

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 09.01.13.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.07.14 Bulletin 14/28.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sement public — FR et CNRS Etablissement public à
caractère scientifique et technologique — FR.

72 Inventeur(s) : DE SOUSA NOBRE SONIA, LE BLE-
VENEC GILLES, LOMBARD CHRISTIAN, PEPIN-
DONAT BRIGITTE et RENARD OLIVIER.

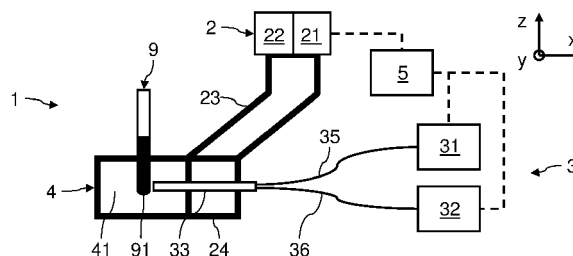
73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sement public, CNRS Etablissement public à caractère
scientifique et technologique.

74 Mandataire(s) : OPILEX Société à responsabilité limi-
tée.

54 PROCEDE D'IDENTIFICATION D'UN MATERIAU.

57 L'invention concerne un procédé d'identification d'un
matériau (91) comprenant:

- les étapes simultanées de:
 - exciter le matériau à identifier (91) présent dans une ca-
vité résonnante (41) par une onde stationnaire micro-ondes;
 - appliquer une excitation lumineuse sur le matériau à
identifier;
 - mesurer une réponse RPE (21) de la cavité résonnante
(41);
 - mesurer une réponse de photoluminescence (31) du
matériau à identifier;
 - la comparaison des réponses mesurées à des ré-
ponses RPE et de photoluminescence d'un matériau de
référence;
 - la détermination de l'identité entre le matériau à identi-
fier et le matériau de référence en fonction du résultat de la
comparaison.



PROCEDE D'IDENTIFICATION D'UN MATERIAU

L'invention concerne la caractérisation et l'identification des matériaux, et en particulier les procédés permettant d'identifier un matériau de façon simple et fiable, par exemple pour une application dans le domaine de l'authentification ou du marquage de produits. Différentes techniques de caractérisation de matériaux sont connues.

De nombreux produits manufacturés sont l'objet de contrefaçons par reproduction frauduleuse de leur apparence ou de leurs caractéristiques afin de tromper les consommateurs. Des produits, leur emballage ou leur étiquetage sont notamment l'objet de reproductions frauduleuses dont l'ampleur est croissante. Si de telles contrefaçons peuvent parfois constituer de simples tromperies vis-à-vis du public et affecter la situation économique des titulaires des droits, dans des cas plus graves, la contrefaçon peut également constituer un danger pour le public, par exemple pour des pièces de sécurité ou des médicaments. De plus, des études ont estimé qu'environ 7 à 10% des marchandises vendues à travers le monde en 2007 étaient des contrefaçons, pour un impact économique estimé à 450 milliards d'euros.

Un nombre croissant de produits de contrefaçon sont difficiles à distinguer des produits originaux, du fait de la qualité de reproduction de leur emballage ou du fait qu'ils soient également distribués à travers les mêmes réseaux de distributions que les produits originaux. On estime actuellement que la plupart des technologies de lutte contre la contrefaçon sont contournées par les contrefacteurs dans un délai de 18 mois. La reproduction d'un code-barres d'un produit original est par exemple aisée. Des hologrammes, des étiquettes ou des étiquettes RFID sont aussi couramment utilisées pour authentifier des produits mais font l'objet de copie frauduleuse à grande échelle. Ainsi, il existe un réel besoin pour des technologies d'authentification de produits qui soient à la fois difficiles à contourner par les contrefacteurs, qui permettent d'authentifier un produit avec une fiabilité très élevée, qui soient d'un coût raisonnable pour les titulaires de droits, et qui soient exploitables sans faire appel à un équipement de laboratoire.

Parmi les solutions techniques en cours de développement, on peut citer les code-barres à nanoparticules. Pour cela, des motifs polymères tridimensionnels de quelques dizaines de nanomètres peuvent être réalisés sur des substrats de silicium, pour fournir des clés de cryptage de données tridimensionnelles à l'échelle nanoscopique. En utilisant des nanoparticules photoluminescentes, on peut observer le code-barres après lui avoir appliqué une excitation lumineuse afin de l'authentifier. Un tel code-barres présente l'avantage d'être difficile à détecter et à dupliquer. Un tel code-barres suppose par contre un certain nombre de contraintes pour une efficacité d'authentification

optimale. La mise en forme du code barre à l'échelle nanométrique peut s'avérer coûteuse. La précision sur la composition des nanoparticules nécessaires à une réponse fiable à l'excitation lumineuse induit également un surcoût. A défaut, d'une précision suffisante sur la composition des panneaux particules, la fiabilité de l'authentification s'en trouve amoindrie, avec notamment le risque de considérer un produit original comme une reproduction.

Dans d'autres applications, il peut également être nécessaire d'inclure des traceurs dans des produits chimiques, afin de pouvoir remonter à leur source suite à leur prélèvement.

L'invention vise à résoudre un ou plusieurs de ces inconvénients. L'invention porte ainsi sur un procédé d'identification d'un matériau comprenant :

-les étapes simultanées de :

-exciter le matériau à identifier présent dans une cavité résonnante par une onde stationnaire micro-ondes ;

-appliquer une excitation lumineuse sur le matériau à identifier ;

-mesurer une réponse RPE du matériau à identifier ;

-mesurer une réponse de photoluminescence du matériau à identifier ;

-la comparaison des réponses mesurées à des réponses RPE et de photoluminescence d'un matériau de référence ;

-la détermination de l'identité entre le matériau à identifier et le matériau de référence en fonction du résultat de la comparaison.

Selon une variante, la mesure de la réponse de photoluminescence du matériau à identifier comprend le prélèvement d'un signal lumineux par l'intermédiaire d'une entrée optique présente à l'intérieur de la cavité résonnante.

Selon une autre variante, le spectre d'excitation lumineuse est compris dans une bande spectrale allant de 100 nm à 1 mm de longueur d'onde.

Selon encore une variante, ladite excitation lumineuse est monochromatique.

Selon encore une autre variante, lesdites étapes simultanées sont réalisées avec une excitation lumineuse monochromatique à une première longueur d'onde, le procédé comprenant en outre la répétition ultérieure desdites étapes simultanées avec une excitation lumineuse monochromatique à une deuxième longueur d'onde différente de la première.

Selon une variante, ledit matériau de référence est un matériau pour lequel la quantité de défauts paramagnétiques est corrélée à la quantité d'énergie lumineuse qui lui est appliquée.

Selon une autre variante, ledit matériau de référence inclut des particules inorganiques de la famille I-III-VI ou de la famille II-VI.

Selon encore une variante, ledit matériau de référence inclut du AgInS₂-ZnS.

Selon une autre variante, ledit matériau de référence inclut du AgInS₂-ZnS obtenu à partir d'une solution incluant du AgNO₃, du In(NO₃)₃ et du
5 Zn(NO₃)₂ avec un rapport molaire x : x : 2 avec x compris entre 0 et 1.

Selon encore une autre variante, le procédé comprend en outre la répétition ultérieure desdites étapes simultanées, l'excitation du matériau à identifier par l'onde stationnaire micro-ondes et l'application de l'excitation lumineuse sur le matériau à identifier étant maintenues entre lesdites étapes
10 simultanées.

Selon une variante, ladite mesure de la réponse de photoluminescence comprend la mesure d'un spectre de réponse de photoluminescence.

Selon encore une variante, ladite mesure de la réponse RPE comprend la mesure d'un spectre de réponse RPE.

15 Selon une autre variante, ledit matériau à identifier inclue une matrice de polymère.

Selon encore une autre variante, le procédé comprend une étape préalable de maintien du matériau à identifier sans excitation lumineuse pendant une durée supérieure à une heure.

20

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

-la figure 1 est une représentation schématique d'un exemple de dispositif
25 de caractérisation d'un matériau utilisable pour mettre en oeuvre l'invention ;

-la figure 2 illustre un exemple de réponse RPE en fonction d'un paramètre de composition chimique d'un échantillon sous excitation lumineuse monochromatique à 473 nm ;

-la figure 3 illustre un exemple de réponse RPE d'un échantillon en
30 fonction de la longueur d'onde d'une excitation lumineuse ;

-la figure 4 illustre un exemple de réponse RPE en fonction de la durée d'excitation lumineuse ;

-les figures 5 et 6 illustrent les réponses RPE par excitation à la lumière du jour avec différentes compositions chimiques de l'échantillon ;

35 -les figures 7 et 8 illustrent les réponses RPE par excitation à la lumière du jour avec différentes compositions chimiques de l'échantillon, selon différentes durées de relaxation ;

-la figure 9 illustre les réponses RPE d'un échantillon inclus dans une matrice polyuréthane, pour différentes durées d'exposition à la lumière du jour ;

40 -la figure 10 illustre des spectres de réponse de photoluminescence d'échantillons, en fonction de la composition chimique du composé ;

-les figures 11 et 12 illustrent la réponse de photoluminescence d'échantillons présentant de mêmes compositions chimiques mais obtenus avec des temps de réactions différents ;

5 -les figures 13 et 14 illustrent la réponse de photoluminescence d'autres échantillons présentant de mêmes compositions chimiques mais obtenus avec des temps de réaction différents ;

-les figures 15 et 16 illustrent les réponses de photoluminescence d'échantillons présentant des mêmes compositions chimiques mais obtenues avec des temps de réaction différents, en fonction de la longueur d'onde de
10 l'excitation lumineuse ;

-la figure 17 illustre la réponse de photoluminescence d'un échantillon en fonction de la durée d'excitation lumineuse ;

-la figure 18 illustre les mesures respectives effectuées simultanément par un capteur de photoluminescence et un capteur de résonance
15 paramagnétique électronique.

