

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/016525 A1

(43) Date de la publication internationale
30 janvier 2014 (30.01.2014)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
G01J 1/42 (2006.01) G01J 1/58 (2006.01)

(72) Inventeurs : FREYSZ, Eric; 6 Rue Vincent Van Gogh, F-33600 Pessac (FR). LETARD, Jean-François; 35 Allée des Pimprenelles, F-33610 Canejan (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051801

(74) Mandataires : CHAUVIN, Vincent et al.; Cabinet HARLE et PHELIP, 14-16 Rue Ballu, F-75009 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international :
25 juillet 2013 (25.07.2013)

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12 57263 26 juillet 2012 (26.07.2012) FR

(71) Déposants : UNIVERSITE DE BORDEAUX 1 [FR/FR]; 351 Cours de la Libération, F-33405 Talence (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

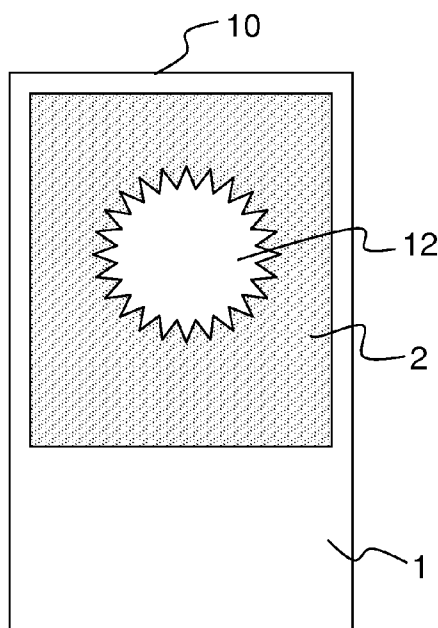
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD AND DEVICE FOR VIEWING A TERAHERTZ ELECTROMAGNETIC WAVE

(54) Titre : PROCÉDÉ ET DISPOSITIF DE VISUALISATION D'UN RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE TÉRAHERTZ

Figure 2



(57) Abstract : The invention relates to a method of viewing a terahertz electromagnetic wave, comprising a step of exposing a material to a terahertz electromagnetic wave having a power density equal to or above a determined power density threshold, in which said material comprises a spin transition compound, said spin transition being associated with a transition of the absorption coefficient of the material in the visible domain which translates as a change in the apparent colour thereof in the visible domain, for viewing the terahertz electromagnetic wave. The invention also relates to a device for viewing a terahertz electromagnetic wave, comprising: a substrate and a layer of material comprising a spin transition compound, said spin transition being associated with a transition of the absorption coefficient of the material in the visible domain which translates as a change in the apparent colour thereof in the visible domain when said layer is exposed to the terahertz electromagnetic wave.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de visualisation d'un rayonnement électromagnétique térahertz, comprenant une étape d'exposition d'un matériau à un rayonnement électromagnétique térahertz ayant une densité de puissance supérieure ou égale à un seuil prédéterminé de densité de

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/016525 A1



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))

puissance, dans laquelle ledit matériau comprend un composé à transition de spin, ladite transition de spin étant associée à une transition du coefficient d'absorption du matériau dans le domaine visible qui se traduit par une modification de sa couleur apparente dans le visible, pour visualiser ledit rayonnement électromagnétique térahertz. L'invention concerne également un dispositif de visualisation d'un rayonnement électromagnétique térahertz comprenant : un substrat et une couche de matériau comprenant un composé à transition de spin, ladite transition de spin étant associée à une transition du coefficient d'absorption du matériau dans le domaine visible qui se traduit par une modification de sa couleur apparente dans le visible lorsque ladite couche est exposée au rayonnement électromagnétique térahertz.

Procédé et dispositif de visualisation d'un rayonnement électromagnétique térahertz

Domaine technique

5 La présente invention concerne un procédé et un dispositif de visualisation d'un rayonnement électromagnétique situé dans le domaine spectral térahertz.

Dans le présent document, on entend par rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est inférieure au millimètre (ou submillimétrique) et, de préférence, supérieure à 30
10 microns. Le domaine des fréquences térahertz se situe donc entre le domaine optique de l'infrarouge et le domaine des rayonnements radioélectriques micro-onde.

Etat de la technique

Dans un montage optique, lorsque le spectre du rayonnement électromagnétique est situé en dehors du spectre visible, on utilise généralement un
15 moyen de visualisation de faisceau basé sur un système de conversion de fréquence vers le visible pour détecter, positionner ou observer la répartition spatiale de ce rayonnement électromagnétique.

Il existe différents types de moyens de visualisation en fonction du domaine spectral du rayonnement électromagnétique considéré.

20 Dans le domaine des faisceaux laser ultraviolet ou visible, on connaît des cartes de visualisation constituées d'un support cartonné qui permettent de détecter et d'observer la trace d'un faisceau et éventuellement la forme du faisceau au point d'impact sur la carte.

