Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 22 (1969)
Heft: 3

Artikel: Étude par résonance magnétique d'alliages à haute susceptibilité
Autor: Dupraz, Jean
Kapitel: I: Système de mesure
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739163

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

CHAPITRE PREMIER

SYSTÈME DE MESURE

Les techniques utilisées en résonance paramagnétique électronique sont largement répandues et il existe une littérature très abondante. C'est pourquoi nous ne reprendrons pas le sujet. En ce qui concerne les spectromètres, on trouve de nombreuses descriptions dans les articles originaux. Une grande partie de ces descriptions se trouvent aujourd'hui groupées et condensées dans le livre de POOLE (1967, p. 475): « Electron Spin Resonance ». On peut aussi consulter le livre de WILMHURST (1967): « Electron Spin Resonance Spectrometers ».

Nous allons seulement traiter les points particuliers à la résonance dans les métaux et nous décrirons le spectromètre que nous avons construit.

TECHNIQUES DE LA RÉSONANCE DANS LES MÉTAUX

Ondes millimétriques

Les raies de résonance des ions dilués dans les métaux sont souvent très larges. La mi-largeur à mi-hauteur est souvent de 500 à 1000 Gs. Pour mesurer avec précision la position de la raie il est souhaitable que le champ à la résonance soit aussi élevé que possible, disons 10'000 Gs et plus. Avec $g_i = 2$, les fréquences correspondantes sont dans le domaine des ondes millimétriques. Notre fréquence a été choisie en fonction du champ maximum de l'aimant dont on disposait au début de la construction, soit environ 15 kGs. Nous avons donc construit un spectromètre travaillant dans la bande des 8 mm. Pour fixer les idées, indiquons qu'au champ de 12,5 kGs correspondent les fréquences de 35,0 kMc/s et les longueurs d'onde de 8,57 mm.

Effet pelliculaire et mélange de χ' et χ''

Le signal provient de la susceptibilité de l'échantillon dont les parties réelles et imaginaires (dispersion et absorption) sont désignées par χ' et χ''. Dans l'effet de peau normal, il résulte de la conductivité σ du métal que l'impédance de surface Z est donnée par (KITTEL, 1967, p. 343):

$$Z = (1-i)\left(\frac{2\pi\,\omega\,\mu}{c^2\,\sigma}\right)^{\frac{1}{2}} \propto (1-i)\,\mu^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{avec} \quad \mu = 1 + 4\pi(\chi' + i\chi'')$$

En EPR on a $|\chi| \ll 1$, ce qui permet de développer $\mu^{1/2}$:

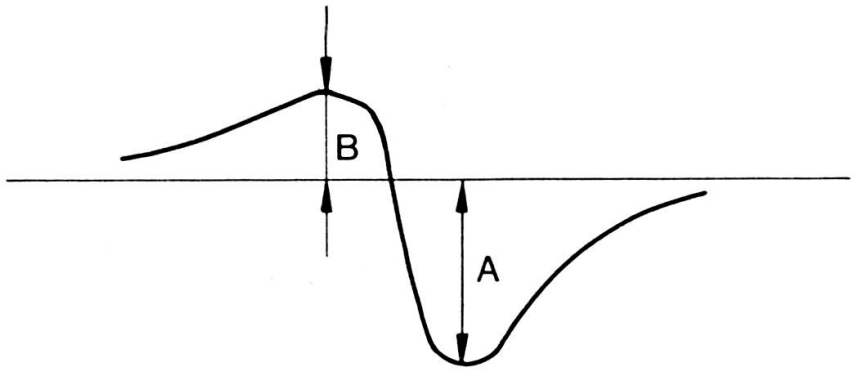
$$Z \propto (1-i)(1+2\pi\chi'+2\pi\chi''),$$

d'où la puissance P dissipée par une onde plane tombant sur une surface métallique:

$$P \propto (cte+\chi'+\chi'')$$

On voit qu'il résulte de la simple électrodynamique des conducteurs que les parties réelles et imaginaires sont mélangées. Si le spectromètre est réglé de façon à n'obtenir que l'absorption d'un échantillon paramagnétique isolant, alors pour un échantillon métallique nous observons $\chi' + \chi''$.

