

Résonance Paramagnétique Electronique

Jérôme Estève, Pierre Grégoire

Avant-propos

L'objectif de la séance est de mettre en évidence le phénomène de résonance paramagnétique électronique. Ce phénomène, également appelé résonance de spin électronique ou Electron Paramagnetic Resonance (EPR) en anglais, est une technique de spectroscopie utilisée pour étudier les espèces chimiques possédant des électrons non appariés. Elle est particulièrement adaptée à l'analyse des radicaux libres, des ions de métaux de transition et de certains défauts paramagnétiques dans les solides. Le principe de la RPE repose sur l'interaction entre le moment magnétique de l'électron et un champ magnétique externe. Lorsqu'un échantillon paramagnétique est soumis à ce champ et irradié par des micro-ondes, une transition entre les niveaux d'énergie des spins électroniques se produit lorsque la condition de résonance

$$h\nu = g\mu_B B$$

est satisfaite. Dans cette formule, g est le rapport gyromagnétique de l'électron (ou facteur de Landé) et μ_B est le magnéton de Bohr. Pour un électron dans le vide, $g \approx 2$ et la fréquence de résonance est d'environ 2.8 MHz/G.

Pour observer cette résonance, nous allons coupler les spins électroniques à un résonateur diélectrique réalisé en KTaO_3 (KTO), un matériau de grande constante diélectrique ($\epsilon_r \approx 300$), et observer la modification de la résonance induite par la présence des spins. Lorsqu'on augmente le champ magnétique, la fréquence de résonance des spins augmente et on observe un croisement évité lorsqu'elle traverse celle du résonateur.

Le TP se déroule en trois parties:

- Dans la première partie, l'objectif est d'apprendre à manipuler un analyseur de réseau vectoriel (VNA) qui est un instrument de mesure fondamental en ingénierie micro-ondes. Ici, on utilise le VNA pour caractériser le résonateur diélectrique en KTO.
- Dans la deuxième partie, on réalise un montage dit de Pound-Drever-Hall permettant de suivre en temps réel la fréquence de résonance du résonateur.
- Enfin dans la troisième partie, le résonateur en KTO est couplé à des spins électroniques afin d'observer la résonance de spin.

Ce document vous guidera tout au long du TP. Vous utiliserez un notebook Jupyter pour acquérir des données sur l'ordinateur et les enregistrer. Vous placerez vos fichiers dans le répertoire correspondant à votre groupe qui est accessible [ici](#).

Afin de ne pas endommager le matériel mis à votre disposition, nous vous demandons de faire attention aux trois points suivants:

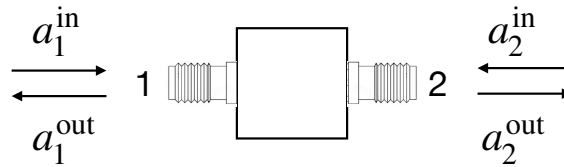
- Toujours utiliser la clé dynamométrique pour serrer un câble SMA, et ne pas serrer au-delà du couple réglé sur la clé.
- Ne pas envoyer plus que 1 mW de puissance micro-onde sur la diode de détection.
- Ne pas faire tomber le résonateur en KTO qui est petit, transparent et se perd vite...

1 Résonateur diélectrique en KTO

Dans cette première partie, l'objectif est de caractériser le résonateur diélectrique qui sera utilisé dans la troisième partie pour observer la résonance de spin. Pour observer la résonance qui se situe dans le domaine micro-ondes (entre 7 et 8 GHz), on utilise un analyseur de réseau vectoriel, en anglais Vector Network Analyzer (VNA).

1.1 Analyseur de réseau (VNA)

Un analyseur de réseau vectoriel permet de mesurer les paramètres de scattering S_{ij} d'un dispositif micro-ondes à un ou deux ports.



La matrice de scattering S_{ij} relie les amplitudes diffusées aux amplitudes incidentes

$$\begin{pmatrix} a_1^{\text{out}} \\ a_2^{\text{out}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^{\text{in}} \\ a_2^{\text{in}} \end{pmatrix}$$

L'analyseur peut mesurer à la fois les coefficients de réflexion S_{ii} et de transmission $S_{i \neq j}$. En général $S_{12} = S_{21}$, mais ce n'est pas forcément le cas. Pour mesurer, par exemple S_{12} , l'appareil émet un signal par le port 2 et mesure le signal sur le port 1. Le VNA mesure le module et la phase de chaque paramètre S_{ij} en fonction de la fréquence.