Dans le domaine des rayonnements infrarouge, on connaît aussi des écrans
25 phosphorescents basés sur le principe du piégeage d'électrons. Le document US5772916 décrit un écran comportant une poudre phosphorescente déposée sur un substrat. Exposés à un rayonnement infrarouge, les composés phosphorescents absorbent, piègent et stockent l'énergie reçue, puis réémettent un rayonnement dans le domaine visible. Sur la zone de l'écran phosphorescent éclairée par un rayonnement
30 infrarouge, apparaît alors une tache diffuse, dont l'intensité dépend de l'énergie stockée et de la densité de puissance du rayonnement infrarouge. En fonction de la nature du composé phosphorescent utilisé, la lumière réémise par l'écran peut apparaître de couleur orangée, verte ou bleue. On peut ainsi détecter ou localiser aisément une source de rayonnement infrarouge. Le document US6340820 décrit une
35 carte de visualisation comprenant des phosphores offrant une alternative bas coût aux systèmes électroniques plus complexes de détection et de mesure du profil de faisceaux infrarouge. Une carte phosphorescente étant un dispositif passif, sa mise en œuvre est extrêmement simple.

Par ailleurs, les cartes de visualisation phosphorescentes sont suffisamment sensibles pour permettre de visualiser un rayonnement infrarouge émis par une diode électroluminescente. Toutefois, la sensibilité des cartes de visualisation phosphorescentes dans le proche infrarouge dépend de l'éclairement ambiant. Si on utilise une carte de visualisation phosphorescente dans le noir, le seuil de détection peut être extrêmement bas (de l'ordre de $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). Par contre, si on utilise la même carte en présence d'un éclairement ambiant à la lumière du jour, le seuil de détection à un rayonnement infrarouge augmente fortement (de l'ordre de $500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).

D'autre part, l'utilisation des cartes de visualisation phosphorescentes rencontre des limites pour des rayonnements infrarouge de longueur d'onde supérieure à deux microns ou de forte densité de puissance. Un rayonnement de forte densité de puissance peut brûler une carte de visualisation phosphorescente. Dans ce cas, on utilise une lampe ultraviolette (UV) pour éclairer la surface sensible de composé phosphorescent afin de visualiser la trace du faisceau infrarouge. Cette méthode est évidemment beaucoup moins pratique qu'une visualisation directe. Dans tous les cas, des cartes de visualisation phosphorescentes sont inefficaces pour visualiser un rayonnement infrarouge lointain ou un rayonnement térahertz.

On connaît aussi du document US5130828 un dispositif de visualisation infrarouge à base de cristaux liquides cholestériques sur fond noir, dont la couleur réfléchie varie en fonction de la température. Lors de l'exposition d'un tel dispositif à un faisceau de rayonnement infrarouge moyen, la température locale varie en fonction de l'énergie infrarouge absorbée. Cette élévation de température se traduit par un changement de couleur de la lumière visible ambiante réfléchie par le dispositif à cristaux liquides. L'intensité du changement de couleur apparent est ainsi fonction de l'énergie totale absorbée localement. Ces dispositifs à cristaux liquides cholestériques ont pour inconvénients majeurs une faible sensibilité aux rayonnements infrarouge et une grande sensibilité à leur environnement, notamment aux variations de température ambiante. Les dispositifs à cristaux liquides sont assez coûteux. De plus, ces dispositifs à cristaux liquides ne conviennent pas pour la visualisation de faisceaux térahertz qui sont très faiblement énergétiques.

Les développements dans le domaine des rayonnements électromagnétique de fréquence térahertz sont actuellement en plein essor. Les rayonnements électromagnétiques térahertz ont la propriété d'être non-ionisants et faiblement énergétiques. De nombreux matériaux non conducteurs, tels que le bois, le papier, le carton, les plastiques ou les tissus sont transparents aux rayonnements térahertz, tandis que l'eau absorbe fortement dans le domaine térahertz. Ces propriétés laissent présager de nombreuses applications. Il existe des systèmes de conversion (bolomètres, pyromètres...) d'un rayonnement térahertz en rayonnement infrarouge

(caméra infrarouge) puis en rayonnement visible. Toutefois, ces systèmes de conversion térahertz-infrarouge sont lents et très coûteux.

Il existe un besoin pour un procédé et un dispositif de visualisation de faisceau électromagnétique térahertz peu coûteux, facile à mettre en œuvre, présentant un seuil de sensibilité bas à l'exposition de rayonnement térahertz, tout en étant peu sensible aux variations d'éclairement ou de température ambiante.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients et propose plus particulièrement un procédé de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz comprenant l'étape suivante : exposer un matériau comprenant un composé à transition de spin à un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz ayant une densité de puissance supérieure ou égale à un seuil prédéterminé de densité de puissance, de manière à induire localement dans ledit matériau une transition de spin, ladite transition de spin étant associée à une transition du coefficient d'absorption du matériau dans le domaine visible qui se traduit par une modification de sa couleur apparente dans le visible, pour visualiser ledit rayonnement électromagnétique térahertz.

Le procédé de visualisation selon l'invention permet ainsi de rendre visible la trace d'un rayonnement électromagnétique térahertz, par simple exposition d'un matériau à ce rayonnement térahertz, qui change de couleur lorsqu'il est exposé à une densité de puissance de rayonnement térahertz supérieure à un seuil. Le procédé permet ainsi très facilement de visualiser le trajet d'un rayonnement électromagnétique térahertz. La concentration de composé à transition de spin dans le matériau peut être de quelques pourcents.