Les courbes obtenues ont une allure dyssymétrique très caractéristique, et dans le cas où les raies sont lorentziennes, on observe le signal suivant:



Dérivée de $\chi' + \chi''$: (A/B = 2,55 pour des raies lorentziennes)

Une telle forme de raie est aussi comprise dans un cas particulier de la théorie de DYSON (1955) pour la résonance des électrons de conduction. Dans notre cas les centres magnétiques, c'est-à-dire les ions dilués, sont fixes. Il suffit de prendre dans la théorie de Dyson le cas limite correspondant à $T_T \gg T_D$, $T_T \gg T_2$ et $T_D \gg T_2$ pour retrouver la forme lorentzienne de $\chi' + \chi''$. T_T est le temps que met le centre magnétique pour traverser l'échantillon, T_D est le temps pour traverser l'épaisseur de peau et T_2 est le temps de relaxation usuel. La première inégalité exprime que l'échantillon est sous forme d'une plaque épaisse, et les deux autres expriment que les centres magnétiques diffusent très lentement, ou à la limite sont fixes.

En fait, nous avons constaté que les raies obtenues sont lorentziennes mais avec un rapport A/B différent du rapport idéal mentionné plus haut. Dans une série de mesures sur un même échantillon et dans un petit domaine de température, on observe la même dyssymétrie, mais tout nouveau réglage du spectromètre entraîne en général un autre rapport A/B. Nous avons attribué les écarts par rapport à 2,55 à des mélanges différents entre χ' et χ''.

Comme les raies sont très larges, et comme la dérivée de la fonction $(\chi'+\alpha\chi'')$ ne coupe pas l'axe au centre de la raie, il est nécessaire de faire une analyse pour

déterminer le centre. La correction à faire dépend du mélange α. Cette dernière quantité est déterminée par la dissymétrie si la forme de raie est connue. Nous avons utilisé à cet effet deux méthodes.

La première est une méthode graphique. Nous avons tabulé la fonction dérivée de $(\chi'+\alpha\chi'')$ pour un jeu de valeurs α. Ces courbes ont été dessinées sur du papier transparent avec tout un jeu de largeurs de raie. La méthode consiste à superposer au mieux un graphique avec la courbe obtenue sur un enregistreur. L'œil permet très bien de distinguer les défauts de dissymétrie et de choisir le graphique avec la valeur appropriée de α. Ensuite on choisit la largeur qui convient le mieux. Nous avons constaté que les raies mesurées coïncidaient bien avec les raies lorentziennes tabulées.

La deuxième méthode, due à COTTET (communication privée), est dérivée de celle utilisée par PETER et al. (1962). Elle consiste à apprécier la position d'un axe horizontal, à mesurer la dissymétrie, et à partir d'un point caractéristique de la courbe, reporter la correction calculée en vue d'obtenir le centre. Malheureusement les raies sont très larges et les ailes des raies lorentziennes s'étendent très loin; on entend par là que les courbes ne rejoignent l'axe horizontal qu'à plusieurs kGs du centre. Cette affaire est gênante surtout en haut champ, car on est limité par le champ maximum donné par l'aimant (17 kGs). Ainsi il est difficile d'apprécier la position de l'axe horizontal, et la correction calculée par la méthode originale ci-dessus est très sensible au choix subjectif de l'axe horizontal. Nous avons constaté que la méthode due à Cottet (communication privée) donnait en pratique des grandeurs moins dispersées, c'est pourquoi nous l'avons utilisée de préférence.

SPECTROMÈTRE

Détection superhétérodyne

Nous avons choisi ce système en raison de sa haute sensibilité. Il est bien connu que dans un système de détection à basse fréquence la principale limitation à la sensibilité est le bruit en $1/f$ des diodes microondes, d'où l'utilité de détecter un signal à fréquence élevée. Deux moyens sont à disposition: la modulation en haute fréquence (100 kc/s) et la détection superhétérodyne (battement à 30 ou 60 Mc/s avec un oscillateur local).