L'invention propose un procédé d'identification d'un matériau comprenant les étapes simultanées d'illumination d'un échantillon de matériau présent dans une cavité résonnante, d'excitation de la cavité résonnante par une onde
20 stationnaire micro-ondes, de mesure d'une réponse RPE de la cavité résonnante et de mesure d'une réponse de photoluminescence de l'échantillon. Pour l'authentification, les réponses mesurées sont comparées aux réponses correspondantes d'un matériau de référence dont la quantité de défauts paramagnétiques est corrélée à la quantité d'énergie lumineuse qui lui est
25 appliquée. Lorsqu'une similitude est obtenue entre les réponses du matériau à identifier et du matériau de référence, on peut déterminer l'identité entre ces matériaux, notamment du fait de l'aspect très discriminant d'une corrélation entre mesures RPE et mesures de photoluminescence. Un tel procédé d'identification peut par exemple être mis en œuvre pour l'authentification d'un
30 produit manufacturé en incluant un produit identifiable par un tel procédé en un emplacement approprié, par exemple dans une étiquette. Un tel procédé d'identification peut également être utilisé pour tracer l'origine d'un fluide, en incluant un produit bien défini dans ce fluide.

En enregistrant en simultané le spectre de RPE et le spectre de
35 photoluminescence sur un même échantillon, on dispose de conditions rigoureusement identiques (quantité et nature de la matière illuminée et analysée, taux d'humidité, d'oxygène, température...). On peut ainsi établir une corrélation entre les propriétés optiques et les espèces paramagnétiques qui peuvent être à leur origine. L'invention permet notamment de réaliser des
40 mesures RPE et des mesures de photoluminescence avec une même excitation lumineuse.

De telles corrélations entre défauts paramagnétiques et propriétés optiques peuvent être observées pour un grand nombre de matériaux (organiques, minéraux, etc...), et est particulièrement notable avec certains nanocristaux. L'utilisation de nanocristaux dans un matériau à authentifier permet à son fabricant d'obtenir un produit à un coût de fabrication modéré, tout en ayant une capacité d'authentification élevée du fait de mesures corrélées très discriminantes, et en rendant sa reproduction frauduleuse quasiment impossible sans une connaissance très approfondie du procédé de fabrication.

De telles corrélations peuvent être observées pour un grand nombre de matériaux (organiques, minéraux, etc...), et est particulièrement notable avec certains nanocristaux.

La RPE est une technique de mesure physique locale permettant d'obtenir des informations concernant la nature des espèces comprenant des électrons célibataires, ainsi que des informations sur leurs concentrations, leur réactivité, leur environnement, leur dynamique et les interactions magnétiques entre ces espèces et avec d'autres espèces magnétiques.

La RPE est une méthode de spectroscopie sous champ magnétique. Grâce à sa spécificité et sa grande sensibilité, elle permet une détection directe des espèces paramagnétiques (radicaux libres, éléments de transition, défauts de structure...) caractérisées par la présence d'un ou plusieurs électron(s) non apparié(s) sur la couche de valence. Le cas usuel où plusieurs électrons non appariés ($S > 1/2$) interviennent est celui des éléments de transitions.

Le principe de la RPE repose sur l'effet Zeeman : soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur H , les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en $(2S + 1)$ états, chacun affecté d'un nombre quantique m_S ($m_S = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$). Cette séparation des niveaux est d'autant plus grande que H est intense. Ainsi, pour le cas d'un seul électron célibataire ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel $S = 1/2$), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à $(2S + 1) = 2$ états, correspondant à $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$. L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par $m_S \cdot g \cdot \mu_B \cdot H$, où g est le facteur de Landé. Lorsqu'il s'agit d'un électron libre, g_e vaut 2,0023. Dans le cas général, le facteur g est différent de g_e , et μ_B (parfois noté β) est le magnéton de Bohr. Puis, sous l'action d'un second champ magnétique (champ hyperfréquence ou micro-onde) perpendiculaire au premier et d'amplitude beaucoup plus faible, ayant une fréquence ν , un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé (ou émis) si la séparation énergétique entre les 2 niveaux concernés, c'est-à-dire $g \cdot \mu_B \cdot H$, se trouve égale à $h\nu$. C'est à cette valeur particulière de H qu'un phénomène de résonance se produit.

La RPE est utile pour l'étude de la structure locale de l'ensemble des matériaux pouvant présenter en leur sein au moins un électron célibataire, car celui-ci sert en quelque sorte de sonde pour scruter cette structure locale. La

RPE peut servir à l'étude, par exemple, de défauts créés par le passage d'un rayonnement (α , β , γ , particules chargées...), et permettre en même temps une mesure absolue de leur concentration dans la structure. La RPE permet d'étudier des structures organiques ou minérales, ou hybrides.

5

En Science des Matériaux, la spectroscopie de luminescence est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser la structure électronique des matériaux. En particulier, la spectroscopie de photoluminescence est un type de spectroscopie électromagnétique qui analyse l'émission d'un échantillon sous éclairage. Cette méthode implique l'utilisation d'un rayon de lumière (usuellement dans l'ultraviolet ou le visible) qui va exciter les électrons de certains composés et les fait émettre de la lumière de plus basse énergie par retour à l'état énergétique initial, typiquement de la lumière visible ou infrarouge.

15

Chacune de ces techniques de caractérisation prise indépendamment nécessite un appareillage de grande précision pour pouvoir identifier de façon fiable un matériau et le discriminer d'autres matériaux. Un tel appareillage n'est pas envisageable pour des applications portables, par exemple en vue d'un contrôle itinérant de produits. De même, pour pouvoir fabriquer un matériau pouvant être identifié de façon fiable tout en conservant un matériau difficilement reproductible frauduleusement, par exemple pour réaliser une authentification d'un produit, un coût important est nécessaire, rendant un tel matériau difficile à utiliser à échelle industrielle.

25

Les contraintes externes liées aux mesures, telles que l'intensité et la longueur d'onde de l'excitation RPE, la lumière du jour, le taux d'oxygène environnant, la température locale, ont une importante influence sur les résultats.

30

Par exemple, la température locale de l'échantillon (qui joue un rôle crucial) ne peut être mesurée qu'avec une précision réduite par l'intermédiaire d'un thermocouple accouplé au porte échantillon, et qui ne mesure donc pas exactement la zone de l'échantillon en cours d'analyse. Lorsque l'échantillon n'est pas parfaitement homogène, ces analyses sont en outre fortement influencées par la position de l'échantillon analysé, qui détermine la composition de la zone en cours d'analyse. La spectrométrie optique est notamment sensible au nombre, à la nature et à la répartition spatiale des espèces optiquement actives. Des tests ont montré que l'analyse d'un même échantillon par photoluminescence pour différentes positions fournit des intensités mesurées présentant de très grandes disparités. La RPE détecte le type et la quantité des espèces paramagnétiques intrinsèques à l'échantillon ou créées dans la zone

40

éclairée. Le spectre de RPE est donc sensible au nombre et à la structure des centres émetteurs.

La figure 18 illustre des résultats de mesures respectives effectuées par un récepteur photosensible et un capteur RPE en simultané sur un même échantillon. Les tests ont ici été effectués sous un éclairage d'intensité constante à une longueur d'onde de 473 nm. La RPE a été effectuée à une fréquence de 9 gigahertz. L'échelle d'intensité des mesures effectuées en RPE et en photoluminescence est ici arbitraire. L'intensité de RPE est mesurée en un point fixe du signal de RPE correspondant à une valeur prédéterminée du facteur g, et l'intensité de photoluminescence correspond à une longueur d'onde de 584,18 nm. Les résultats permettent de constater une corrélation temporelle très importante entre les mesures RPE et les mesures de photoluminescence. L'intensité de la mesure RPE augmente alors que l'intensité de la mesure de photoluminescence baisse.

Cette corrélation permet de démontrer que les centres paramagnétiques photoinduits sont bien liés à la photoluminescence et peut permettre de remonter aux mécanismes mis en jeu dans la dégradation des propriétés optiques des matériaux.

De nombreux tests ont été réalisés avec des matériaux vérifiant une telle corrélation entre des mesures RPE et des mesures de photoluminescence simultanées. Des tests ont notamment été réalisés sur une famille de nanoparticules de type $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$. Ces nanoparticules ont été soumises à un traitement thermique de façon à améliorer leur rendement de luminescence.

Différentes nanoparticules de type $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ ont été préparées à partir de complexes métalliques ion-diethyldithiocarbamate de $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$. Lors d'une première étape, ces complexes ont été préparés en mélangeant 50 mL d'une solution aqueuse de sodium diethyldithiocarbamate (0.050 mol L^{-1}) avec 50 mL d'une solution aqueuse contenant du AgNO_3 , du $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ avec un rapport molaire de $x:x:2(1-x)$. Différentes valeurs de x ont été utilisées, notamment $x=0.4$, $x=0.7$ and $x=0.9$.

Lors d'une deuxième étape, 1 g de poudre précurseur a été placé dans un tube Schlenk et a subi un traitement thermique à 180°C pendant 30 minutes en atmosphère d'argon. Ensuite, de l'oleylamine (60 mL) a été ajoutée, et le traitement thermique à 180°C et en atmosphère inerte a été poursuivi pendant 3 minutes.

Le produit résultant a été soumis à centrifugation, ce qui a abouti à un solide sombre contenant des particules relativement grosses, et à un liquide

surnageant constitué d'oleylamine dans lequel des nanoparticules plus petites sont dispersées.