Selon un mode de réalisation particulier, l'étape consistant à exposer ledit matériau à un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz est apte à induire une transition de spin irréversible à température ambiante.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'étape consistant à exposer ledit matériau à un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz est apte à induire une transition de spin réversible à température ambiante.

De façon préférée, le seuil prédéterminé de densité de puissance du rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz est compris entre 1 mW/cm² et 1 W/cm².

Plus particulièrement, la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz est supérieure à 30 microns et inférieure à 1 mm.

L'invention propose également un dispositif de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz comprenant :

- un substrat ; et
- une couche de matériau comprenant un composé à transition de spin, ladite transition de spin étant associée à une transition du coefficient d'absorption

du matériau dans le domaine visible qui se traduit par une modification de sa couleur apparente dans le visible pour visualiser ledit rayonnement électromagnétique térahertz lorsque ladite couche mince d'un matériau à transition de spin est exposée audit rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz avec une densité de puissance supérieure ou égale à un seuil prédéterminé de densité de puissance.

D'autres caractéristiques non limitatives et avantageuses d'un dispositif de visualisation conforme à l'invention sont les suivantes :

- le composé à transition de spin comporte un composé organo-métallique à base d'ions fer(II) ayant une température de transition T_H d'un état bas spin vers un état haut spin comprise entre +5 K et +20 K au dessus de la température ambiante ;
- le substrat comporte une feuille de papier, de carton, de métal, la couche de matériau comprenant un composé à transition de spin étant déposée sur une face du substrat.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le dispositif de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz comporte en outre au moins un autre composant disposé entre le substrat et la couche du matériau comprenant un composé à transition de spin.

Selon une variante de ce mode de réalisation, ledit au moins un autre composant comporte des plots d'un matériau thermiquement conducteur, une couche de matériau absorbant au rayonnement térahertz et/ou une couche d'un matériau présentant un contraste d'indice de réfraction dans le domaine visible avec le matériau à transition de spin.

L'invention trouvera une application particulièrement avantageuse dans les cartes de visualisation de faisceaux électromagnétiques térahertz.

La présente invention concerne également les caractéristiques qui ressortiront au cours de la description qui va suivre et qui devront être considérées isolément ou selon toutes leurs combinaisons techniquement possibles.

Cette description donnée à titre d'exemple non limitatif fera mieux comprendre comment l'invention peut être réalisée en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente une vue de face d'une carte de visualisation selon un mode de réalisation de l'invention, le matériau à transition de spin étant dans un état de spin uniforme ;
- la figure 2 représente une vue de face de la carte de visualisation de la figure 1 pendant ou après exposition à un rayonnement électromagnétique térahertz ;
- la figure 3 représente une vue en coupe d'un dispositif de visualisation selon un mode de réalisation particulier de l'invention ;
- la figure 4 représente une photographie d'un écran de visualisation à base d'un composé à transition de spin avant exposition à un faisceau THz ;

- la figure 5 représente une photographie de l'écran de visualisation de la figure 4 après exposition à un faisceau THz de 6mW à 600 GHz.

Description détaillée

Une constatation faisant partie de la présente invention est que, dans certaines conditions, certains matériaux dits à transition de spin peuvent, de manière surprenante, être sensibles à un rayonnement électromagnétique térahertz, alors que ce rayonnement électromagnétique térahertz est très faiblement énergétiques.

On connaît des composés à transition de spin, notamment décrits dans les documents FR2894581 et FR2963015. Un composé à transition de spin est capable de changer d'état de spin, par exemple entre un état bas spin (BS) et un état haut spin (HS), la transition étant provoquée par un changement de température, chauffage ou refroidissement. Les composés à transition de spin trouvent en particulier des applications comme pigments thermochromes. Plus précisément, un composé à transition de spin présente, en fonction de la température, une transition de spin, qui est généralement associée à une transition de son spectre d'absorption et se traduit par une modification de sa couleur apparente dans le visible. Un matériau à transition de spin passe ainsi d'une première couleur (généralement rose dans l'état BS) à basse température à une deuxième couleur (généralement blanche dans l'état HS) lorsque la température augmente au dessus d'un seuil de température T_H . Inversement, lorsque la température passe en dessous d'un certain seuil de température T_B , on observe une transition de spin associée au changement de couleur inverse. Selon la nature physico-chimique du matériau à transition de spin, la plage de transition en température pour commuter d'un état de spin à l'autre état de spin peut s'étaler sur quelques degrés à une dizaine de degrés. En outre, de nombreux matériaux à transition de spin présentent une boucle d'hystérésis thermique. Il est aussi connu du document FR2894581 qu'à haute énergie optique, des effets photo-induits peuvent provoquer la commutation de l'état HS à l'état BS. Le document FR2963015 décrit la photocommutation d'un matériau à transition de spin de l'état bas spin à l'état haut spin sous exposition à un rayonnement laser infrarouge à température ambiante, par un effet thermique.

Toutefois, il n'est pas connu que les matériaux à transition de spin puissent être sensibles aux rayonnements électromagnétiques térahertz qui sont très faiblement énergétiques.

