deux faces de manière à générer un champ électrique.

Comme le montre la figure 1A qui est une vue schématique et partielle d'un microcanal 12 d'une GMC, lorsqu'un électron primaire entre dans un microcanal 12 et heurte la paroi intérieure 14 de celui-ci, des électrons secondaires sont générés, qui, en venant à leur tour heurter la paroi 14, génèrent d'autres électrons secondaires. Les électrons sont dirigés et accélérés par le champ électrique vers l'orifice de sortie 13B du microcanal 12 situé au niveau de la face aval 11B de la GMC.

Ainsi, la structure active de la GMC comprend essentiellement le substrat formant ladite plaque, celui-ci étant réalisé en verre au plomb. Un traitement de réduction du plomb est effectué pour optimiser le taux d'émission secondaire et rendre semi-conductrice la paroi intérieure de chaque microcanal. La paroi intérieure de chaque microcanal est ensuite électriquement connectée à une source externe de tension, ce qui permet de fournir à chaque microcanal les électrons destinés à être émis.

La GMC présente un gain global G qui dépend du gain élémentaire δ_i , ou taux local d'émission secondaire, à chaque étape i de multiplication, et du nombre n d'étape de multiplication dans chaque microcanal, selon la relation suivante :

$$G = \prod_i^n \delta_i \quad (1)$$

De plus, la GMC présente un rapport signal sur bruit qui dépend du facteur de bruit F en $F^{-1/2}$. Or, le facteur de bruit F dépend également du gain élémentaire

δ_i et du nombre n d'étape de multiplication dans chaque microcanal, comme l'exprime la relation suivante :

$$F = 1 + \frac{1}{\delta_1} + \frac{1}{\delta_1 \delta_2} + \frac{1}{\delta_1 \delta_2 \delta_3} \dots + \frac{1}{\delta_1 \delta_2 \dots \delta_n} \quad (2)$$

où $\delta_1 \sim 3-5$ et $\delta_{i>1} \sim 2$.

5 Ainsi, augmenter du gain global G de la GMC peut consister à augmenter la longueur de chaque microcanal pour augmenter le nombre d'étapes de multiplication. Cependant, comme le montre la relation (2), cela entraîne *de facto* une augmentation du facteur de bruit
10 F , et donc une diminution du rapport signal sur bruit. Ainsi, augmenter le gain global de la GMC s'accompagne d'une dégradation de la qualité de son signal.

Une autre possibilité pour augmenter le gain global de la GMC sans dégrader le rapport signal sur bruit
15 peut consister à utiliser la technique connue de dépôt chimique en phase vapeur (CVD en anglais, pour *chemical vapor deposition*) pour déposer un film mince d'un matériau à haut taux d'émission secondaire sur la paroi intérieure des microcanaux de la GMC. Cependant, cela
20 nécessiterait de soumettre le substrat de la GMC à une température de plus de 800°C sur des temps longs, ce qui est inenvisageable dans la mesure où le substrat en verre au plomb de la GMC ne peut être soumis à plus de 430°C sans subir une dégradation de sa structure et
25 donc de ses performances.

Alternativement à la GMC, un dispositif multiplicateur d'électrons en réflexion peut être formé d'un ensemble de dynodes 2-1, 2-2, 2-3... dont la
30 configuration peut être, de manière connue, du type

venetian blind, box, linear focusing, circular cage, mesh, ou foil. Une représentation de ces différentes catégories de dynodes peut être trouvée dans l'ouvrage de Wernick & Aarsvold, 2004, *Emission tomography : the*
 5 *fundamentals of PET and SPECT*, Academic Press Inc.

Le dispositif multiplicateur présente un gain global G qui s'écrit selon la même relation que pour une GMC, où δ_i est alors le gain élémentaire de l'étape i de multiplication, ici la dynode i , et du nombre n de
 10 dynodes.

L'ensemble de dynodes présente également un temps de montée (*Rise Time*, en anglais) qui dépend directement du gain élémentaire δ_i de chaque dynode et du nombre n de dynodes, comme l'exprime la relation
 15 suivante :

$$RT \propto \left(\sum_i^n \sigma_i \right)^{1/2} \quad (3)$$

où σ_i est l'étalement en temps du signal au niveau de la dynode i . Le temps de montée RT est classiquement défini comme l'écart de temps entre 10% et 90% de la
 20 valeur maximale d'une impulsion de courant à l'anode (dispositif de sortie) du système de détection, en réponse à une impulsion de lumière modélisée par une fonction delta.

Ainsi, augmenter du gain global G de l'ensemble de
 25 dynodes peut consister à augmenter le nombre n de dynodes, mais entraîne *de facto* une augmentation du temps de montée RT . Ainsi, augmenter le gain global de l'ensemble de dynodes s'accompagne d'une dégradation de la résolution temporelle du multiplicateur.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention a principalement pour but de présenter un dispositif multiplicateur d'électrons en réflexion présentant un gain global élevé pour un rapport signal
5 sur bruit ou un temps de montée préservé ou amélioré.

Pour ce faire, l'invention a pour objet un dispositif multiplicateur d'électrons en réflexion, pour détecteur de rayonnement électromagnétique ou de flux ionique, comportant au moins une structure active
10 destinée à recevoir un flux d'électrons incidents et à émettre en réponse un flux d'électrons dits secondaires.

Selon l'invention, ladite structure active comporte un substrat sur lequel est disposée une couche mince de
15 nanodiamant formée de particules de diamant dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 100nm.

Par dispositif multiplicateur d'électrons en réflexion, on entend un dispositif dont la structure
20 active présente une même face de réception du flux d'électrons incidents et d'émission du flux d'électrons secondaires. Ce type de dispositif se distingue ainsi des dispositifs de multiplication d'électrons par transmission dans lesquels la structure active présente
25 une première face de réception du flux d'électrons incidents et une seconde face d'émission du flux d'électrons secondaires.

La structure active comprend ainsi une couche mince de nanodiamant, le diamant étant un matériau à taux
30 élevé d'émission secondaire d'électrons. Il est à noter que ladite couche mince est une couche formée de

particules de diamant. Elle est donc dite granulaire, particulaire, ou discrète, et se distingue des couches de diamant formant un milieu physiquement continu.

Ainsi, le dispositif multiplicateur d'électrons
5 selon l'invention présente effectivement un gain global élevé dans la mesure où au moins une étape de multiplication est assurée par la couche de nanodiamant. De plus, le rapport signal sur bruit est amélioré ou le temps de montée préservé puisqu'il n'est
10 pas nécessaire d'augmenter le nombre d'étapes de multiplication du dispositif multiplicateur.

De préférence, la taille moyenne des particules de diamant de ladite couche de nanodiamant est comprise entre 1nm et 10nm, et de préférence est de l'ordre de
15 5nm.

Ladite couche de nanodiamant peut présenter une épaisseur moyenne sensiblement égale à la taille moyenne des particules de diamant.

Elle peut également présenter une épaisseur moyenne
20 supérieure à la taille moyenne des particules de diamant, et être ainsi formée de plusieurs monocouches de nanodiamant.

Par monocouche, on entend une couche dont l'épaisseur moyenne est sensiblement égale à la taille
25 moyenne des particules de diamant.

Ladite couche de nanodiamant peut présenter une épaisseur moyenne comprise entre 1nm et 100nm, de préférence comprise entre 5nm et 75nm, par exemple de l'ordre de 20nm ou 50nm.