Les nanoparticules plus petites ont ensuite été précipitées dans le liquide surnageant par ajout de méthanol. Les nanoparticules précipitées ont ensuite
5 été soumises à un nouveau traitement thermique à 180°C sous atmosphère inerte pendant 30 minutes. Les nanoparticules ont à nouveau été précipitées par ajout de méthanol. Les précipités humides ont été lavés avec du méthanol plusieurs fois puis ont été finalement dissouts dans du chloroforme, conformément aux méthodes classiques dans ce domaine.

10

D'autres tests ont été réalisés en incluant les nanoparticules dans une matrice polymère. Ces tests ont été réalisés en vue de montrer la possibilité de fabriquer des produits tels que des étiquettes, avec des matériaux usuels, en incluant dedans des nanoparticules, tout en bénéficiant des propriétés
15 d'identification très discriminantes proposées par l'invention. En particulier, on a inclus des nanoparticules dans une matrice polyuréthane selon le procédé suivant :

- mélange de 1 millilitre de chloroforme contenant entre 5 et 10 mg de nanocristaux avec 1 g de polyuréthane et 0,3 g de durcisseur ;
- 20 -agitation du mélange pendant 5 à 10 minutes ;
- versement de la solution mélangée dans un récipient en polytétrafluoroéthylène ;
- gélification de la solution mélangée durant une nuit.

25 De façon générale, une corrélation entre des mesures RPE et des mesures de photoluminescence simultanées a été constatée avec des matériaux présentant des propriétés de luminescence entre niveaux de structures électroniques de type « donneur-accepteur ». Parmi ces matériaux, on peut dissocier les particules inorganiques ayant intrinsèquement ces
30 propriétés (structures cœur et structures cœur/coquilles) et les systèmes hybrides de polymères conducteurs électroniques organiques jouant le rôle de donneur et de matériaux « dopant » accepteurs.

-particules inorganiques ayant intrinsèquement lesdites propriétés de fluorescence :

Famille (colonnes du tableau périodique)	Exemples
II-VI	ZnO ; ZnS
IV-VI	SiO ₂
III-V	InP
I-III-VI	AgInS ₂ ; CuInSe ₂ ; AgGaSe ₂ ; Cu _x Ga _y Se ₂
I-II-IV-VI	Cu ₂ ZnSiQ ₄ (Q= S. Se) ; Cu ₂ ZnSnS ₄
I-III-VI - II-VI	AgInS ₂ -ZnS

-systèmes hybrides de polymères conducteurs électroniques organiques jouant le rôle de donneur et de matériaux « dopant » accepteurs :

Matériaux donneurs	Matériaux accepteurs
Famille des polythiophène dont polyalkylthiophène : - PEDOT/PSS poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) - Poly-[2,6-(4-dihexadecylmethylenecyclopentadithiophene)] - Poly-[(1'dodecyl)-3,4-ethylenoxythiophene] - Poly-[(3,4-ethylenedioxythiophene)-N-2'-ethyl-4,5-dicarboxylic-imidebenzo[c]thiophene]] - Poly(3-butylthiophene) - Poly(3-hexylthiophene) - Poly[2,5-(7,7-dioctyl)-cyclopentadithiophene] - Poly[2,7-9,9-dioctylfluorene)-alt-2,6-cyclopentadithiophene] - Poly(3-hexyl-4-nitroxythiophene) - poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)], (PCPDTBT) - poly [2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(2,3-bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazine) - poly[4,7-bis(3-dodecylthiophene-2-yl) benzothiadiazole-co-thiophene] (PT3B1) - poly[4,7-bis(3-dodecylthiophene-2-yl) benzothiadiazole-co-benzothiadiazole] (PT2B2) - 4-(5-(N-(9-heptadecanyl)-carbazol-2-yl)thiophen-2-yl)-7-(5-phenylthiophen-2-yl)benzo-[2,1,3]thiadiazole	Fullérenes : - 1-(3-methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-[6,6]C61 (PCBM). - [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester - C60 - C70
Famille des polyfluorene - Poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-alt-5,5''-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole] - poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5(2,3,6,7-tetraphenyl-9,10-dithien-2-yl pyrazino[2,3-g]quinoxaline) - poly[2,8-(6,6,12,12-tetraoctylindenofluorene)-co-4,7-(2,1,3-benzothiodiazole] (IF8BT) - poly[2,8-(6,6,12,12-tetraoctylindenofluorene)-co-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiodiazole] (IF8TBTT) - poly(9,9-dioctylfluorene) - Poly(9,9-dioctylfluorene-co-fluorenone) - poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) - poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazol	- 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole - perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride
Famille des polyacétylène	Nanocristaux
Famille des polyaniline	
Famille des polypyrrole : - Poly[N-dodecyl-2,5-bis(2'-thienyl)pyrrole-2,1,3-benzothiadiazole]	
Autres - Copper phtalocyanine - N,N'-di-1-naphtyl-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4' diamine - boron subphthalocyaninechloride - ruthenium (III) triacetyl acetonato - poly[2-methoxy-5-(30,70-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] - (poly[N-9''-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole))	

De préférence, le matériau sera choisi parmi les particules inorganiques appartenant aux familles II-VI ; IV-VI ; III-V ; I-III-VI ou I-II-IV-VI ; de préférence encore appartenant à la famille II-VI et/ou I-III-VI.

La figure 1 est une représentation schématique d'un exemple de dispositif de caractérisation 1 d'un matériau, pouvant être utilisé pour la mise en œuvre d'un procédé d'identification selon l'invention. Le dispositif de caractérisation 1 comprend un dispositif de résonance paramagnétique électronique 2, un
5 dispositif d'analyse par photoluminescence 3, un boîtier de résonance RPE 4 et un système de contrôle 5. Le dispositif de caractérisation 1 comprend en outre un module de génération d'un champ magnétique statique non illustré, configuré pour appliquer un champ magnétique statique dans le boîtier de résonance RPE 4, avec une amplitude appropriée.

10 Le boîtier de résonance 4 délimite une cavité résonnante 41 destinée à recevoir un échantillon de matière 91 logé dans un porte échantillon 9. L'échantillon de matière 91 peut être en phase liquide, solide ou gazeuse, être opaque ou transparent. Dans l'exemple illustré, le boîtier de résonance 4 comprend une ouverture supérieure pour l'introduction d'une extrémité du porte
15 échantillon 9 dans la cavité résonnante 41. La cavité résonnante 41 (et donc l'échantillon 91 disposé dans cette cavité résonnante) est donc soumise au champ magnétique statique appliqué. La cavité résonnante 41 présente ici une forme de parallélépipède rectangle. Le porte échantillon 9 peut être de façon connue en soi un tube de quartz de 3 mm de diamètre intérieur.

20 Le dispositif de résonance paramagnétique électronique 2 comprend d'une part un module de détection RPE 21 et d'autre part un module d'excitation RPE 22, par exemple une source micro-ondes opérant à une fréquence voisine de 9 GHz (bande X). Le module d'excitation RPE 22 est avantageusement conçu pour appliquer un rayonnement micro-ondes de fréquence variable. Le
25 dispositif de résonance paramagnétique électronique 2 comprend en outre de façon connue en soi un guide d'onde 23 et un adaptateur 24. Le guide d'onde 23 permet la propagation des micro-ondes entre l'adaptateur 24 d'une part et le module de détection 21 et le module d'excitation 22 d'autre part. L'adaptateur 24 présente une ouverture en communication avec la cavité résonnante 41 et
30 permet de façon connue en soi d'assurer la propagation des micro-ondes entre le guide d'onde 23 et la cavité résonnante 41.

Dans le mode de réalisation décrit, un champ magnétique statique modulable et ajustable au facteur g des espèces observées est appliqué dans le boîtier de résonance 4 alors que la fréquence du champ micro-ondes reste
35 sensiblement identique pour une expérience donnée, mais doit toutefois être mesurée de façon très précise lors de chaque expérience (ainsi que le champ magnétique statique) pour obtenir une mesure précise du facteur g et pour toute étude comparative de 2 spectres de RPE. Cependant, on peut également envisager d'appliquer une fréquence de champ micro-ondes différente (par
40 exemple bien supérieure pour obtenir une meilleure résolution) ; il conviendra alors d'appliquer un champ magnétique variable dans le boîtier 4 de résonance,

dont la valeur centrale sera adaptée au facteur g des espèces observées et à cette nouvelle fréquence.

Le dispositif d'analyse par photoluminescence comprend un dispositif de
5 réception optique (incluant un récepteur photosensible 31 convertissant l'énergie
lumineuse dans une gamme donnée en signal électrique), une source
lumineuse ou module d'éclairage 32, des guides lumineux 35 et 36 et un
embout 33. Le guide lumineux 35 est destiné à conduire avec le minimum de
10 perturbations un signal lumineux de la cavité résonnante 41 jusqu'au récepteur
optique 31. Le guide lumineux 36 est destiné à conduire avec le minimum de
perturbations un signal lumineux de la source lumineuse 32 jusqu'à la cavité
résonnante 41. L'embout 33 inclut les extrémités des guides lumineux 35 et 36.
L'extrémité libre de l'embout 33 est en saillie à l'intérieur de la cavité résonnante
15 41. L'extrémité libre de l'embout 33 forme l'entrée optique du récepteur
photosensible 31 et la sortie optique de la source lumineuse 32. Une telle
configuration permet de placer le guide lumineux 35 au plus près de l'échantillon
91. Ainsi, on peut disposer d'un signal lumineux d'une amplitude et d'une
précision suffisante sur le récepteur photosensible 31 pour obtenir le spectre
20 optique de photoluminescence (luminescence dans la gamme de longueur
d'onde allant par exemple de l'ultraviolet à l'infrarouge, par exemple entre
100nm et 1mm de longueur d'onde).