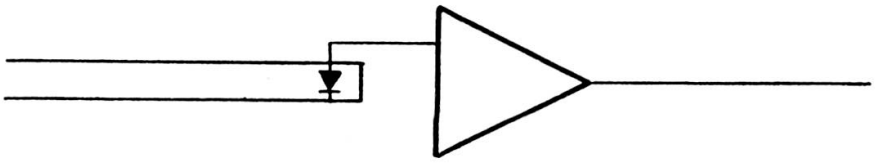
Le gain de sensibilité du deuxième système est très faible, de l'ordre de 1,4 d'après des données Varian (notice pour spectromètres EPR); il est nécessaire de disposer d'un oscillateur local dont la fréquence doit être stable, ce qui entraîne certaines complications.

Par contre, le système de modulation à haute fréquence requiert la présence de bobines à l'intérieur de la cavité à cause de l'effet pelliculaire. Si ce problème est résolu de façon standard pour les cavités 3 cm, il soulève par contre des difficultés en onde millimétrique, où les dimensions de la cavité sont très réduites; il faut aussi

mentionner que l'on désire une modulation de grande amplitude, plusieurs dizaines de Gs, et même plusieurs centaines de Gs, afin de ne pas perdre trop de sensibilité lorsque les raies sont très larges. Pour ces raisons, nous avons opté pour un système de modulation à basse fréquence avec la détection superhétérodyne.

Cristal mélangeur et préamplificateur

Nous donnons quelques détails, car cet ensemble est déterminant pour la sensibilité du spectromètre. Soit le montage suivant, constitué par un support de diode raccordé à un guide d'onde, un cristal mélangeur et un amplificateur à fréquence intermédiaire:



(i) Le cristal mélangeur reçoit du guide d'onde en plus du bruit thermique une puissance de bruit N_k en provenance de l'oscillateur local.

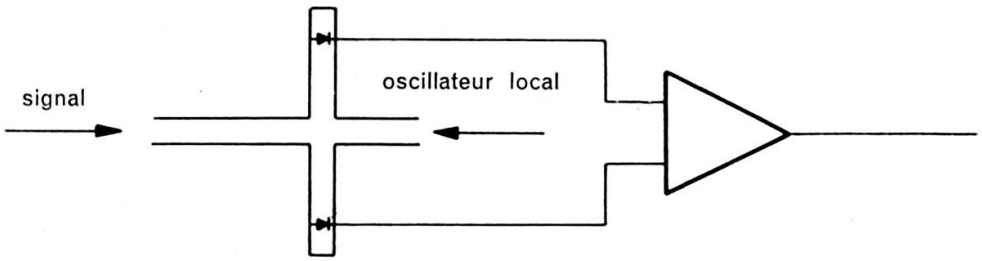
(ii) Le cristal mélangeur est caractérisé par un gain de conversion G_c et une température de bruit t.

(iii) L'amplificateur est caractérisé par un facteur de bruit F_{ampl} et une bande passante Δf. La puissance de bruit qu'il transmet dans une charge est donnée par $F\,k\,T\,f$ où F est le facteur de bruit de l'ensemble. On sait (voir par exemple FEHER, 1957) que F est donné par:

$$F = \frac{G_c N_k + F_{ampl} + t - 1}{G_c}$$

Dans notre cas les valeurs à mettre sont les suivantes:

(i) Le mélangeur est du type équilibré:



Le système est constitué par un té magique adapté Microwave Associates 759 et de deux supports de diodes accordables MA 539C. Les fluctuations de puissance du klystron local induisent des fluctuations de courant en opposition

de phase dans les diodes, si le signal induit des fluctuations en phase, ou vice-versa. Les fluctuations en provenance du klystron local peuvent être annulées dans une large mesure à l'aide d'un amplificateur avec un circuit d'entrée approprié, de sorte que l'on peut poser $N_k \cong 0$.

(ii) Les diodes sont des 1 N53B Sylvania données avec $G_c = -6{,}5\ db$ et $t = 2$

(iii) Le préamplificateur est un LEL type IF2679-2. $f_0 = 60$ Mc/s, $f = 8$ Mc/s, gain = 36 db et $F_{ampl} = 2{,}3$ db. A l'aide d'un générateur de bruit à diode saturée, nous avons mesuré $F_{ampl} = 3{,}0$ db.