Les paramètres les plus importants à régler pour la mesure sont:

- le "span", c'est à dire l'étendue du domaine de fréquence Δf qui est balayé pendant un sweep
- le nombre de points N dans le sweep en fréquence qui fixe l'écart $\delta f = \Delta f / N$ entre deux points de mesure
- la largeur de bande (Resolution Bandwidth, "RBW") qui fixe le temps d'intégration ($1/\text{RBW}$) pour chaque point de mesure
- la puissance émise par le VNA pour effectuer la mesure ("Power")

1.2 Calibration du VNA

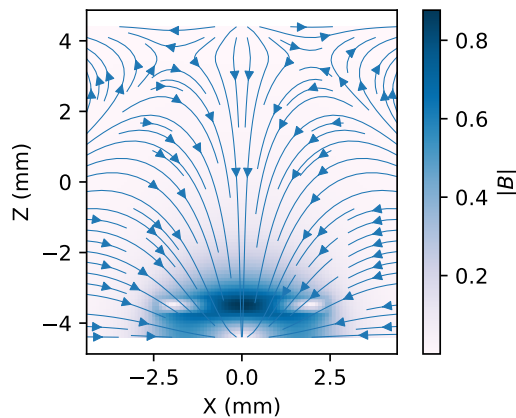
Avant d'utiliser le VNA pour caractériser un élément, il faut effectuer une calibration afin de s'affranchir de la propagation dans les câbles entre le VNA et le dispositif à caractériser. Pour effectuer cette calibration, on applique des standards (open, short, match) sur chaque port, puis on mesure la transmission entre les deux ports (through).

- Branchez deux câbles SMA sur les deux ports du VNA et connectez les deux câbles avec un I. Appuyez sur "Preset" pour appliquer les paramètres de mesure par défaut.
- Explorez les menus "Measurement" et "Format" pour mesurer et afficher le module et la phase ou la partie réelle et imaginaire de différents paramètres de scattering.
- Observez le signal mesuré en transmission S_{12} et en réflexion (S_{11} ou S_{22}). Comparez au signal attendu pour un montage idéal.
- Enlevez le I, et effectuez la calibration "TOSM" en appuyant sur la touche "CAL". Suivez les instructions et branchez chaque élément du kit de calibration sur chaque câble avant de lancer la mesure.
- Enlevez le dispositif de calibration et observez à nouveau les coefficients de réflexion en phase et module. Qu'observez-vous ?
- Connectez à nouveau les deux câbles avec un I et observez la transmission en phase et module. Qu'observez-vous ?

- Remplacez le I par le guide microstrip sur le porte-échantillon. Comment évolue la phase avec la fréquence ? En déduire la vitesse de propagation dans le guide du porte-échantillon. On pourra acquérir une trace et en faire l'analyse dans un notebook Jupyter.
- Utilisez la fonction "Auto length" dans le menu "Offset" pour compenser la propagation dans le guide. Le dispositif est maintenant calibré.

1.3 Caractérisation du résonateur en KTO

On utilise un résonateur parallélépipédique en KTO de dimensions 5x5x0.5 mm. Le KTO est un matériau paraélectrique proche de la transition ferroélectrique. Il est donc très facilement polarisable et sa constante diélectrique est très élevée, environ 300 à température ambiante et 4000 à basse température. Comme l'épaisseur du résonateur est bien plus petite que ses dimensions transverses, on peut considérer le KTO comme un guide planaire. Les modes propres sont alors les ondes stationnaires d'un résonateur carré. Le mode fondamental est le mode TE₀₁ dont le champ magnétique ressemble à celui d'un dipôle magnétique. La figure ci-dessous montre l'intensité et les lignes de champ magnétique:

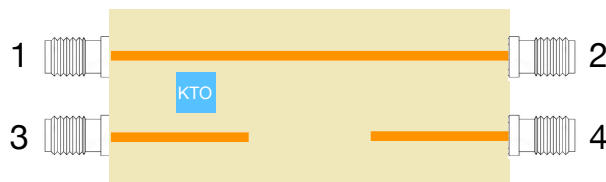


L'intérêt principal de ce résonateur de grande constante diélectrique est d'obtenir un champ magnétique micro-ondes intense à la surface du résonateur. Pour exciter les modes de résonance, il suffit de placer le KTO près du guide d'onde sur le porte-échantillon.

- Placez le résonateur près du guide et observez la transmission au VNA entre 7 et 8 GHz.
- Comment varie la résonance avec la distance au guide ?