Les inventeurs ont noté de façon surprenante que le placement de
l'extrémité de l'embout 33 à l'intérieur de la cavité résonnante 41 permettait
d'obtenir un signal lumineux de réponse présentant une amplitude satisfaisante,
25 sans pour autant détériorer le fonctionnement de la mesure RPE. En effet,
l'homme du métier est normalement dissuadé d'introduire tout élément autre
que l'échantillon 91 dans la cavité résonnante 41, du fait de la sensibilité de
cette cavité 41 à toutes perturbations extérieures et du fait de la précision
requis dans les réglages des paramètres de cette cavité 41 pour atteindre sa
30 résonance. La réalisation en simultané d'une mesure RPE et d'une mesure de
photoluminescence dans une même cavité 41 permet d'utiliser une unique
machine, améliorant ainsi la corrélation entre spectre RPE et spectre de
photoluminescence, et facilitant aussi son transport et son utilisation dans un
contexte différent d'une utilisation en laboratoire.

35 L'embout 33 traverse ici l'adaptateur 24 et est en saillie à l'intérieur de la
cavité 41 à travers l'ouverture de communication entre la cavité 41 et
l'adaptateur 24. Les guides lumineux 35 et 36 incluent avantageusement de la
fibre optique. Une ou plusieurs fibres optiques peuvent être utilisées pour former
le guide lumineux 35 ou le guide lumineux 36. Les fibres optiques des guides
40 lumineux 35 et 36 peuvent notamment appartenir à une même fibre multibrins.
Les fibres optiques sont avantageusement disposées dans une gaine de

- protection. Avantageusement, la gaine de protection des fibres optiques inclut un revêtement de protection polymère, par exemple en polyimide, en silicone, en acrylate haute température, ou en fluoroacrylate. Le contenu de l'embout 33 (tout au moins la partie destinée à être introduite dans la cavité 41), est
- 5 avantageusement dépourvu d'éléments métalliques, afin de ne pas perturber la mesure RPE dans la cavité résonnante 41. Le diamètre de l'embout 33 est compatible avec la dimension de l'ouverture entre la cavité optique 41 et l'adaptateur 24. Le diamètre de l'embout 33 est par exemple inférieur ou égal à 4mm.
- 10 Une extrémité libre de l'embout 33 peut inclure à la fois l'entrée optique vers le récepteur photosensible et la sortie optique provenant de la source lumineuse. L'embout 33 peut être muni d'une pluralité de fibres optiques de sortie et d'une fibre optique d'entrée. Les fibres optiques de sortie sont avantageusement réparties autour de la fibre optique d'entrée (on peut par
- 15 exemple utiliser 6 fibres optiques de sortie réparties autour de la fibre optique d'entrée). Les fibres optiques de sortie sont accouplées à une ou plusieurs fibres optiques du guide lumineux 36. La fibre optique d'entrée est par exemple formée de l'extrémité d'une fibre optique du guide lumineux 35. Les axes optiques des fibres optiques de sortie convergent avantageusement en un
- 20 même point, sur l'axe optique de la fibre optique d'entrée. Ce point est situé dans la cavité 41 à l'avant de l'entrée optique de la fibre optique d'entrée, c'est-à-dire au niveau où doit être placé l'échantillon 91. L'axe optique de la fibre optique d'entrée est parallèle à la direction X. Une telle configuration permet d'apporter une excitation lumineuse suffisante sur l'échantillon 91, tout en
- 25 présentant une sensibilité de mesure optimale à la distance entre l'échantillon 91 et la fibre optique d'entrée. On peut également envisager que les axes optiques des fibres optiques soient parallèles. On peut également envisager qu'une optique soit disposée à l'extrémité des fibres pour faire converger les faisceaux en un même point.
- 30 On peut par exemple utiliser une fibre optique multibrin telle que la fibre distribuée sous la référence commerciale QR600-7 UV/125F-BX par la société Ocean Optics. On peut également utiliser une fibre optique multibrin telle que la fibre distribuée sous la référence commerciale QF600-8-VIS. Les fibres optiques de sortie sont accouplées à une ou plusieurs fibres optiques du guide lumineux
- 35 36. Ces fibres optiques de sortie sont biseautées de façon à recouvrir au maximum la zone de détection par la fibre optique médiane du guide lumineux 35, correspondant à la zone d'émission du matériau de l'échantillon 91.

40 Dans l'exemple illustré, le porte échantillon 9 est introduit dans la cavité 41 selon un axe Z. Le boîtier de résonance 4 peut par exemple guider le porte échantillon 9 en translation selon la direction Z, en fixant ainsi sa position selon

l'axe X et l'axe Y. L'axe optique de l'entrée du guide lumineux 35 de direction X est ainsi perpendiculaire à cette direction d'introduction. Le boîtier de résonance 4 comporte avantageusement un mécanisme de fixation permettant d'immobiliser le porte échantillon 9 en positionnant l'échantillon 91 sur l'axe
5 optique de l'entrée du guide lumineux 35. Avantageusement, la position de l'embout 33 selon la direction X (et donc la distance entre l'échantillon 91 et cet embout 33) est réglable. Ce réglage permet de conserver un accord et un couplage de la cavité 41 acceptables. Le dispositif de caractérisation 1 comprend avantageusement un mécanisme de réglage de cette position, si
10 besoin asservi par le système de contrôle 5.

La course de l'embout 33 selon la direction X permet avantageusement d'amener son extrémité jusqu'à la position en X du porte échantillon 9, par exemple jusqu'à l'aplomb de l'ouverture 42 d'introduction du porte échantillon 9. De préférence, on doit pouvoir rapprocher l'embout 33 à moins de 5 mm du
15 porte-échantillon. Dans l'exemple, la distance entre le porte échantillon 9 et l'embout 33 est définie en déplaçant l'embout 33. On peut également envisager de maintenir l'embout 33 fixe et de prévoir un réglage de la position du porte échantillon 9 selon la direction X.

L'embout 33 et les fibres optiques peuvent être montés encastrés dans
20 un manchon. Le manchon peut avantageusement être amovible afin de permettre le changement des fibres optiques. Ainsi, des fibres optiques appropriées peuvent être utilisées selon le souhait de l'utilisateur. On peut même envisager d'utiliser des fibres optiques présentant une gaine métallique, la partie métallique pouvant par exemple être rapprochée jusqu'à l'ouverture de
25 la cavité résonnante 41. Différentes fibres optiques peuvent ainsi être utilisées en fonction du matériau de l'échantillon 91 et d'un type de spectre de photoluminescence attendu.

Préalablement à une caractérisation d'un échantillon, le système de
30 contrôle 5 peut commander la position selon la direction X de l'embout 33, par exemple afin de réaliser l'accord de la cavité résonnante 41. Pour cela, le système de contrôle 5 peut réaliser des échantillonnages de mesures RPE pour différentes positions de l'embout 33, pour déterminer quelle position correspond à un accord de la cavité résonnante 41.

35 Durant une phase de caractérisation d'un matériau, le système de contrôle 5 commande l'application simultanée d'un champ magnétique dans la cavité résonnante 41, l'application d'une excitation lumineuse par la source 32, l'application d'une excitation micro-ondes par le module 22, l'échantillonnage de mesures RPE par le module de détection 21 (on effectue ainsi des mesures
40 RPE photo-induites) et l'échantillonnage de mesures de photoluminescence par le récepteur photosensible 31.

De façon connue en soi, la cavité 41 devient résonnante lorsque celle-ci absorbe l'essentiel de l'énergie micro-onde transmise par le module d'excitation 22.

5 Le système de contrôle 5 peut adapter la durée et la puissance d'application de l'excitation optique de la source 32 ou adapter la durée d'intégration de la mesure du récepteur photosensible 31. Ainsi, lorsque le matériau de l'échantillon 91 est peu luminescent, le système de contrôle 5
10 pourra commander une augmentation de la durée d'intégration du récepteur photosensible 31, une augmentation de la puissance d'émission de la source 32 ou un rapprochement entre l'embout 33 et l'échantillon 91.

Le système de contrôle 5 est utilisé pour réaliser l'identification du matériau de l'échantillon. A cet effet, le système de contrôle 5 commande simultanément une excitation RPE de la cavité résonnante 41, l'illumination d'un
15 échantillon présent dans la cavité résonnante 41, la mesure de la réponse RPE de la cavité résonnante et la mesure de la réponse de photoluminescence de l'échantillon.

Le système de contrôle 5 compare les réponses mesurées à des réponses de matériaux de référence. Le système de contrôle 5 peut pour cela
20 utiliser une base de données mémorisant les réponses de différents matériaux de référence, fournies par exemple par un fabricant de matériaux d'authentification. Ces matériaux de référence ont pour propriété de présenter une corrélation temporelle très importante entre les mesures de RPE et les mesures de photoluminescence. Lorsque le système de contrôle 5 identifie une
25 similitude entre les réponses du matériau de l'échantillon et un matériau de référence, le système de contrôle 5 détermine l'identité entre ces matériaux avec une fiabilité extrêmement élevée.

Différents tests sont détaillés par la suite pour illustrer des types de
30 réponse pouvant être utilisés pour l'identification d'un échantillon. Les figures 2 à 17 fournissent des résultats de tests illustrant différents paramètres discriminants d'un matériau, qui peuvent être mis en oeuvre en vue d'identifier ce matériau. On pourra par exemple noter que pour le composé chimique décrit
auparavant, le fabricant pourra aisément fixer la valeur du paramètre x dont il
35 est le seul à connaître la valeur, pour obtenir un matériau très discriminant et à la fois facile à fabriquer. Le fabricant pourra également fixer des paramètres du procédé de fabrication du composé chimique dans un même but.