De préférence, ladite couche de nanodiamant présente une épaisseur moyenne sensiblement inférieure à 50nm.

5 Ladite couche de nanodiamant est au contact du substrat, ledit substrat étant électriquement conducteur et porté à un potentiel électrique prédéterminé.

Alternativement, ladite couche de nanodiamant peut reposer sur une sous-couche d'un matériau
10 électriquement conducteur, ladite sous-couche étant au contact dudit substrat et ledit substrat étant électriquement isolant.

Ladite sous-couche peut être réalisée en Al_2O_3 et ZnO , ou MgO et ZnO , ou toute autre combinaison de
15 matériaux assurant une conductivité élevée dans le domaine utilisé pour ces applications.

Selon un mode de réalisation de l'invention, ladite structure active est une galette de microcanaux dans laquelle chacun desdits microcanaux traverse ledit
20 substrat à partir d'un orifice d'entrée pour le flux d'électrons incidents jusqu'à un orifice de sortie pour le flux d'électrons secondaires, ladite couche de nanodiamant s'étendant sur la surface intérieure de chacun desdits microcanaux à partir de l'orifice
25 d'entrée correspondant.

Avantageusement, ladite couche de nanodiamant s'étend sur une longueur de microcanal comprise entre une et trente fois le diamètre moyen des microcanaux.

Ladite couche de nanodiamant peut s'étendre sur la
30 surface intérieure de chacun desdits microcanaux, jusqu'à une distance, par rapport audit orifice de

sortie correspondant, comprise entre une et dix fois le diamètre moyen des microcanaux.

Alternativement, ladite couche de nanodiamant peut s'étendre sur tout le long de la surface intérieure de chacun desdits microcanaux, jusqu'à l'orifice de sortie correspondant.

Ledit substrat de ladite galette de microcanaux peut être réalisé à partir de verre au plomb.

Selon une variante, ledit substrat de ladite galette de microcanaux peut être réalisé à partir de verre et présente une concentration sensiblement nulle d'oxyde de plomb PbO.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le dispositif multiplicateur comprend une pluralité de structures actives, chaque structure active étant une dynode, disposées les unes par rapport aux autres de manière à multiplier successivement le flux d'électrons incidents, au moins une dynode comportant un substrat sur une face duquel s'étend au moins partiellement ladite couche de nanodiamant.

L'invention porte également sur un système de détection d'un rayonnement électromagnétique ou d'un flux ionique, comportant :

- un dispositif d'entrée, pour recevoir le rayonnement électronique ou le flux ionique et émettre en réponse un flux d'électrons dits primaires,
- un dispositif multiplicateur d'électrons en réflexion selon l'une quelconque des caractéristiques précédentes, pour recevoir ledit flux d'électrons

primaires et émettre en réponse un flux d'électrons dits secondaires, et

- un dispositif de sortie, pour recevoir ledit flux d'électrons secondaires et émettre en réponse un signal de sortie.

Avantageusement, ladite couche de nanodiamant est disposée de manière à recevoir ledit flux d'électrons primaires.

Le système de détection peut être un tube photomultiplicateur, un tube intensificateur d'image, ou un tube de détection d'un flux ionique.

Enfin, l'invention porte également sur un procédé de réalisation d'un dispositif multiplicateur d'électrons selon l'une quelconque des caractéristiques précédentes, comprenant une étape de formation de la couche de nanodiamant sur ledit substrat, ladite étape comportant la mise en contact au moins partiel dudit substrat avec une solution colloïdale contenant des particules de diamant dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 100nm, dans un bain à ultrasons, pendant une durée prédéterminée.

De préférence, les particules de diamant présentent une taille moyenne inférieure ou égale à 10nm, ladite étape de bain à ultrasons étant précédée d'une étape de laminage des particules de diamant au moyen d'éléments de laminage à base de zirconium.

De préférence, les particules de diamant sont préalablement obtenues par détonation.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans la description détaillée non limitative ci-dessous.

5 **BREVE DESCRIPTION DES DESSINS**

On décrira à présent, à titre d'exemples non limitatifs, des modes de réalisation de l'invention, en se référant aux dessins annexés, dans lesquels :

La figure 1A, déjà décrite, est une vue schématique
10 en coupe longitudinale d'un microcanal d'une galette de microcanaux selon l'art antérieur ;

La figure 1B, déjà décrite, est une vue schématique en coupe longitudinale d'un ensemble de dynode de type *linear focusing* selon l'art antérieur ;

15 La figure 2 est une vue schématique en coupe longitudinale d'un dispositif multiplicateur d'électrons comportant une galette de microcanaux selon le premier mode de réalisation de l'invention ;

La figure 3 est une vue schématique en coupe
20 longitudinale d'un dispositif multiplicateur d'électrons comportant une galette de microcanaux selon une première variante du premier mode de réalisation représenté sur la figure 3 ;

La figure 4 est une vue schématique en coupe
25 longitudinale d'un dispositif multiplicateur d'électrons comportant une galette de microcanaux selon une seconde variante du premier mode de réalisation représenté sur la figure 3 ;

La figure 5 est une vue schématique en coupe
30 longitudinale d'un dispositif multiplicateur

d'électrons comportant un ensemble de dynodes selon le second mode de réalisation de l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ D'UN MODE DE RÉALISATION PRÉFÉRÉ

5 La figure 2 illustre partiellement et de manière schématique un dispositif multiplicateur 1 d'électrons selon le premier mode de réalisation de l'invention, comportant essentiellement une galette de microcanaux 2 (GMC).

10 Ce multiplicateur 1 peut être utilisé dans un système de détection de rayonnement électromagnétique ou de flux ionique. On considère ici qu'il est disposé dans un tube intensificateur d'image, mais il peut également être utilisé dans un tube photomultiplicateur
15 ou un tube de détection d'un flux ionique.

Il est à noter que les échelles ne sont pas respectées, pour privilégier la clarté du dessin.

Dans toute la description qui va suivre, on utilise un repère orthonormé (R, Z) en coordonnées cylindriques
20 où R est la direction radiale du tube et Z est la direction axiale du tube qui est également sensiblement assimilable au sens général de propagation des électrons.

Par ailleurs, les termes « amont » et « aval »
25 utilisés par la suite sont ici à comprendre en termes d'orientation suivant la direction Z du repère (R, Z) .

Le tube intensificateur d'image peut présenter une forme sensiblement cylindrique ou tubulaire suivant l'axe Z . Cependant, le tube peut également présenter
30 une forme de section carrée, rectangulaire, hexagonale, ou toute autre forme.

Le tube comprend trois éléments principaux disposés suivant la direction Z, à savoir un dispositif d'entrée (non représenté), le multiplicateur 1 d'électrons et un dispositif de sortie (non représenté). Le tube comprend également un corps de tube (non représenté) dont la fonction est d'assurer la tenue mécanique des trois éléments cités précédemment, de définir une chambre étanche, en coopération avec les dispositifs d'entrée et de sortie, et de permettre l'alimentation en tension des différentes électrodes prévues pour imposer différents champs électriques. Les trois éléments sont sensiblement alignés suivant l'axe du tube Z.

Dans le cas d'un tube intensificateur d'image, le dispositif d'entrée comprend une photocathode qui reçoit les photons incidents provenant de l'environnement extérieur pour les convertir en photoélectrons suivant un motif correspondant à l'image de l'environnement observé. Le multiplicateur 1 d'électrons amplifie les photoélectrons qui sont ensuite transformés par le dispositif de sortie en un signal lumineux intensifié au moyen d'un écran phosphore, d'un capteur CMOS ou d'un capteur CCD, voire d'une simple anode quand il ne s'agit pas d'application imagerie.