Pour comprendre l'évolution de la résonance, on introduit le taux de perte par couplage κ_c et le taux de perte intrinsèque κ_i . Les pertes totales sont $\kappa = \kappa_c + \kappa_i$, l'énergie stockée dans le résonateur décroît comme $\exp(-\kappa t)$ avec le temps. On distingue deux régimes limites: le régime sur-couplé $\kappa_c \gg \kappa_i$ et le régime sous-couplé $\kappa_c \ll \kappa_i$.

- Sans faire de calcul, essayez de tracer S_{12} , S_{13} et S_{33} dans chaque régime. Les numéros des ports sont définis sur le schéma ci-dessous:



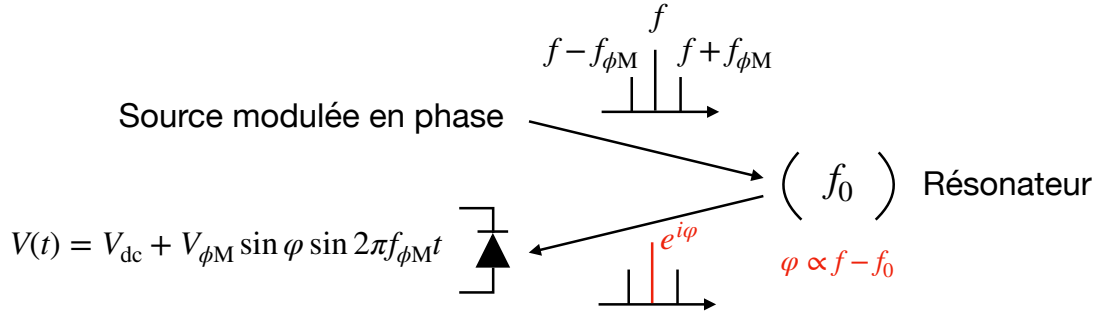
- Effectuez les mesures au VNA pour vérifier vos prédictions. Enregistrez quelques traces au format HDF5 qui vous serviront à illustrer votre rapport et essayez d'estimer κ_i pour le résonateur.

Pour mesurer la résonance de spin, on cherche à mesurer le plus précisément possible la fréquence de résonance du résonateur.

- Dans quel régime de couplage faut-il se placer ?
- Trouvez une configuration où ce régime est à peu près atteint pour la mesure S_{12} .

2 Montage Pound-Drever-Hall

Le montage de Pound-Drever-Hall est surtout utilisé en optique pour asservir un laser sur une cavité. Il peut être adapté au régime micro-onde avec une source et un résonateur. A la résonance, l'intensité du signal transmis ou réfléchi par le résonateur présente un extremum avec une dérivée nulle. La méthode développée par Pound, Drever et Hall permet d'obtenir un signal d'erreur qui passe par zéro lorsque la fréquence de la source traverse celle du résonateur. Une description détaillée de la technique est disponible sur la page [Wikipedia dédiée](#). La méthode est utilisée le plus souvent en réflexion mais fonctionne également en transmission.



Pour obtenir un signal d'erreur, la source est modulée en phase à une fréquence $f_{\phi M}$. Le signal arrivant sur le résonateur contient trois fréquences: une porteuse à f et deux bandes latérales à $f \pm f_{\phi M}$. En notation complexe, l'amplitude émise par la source s'écrit:

$$A^{in} = A_0 e^{2i\pi f t} (1 + \epsilon e^{2i\pi f_{\phi M} t} - \epsilon e^{2i\pi f_{\phi M} t})$$

Notez bien la présence du signe moins entre les amplitudes des deux bandes latérales. On suppose que le taux de perte du résonateur est uniquement dû au couplage par le port de mesure. Le coefficient de réflexion est alors de module unité et les trois composantes subissent juste un déphasage à la réflexion. Si l'on suppose que $f_{\phi M} \gg \kappa$, les bandes latérales ne voient pas la résonance et ne sont donc pas déphasées. L'amplitude réfléchie est

$$A^{ref} = A_0 e^{2i\pi f t} (e^{i\varphi} + \epsilon e^{2i\pi f_{\phi M} t} - \epsilon e^{2i\pi f_{\phi M} t})$$