La figure 2 illustre un résultat de réponse RPE en fonction du paramètre x
40 du composé chimique décrit auparavant. Ces réponses ont été obtenues avec le dispositif de caractérisation 1 décrit précédemment, avec une excitation

lumineuse de l'échantillon à une longueur d'onde de 473 nm, et l'application d'un champ magnétique d'amplitude variable (en abscisse). L'amplitude des réponses RPE en ordonnée est ici normalisée. On peut noter que la valeur du paramètre x a une influence importante sur cette réponse RPE. Ainsi, on en déduit que la réponse RPE permet de discriminer significativement un tel échantillon en fonction de sa composition chimique.

La figure 3 illustre un résultat de réponse RPE en fonction de la longueur d'onde d'excitation lumineuse. Ces réponses ont été obtenues avec le dispositif de caractérisation 1 décrit précédemment, avec le composé chimique décrit précédemment dont le paramètre x vaut 0,7, et l'application d'un champ magnétique d'amplitude variable (en abscisse). L'amplitude des réponses RPE en ordonnée est ici normalisée. On peut noter que la valeur de la longueur d'onde d'excitation a une influence importante sur cette réponse RPE pour un échantillon donné. Ainsi, en excitant l'échantillon à différentes longueurs d'onde, on peut obtenir un spectre de réponse RPE très discriminant pour cet échantillon.

La figure 4 illustre un résultat de réponse RPE en fonction de la durée d'excitation lumineuse de l'échantillon. Ces réponses ont été obtenues avec le dispositif de caractérisation 1 décrit précédemment, avec le composé chimique décrit précédemment dont le paramètre x vaut 0,7, et l'application d'un champ magnétique d'amplitude variable (en abscisse). Une courbe de réponse RPE de référence est illustrée et correspond à l'absence d'illumination de l'échantillon pendant 18 heures. Les durées d'excitation sont ici données en minutes. On constate que la durée d'excitation lumineuse de l'échantillon a une incidence significative sur la réponse RPE. Ainsi, en mesurant la réponse RPE à différentes durées d'excitation lumineuse, on peut discriminer l'échantillon par l'évolution de l'amplitude de la réponse RPE en fonction du temps.

Les figures 5 et 6 illustrent des résultats de réponse RPE, pour des compositions respectives de l'échantillon. Chaque figure illustre les réponses RPE respectives d'un même échantillon, d'une part lorsque celui-ci a été maintenu dans l'obscurité pendant une longue durée, et d'autre part lorsque cet échantillon a été exposé à la lumière du jour pendant une durée de cinq minutes, avec application d'un champ magnétique d'amplitude variable (en abscisse). Ainsi, on constate l'incidence très discriminante de la composition d'un échantillon sur la réponse RPE en fonction de la durée d'excitation par la lumière du jour. Ce résultat de test illustre la possibilité de réaliser l'identification d'un matériau sur la base d'une excitation lumineuse à la lumière du jour, en conduisant par exemple la lumière du jour jusque dans la cavité résonnante 41 par l'intermédiaire de fibres optiques, ou en exposant dans des conditions adéquates (durée et niveau d'éclairement) l'échantillon au préalable à la lumière du jour. Le temps de relaxation des espèces paramagnétiques ainsi photo-

induites étant supérieur à la durée de la mesure, il reste possible dans ce deuxième cas de procéder à l'authentification du matériau. Une excitation par la lumière du jour permet d'utiliser un dispositif de caractérisation 1 de structure simplifiée, facilitant son utilisation itinérante ou portable.

5 Les figures 7 et 8 illustrent des résultats de réponse RPE, pour des compositions respectives de $x=0.7$ et $x=0.9$. Chaque figure illustre les réponses RPE respectives d'un même échantillon, d'une part lorsque celui-ci a été maintenu dans l'obscurité pendant une longue durée, et d'autre part lorsque cet échantillon a été exposé à la lumière du jour pendant une durée de cinq minutes
10 puis ayant subi différentes durées de relaxation, avec application d'un champ magnétique d'amplitude variable (en abscisse). Ainsi, on constate l'incidence très discriminante de la durée de relaxation après excitation sur la réponse RPE.

La figure 9 illustre des résultats de réponse RPE, avec le composé chimique décrit précédemment dont le paramètre x vaut 0,7, et l'application d'un
15 champ magnétique d'amplitude variable (en abscisse). Dans l'échantillon, le composé chimique est ici inclus dans une matrice de résine polyuréthane. Les réponses correspondent à différentes durées d'exposition de l'échantillon à la lumière du jour. Cette figure permet de déduire que l'inclusion du composé chimique dans un polymère relativement inerte optiquement tel que la résine
20 polyuréthane permet de protéger le composé pour l'associer à un produit manufacturé, tout en conservant les propriétés de réponse RPE en fonction de la durée d'exposition lumineuse, discriminantes du composé chimique.

La figure 10 illustre des spectres de réponse de photoluminescence avec
25 un composé chimique décrit précédemment, avec différentes valeurs du paramètre x . On constate que ces spectres de réponse sont très distinctifs, comme le sont les spectres de RPE en figure 2. La figure 18 montre en outre que la réponse de photoluminescence est fortement corrélée avec la réponse RPE d'un même échantillon. L'association d'une réponse de photoluminescence
30 avec une réponse RPE est donc extrêmement discriminante pour un composé chimique, bien plus que le niveau de précision d'une seule des deux réponses. L'association de ces mesures permet donc d'identifier avec une grande précision et un minimum d'incertitude la composition d'un échantillon. Comme la valeur x peut aisément être modulée par le fabricant du composé chimique,
35 différents composés distinctifs peuvent aisément être produits.

Les figures 11 et 12 illustrent la réponse de photoluminescence d'échantillons présentant de mêmes compositions chimiques mais obtenus avec des temps de réactions différents. Pour les figures 11 et 12, la composition
40 chimique choisie correspond à une valeur $x=0,4$. Le temps de réaction pour la figure 11 était de 10 minutes. Le temps de réaction pour la figure 12 était de 75

minutes. Pour ces tests, on a utilisé une excitation lumineuse à une longueur d'onde de 460 nm. On peut ainsi déterminer que le fabricant d'un matériau d'authentification peut aisément définir une réponse de photoluminescence déductible à partir de paramètres de fabrication dont lui seul a la connaissance.

5 Les figures 13 et 14 confirment l'incidence de la cinétique de réaction pour une autre composition chimique à une valeur $x=0,7$. Le temps de réaction pour la figure 13 était de 10 minutes. Le temps de réaction pour la figure 14 était de 75 minutes. Pour ces tests, on a également utilisé une excitation lumineuse à une longueur d'onde de 460 nm.

10 Les figures 15 et 16 illustrent les réponses de photoluminescence d'échantillons présentant des mêmes compositions chimiques ($x=0,7$) mais obtenues avec des temps de réaction différents (respectivement 10 et 75 minutes), en fonction de la longueur d'onde de l'excitation lumineuse. On constate donc que la longueur d'onde d'excitation permet d'identifier de façon
15 distinctive la cinétique de réaction utilisée pour une composition chimique.

La figure 17 illustre la réponse de photoluminescence d'un échantillon en fonction de la durée d'excitation lumineuse qui lui est appliquée. Le test est ici réalisé avec $x=0,7$ et une longueur d'onde d'excitation de 473nm. On constate donc que la durée d'excitation permet d'identifier le matériau de façon
20 distinctive.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'identification d'un matériau (91) comprenant :
 - les étapes simultanées de :
 - 5 -exciter le matériau à identifier (91) présent dans une cavité résonnante (41) par une onde stationnaire micro-ondes ;
 - appliquer une excitation lumineuse sur le matériau à identifier ;
 - mesurer une réponse RPE (21) de la cavité résonnante (41) ;
 - mesurer une réponse de photoluminescence (31) du matériau à
 - 10 identifier ;
 - la comparaison des réponses mesurées à des réponses RPE et de photoluminescence d'un matériau de référence ;
 - la détermination de l'identité entre le matériau à identifier et le matériau de référence en fonction du résultat de la comparaison.
 - 15
2. Procédé d'identification d'un matériau selon la revendication 1, dans lequel la mesure de la réponse de photoluminescence du matériau à identifier comprend le prélèvement d'un signal lumineux par l'intermédiaire d'une
- 20 entrée optique (33) présente à l'intérieur de la cavité résonnante (41).
3. Procédé d'identification d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le spectre d'excitation lumineuse est comprise dans une bande spectrale allant de 100 nm à 1 mm de longueur d'onde.
- 25
4. Procédé d'identification selon la revendication 3, dans lequel ladite excitation lumineuse est monochromatique.
5. Procédé d'identification selon la revendication 3, dans lequel lesdites étapes
- 30 simultanées sont réalisées avec une excitation lumineuse monochromatique à une première longueur d'onde, et comprenant en outre la répétition ultérieure desdites étapes simultanées avec une excitation lumineuse monochromatique à une deuxième longueur d'onde différente de la première.
- 35
6. Procédé d'identification d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit matériau de référence est un matériau pour lequel la quantité de défauts paramagnétiques est corrélée à la quantité d'énergie lumineuse qui lui est appliquée.
- 40
7. Procédé d'identification d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit matériau de référence inclut des particules inorganiques de la famille I-III-VI ou de la famille II-VI.