25

Selon l'invention, le multiplicateur 1 d'électrons comporte une structure active 2 destinée à recevoir un flux d'électrons incidents et à émettre en réponse un flux d'électrons dits secondaires. Ladite structure active 2 comporte un substrat 3 sur lequel est disposée une couche mince de nanodiamant 4 formée de particules

30

de diamant dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 100nm, et préférentiellement inférieure ou égale à 10nm.

Dans le cadre du premier mode de réalisation de
5 l'invention, la structure active 2 est une galette de microcanaux (GMC).

La GMC est formée d'un substrat 3 comportant un réseau de microcanaux 12 qui traversent le substrat 3 à partir de sa face amont 11A orientée vers le dispositif
10 d'entrée jusqu'à sa face aval 11B orientée vers le dispositif de sortie.

Ainsi, chaque microcanal 12 présente un orifice d'entrée 13A pour le flux de photoélectrons, situé au niveau de la face amont 11A de la GMC 2, et un orifice
15 de sortie 13B pour le flux d'électrons secondaires, situé au niveau de la face aval 11B.

La couche de nanodiamant 4 s'étend de manière sensiblement continue sur la surface intérieure 14 de
20 chaque microcanal 12, à partir de l'orifice d'entrée 13A et en direction de l'orifice de sortie 13B.

Elle s'étend dans le microcanal 12 sur une longueur comprise entre une et trente fois le diamètre moyen des microcanaux, de préférence entre cinq et dix fois le
25 diamètre moyen.

La couche de nanodiamant 4 est disposée dans le microcanal 12 de manière à ce qu'elle assure au moins la première étape de multiplication des électrons.

Selon ce mode de réalisation, la couche de
30 nanodiamant 4 est directement au contact de la surface intérieure 14 de chaque microcanal 12.

En aval de la couche de nanodiamant 4 suivant la direction Z, la surface intérieure 14 du microcanal 12 n'est plus recouverte par la couche de nanodiamant.

Chaque microcanal 12 présente donc une première
5 zone amont 15A dans laquelle la surface intérieure 14 du microcanal 12 est recouverte par la couche de nanodiamant 4, suivie, suivant la direction Z, d'une seconde zone aval 15B ne comportant pas de couche de nanodiamant.

10 Il est par ailleurs à noter que la couche de nanodiamant 4 est traitée à l'hydrogène, au césium ou à l'oxyde de césium pour en diminuer l'affinité électronique. Ainsi, les électrons générés par émission secondaire peuvent s'en extraire naturellement.

15

Le substrat 3 est avantageusement réalisé en verre au plomb dont la réduction du plomb a été effectuée. Ainsi, le substrat 3 présente, au niveau de la surface intérieure 14 des microcanaux 12, un taux local
20 d'émission secondaire optimisé, ainsi qu'une conductivité électrique suffisante pour permettre l'approvisionnement en électrons destinés à être émis.

Par ailleurs, la surface intérieure 14 de chaque microcanal 12 est électriquement connectée à une même
25 source de tension (non représentée) formant réservoir d'électrons pour la couche de nanodiamant 4 d'une part, et pour la seconde zone aval 15B de la surface intérieure 14 des microcanaux 12 d'autre part.

Ainsi, la surface intérieure 14 des microcanaux 12
30 de la GMC 2 en verre au plomb assure, au niveau de la première zone amont 15A, essentiellement une fonction

électrique de fourniture d'électrons à la couche de nanodiamant 4, l'émission des électrons secondaires étant assurée, dans cette zone, par la couche de nanodiamant 4.

5 De plus, au niveau de la seconde zone aval 15B, la surface intérieure 14 assure, en plus de la fourniture des électrons destinés à être émis, la fonction supplémentaire d'émission des électrons secondaires.

Enfin, le multiplicateur 1 comporte deux électrodes
10 de polarisation (non représentées) disposées l'une sur la face amont 11A de la GMC 2, l'autre sur la face aval 11B. Ces deux électrodes, électriquement connectées à une source de tension (non représentée), permettent de générer à l'intérieur de la GMC un champ électrique
15 destiné à orienter et à accélérer les électrons secondaires en direction de l'orifice de sortie 13B.

Il est à noter que la source de tension formant réservoir d'électrons peut également être celle assurant la génération du champ électrique, par le
20 biais des deux électrodes de polarisation. L'électrode de polarisation disposée sur la face aval de la GMC peut alors assurer le raccord électrique de la surface intérieure 14 de chaque microcanal 12 à ladite source de tension.

25

Comme décrit précédemment, la GMC 2 selon le premier mode de réalisation de l'invention est réalisée à partir, principalement d'oxyde de silicium (SiO_2) et d'oxyde de plomb (PbO).

30 Les microcanaux 12 présentent un diamètre moyen de l'ordre de, par exemple, $2\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ et un rapport

longueur sur diamètre de l'ordre de, par exemple, 40 à 100.

La couche de nanodiamant 4 est formée de particules de diamant de taille moyenne inférieure ou égale à 100nm, de préférence comprise entre 1nm et 50nm, de préférence comprise entre 5nm et 10nm, de préférence de l'ordre de 6nm.

La couche de nanodiamant 4 est dite particulaire, ou granulaire, ou discrète, et n'est donc pas physiquement continue au sens des milieux continus.

L'épaisseur moyenne de la couche de nanodiamant 4 est de l'ordre de grandeur de la taille moyenne des particules de diamant, de sorte que la couche de nanodiamant 4 est sensiblement une monocouche. Son épaisseur moyenne est sensiblement comprise entre 1nm et 100nm, de préférence de l'ordre de 6nm.

La couche de nanodiamant 4 s'étend le long de la surface intérieure 14 des microcanaux 12 sur une longueur de l'ordre de une à trente fois le diamètre moyen des microcanaux 12, de préférence de l'ordre de cinq à dix fois le diamètre moyen, par exemple 50µm à 100µm.

Les électrodes de polarisation peuvent être réalisées à partir de nickel-chrome, et s'étendent sur la face amont et la face aval de la GMC. D'autres matériaux tels que ITO peuvent également être utilisés.

La réalisation de la couche de nanodiamant sur la GMC est maintenant décrite en détail, en référence aux articles de Williams et al., dont l'un est intitulé *Enhanced diamond nucleation on monodispersed*

nanocrystalline diamond, 2007, Chem. Phys. Lett., 445, 255-258, et l'autre est intitulé *Growth, electronic properties and applications of nanodiamond*, 2008, Diam. Relat. Mater., 17, 1080-1088.

5 On réalise tout d'abord de la poudre de diamant formée de particules de diamant dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 100nm, de préférence comprise entre 1nm et 10nm, et avantageusement de l'ordre de 6nm.

10 Pour cela, la technique connue de détonation est utilisée. Cependant, lors du cycle de refroidissement de l'onde de choc de détonation, des agrégats de particules de diamant dont la taille moyenne est sensiblement supérieure à 100nm sont formés qui rendent
15 hétérogène la distribution en taille moyenne des particules.