A l'aide de ces données nous calculons $F \cong 13{,}4$ et $\sqrt{F} \cong 3{,}7$. Cette dernière valeur $\sqrt{F}$ intervient dans le calcul de la sensibilité.

Générateurs microondes

Nous avons choisi des klystrons EMI R5146. Puissance typique: 60 mW. Bande de fréquence: 34,2 à 35,6 Mc/s.

Le résonateur est alimenté sous 2 kV et 10 mA, de sorte qu'une seule alimentation stabilisée Philips PP4485 (30 mA) est requise pour le klystron signal et le klystron oscillateur local.

Contrôles automatiques de fréquence

Nous avons au départ deux possibilités. Soit une stabilisation dite extérieure, c'est-à-dire un certain standard de fréquence qui ne soit pas la cavité de mesure; soit une stabilisation où précisément la référence est cette dernière cavité.

Deux arguments jouent en faveur d'un système de stabilisation extérieure. Premièrement le standard peut être conçu à une fréquence beaucoup plus basse que celle du spectromètre, comme celle de 9 kMc/s de la bande des 3 cm. De nombreuses descriptions ont paru dans la littérature et l'on trouve dans le commerce tous les éléments utiles. Certains de ces éléments sont introuvables dans la bande des 8 mm, comme la cavité de référence en Invar et avec réglage très fin de l'accord.

Ensuite, on connaît certains cas dans lesquels une stabilisation sur cavité de mesure fonctionne mal. Dans notre cas d'échantillons métalliques, le facteur de qualité est fortement réduit, de sorte qu'il serait difficile de construire une stabilisation efficace.

Nous avons donc construit un générateur de fréquence très stable connu sous le nom de « Pound — IF Stabilization System » et décrit par Pound dans le livre édité par MONTGOMERY (1947) p. 58. Le klystron est un 2K25, les composants sont d'origine Philips, à l'exception d'un déphaseur Sanders. Nous avons réalisé tous les circuits électroniques commandant le système. L'ensemble peut travailler à la fréquence de 8,75 kMc/s, de sorte que son 4e harmonique tombe au milieu de la bande

utile pour notre spectromètre. Les déviations de fréquence relatives, mesurées dans l'intervalle d'une heure, ne dépassent pas $5 \,.10^{-6}$.

Le contrôle automatique du klystron signal est obtenu au moyen d'un simple circuit discriminateur de fréquence, semblable à ceux utilisés dans les récepteurs en modulation de fréquence, et qui travaille à la fréquence de 30 Mc/s. L'élément permettant d'obtenir le battement entre le 4e harmonique du générateur 3m et le klystron signal 8 mm est un générateur d'harmoniques et mélangeur Douglas Microwave 249 XT.

Nous avons entièrement réalisé les circuits électroniques commandant le klystron signal et le klystron oscillateur local. Pour ce dernier système la fréquence de battement est de 60 Mc/s.

Spectromètre

Nous donnons dans la figure I-1 un schéma général du spectromètre. Les éléments microondes sont pour la plupart d'origine Microwave Associates; les exceptions sont les lignes unidirectionnelles d'origine Philips ou Ferrotec, et la cavité ondemètre Philips. En principe c'est un système conventionnel pour cavité en réflexion. L'élément isolant le signal réfléchi du signal incident est un té magique adapté Microwave Associates MA759. Dans le bras opposé à la cavité, on trouve un atténuateur et un piston de court-circuit. Ce système fournit une onde, réglable en amplitude et en phase, qui se superpose à l'onde réfléchie par la cavité. On peut ainsi équilibrer la part du signal provenant du défaut d'adaptation de la cavité.