8. Procédé d'identification d'un matériau selon la revendication 7, dans lequel lesdites particules inorganiques incluent du $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$.
- 5 9. Procédé d'identification d'un matériau selon la revendication 8, dans lequel ledit matériau de référence inclut du $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ obtenu à partir d'une solution incluant du AgNO_3 , du $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ et du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ avec un rapport molaire $x : x : 2(1-x)$ avec x compris entre 0 et 1.
- 10 10. Procédé d'identification d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre la répétition ultérieure desdites étapes simultanées, l'excitation du matériau à identifier par l'onde stationnaire micro-ondes et l'application de l'excitation lumineuse sur le matériau à identifier étant maintenues entre lesdites étapes simultanées.
- 15 11. Procédé d'identification d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite mesure de la réponse de photoluminescence comprend la mesure d'un spectre de réponse de photoluminescence.
- 20 12. Procédé d'identification d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite mesure de la réponse RPE comprend la mesure d'un spectre de réponse RPE.
- 25 13. Procédé d'identification d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit matériau à identifier incluant une matrice de polymère.
- 30 14. Procédé d'identification d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une étape préalable de maintien du matériau à identifier sans excitation lumineuse pendant une durée supérieure à une heure.

1/7

Fig. 1

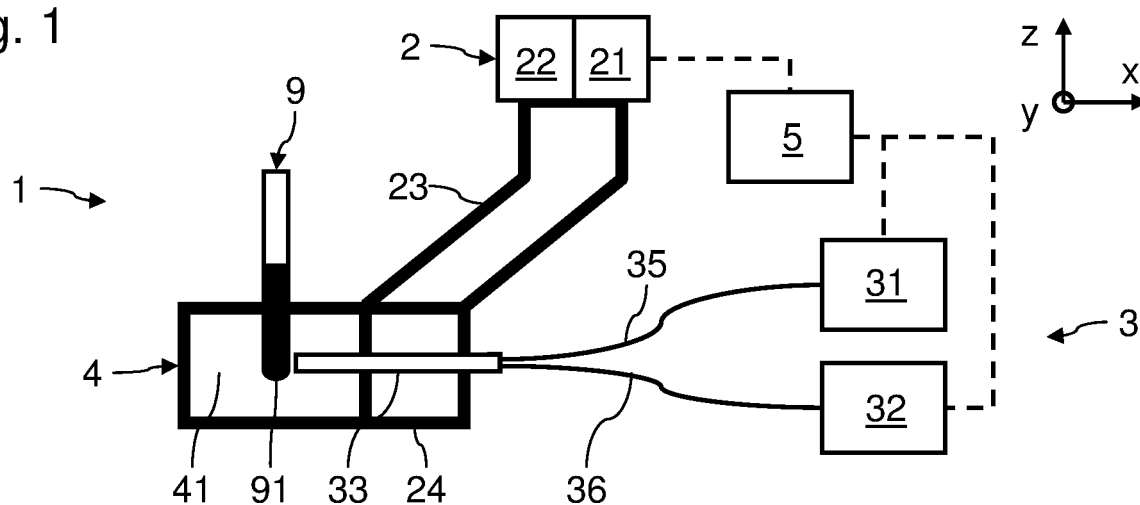


Fig. 2

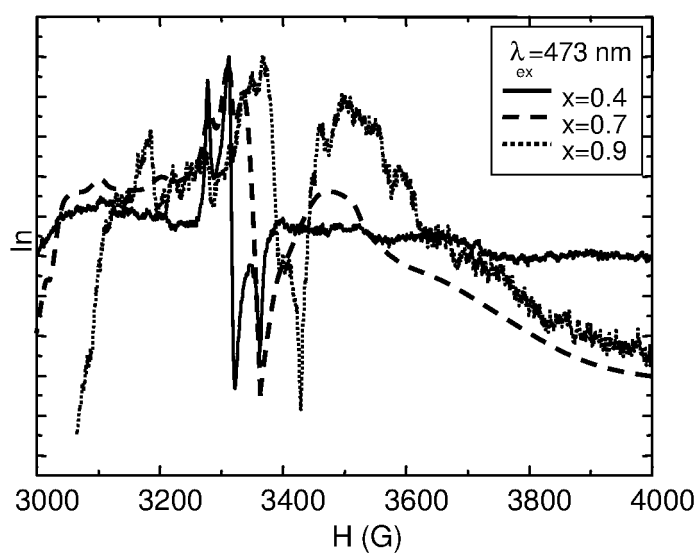
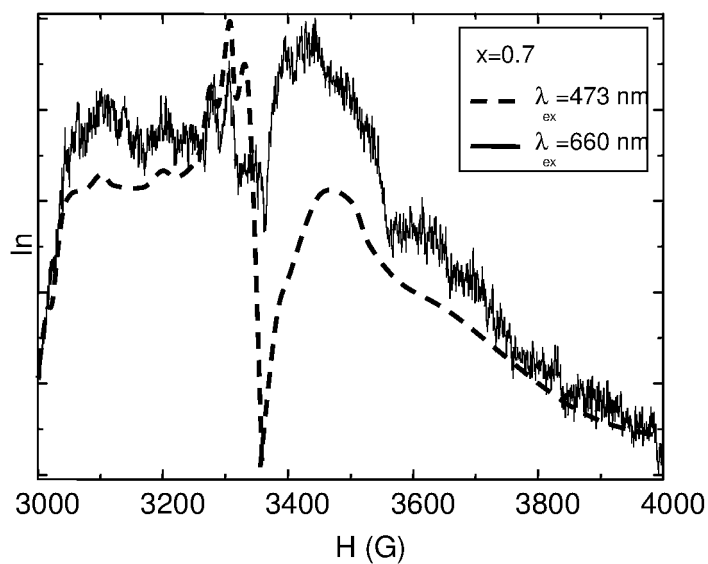


Fig. 3



2/7

Fig. 4

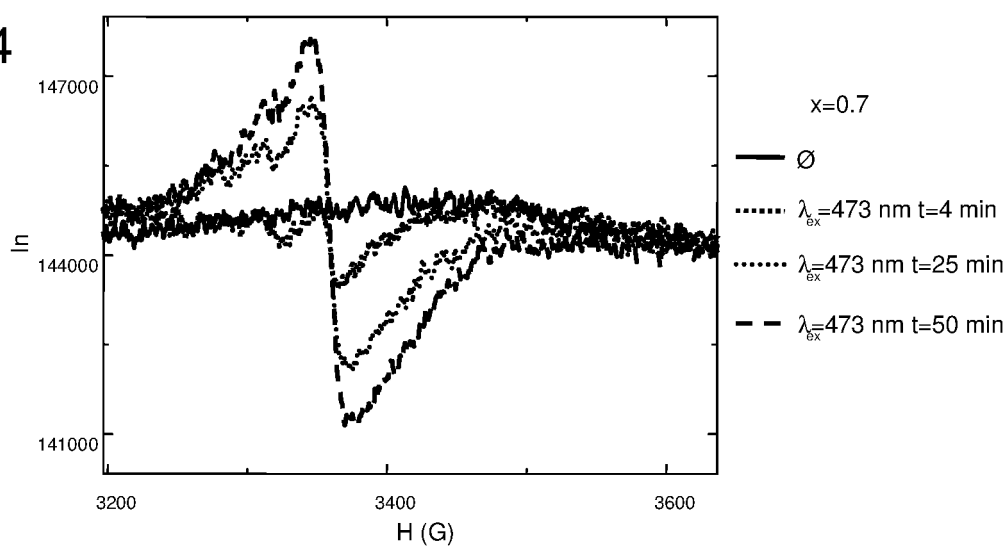


Fig. 5

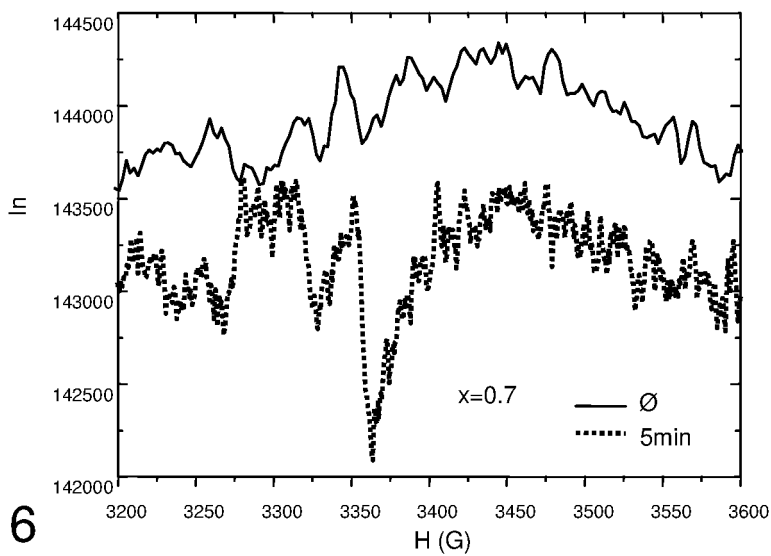
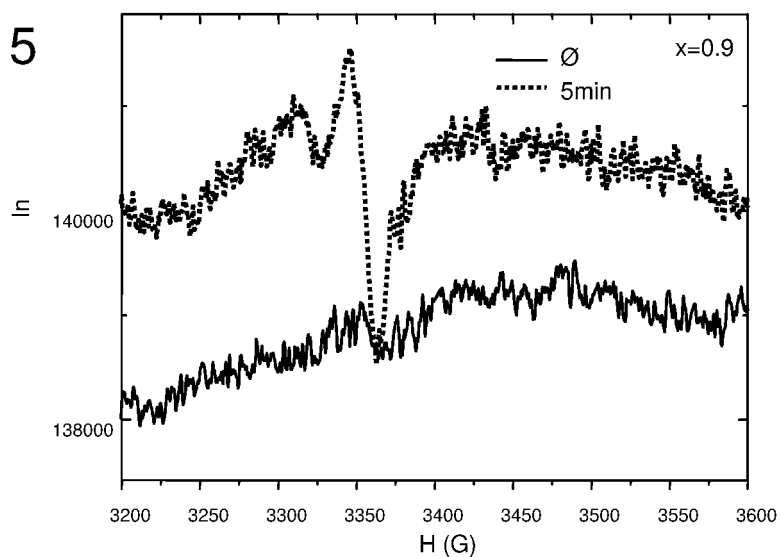