 Pour rendre homogène la distribution en taille de la poudre obtenue par détonation, celle-ci est broyée (*milling*, en anglais) à l'aide de grains de zircone
20 (*zirconia beads*, en anglais). Le détail de cette procédure est notamment décrit dans l'article de Williams 2007 précédemment cité.

 Le mélange issu de cette étape de broyage est ensuite filtré et nettoyé par des traitements agressifs
25 d'acides, permettant ainsi d'obtenir une suspension stable de particules de nanodiamant dont la distribution en taille est homogène. La taille moyenne des particules de nanodiamant est de l'ordre de 6nm, avec une distribution en taille comprise entre 5nm et
30 10nm environ.

On plonge ensuite la GMC à partir de la face amont dans une solution colloïdale d'eau ou d'éthanol contenant de ladite poudre de nanodiamant, dans un bain à ultrasons, pendant une durée prédéterminée, par exemple 30mn.

Les particules de nanodiamant se déposent alors sur la surface intérieure des microcanaux, formant ainsi ladite couche de nanodiamant.

La durée du bain à ultrasons permet notamment de contrôler la longueur d'étalement de la couche de nanodiamant le long des microcanaux, à partir de l'orifice d'entrée respectif.

La GMC ainsi obtenue est enfin rincée à l'eau désionisée pure et séchée (*blow-dried*) au nitrogène. Un multiplicateur d'électrons comportant une GMC dont la structure active comprend une couche de nanodiamant est alors obtenu.

Ainsi, lorsqu'un flux de photoélectrons entre dans les microcanaux 12, ils heurtent la couche de nanodiamant 4 qui émet en réponse un flux d'électrons secondaires avec un gain élémentaire δ_1 . Les électrons secondaires émis peuvent ensuite heurter plusieurs fois la couche de nanodiamant 4 avant de venir heurter la surface intérieure 14 des microcanaux 12 située dans la seconde zone aval 15B, ou heurter directement la surface intérieure 14 des microcanaux 12 située dans la seconde zone aval 15B. Après un nombre n d'étapes de multiplication, dont au moins la première est assurée par la couche de nanodiamant 4, un flux d'électrons secondaires sort de chaque microcanal 12 par l'orifice

de sortie 13B, en direction de l'écran phosphore du tube intensificateur d'image.

Le multiplicateur d'électrons selon le premier mode
5 de réalisation de l'invention présente ainsi plusieurs avantages.

En effet, dans la mesure où le diamant est connu pour présenter un haut rendement d'émission secondaire, supérieur notamment au verre à plomb, le multiplicateur
10 d'électrons présente un gain global particulièrement élevé dans la mesure où au moins la première étape de multiplication est réalisée par la couche de nanodiamant. Le gain élémentaire δ_1 au niveau de la première étape de multiplication est, en effet, de 5 à
15 plus de 60, par exemple de l'ordre de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, ou plus, alors qu'il est de l'ordre de 3 à 5 pour le verre au plomb. De plus, selon la relation (2), le facteur de bruit est diminué, ce qui augmente également le rapport signal sur bruit.

20 Ainsi, sans qu'il soit nécessaire d'augmenter la longueur des microcanaux, le multiplicateur d'électrons selon le premier mode de réalisation de l'invention présente un gain global élevé et améliore le rapport signal sur bruit par rapport aux GMC au verre au plomb
25 selon l'art antérieur.

Il est à noter que la couche de nanodiamant 4 peut s'étendre, non plus sur une courte distance à partir de l'orifice d'entrée 13A comme décrit précédemment, mais
30 tout le long du microcanal 12 jusqu'à l'orifice de sortie 13B correspondant.

Ainsi, toutes les étapes de multiplication des électrons incidents dans les microcanaux 12 sont sensiblement assurées par la couche de nanodiamant 4. Le gain global du multiplicateur 1 est alors
5 particulièrement élevé et le rapport signal sur bruit augmenté.

Dans le cas du tube intensificateur d'image, et dans le but de ne pas dégrader la résolution spatiale, la couche de nanodiamant s'étend avantageusement le
10 long du microcanal, mais s'arrête à une distance de l'ordre de une à dix fois le diamètre moyen des microcanaux à partir de l'orifice de sortie. Dans ce cas, une couche 17 de collection d'électrons (représentée sur la figure 3) réalisée en un matériau
15 conducteur à taux sensiblement nul d'émission secondaire peut être déposée sur la surface intérieure du microcanal sur ladite distance de l'ordre de une à dix fois le diamètre moyen des microcanaux à partir de l'orifice de sortie. Ainsi, les électrons incidents
20 heurtant cette couche de collection, dans cette zone dite de collection, sont absorbés par ladite couche, sans que soient émis des électrons secondaires. La résolution spatiale du multiplicateur est ainsi préservée.

25

La figure 3 illustre une première variante du premier mode de réalisation de l'invention décrit précédemment.

Les références numériques identiques à celles de la
30 figure 2 précédemment décrite désignent des éléments identiques ou similaires.

Cette variante diffère du mode de réalisation précédent essentiellement en ce que la surface intérieure 14 des microcanaux 12 dans la seconde zone amont 15B est recouverte d'une couche mince 16 d' Al_2O_3 ,
5 matériau à taux élevé d'émission secondaire.

La couche mince 16 d' Al_2O_3 peut présenter une épaisseur de l'ordre de 5nm et s'étendre le long du microcanal 12, mais s'arrête ici à une distance de l'ordre de une à dix fois le diamètre moyen des
10 microcanaux à partir de l'orifice de sortie 13B. Comme mentionné précédemment, une couche 17 de collection d'électrons réalisée en un matériau conducteur à taux sensiblement nul d'émission secondaire peut être déposée sur la surface intérieure 14 du microcanal 12
15 sur ladite distance de l'ordre de une à dix fois le diamètre moyen des microcanaux à partir de l'orifice de sortie. La résolution spatiale du multiplicateur, dans le cas notamment d'un tube intensificateur d'image, est ainsi préservée.

20 Dans le cas d'un photomultiplicateur ou d'un détecteur de flux ionique, la couche mince 16 d' Al_2O_3 peut s'étendre au contraire jusqu'à l'orifice de sortie 13B du microcanal 12.

Il est alors à noter que la surface intérieure 14
25 du microcanal 12 assure alors essentiellement un rôle de raccord électrique entre la couche de nanodiamant 4 et la couche mince 16 d' Al_2O_3 d'une part et la source de tension d'autre part, dans le but de permettre l'approvisionnement desdites couches en électrons
30 destinés à être émis. La surface intérieure 14 du microcanal 12 n'a plus de rôle d'émission d'électrons

secondaires puisque les couches 4 de nanodiamant et 16 d' Al_2O_3 remplissent cette fonction.

La couche 16 d' Al_2O_3 peut être déposée sur la surface intérieure 14 des microcanaux 12 préalablement
5 à la formation de la couche de nanodiamant 4, par la technique connue de dépôt dite ALD pour Atomic Layer Deposition.

Ainsi, la couche 16 d' Al_2O_3 peut être déposée sur toute la longueur du canal.

10 On métallise ensuite l'entrée du canal en NiCr ou ITO à partir de l'orifice d'entrée 13A sur une longueur de deux à cinq fois le diamètre moyen du canal.

Enfin, on réalise le dépôt de la couche de nanodiamant 4 sur cette couche conductrice.

15 La couche de nanodiamant 4 peut ensuite être formée, selon la technique décrite précédemment en référence au premier mode de réalisation de l'invention.