Le spectromètre présente la particularité d'avoir deux canaux à fréquences intermédiaires (cristaux mélangeurs et préamplificateurs). L'un est obtenu par battement entre l'oscillateur local et l'onde réfléchie par la cavité. Il donne, en amplitude et en phase, les variations de susceptibilité de l'échantillon. Dans le deuxième canal, le battement est obtenu avec une fraction de l'onde du klystron émetteur prélevée immédiatement après celui-ci. Ce deuxième canal est donc indépendant de la cavité de mesure et fournit une fréquence d'amplitude et de phase constantes, que nous pouvons appeler « référence ». La détection à fréquence intermédiaire est du type synchrone (phase sensitive detector). La référence pour ce détecteur est bien sûr le deuxième canal. Dans ces conditions, il est possible de détecter soit la composante χ', soit la composante χ'', ou un mélange. Le réglage se fait à l'aide du déphaseur incorporé dans le circuit microonde du deuxième canal. Les critères pour le réglage sont le minimum de bruit et la forme de raie d'un échantillon marqueur (DPPH).

Dans la figure I-2 nous donnons un schéma simplifié de l'ensemble du dispositif de mesure. La cavité est du type cylindrique TE_{011} à axe vertical. Le trou de couplage est dans la paroi supérieure. Un petit piston de faible diamètre, commandé de l'extérieur du dewar, permet de corriger les variations de fréquence lors des mesures