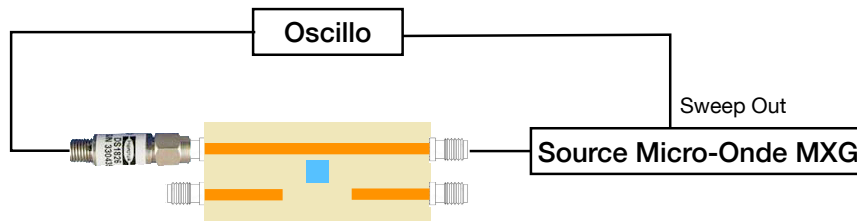
Au premier ordre en ϵ , la puissance réfléchie est

$$P^{ref} = \frac{1}{2} (1 + 4\epsilon \sin \varphi \sin 2\pi f_{\phi M} t)$$

On voit donc que la phase φ , qui passe par zéro à la résonance, peut être mesurée en démodulant la tension en sortie de la diode à la fréquence $f_{\phi M}$. Le signe moins entre bandes latérales permet d'obtenir $\sin \varphi$ (et non $\cos \varphi$). Pour un montage en transmission, comme considéré ci-dessous, le maximum de variation de la phase est obtenu pour $\kappa_c = \kappa_i$. On a alors

$$\varphi = \frac{2\pi\epsilon(f - f_0)}{\kappa_i}$$

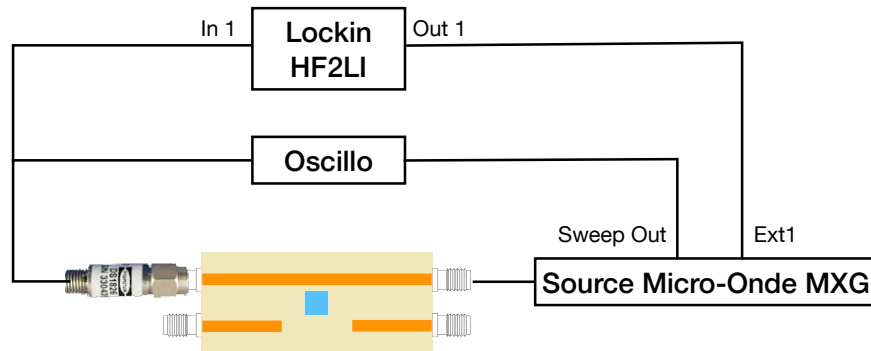
2.1 Schéma du montage



- Réalisez le montage ci-dessus, l'élément à gauche, en sortie du porte-échantillon, est la diode permettant de détecter la puissance du signal micro-onde. La tension en sortie est proportionnelle à la puissance micro-onde en entrée. Il ne faut pas dépasser 0 dBm en entrée et la zone de fonctionnement linéaire se situe en dessous de -10 dBm.

- Programmez un sweep en fréquence sur la source micro-onde et observez la résonance en mesurant la tension à la sortie de la diode. Vous devez observer un pic de tension, comparable à la mesure obtenue en module avec le VNA.

Pour obtenir un signal d'erreur, il faut moduler en phase la source et démoduler le signal en sortie de la diode de détection. Pour cela, on utilise une détection synchrone (lock-in), ici un HF2LI de Zürich Instruments.



- Modifiez le montage comme ci-dessus pour brancher la modulation du lock-in à $f_{\phi M}$ sur l'entrée externe de la source micro-onde et la sortie de la diode sur l'entrée de mesure du lock-in.
- Programmez la source micro-onde pour obtenir une modulation en phase pilotée par l'entrée externe. Utilisez le mode ϕM High Bandwidth et réglez l'amplitude de modulation de phase au maximum.

2.2 Réglage du lock-in

L'interface de contrôle du lock-in est accessible [ici](#).

- Programmez le lock-in pour effectuer une mesure à $f_{\phi M}$ de l'ordre de quelques MHz (typiquement 2 MHz), utilisez une amplitude de modulation de 1 Vpp maximum.
- Réglez la démodulation jusqu'à observer un signal d'erreur lorsque la source effectue un sweep en fréquence.
- Programmez le lock-in pour envoyer le résultat de la démodulation sur la voie auxiliaire 1 afin de pouvoir l'observer sur l'oscillo.
- Optimisez les paramètres, fréquence, déphasage, amplitude de modulation, position du KTO... pour maximiser l'amplitude du signal d'erreur.
- Enregistrez quelques traces d'oscillo montrant les différents signaux en fonction de la rampe de fréquence.
- Estimez la sensibilité de la mesure de la résonance

3 Observation de la résonance de spin

Pour observer la résonance de spin, on dispose d'un électroaimant pouvant générer un champ magnétique variable entre 0 et 1 T. En plaçant un matériau contenant des spins non appariés à la surface du résonateur au centre de l'aimant et en ajustant le champ magnétique, on s'attend à observer une modification de la résonance détectée avec le montage Pound-Drever-Hall lorsque la fréquence de résonance des spins $g\mu_B B/h$ coïncide avec celle du résonateur.