20 La figure 4 illustre une seconde variante du premier mode de réalisation de l'invention décrit précédemment.

Les références numériques identiques à celles de la figure 3 précédemment décrite désignent des éléments
25 identiques ou similaires.

Cette seconde variante diffère de la première variante décrite précédemment essentiellement en ce que le substrat 3 de la GMC 2 est réalisé en verre (SiO_2) et non plus uniquement en verre au plomb. Ainsi, la
30 concentration en oxyde de plomb (PbO) est sensiblement nulle.

Ainsi, la surface intérieure 14 des microcanaux 12 ne présente plus la propriété électrique adéquate permettant d'assurer le raccord électrique entre la couche de nanodiamant 4 et la couche 16 d' Al_2O_3 avec la source de tension.

Une sous-couche 5 d'un matériau électriquement conducteur est alors prévue entre les couches de nanodiamant 4 et d' Al_2O_3 16 d'une part et la surface intérieure 14 du microcanal 12 d'autre part. Cette sous-couche 5 assure ainsi le raccord électrique entre la couche de nanodiamant 4 et la couche 16 d' Al_2O_3 avec la source de tension, dans le but de fournir auxdites couches les électrons destinés à être émis.

Cette sous-couche 5 peut être réalisée en Al_2O_3 et ZnO , matériau habituellement appelé AZO, et être déposée par la technique connue de dépôt de couches atomiques (ALD en anglais, pour *Atomic Layer Deposition*). Son épaisseur peut être de l'ordre de 5nm à 30nm.

La couche de nanodiamant 4 peut ensuite être formée, selon la technique décrite précédemment en référence au premier mode de réalisation de l'invention.

Il est à noter que le substrat 3 est réalisé en verre et non plus en verre au plomb. L'étape de réduction du plomb n'est alors plus nécessaire, ce qui simplifie le procédé de réalisation de la GMC. De plus, la durée de vie de la GMC est augmentée dans la mesure où il n'y a plus d'atomes d'hydrogène, restés adsorbés à la surface intérieure des microcanaux lors de l'étape

de réduction du plomb, et qui sont susceptibles d'être libérés et de venir dégrader la GMC ou la photocathode.

La figure 5 illustre partiellement et schématiquement un seconde mode de réalisation de l'invention, dans lequel le dispositif multiplicateur 1 comprend un ensemble de dynodes 2-i. Chaque dynode 2-i forme ainsi une structure active 2 du dispositif multiplicateur.

Les références numériques identiques à celles de la figure 2 précédemment décrite désignent des éléments identiques ou similaires.

Ce type de multiplicateur d'électrons 1 est habituellement disposé dans un photomultiplicateur ou un détecteur de flux ionique.

Dans un photomultiplicateur, le multiplicateur d'électrons est disposé entre un dispositif d'entrée comportant une photocathode et une anode formant dispositif de sortie.

L'ensemble de dynodes 2-i représenté sur la figure 5 est de configuration *linear focusing*, cependant d'autres configurations peuvent être utilisées, par exemple *venetian blind*, *box*, *circular cage*, *mesh*, ou *foil*.

Chaque dynode 2-i comporte un substrat 3 dont une face est recouverte d'une couche à émission secondaire.

Au moins une dynode 2-1, de préférence la première suivant le sens de parcours des électrons, présente un substrat 3 dont une face est recouverte de la couche de nanodiamant 4 telle que présentée en référence au

premier mode de réalisation de l'invention et à ses variantes.

Les dynodes 2-i qui ne comportent pas ladite couche de nanodiamant 4 peuvent comporter une couche d'oxyde métallique, par exemple BeO, Al₂O₃, ou MgO, traitée au
5 césium pour diminuer leur affinité électronique, ou une couche d'un matériau semi-conducteur adapté, par exemple SbK₂Cs ou SbRbCs.

De préférence, toutes les dynodes 2-i comportent
10 ladite couche de nanodiamant.

Dans le cas où le substrat est en un matériau diélectrique, par exemple en céramique, une sous-couche
5 en un matériau électriquement conducteur est prévue entre la surface du substrat 3 et la couche de nanodiamant 4. Cette sous-couche 5 est électriquement connectée à une source de tension (non représentée), permettant ainsi de polariser la dynode 2-i et de fournir à la couche de nanodiamant 4 les électrons destinés à être émis. Cette sous-couche 5 peut être
15 déposée par des techniques classiques de dépôt sous vide, par exemple par ALD, par pulvérisation cathodique (*sputtering* en anglais), voire par évaporation.

Ainsi, le multiplicateur d'électrons présente un gain global particulièrement élevé dans la mesure où au
25 moins une dynode, de préférence la première dynode, comporte ladite couche de nanodiamant. De plus, selon la relation (3), le temps de montée RT est préservé et donc les performances temporelles du multiplicateur.

Ainsi, sans qu'il soit nécessaire d'augmenter le
30 nombre de dynodes, le multiplicateur d'électrons selon le second mode de réalisation de l'invention présente

un gain global élevé et un temps de montée préservé par rapport aux dynodes selon l'art antérieur.

De plus, à gain égal, il est possible de diminuer le nombre de dynodes et de réduire sensiblement le
5 temps de montée RT.

Il est à noter que la couche de diamant peut être obtenue et déposée de manière identique ou similaire au procédé décrit en référence au premier mode de
10 réalisation de l'invention.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme du métier à l'invention qui vient d'être décrite, uniquement à titre d'exemples non
limitatifs.

15 Ainsi, le multiplicateur d'électrons peut être utilisé dans tous les types de photomultiplicateurs, par exemple le channeltron.

Ce type de photomultiplicateur comporte, entre la photocathode et l'anode de sortie, un dispositif
20 multiplicateur d'électrons sous forme d'un unique canal dont la surface intérieure présente une propriété d'émission secondaire.

Le channeltron selon l'invention présente alors une surface intérieure de canal au moins en partie
25 recouverte de la couche de nanodiamant présentée précédemment en référence aux premier et second modes de réalisation de l'invention, de préférence à partir de l'orifice d'entrée.

La couche de nanodiamant peut être obtenue et
30 déposée de manière identique ou similaire au procédé

décrit en référence au premier mode de réalisation de l'invention.

Le channeltron selon l'invention présente alors les avantages similaires ou identiques à ceux décrits en
5 référence au premier mode de réalisation de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons en
5 réflexion, pour détecteur de rayonnement
électromagnétique ou de flux ionique, comportant au
moins une structure active (2 ; 2-i) destinée à
recevoir un flux d'électrons incidents et à émettre en
réponse un flux d'électrons dits secondaires,
10 caractérisé en ce que ladite structure active (2 ;
2-i) comporte un substrat (3) sur lequel est disposée
une couche mince de nanodiamant (4) formée de
particules de diamant dont la taille moyenne est
inférieure ou égale à 100nm.
15
2. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon
la revendication 1, caractérisé en ce que la taille
moyenne des particules de diamant de ladite couche de
nanodiamant (4) est comprise entre 1nm et 10nm.
20
3. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon
la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite
couche de nanodiamant (4) présente une épaisseur
moyenne sensiblement inférieure à 50nm.
25
4. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon
l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé
en ce que ladite couche de nanodiamant (4) est au
contact du substrat (3), ledit substrat (3) étant
30 électriquement conducteur et porté à un potentiel
électrique prédéterminé.

5. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite couche de nanodiamant (4) repose sur une sous-couche (5) d'un matériau électriquement conducteur, ladite sous-couche (5) étant au contact dudit substrat (3) et ledit substrat (3) étant électriquement isolant.

6. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite sous-couche (5) est réalisée en Al_2O_3 et ZnO , ou en MgO et ZnO .

7. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite structure active (2) est une galette de microcanaux (2) dans laquelle chacun desdits microcanaux (12) traverse ledit substrat (3) à partir d'un orifice d'entrée (13A) pour le flux d'électrons incidents jusqu'à un orifice de sortie (13B) pour le flux d'électrons secondaires, ladite couche de nanodiamant (4) s'étendant sur la surface intérieure (14) de chacun desdits microcanaux (12) à partir de l'orifice d'entrée (13A) correspondant.

8. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite couche de nanodiamant (4) s'étend sur une longueur de microcanal (12) comprise entre une et trente fois le diamètre moyen des microcanaux (12).

9. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que ladite couche de nanodiamant (4) s'étend sur la surface intérieure (14) de chacun desdits microcanaux (12), jusqu'à une distance, par rapport audit orifice de sortie (13B) correspondant, comprise entre une et dix fois le diamètre moyen des microcanaux (12).

10 10. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que ladite couche de nanodiamant (4) s'étend sur tout le long de la surface intérieure (14) de chacun desdits microcanaux (12), jusqu'à l'orifice de sortie (13B) correspondant.

11. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon l'une quelconque des revendications 7 à 10 en ce qu'elles dépendent de la revendication 4, caractérisé en ce que ledit substrat (3) de ladite galette de microcanaux (2) est réalisé à partir de verre au plomb.

12. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon l'une quelconque des revendications 7 à 10 en ce qu'elles dépendent de la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que ledit substrat (3) de ladite galette de microcanaux (2) est réalisé à partir de verre et présente une concentration sensiblement nulle d'oxyde de plomb PbO.

13. Dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend une pluralité de structures actives (2-i), chaque structure active (2-i) étant une
5 dynode, disposées les unes par rapport aux autres de manière à multiplier successivement le flux d'électrons incidents, au moins une dynode (2-i) comportant un substrat (3) sur une face duquel s'étend au moins partiellement ladite couche de nanodiamant (4).

10

14. Système de détection d'un rayonnement électromagnétique ou d'un flux ionique, caractérisé en ce qu'il comporte :

- un dispositif d'entrée, pour recevoir le
15 rayonnement électronique ou le flux ionique et émettre en réponse un flux d'électrons dits primaires,

- un dispositif multiplicateur (1) d'électrons en réflexion selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour recevoir ledit flux d'électrons
20 primaires et émettre en réponse un flux d'électrons dits secondaires, et

- un dispositif de sortie, pour recevoir ledit flux d'électrons secondaires et émettre en réponse un signal de sortie.

25

15. Système de détection selon la revendication 14, caractérisé en ce que ladite couche de nanodiamant (4) est disposée de manière à recevoir ledit flux d'électrons primaires.

30

16. Système de détection selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que le système de détection est un tube photomultiplicateur, un tube intensificateur d'image, ou un tube de détection d'un
5 flux ionique.

17. Procédé de réalisation d'un dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il
10 comprend une étape de formation de la couche de nanodiamant (4) sur ledit substrat (3), ladite étape comportant la mise en contact au moins partiel dudit substrat (3) avec une solution colloïdale contenant des particules de diamant dont la taille moyenne est
15 inférieure ou égale à 100nm, dans un bain à ultrasons, pendant une durée prédéterminée.

18. Procédé de réalisation d'un dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon la revendication
20 17, caractérisé en ce que les particules de diamant présentent une taille moyenne inférieure ou égale à 10nm, ladite étape de bain à ultrasons étant précédée d'une étape de laminage des particules de diamant au moyen d'éléments de laminage à base de zirconium.

25

19. Procédé de réalisation d'un dispositif multiplicateur (1) d'électrons selon la revendication 18, caractérisé en ce que les particules de diamant sont préalablement obtenues par détonation.