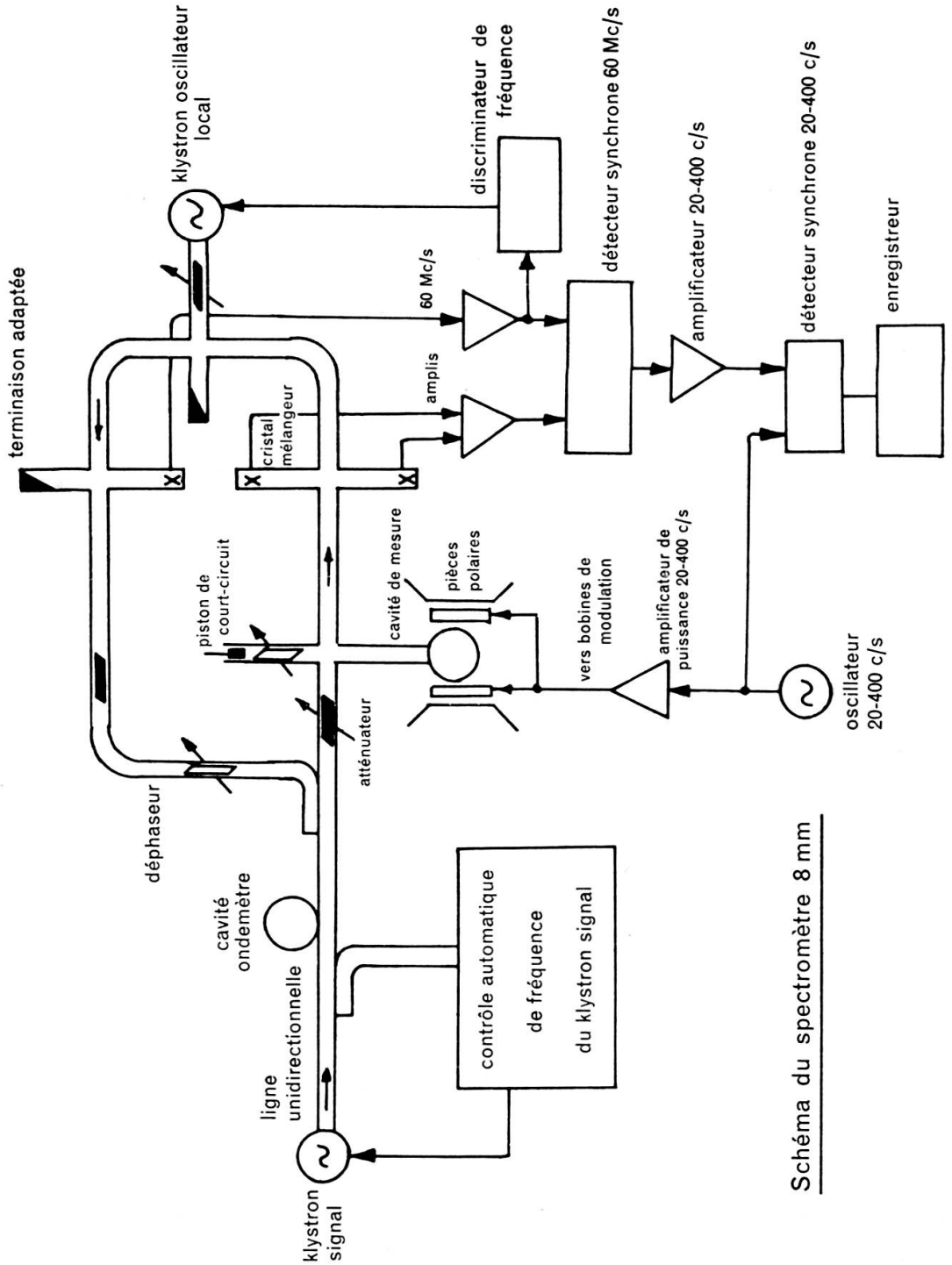


Schéma du spectromètre 8 mm

FIG. I-1.

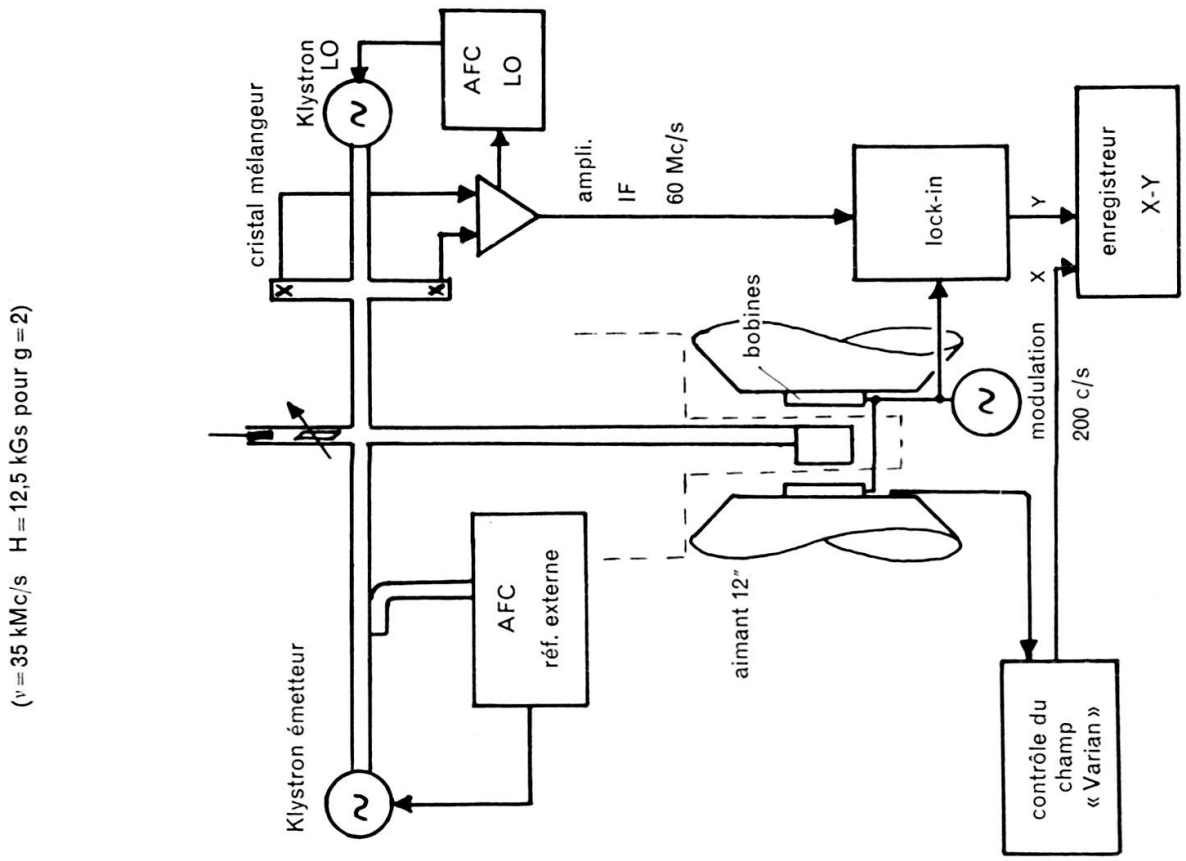
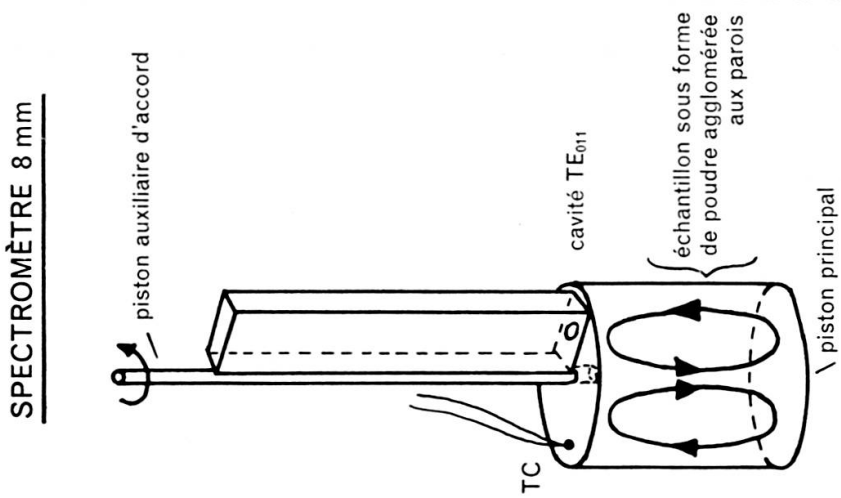