Pour améliorer la sensibilité de la mesure, on réalise un deuxième montage de détection synchrone. Le champ magnétique est modulé à environ 100 Hz et on démodule à cette fréquence le signal de sortie du montage Pound-Drever-Hall (PDH).

3.1 Calibration de l'aimant

- A l'aide du gauss-mètre, mesurez l'intensité du champ magnétique au centre de l'aimant pour quelques valeurs de courant. Tracez la courbe de calibration de l'aimant.
- Estimez le champ magnétique permettant de mettre les spins en résonance avec le mode du résonateur et le courant correspondant à mettre dans les bobines.

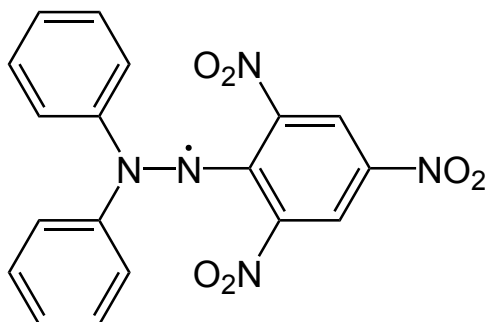
3.2 Montage à double détection synchrone

- Programmez le H2FLI pour obtenir une modulation à 117 Hz sur la sortie 2.
- Connectez la modulation à l'ampli de courant alimentant les bobines de modulation.
- Ajustez le courant pour obtenir une modulation d'environ 1 A dans les bobines.
- Envoyez la sortie de la démodulation du montage PDH qui est disponible sur la sortie auxiliaire 1 vers l'entrée 2 du lockin.
- Ajustez les paramètres du lockin, notamment la constante de temps pour optimiser le rapport signal à bruit.
- Placez un échantillon de DPPH sur le résonateur et le porte-échantillon au centre de l'aimant.
- Ecrivez un code Python permettant d'effectuer une rampe de courant avec l'alimentation Rohde-Schwarz et qui mesure le signal démodulé à 117 Hz pour chaque valeur de champ magnétique.
- Observez et enregistrez une courbe de résonance de spin.

Remarque 3.1 Un paramètre important dans une détection synchrone est la constante de temps d'intégration en sortie pour filtrer la composante à $2f_m$ et minimiser le bruit. Plus le temps d'intégration est long, meilleur est le rapport signal/bruit mais plus le temps de réponse est lent. Vous pouvez lire la documentation sur le site de Zurich Instrument [ici](#). En particulier, le temps de stabilisation du signal en fonction de l'ordre du filtre et de la constante de temps τ est rappelé ci-dessous:

Ordre du filtre	50%	63% ($1 - 1/e$)	90%	95%	99%
1st	0.7τ	1.0τ	2.3τ	3.0τ	4.6τ
2nd	1.7τ	2.1τ	3.9τ	4.7τ	6.6τ
3rd	2.7τ	3.3τ	5.3τ	6.3τ	8.4τ
4th	3.7τ	4.4τ	6.7τ	7.8τ	10.0τ
5th	4.7τ	5.4τ	8.0τ	9.2τ	11.6τ
6th	5.7τ	6.5τ	9.3τ	10.5τ	13.1τ
7th	6.7τ	7.6τ	10.5τ	11.8τ	14.6τ
8th	7.7τ	8.6τ	11.8τ	13.1τ	16.0τ

Remarque 3.2 Le DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) est couramment utilisé comme référence standard en résonance paramagnétique électronique (RPE). Cette molécule organique stable possède un électron célibataire délocalisé, ce qui lui confère un signal RPE intense et bien défini à température ambiante.



Son facteur de Landé est très proche de celui de l'électron libre, avec une valeur typique $g \approx 2.0036$. C'est une référence particulièrement utile pour l'étalonnage du champ magnétique et la calibration d'un spectromètre RPE. Le spectre se caractérise par une raie unique étroite, dont la largeur est peu dépendante des conditions expérimentales.

3.3 Estimation de g

- Proposez une première méthode pour estimer le facteur g du DPPH. Quelle est la principale source d'erreur ?
- Pour obtenir d'autres points de mesure, trouvez des modes du KTO à plus haute fréquence et observez à nouveau la résonance.

- Pour obtenir un point à plus basse fréquence, vous pouvez utiliser le deuxième résonateur en KTO.