30

1 / 4

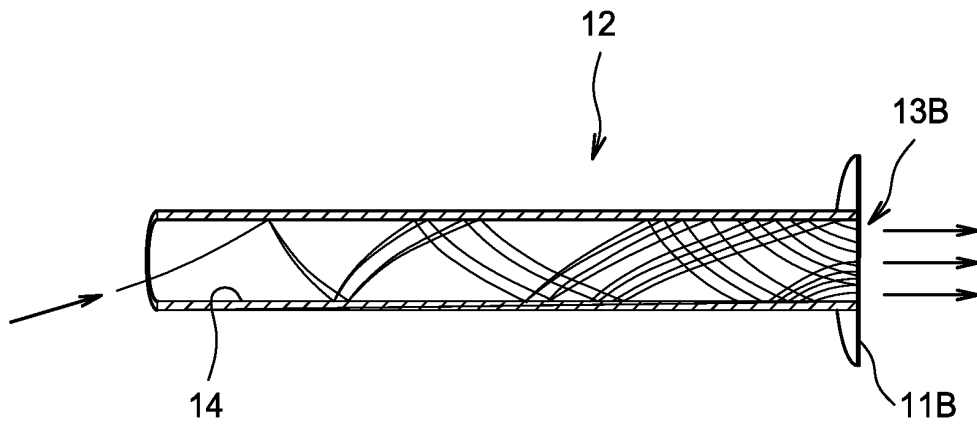


FIG. 1A

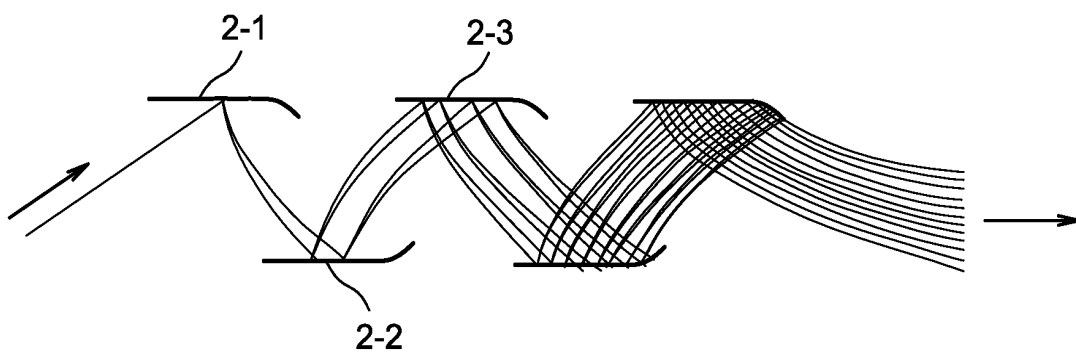


FIG. 1B

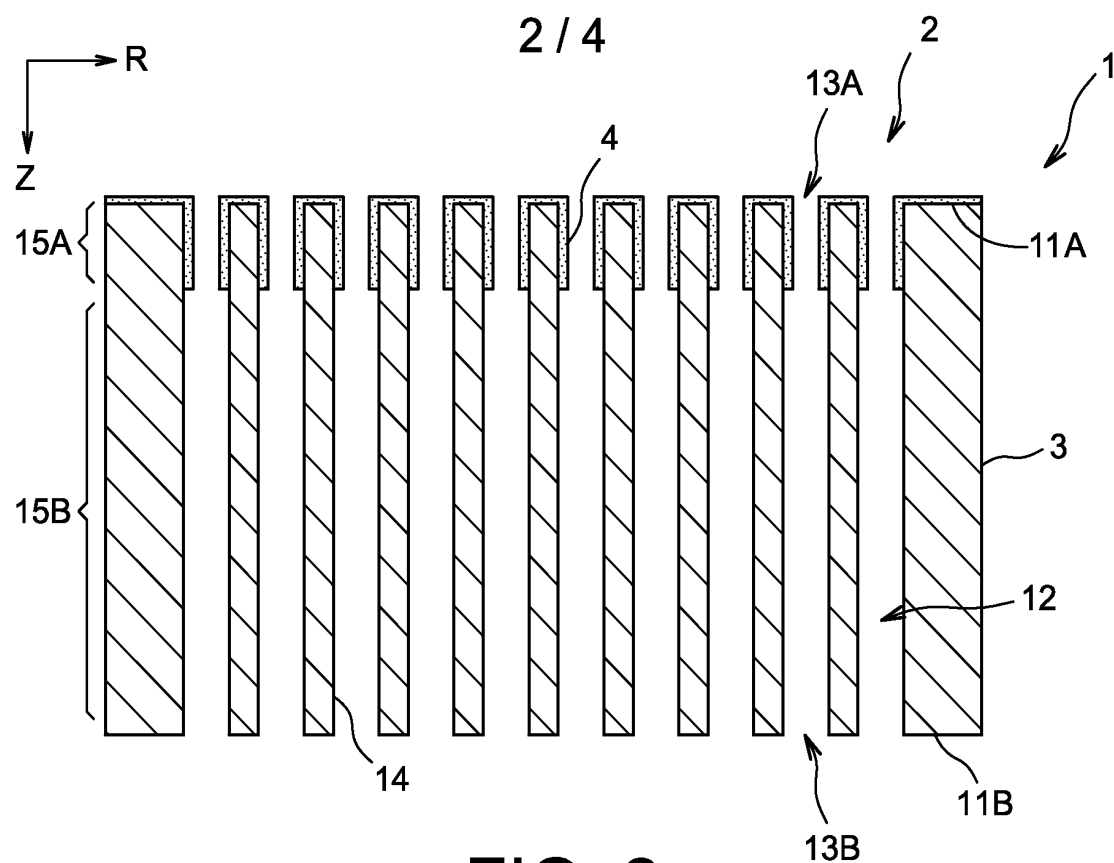


FIG. 2

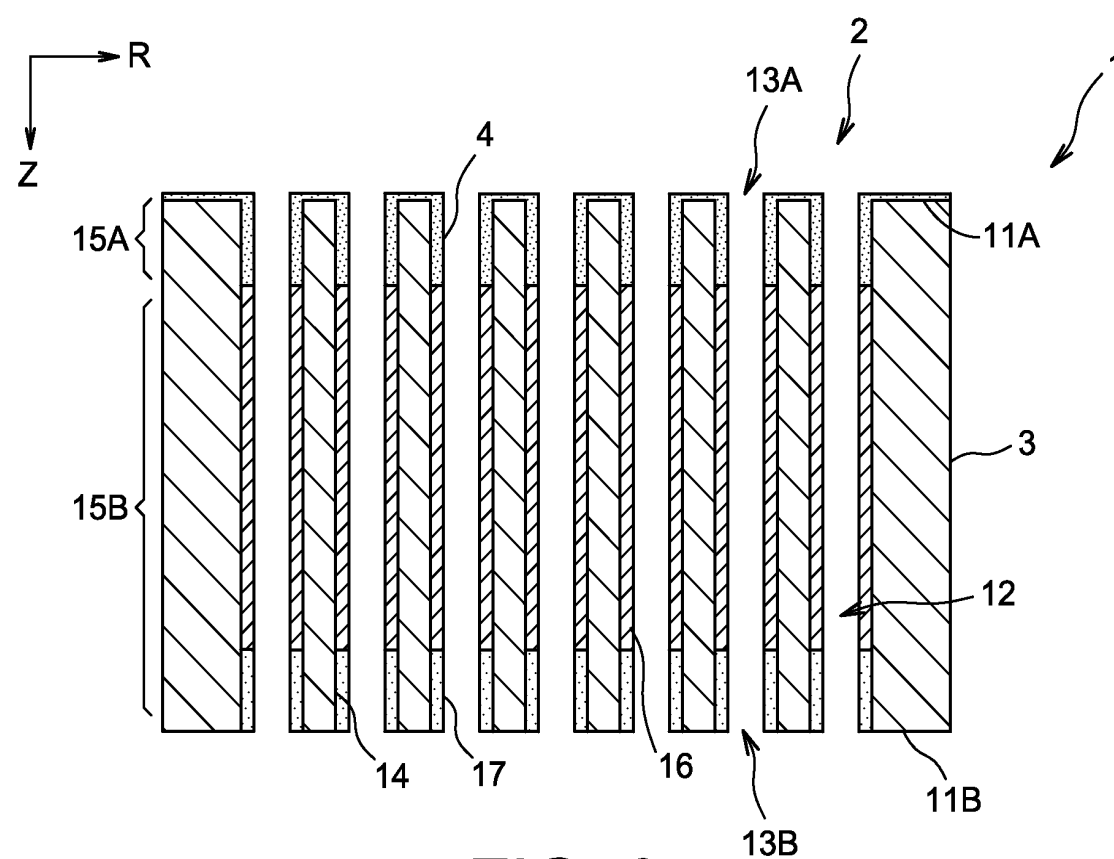


FIG. 3

3 / 4

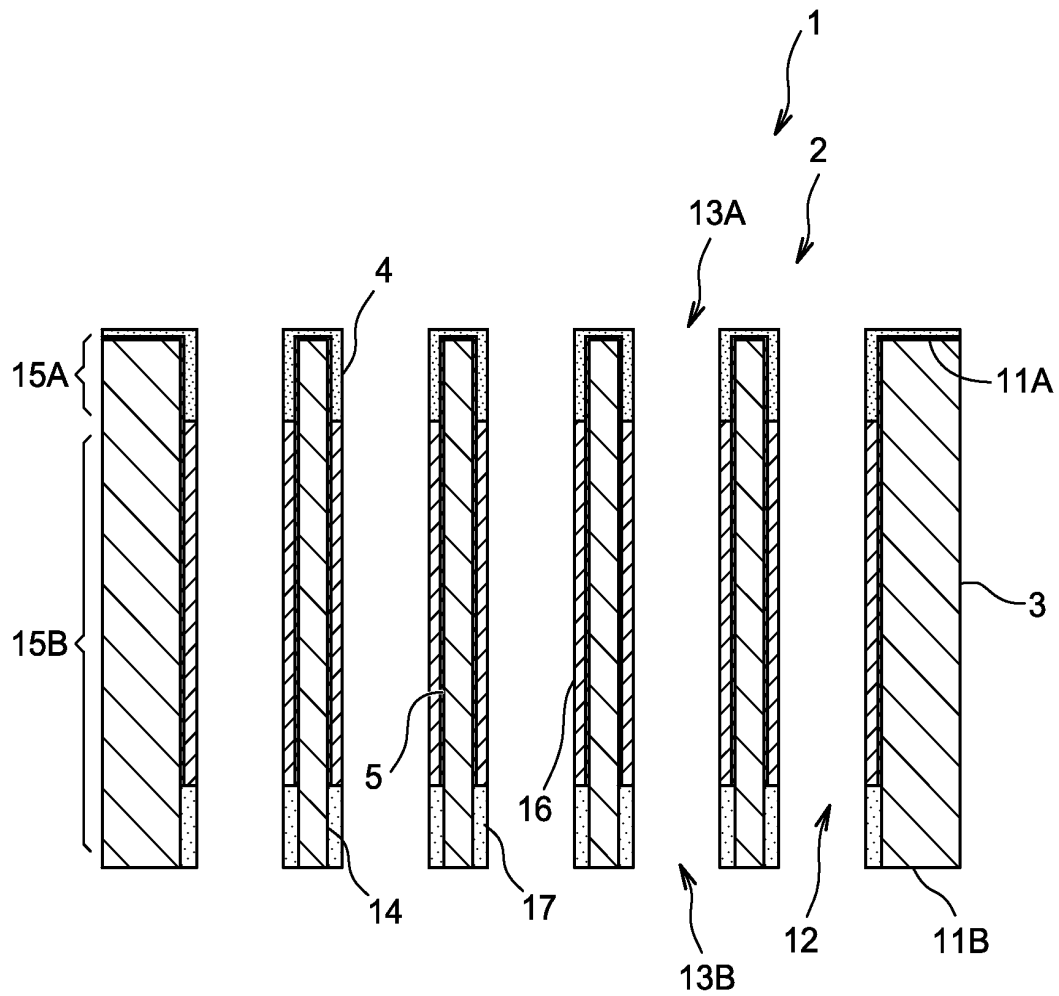


FIG. 4

4 / 4

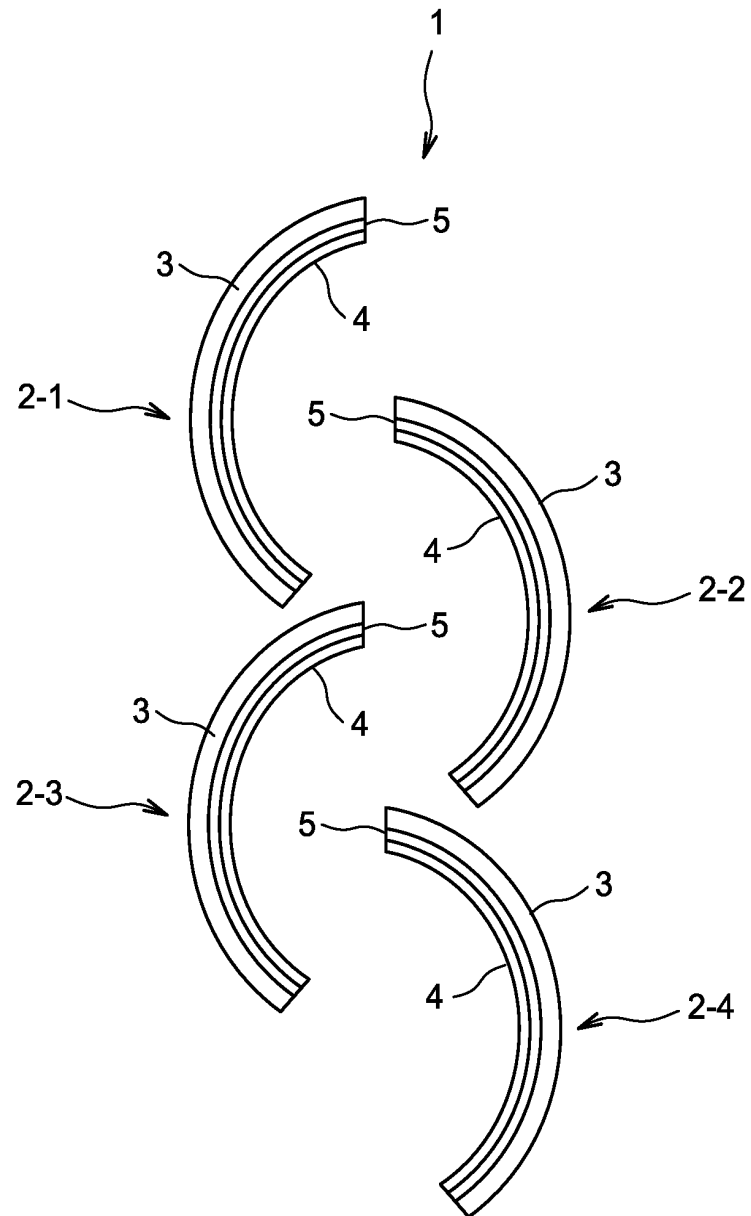


FIG. 5



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 745340
FR 1057276

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	LAPINGTON JON ET AL: "DETECTORS: Diamond dynodes create new breed of photon detectors", Laser Focus World, 25 août 2008 (2008-08-25), XP007918721, Extrait de l'Internet: URL:http://www.laserfocusworld.com/display_article/336816/12/none/none/WebX/detector_s:-diamond-dynodes-create-new-breed-of-photon-detector [extrait le 2011-05-23] * le document en entier *	1-16	H01J43/00 G01T1/00
A	FOX N A ET AL: "Properties of electron field emitters prepared by selected area deposition of CVD diamond carbon films", DIAMOND AND RELATED MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 9, no. 3-6, 1 avril 2000 (2000-04-01), pages 1263-1269, XP004199959, ISSN: 0925-9635, DOI: DOI:10.1016/S0925-9635(99)00262-9 * le document en entier *	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A,D	WILLIAMS ET AL: "Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond", CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 445, no. 4-6, 6 septembre 2007 (2007-09-06), pages 255-258, XP022233609, ISSN: 0009-2614, DOI: DOI:10.1016/J.CPLETT.2007.07.091 * le document en entier *	1-19	H01J B82Y