Le fait que les matériaux à transitions de spin puissent réagir sous l'effet d'une exposition à un rayonnement térahertz est *a priori* surprenant car un rayonnement électromagnétique térahertz est un rayonnement électromagnétique très faiblement énergétique, chaque photon térahertz générant une énergie beaucoup plus faible qu'un photon visible ou infrarouge.

Or on observe une commutation de couleur d'un composé à transition de spin, lorsque ce composé à transition de spin est exposé à un rayonnement térahertz de puissance suffisante.

Ce nouvel effet est indépendant des effets de photocommutation observés précédemment.

On propose un procédé et un dispositif de visualisation d'un rayonnement térahertz basé sur l'utilisation d'un matériau comprenant un composé à transition de spin réagissant sur une plage de température prédéfinie. Préférentiellement, on choisit un matériau à transition de spin qui réagit à température ambiante, dont les températures de transition T_H et T_B sont situées au dessus de la température ambiante, ce qui permet d'enregistrer une trace du faisceau de manière non permanente. Alternativement, on peut aussi choisir un matériau à une température ambiante située à l'intérieur de la boucle d'hystérésis, ce qui permet de garder une trace du faisceau térahertz pendant le temps nécessaire à l'observation puis de l'effacer par chauffage ou refroidissement. De façon préférée, on utilise un composé à transition de spin ayant une plage de transition la plus abrupte possible, c'est-à-dire que le changement d'état de spin de la totalité du composé à transition de spin s'étale sur une plage de transition étroite en température. Avantageusement, la plage de transition présente une largeur comprise entre 1 et 10 Kelvin.

Avantageusement, on choisit un matériau à transition de spin ayant un température de transition de spin de l'état de spin à basse température vers l'état spin à haute température, telle que cette température de transition est située dans une gamme comprise entre +5 degrés et +20 degrés au dessus de la température ambiante. Ainsi, le matériau à transition de spin est peu sensible aux variations ambiantes de quelques degrés de température ambiante et ne commute pas spontanément.

Plus l'écart entre la température ambiante et la température de transition est grand, plus la densité de puissance nécessaire pour obtenir la commutation du matériau à transition de spin est élevée et plus le seuil de sensibilité de la carte de visualisation est élevé.

On peut citer les composés à transition de spin décrits dans les documents de brevet FR2894581 et FR2917410 qui se présentent sous forme de particules micrométriques ou nanométriques. Ces composés présentent une variété de couleurs dans chaque état de spin en fonction de la composition, la concentration, la dimension et la forme des particules.

La figure 1 représente schématiquement un dispositif de visualisation selon un mode de réalisation de l'invention sous la forme d'une carte de visualisation. La carte de visualisation 10 comprend un support (1) et une couche de matériau comprenant un composé à transition de spin (2). La couche de matériau (2) peut être constituée d'un

composé à transition de spin à l'état brut (par exemple sous forme de poudre compacte) ou d'une matrice solide incorporant des particules de composé à transition de spin dispersées. La matrice solide peut être sélectionnée parmi une peinture, un vernis, une matrice polymère (PVC, PMMA...). La couche de matériau (2) peut
5 comprendre un mélange de différents composés à transition de spin. Le support (1) peut par exemple être une feuille de carton, de papier épais, de plastique transparent ou encore un support en bois. Sur la figure 1, la couche de matériau à transition de spin est dans un état de spin uniforme, par exemple l'état bas spin à température ambiante (environ 300 K), avant d'être exposée à un rayonnement térahertz. A titre
10 d'exemple, la couche de matériau à transition de spin (2) est de couleur blanche dans l'état bas spin.

La carte de visualisation peut être réalisée par pulvérisation d'une poudre de nano- ou microparticules de composé à transition de spin. Alternativement, la carte de visualisation peut être réalisée par application d'une couche de peinture ou de vernis
15 chargé en nano- ou microparticules de composé de fer(II) à transition de spin. Cette peinture peut être déposée avec ou sans couche d'accroche sur différents types de substrats (papier, matière plastique, bois...).

Sur la figure 2, on a représenté schématiquement la carte de visualisation (10) pendant ou après son exposition à un rayonnement térahertz. Lorsque la carte de visualisation (10) est placée pendant une durée suffisante sur le trajet optique d'un
20 rayonnement térahertz de densité de puissance supérieure à un seuil, la couche de matériau à transition de spin (2) commute localement, par exemple de l'état bas spin vers l'état haut spin, et change de couleur localement.

Plus précisément, la commutation d'état de spin et le changement de couleur associé apparaissent sur une zone (12) où la densité de puissance du rayonnement
25 térahertz est supérieure à un seuil, tandis que le reste de la couche de matériau à transition de spin (2) reste dans la couleur de l'état bas spin. Après exposition de la carte à un rayonnement térahertz, la couche de matériau à transition de spin devient par exemple transparente (état HS) dans le domaine visible sur la zone (12) exposée à
30 un rayonnement de densité supérieure au seuil. La zone (12) n'émet pas de lumière visible (contrairement à un matériau phosphorescent), mais son spectre d'absorption dans le visible change si bien que sa couleur change. En dehors de la zone (12), le matériau est exposé à une densité de puissance du rayonnement térahertz inférieure au seuil et le matériau reste dans l'état BS de couleur blanche.