(ν = 35 kMc/s H = 12,5 kGs pour g = 2)
Klystron émetteur
cristal mélangeur
Klystron LO
AFC LO
AFC réf. externe
ampli. IF 60 Mc/s
lock-in
enregistreur X-Y
bobines
aimant 12"
modulation 200 c/s
X
Y
contrôle du champ « Varian »

FIG. I-2.


SPECTROMÈTRE 8 mm
piston auxiliaire d'accord
cavité TE011
échantillon sous forme de poudre agglomérée aux parois
piston principal
TC

à température variable, la fréquence du spectromètre restant fixe. L'échantillon est sous forme de poudre déposée sur les parois. Le liant est de la vaseline.

Le cryostat est un dewar métallique Andonian avec une enceinte d'échange (option 25). Le contrôle de température est obtenu en faisant varier la pression du gaz d'échange, qui est en principe de l'hélium pour les mesures à la température de l'hélium liquide. Il est aussi convenable d'utiliser le corps de chauffe partie intégrante de la cavité, particulièrement pour les températures de 20 à 70° K. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple *Au*Fe fixé dans un trou percé dans les parois de la cavité. Le diamètre intérieur est de 20,6 mm et le diamètre extérieur de 34 mm.

L'aimant est un Varian 12″ V-3603. L'entrefer excessif (41,6 mm) est dû à une servitude qui nous obligeait à prévoir la possibilité de faire des mesures avec une sonde NMR Varian de dimensions correspondantes, ce qui limite le champ maximum à 17 kGs. Le contrôle de l'aimant est du type Fielddial Mk. I qui impose un balayage linéaire en champ. Un enregistreur Varian XY est couplé avec le Fielddial ce qui permet d'avoir des enregistrements où l'axe horizontal donne directement le champ magnétique. Les mesures de g se font avec les données du Fielddial et un marqueur (DPPH).

RÉFÉRENCES

FEHER, G. Bell Syst. Techn. J. *36*, 449 (1957).

KITTEL, C. « Théorie quantique du solide », Dunod, Paris (1967).

MONTGOMERY, C. G. (editor). « Technique of Microwave Measurements », McGraw-Hill, New York (1947).

PETER, M., D. SHALTIEL, J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS, J. B. MOCK, and R. C. SHERWOOD, *Phys. Rev. 126*, 1395 (1962).

POOLE, C. P. « Electron Spin Resonance », Intersciences Publishers, New York (1967).

WILMHURST, T. H. « Electron Spin Resonance Spectrometers », Hilger, London (1967).