Fig. 6

3/7

Fig. 7

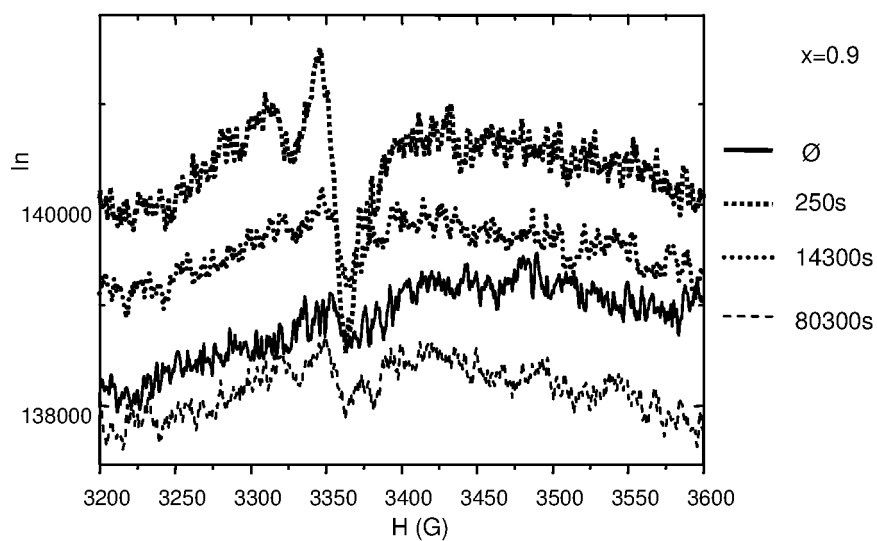


Fig. 8

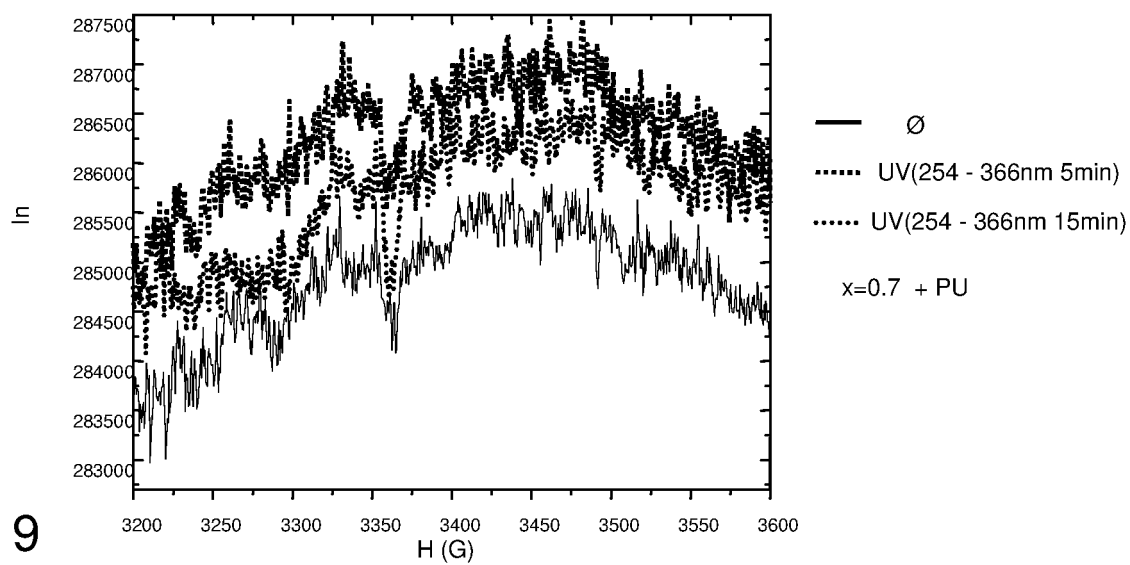
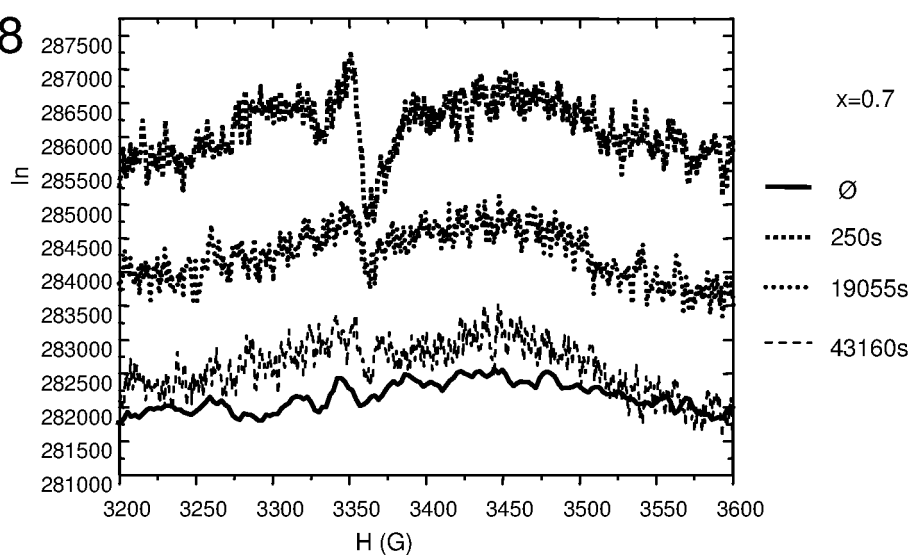


Fig. 9

4/7

Fig. 10

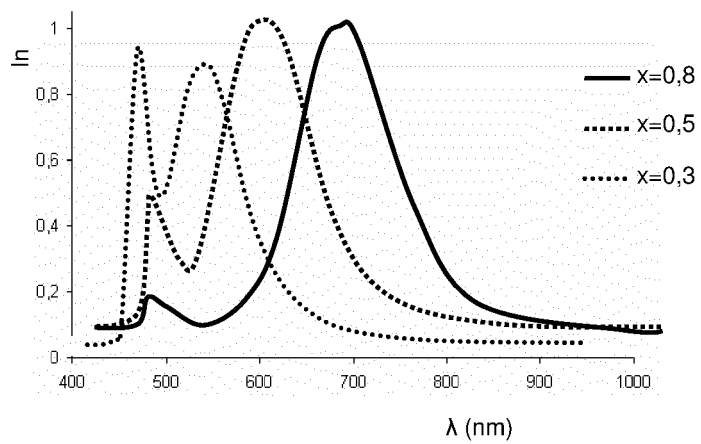


Fig. 11

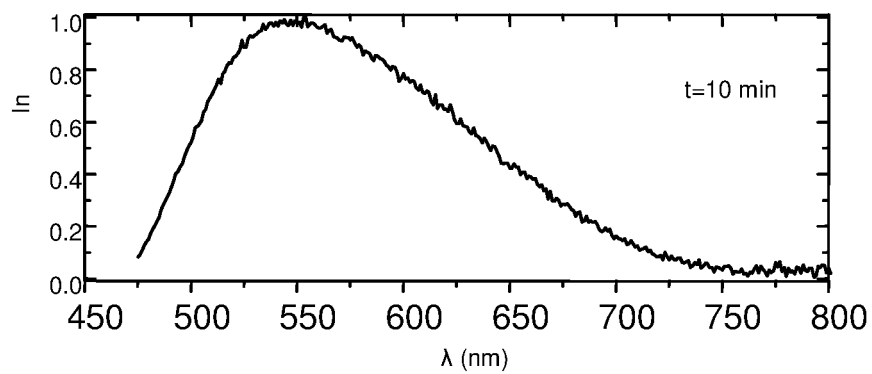
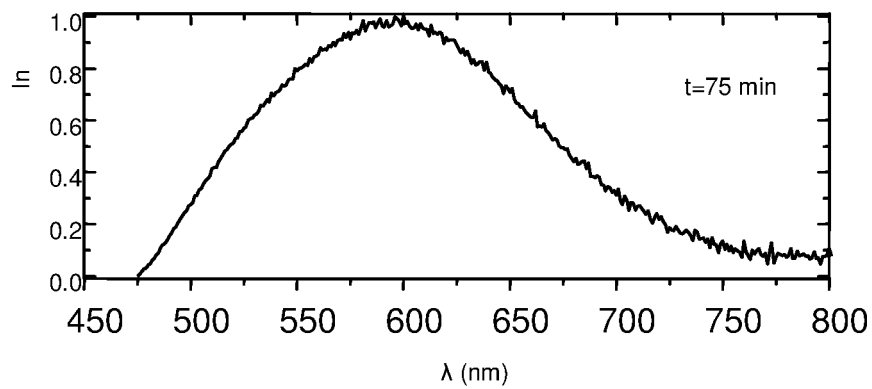