On peut ainsi détecter la présence d'un rayonnement térahertz. Lorsque la
35 surface de la zone sensible (2) est supérieure à la taille du rayonnement térahertz à laquelle la carte de visualisation est exposée, on peut aussi visualiser la forme de ce rayonnement. Si le temps de relaxation du matériau à transition de spin est

suffisamment long, il est possible d'observer l'impact du rayonnement térahertz sur la carte de visualisation, après avoir retiré celle-ci du trajet optique de ce rayonnement.

Plus précisément, la valeur du seuil de densité de puissance qui permet de commuter d'état de spin dépend notamment du coefficient d'absorption térahertz des particules à transition de spin et du spectre du rayonnement électromagnétique térahertz. On observe que le coefficient d'absorption des particules à transition de spin varie fortement en fonction de la nature physico-chimique du composé à transition de spin, de la forme (matériau brut ou particules distribuées dans une matrice), de la taille des grains (micro- ou nanoparticules), de la forme des particules et de leur distribution. Ainsi, des nanoparticules isolées peuvent subir une transition de spin avec très peu d'énergie et permettre de visualiser un faisceau térahertz à la fois peu énergétique et peu puissant. Au contraire, un matériau brut nécessite une plus forte densité de puissance pour commuter d'état de spin.

D'autre part, il est possible d'ajuster le seuil de sensibilité d'un composé à transition de spin par des additifs greffés au composé à transition de spin pour permettre d'augmenter la sensibilité au rayonnement térahertz. Les additifs peuvent par exemple être des composés fluorescents.

Dans le domaine infrarouge, un dispositif à base de matériaux à transition de spin présente un seuil de sensibilité compris entre 10 mW/cm² et quelques centaines de mW/cm².

De manière surprenante, dans le domaine térahertz, une carte de visualisation à base d'un matériau à transition de spin présente un seuil de sensibilité pour une densité de puissance du rayonnement térahertz de l'ordre de 1 mW/cm². Ce seuil de sensibilité au rayonnement térahertz est donc inférieur au seuil de densité de puissance de transition de spin lors de l'exposition à un rayonnement infrarouge. Cet effet provient de la très forte absorption de ces matériaux à transition de spin au rayonnement térahertz. L'effet d'absorption semble supérieur pour des nanoparticules dispersées dans une matrice par comparaison avec un matériau à transition de spin à l'état brut. Les matériaux à transition de spin peuvent donc présenter une grande sensibilité à un rayonnement électromagnétique térahertz.

On a ainsi fabriqué un dispositif de visualisation fonctionnant de préférence entre 1 et 6 THz. De préférence, la longueur d'onde du rayonnement térahertz est submillimétrique et supérieure à 10 microns. De manière encore plus préférentielle, la longueur d'onde du rayonnement térahertz est supérieure à 30 microns.

La durée de l'exposition nécessaire pour permettre de visualiser le rayonnement térahertz dépend de nombreux paramètres, entre autres du coefficient d'absorption du matériau comprenant le composé à transition de spin, de la forme des grains et du temps de réponse du matériau à transition de spin. Le temps de réponse peut aller de

quelques millisecondes à quelques dizaines de secondes, suivant la sensibilité du matériau.

On observe que plus la température T_B de commutation de l'état HS vers l'état BS est basse, plus le temps de relaxation pour revenir à l'état BS est long.

La figure 3 représente schématiquement une vue en coupe d'un dispositif de visualisation selon un mode de réalisation particulier de l'invention, particulièrement adapté à la visualisation d'un rayonnement térahertz. Le dispositif de visualisation (20) comprend un substrat (1) et un empilement de couches de différents matériaux. Le dispositif de la figure 2 comporte des plots métalliques (4), une couche absorbante (3), une couche de contraste (5) et une couche de matériau à transition de spin (2). La couche absorbante (3) est déposée sur le substrat (1) et sur les plots métalliques. La couche de contraste (5) est déposée sur la couche absorbante. La couche de matériau à transition de spin (2) est déposée sur la couche de contraste (5). Avantageusement, la couche absorbante (3) est en noir de carbone pour permettre d'absorber le rayonnement. De façon avantageuse, les plots métalliques (4) sont en argent pour homogénéiser la température du dispositif. La couche de contraste (5) est par exemple une couche de vernis blanc qui permet d'améliorer le contraste du changement de couleur de la couche de matériau à transition de spin (2). La couche de matériau à transition de spin (2) comporte un matériau à transition de spin sous forme de poudre compacte ou encore incorporé sous forme de particules dispersée dans une matrice. Il est possible d'incorporer un composé à transition de spin en quantité contrôlée dans différentes matrices, par exemple dans une matrice polymère. Les particules ou nanoparticules de matériau à transition de spin peuvent être incorporées à une peinture ou un vernis destiné à être appliqué en couche mince sur un substrat. L'épaisseur des couches (2, 3 et 5) peut être nanométrique ou micrométrique. L'absorption du rayonnement peut être assurée directement par les particules de matériau à transition de spin, par la matrice du matériau contenant les composés à transition de spin, par la couche absorbante (3) et/ou par le substrat (1).

Différentes variantes basées sur l'utilisation de certaines des couches indiquées ci-dessus entre le substrat (1) et la couche de matériau à transition de spin (2) sont réalisables selon les applications. Il est aussi possible de protéger la couche de matériau à transition de spin en l'encapsulant par une couche protectrice.