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 mai 2011		Loiseleur, Pierre	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 745340
FR 1057276

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	US 2009/315443 A1 (SULLIVAN NEAL T [US] ET AL) 24 décembre 2009 (2009-12-24) * abrégé; figure 2 * * alinéas [0048] - [0053] * -----	1-16	
A	US 2009/212680 A1 (TREMSIN ANTON [US] ET AL SULLIVAN NEAL T [US] ET AL) 27 août 2009 (2009-08-27) * alinéas [0023] - [0029]; figure 1C * -----	1-16	
A	US 5 680 008 A (BRANDES GEORGE R [US] ET AL) 21 octobre 1997 (1997-10-21) * le document en entier * -----	1-16	
A	EP 0 908 917 A2 (BURLE TECHNOLOGIES [US]) 14 avril 1999 (1999-04-14) * le document en entier * -----	1-16	
A	LI C C ET AL: "Preparation of clear colloidal solutions of detonation nanodiamond in organic solvents", COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 353, no. 1, 5 janvier 2010 (2010-01-05), pages 52-56, XP026794832, ISSN: 0927-7757 [extrait le 2009-10-24] * le document en entier * -----	17-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 mai 2011		Loiseleur, Pierre	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1057276 FA 745340**

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 **24-05-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009315443 A1	24-12-2009	EP 2308072 A2 WO 2010036429 A2	13-04-2011 01-04-2010
US 2009212680 A1	27-08-2009	EP 2257962 A2 WO 2009148643 A2	08-12-2010 10-12-2009
US 5680008 A	21-10-1997	AUCUN	
EP 0908917 A2	14-04-1999	DE 69829816 D1 DE 69829816 T2	25-05-2005 26-01-2006