Fig. 12



5/7

Fig. 13

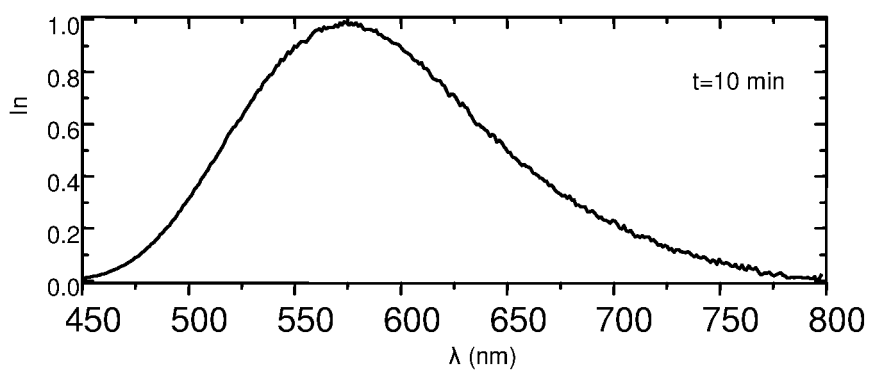


Fig. 14

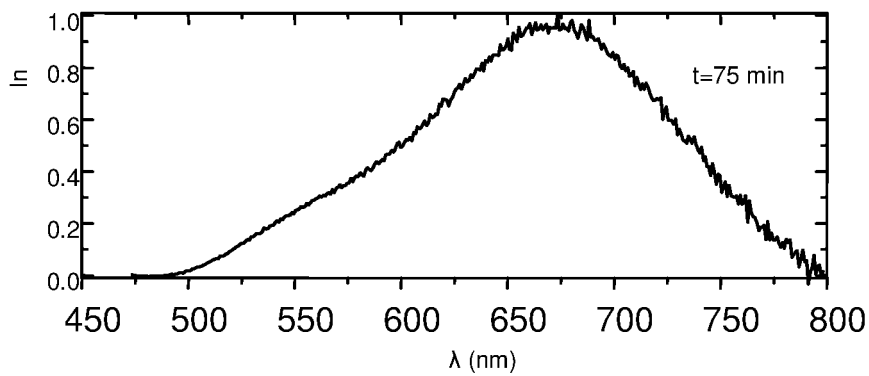
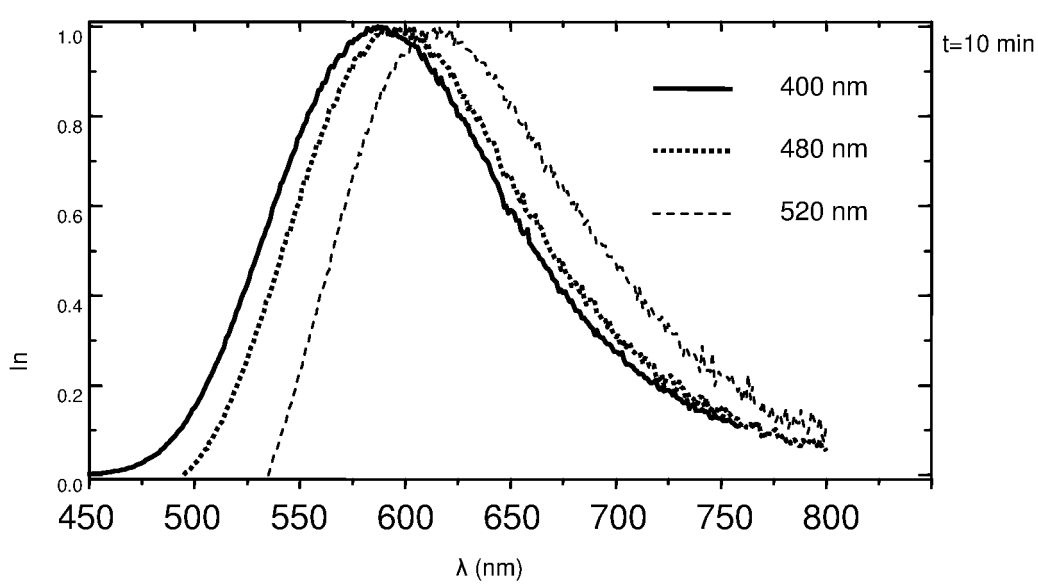


Fig. 15



6/7

Fig. 16

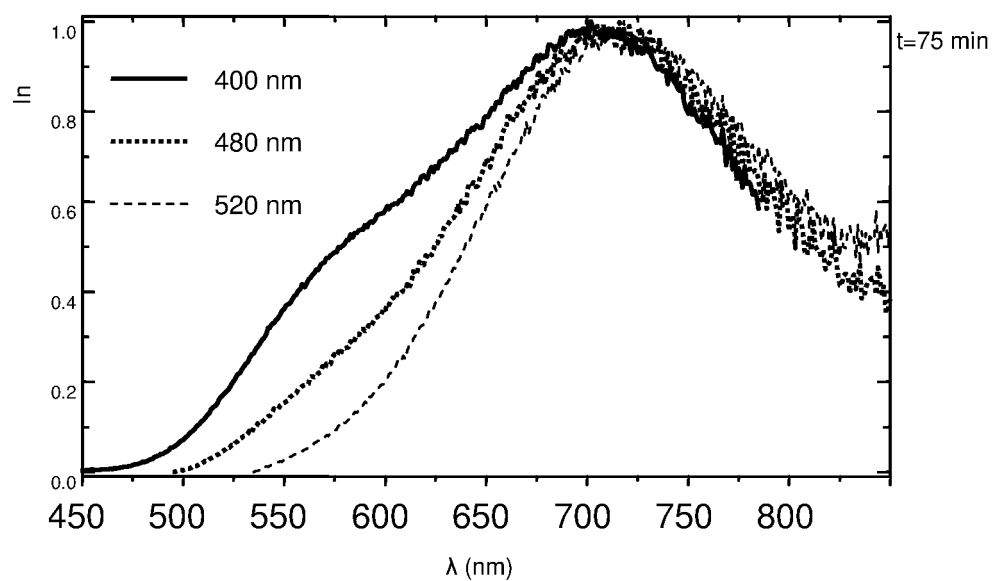
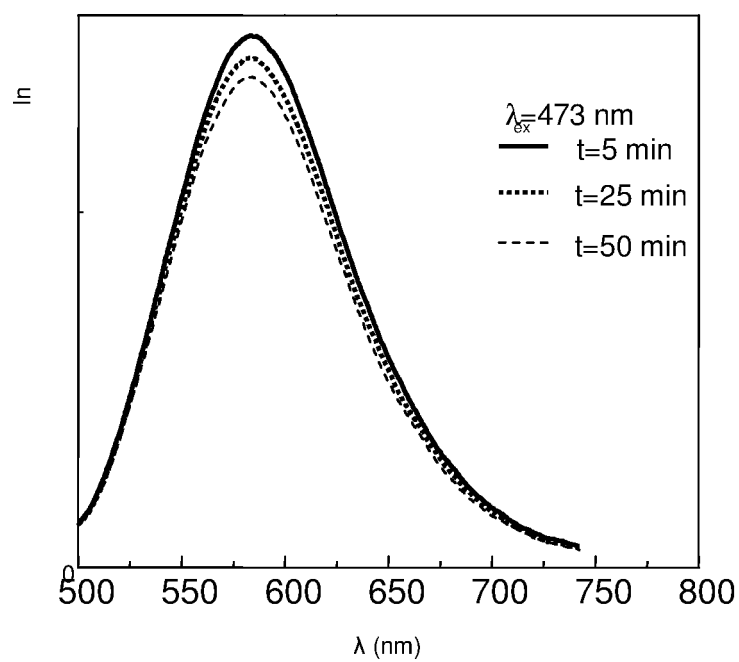
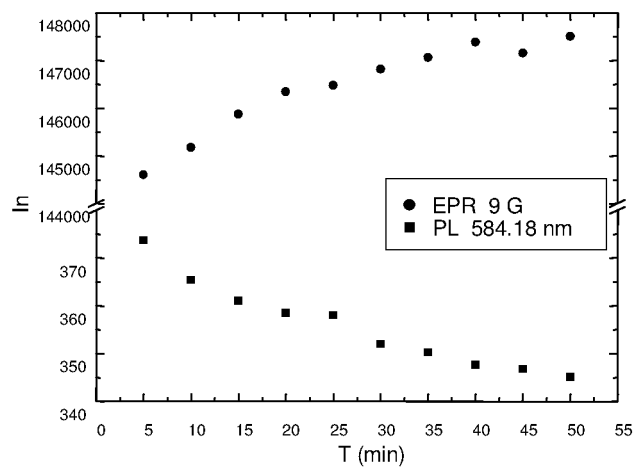


Fig. 17



7/7

Fig. 18





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 779951
FR 1350166

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	T LEDWIG ET AL: "Nonradiative triplet-to-ground-state transitions in diazaphenathrenes", JOURNAL OF LUMINESCENCE, vol. 46, no. 1, 1 mars 1990 (1990-03-01), pages 47-53, XP055075707, DOI: 10.1016/0022-2313(90)90081-L	1-4,7-14	G01N24/10 G01N21/64 G01R33/60
Y	* page 48, colonne 1, alinéa 2 - colonne 2, alinéa 1 *	1-4,7-14	
Y	----- US 2011/292376 A1 (KUKUSHKIN IGOR V [RU] ET AL) 1 décembre 2011 (2011-12-01) * alinéas [0008], [0034] * * alinéa [0071] - alinéa [0076]; figure 11 *	1-4,7-14	
A	----- US 2007/062411 A1 (WEISMAN R B [US] ET AL WEISMAN R BRUCE [US] ET AL) 22 mars 2007 (2007-03-22) * le document en entier *	1-14	
A	----- US 2012/041887 A1 (HURME EERO [FI] ET AL) 16 février 2012 (2012-02-16) * le document en entier *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) G01N G01R
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 novembre 2013		Raguin, Guy	
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	