L'effet de transition de spin associé à une transition de couleur est observé même dans le cas où une couche de matériau à transition de spin est déposée sur un support non absorbant à ce rayonnement térahertz. Toutefois, la couche absorbante (3) et les plots métalliques (4) peuvent permettre d'augmenter l'absorption de rayonnement térahertz et ainsi améliorer la visualisation du faisceau de rayonnement térahertz.

Différentes cartes de visualisation présentant des seuils de sensibilité différentes sont fabriquées à partir de différents composés à transition de spin, en différentes concentration, sur différents substrats et avec différentes couches absorbantes ou de contraste... Ces différentes combinaisons permettent de proposer toute une gamme de
5 cartes de visualisation ayant des temps de commutation différents et des seuils de sensibilité différents en fonction de la puissance et de l'énergie du rayonnement électromagnétique térahertz que l'on cherche à visualiser.

Il existe différentes sources de rayonnement térahertz continues ou pulsées. Par exemple, on utilise une source de rayonnement térahertz de type gun source, qui
10 génère un rayonnement ayant une énergie de l'ordre du milliwatt. Si nécessaire, pour éliminer un rayonnement infrarouge, on place par exemple un filtre passe haut qui rejette un rayonnement infrarouge de longueur d'onde inférieure à $\sim 20 \mu\text{m}$ et laisse passer un rayonnement térahertz de longueur d'onde supérieure à $\sim 20 \mu\text{m}$.

On constate que le seuil de sensibilité du dispositif de visualisation est inférieur
15 dans le domaine térahertz au seuil de sensibilité dans le domaine infrarouge. En effet, dans le domaine térahertz, une carte de visualisation à base d'un matériau à transition de spin présente un seuil de sensibilité pour une densité de puissance du rayonnement térahertz de l'ordre de 1 mW/cm^2 pour un rayonnement de fréquence comprise entre 1 THz et 6 THz. Ce seuil de sensibilité au rayonnement térahertz est donc inférieur au
20 seuil de densité de puissance de transition de spin lors de l'exposition à un rayonnement infrarouge (au minimum de 10 mW/cm^2).

Cet effet de sensibilité est significatif de la très forte absorption des matériaux à transition de spin dans le domaine térahertz. Le coefficient d'absorption d'un matériau comprenant un composé à transition de spin peut atteindre 90% dans le domaine
25 térahertz alors qu'il n'est que de 0,01% dans le domaine infrarouge.

Les figures 4 et 5 illustrent un exemple de réalisation d'un écran de visualisation de faisceau THz selon l'invention.

La figure 4 représente une photographie d'un écran de visualisation (10) à base d'un composé à transition de spin avant exposition à un faisceau THz. La photographie
30 est réalisée par un appareil photographique dans le visible. La légère non uniformité de teinte de la photographie est due à l'éclairement non uniforme généré par le flash de l'appareil photographique. L'écran de visualisation (10) est de couleur uniforme correspondant à un état de spin uniforme sur toute la surface.

La figure 5 représente une photographie de l'écran de visualisation (10)
35 de la figure 4 après exposition à un faisceau THz de 6mW à 600 GHz. La tache plus claire au centre correspond à la zone (12) impactée par le faisceau THz. La zone (12) a subi une transition de spin et un changement de couleur associé. En dehors de la zone (12), le reste de la surface de la carte de visualisation (10) n'a pas subi de transition de

spin, ni de changé de couleur. La tache claire s'efface lentement si on bloque le faisceau THz et la carte reprend sa couleur uniforme de la figure 4.

L'invention permet de visualiser un rayonnement dans le domaine des longueurs d'onde submillimétriques ou des fréquences térahertz.

5 L'invention met à profit la forte absorption des matériaux à transition de spin dans le domaine térahertz pour permettre de visualiser un rayonnement térahertz à partir d'une densité de puissance relativement faible.

10 L'invention apporte une réponse simple et efficace à un problème récurrent dans le domaine térahertz de visualisation d'un rayonnement électromagnétique dans un domaine de fréquence invisible à l'œil nu et peu énergétique.

15 L'invention permet de localiser des faisceaux laser des sources de rayonnement THz. L'invention permet aussi de caractériser la répartition d'un faisceau laser d'un rayonnement THz. Par conséquent, l'invention facilite le réglage d'un montage optique THz. L'invention permet d'étendre considérablement le domaine spectral de visualisation notamment vers le THz.

20 De façon avantageuse, les matériaux utilisables présentent une large gamme de couleurs de visualisation dans le visible. Les molécules organo-métalliques des matériaux à transition de spin peuvent supporter des températures pouvant aller jusqu'à 250°C. La mise en œuvre du dispositif et du procédé de visualisation de l'invention est peu onéreuse. De plus, l'invention est peu sensible aux variations de température ambiante ou d'éclairage ambiant.

25 L'utilisation de différents matériaux à transition de spin ayant différents seuils de transition en fonction de la densité de puissance du rayonnement térahertz permet d'obtenir des dispositifs de visualisation ayant une sensibilité différente. Il est ainsi possible d'ajuster la sensibilité du dispositif et procédé de visualisation en fonction de la puissance du rayonnement que l'on cherche à visualiser.

REVENDICATIONS

1. Procédé de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz comprenant l'étape suivante :
 - 5 – exposer un matériau comprenant un composé à transition de spin à un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz ayant une densité de puissance supérieure ou égale à un seuil prédéterminé de densité de puissance, de manière à induire localement dans ledit matériau une transition de spin, ladite transition de spin étant associée à une transition
10 du coefficient d'absorption du matériau dans le domaine visible qui se traduit par une modification de sa couleur apparente dans le visible pour visualiser ledit rayonnement électromagnétique térahertz.
2. Procédé de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz selon la revendication 1, dans lequel l'étape consistant à exposer ledit
15 matériau à un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz est apte à induire une transition de spin irréversible à température ambiante.
3. Procédé de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz selon la revendication 1, dans lequel l'étape consistant à exposer ledit matériau à un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz est apte à
20 induire une transition de spin réversible à température ambiante.
4. Procédé de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le seuil prédéterminé de densité de puissance du rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz est compris entre 1 mW/cm² et 1 W/cm².
- 25 5. Procédé de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique térahertz est supérieure à 30 microns et inférieure à 1 mm.
6. Dispositif de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence
30 térahertz comprenant :
 - un substrat (1) ;
 - une couche de matériau comprenant un composé à transition de spin (2), ladite transition de spin étant associée à une transition du coefficient d'absorption du matériau dans le domaine visible qui se traduit par une
35 modification de sa couleur apparente dans le visible pour visualiser ledit rayonnement électromagnétique térahertz lorsque ladite couche de matériau à transition de spin (2) est exposée à un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz avec une densité de puissance supérieure ou égale à un seuil prédéterminé de densité de puissance.

7. Dispositif de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz selon la revendication 6, dans lequel le composé à transition de spin comporte un composé organo-métallique à base d'ions fer(II) ayant une température de transition T_H d'un état bas spin vers un état haut spin comprise
5 entre +5 K et +20 K au dessus de la température ambiante.
8. Dispositif de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz selon la revendication 6 ou 7 dans lequel le substrat (1) comporte une feuille de papier, de carton, de métal, la couche de matériau comprenant un composé à transition de spin étant déposée sur une face du substrat.
- 10 9. Dispositif de visualisation d'un rayonnement électromagnétique de fréquence térahertz selon l'une des revendications 6 à 8 comportant en outre au moins un autre composant disposé entre le substrat (1) et la couche de matériau comprenant un composé à transition de spin (2).
- 15 10. Dispositif de visualisation d'un rayonnement électromagnétique térahertz selon la revendication 9 dans lequel ledit au moins un autre composant comporte des plots (4) d'un matériau thermiquement conducteur, une couche de matériau absorbant au rayonnement térahertz (3) et/ou une couche (5) d'un matériau présentant un contraste d'indice de réfraction dans le domaine visible avec le matériau à transition de spin.

Figure 1

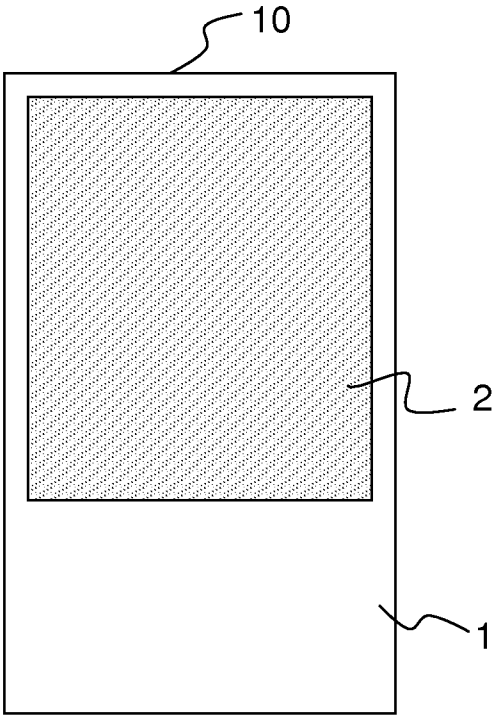


Figure 2

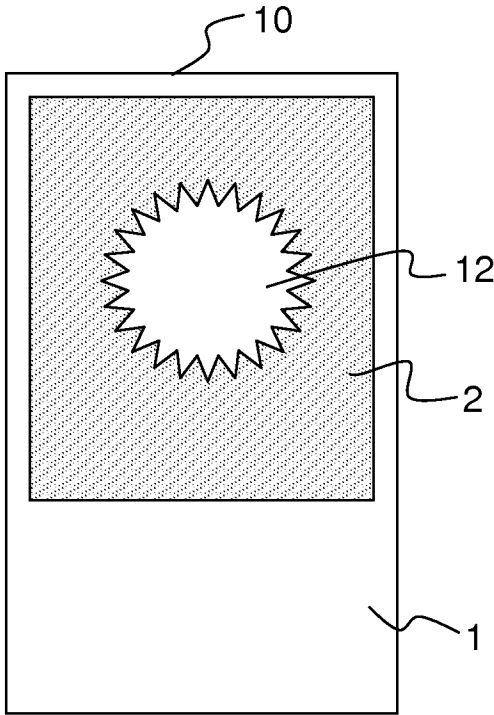


Figure 3

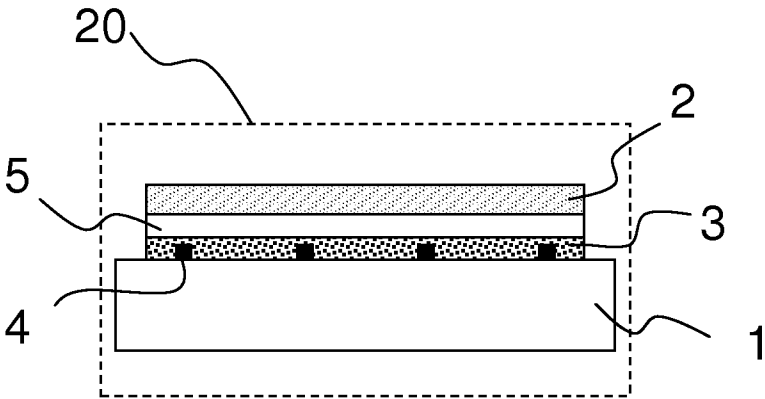
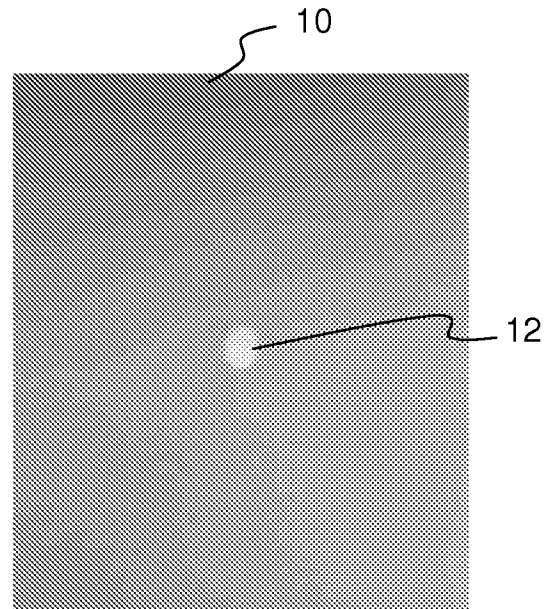


Figure 4



Figure 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01J1/42 G01J1/58
ADD.

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)
G01J H01S

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, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 631 767 A (DODGE TIMOTHY J [US] ET AL) 20 May 1997 (1997-05-20) abstract; figure 3 column 2, lines 30-50 column 3, lines 13-25 column 5, lines 44-54 column 6, lines 29-36 column 7, lines 60-65	1-10
A	US 2001/054696 A1 (REBANE ALEKSANDER [US] ET AL) 27 December 2001 (2001-12-27) abstract; figures 5, 6 paragraphs [0002] - [0005], [0030] - [0032], [0055] ----- -/-	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

18 September 2013

Date of mailing of the international search report

01/10/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Varelas, Dimitrios

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/051801

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NGUEMA E ET AL: "Tunable photonic crystals controlled by spin-crossover material in Terahertz range", INFRARED AND MILLIMETER WAVES, 2007 AND THE 2007 15TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON TERAHERTZ ELECTRONICS. IRMMW-THZ. JOINT 32ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON, IEEE, PISCATAWAY, NJ, USA, 2 September 2007 (2007-09-02), pages 970-972, XP031249916, ISBN: 978-1-4244-1438-3 page 1, left-hand column, lines 1-8 page 1, right-hand column, lines 1-16 Section III; page 3 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051801

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5631767	A	20-05-1997	US 5592325 A	07-01-1997
			US 5631767 A	20-05-1997

US 2001054696	A1	27-12-2001	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051801

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G01J1/42 G01J1/58 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) G01J H01S		
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, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 631 767 A (DODGE TIMOTHY J [US] ET AL) 20 mai 1997 (1997-05-20) abrégé; figure 3 colonne 2, ligne 30-50 colonne 3, ligne 13-25 colonne 5, ligne 44-54 colonne 6, ligne 29-36 colonne 7, ligne 60-65 -----	1-10
A	US 2001/054696 A1 (REBANE ALEKSANDER [US] ET AL) 27 décembre 2001 (2001-12-27) abrégé; figures 5, 6 alinéas [0002] - [0005], [0030] - [0032], [0055] ----- -/-	1-10
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
18 septembre 2013	01/10/2013	
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 Varelas, Dimitrios

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	NGUEMA E ET AL: "Tunable photonic crystals controlled by spin-crossover material in Terahertz range", INFRARED AND MILLIMETER WAVES, 2007 AND THE 2007 15TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON TERAHERTZ ELECTRONICS. IRMMW-THZ. JOINT 32ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON, IEEE, PISCATAWAY, NJ, USA, 2 septembre 2007 (2007-09-02), pages 970-972, XP031249916, ISBN: 978-1-4244-1438-3 page 1, colonne de gauche, ligne 1-8 page 1, colonne de droite, ligne 1-16 Section III; page 3 -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051801

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5631767	A	20-05-1997	US 5592325 A 07-01-1997
			US 5631767 A 20-05-1997
US 2001054696	A1	27-12-2001	AUCUN