

UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MODENA E REGGIO EMILIA

Dipartimento di Scienze Fisiche, Informatiche e Matematiche

Corso di laurea triennale in Fisica

Spettroscopia di Ensemble di Spin a Basso Numero di Fotoni Microonde e a Temperature Ultra-Basse

Relatore:

Prof. Marco Affronte

Correlatore:

Dott. Claudio Bonizzoni

Tesi di Laurea di:

Tommaso Capelletti

Anno Accademico 2025-2026

Introduzione 3
Capitolo 1: Cenni Teorici e Modelli Descrittivi 4
1.1 Risuonatori planari superconduttivi 4
1.2 Modello Lumped-Element 6
1.2.1 Modello Lumped-Element applicato a un risuonatore 6
1.2.2 Modello Lumped-Element di un risuonatore accoppiato con un ensemble di spin 8
1.3 Polarizzazione degli spin in funzione della temperatura 11
1.4 Calcolo del numero medio di fotoni microonde nel risuonatore 13
1.5 Calcolo del numero di fotoni termici nel risuonatore 13
Capitolo 2: Descrizione del Campione e della Strumentazione 15
2.1 Campione 15
2.2 Vector Network Analyzer (VNA) 16
2.3 Risuonatore coplanare e scatola porta campione 18
2.4 Criostato a diluizione 19
2.4.1 Principio di funzionamento del criostato 19
2.4.2 Componenti e parti principali 22
2.4.3 Isolamento termico e montaggio degli schermi di radiazione 25
2.5 Set-Up 27
2.5.1 Cavi coassiali per microonde 28
2.5.2 Attenuatori 29
2.5.3 Amplificatori 29
2.5.4 Magnete superconduttivo 30
Capitolo 3: Risultati e Discussione 31
3.1 Caratterizzazione del risuonatore 31
3.1.1 Risuonatore a 23 mK e a bassa potenza microonde 31
3.1.2 Stima del numero di fotoni microonde 32
3.1.3 Stima del numero di fotoni termici 33
3.2 Caratterizzazione del campione di VOTPP 35
3.2.1 Confronto tra temperature diverse a parità di potenza 35
3.2.2 Confronto tra potenze diverse a parità di temperatura 36
3.3 Determinazione dei parametri di accoppiamento 38
Conclusioni 41
Appendici 42
A1: Messa in vuoto del sistema e avvio del raffreddamento 42
A2: Riscaldamento a fine misure 42
Bibliografia 44

Introduzione

Questo lavoro presenta le attività che ho svolto durante il mio tirocinio curricolare presso il Laboratorio di basse temperature (LowT Lab, https://www.lowtlab.unimore.it/) del dipartimento FIM dell'Università di Modena e Reggio Emilia (Unimore). Il laboratorio ha recentemente acquisito e installato un criostato a diluizione, che consente di raggiungere temperature ultra-basse (fino a $20\ mK$). Questo strumento, il primo in assoluto a Unimore, permette di estendere le attività di ricerca del LowT Lab a queste nuove temperature e condizioni di lavoro. Il mio lavoro di tesi presenta una delle prime caratterizzazioni di un risuonatore planare superconduttivo accoppiato ad un ensemble di spin molecolari ottenute grazie al criostato, alla temperatura di $23\ mK$ e utilizzando basse potenze microonde (cioè basso numero di fotoni). Il contesto di lavoro è quello dell'impiego degli spin per le tecnologie quantistiche ed è una delle principali attività di ricerca del LowT Lab.

Questa tesi è organizzata come segue. Per prima cosa, nel Capitolo 1, tratterò gli argomenti teorici e i modelli necessari per capire i risultati ottenuti. Considererò in particolare come vengono modellizzati i risuonatori planari e il loro accoppiamento con gli spin. Analizzerò poi come calcolare il numero di fotoni microonde nel risuonatore, il numero di fotoni termici e la polarizzazione degli spin a temperature ultra-basse.

Nel Capitolo 2 descriverò le parti che compongono il criostato, i principi base del suo funzionamento e il set-up di misura utilizzato.

Infine, nel Capitolo 3, descriverò i risultati ottenuti e la loro analisi. Il campione di spin utilizzato consiste in un cristallo di VOTPP (tetrafenil porfirina di oxovanadile) diluito in una matrice diamagnetica (TiOTPP).

Capitolo 1: Cenni Teorici e Modelli Descrittivi

1.1 Risuonatori planari superconduttivi

Un risuonatore è un device che permette, grazie ai suoi modi di risonanza, di confinare onde elettromagnetiche in un volume molto ridotto (dell'ordine o meno di decimi di mm^3). Questo, nel contesto degli spin per le tecnologie quantistiche, può essere utilizzato per accoppiare microonde ad un ensemble di spin, trasferendogli energia. Il risuonatore che utilizziamo (*Figura 1*) è costituito da un substrato di zaffiro (Al_2O_3 molto puro), di spessore $z = 430\ \mu m$, usato come materiale dielettrico, con sopra una microstriscia di YBCO (Yttrium Barium Copper Oxide, ovvero Ossido di Ittrio, Bario e Rame) in posizione centrale di lunghezza $L = 8\ mm$, larghezza di $400\ \mu m$ e spessore di $330\ nm$. Parallelamente alla striscia centrale, separati di una distanza $w = 230\ \mu m$ da essa, sono presenti due piani di massa laterali, anch'essi di YBCO. Un terzo piano di massa, sempre realizzato in YBCO e ricoperto con un sottile coating di oro, si trova sulla faccia opposta del substrato di zaffiro. I due piani di massa laterali consentono di concentrare maggiormente i campi elettromagnetici intorno alla microstriscia, miniaturizzando il risuonatore e interfacciandolo meglio con il campione di spin. L'YBCO è un materiale superconduttivo ad alta temperatura critica. Al di sotto di essa (che è tipicamente tra gli 87 e i 90 K per un risuonatore nuovo e non danneggiato) non introduce perdite resistive alla propagazione delle microonde all'interno del risuonatore. In aggiunta l'YBCO è anche molto resiliente ai campi magnetici statici e quindi risulta compatibile con lo studio degli spin, che richiede necessariamente di applicare campi magnetici statici [1]. Le microonde provenienti dal VNA attraversano la microstriscia centrale con velocità $v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_{eff}}}$ (1), con ε_{eff} costante dielettrica effettiva, determinata dai materiali di cui il device è costituito e dalla sua geometria, e c velocità della luce nel vuoto ([2], [3]).

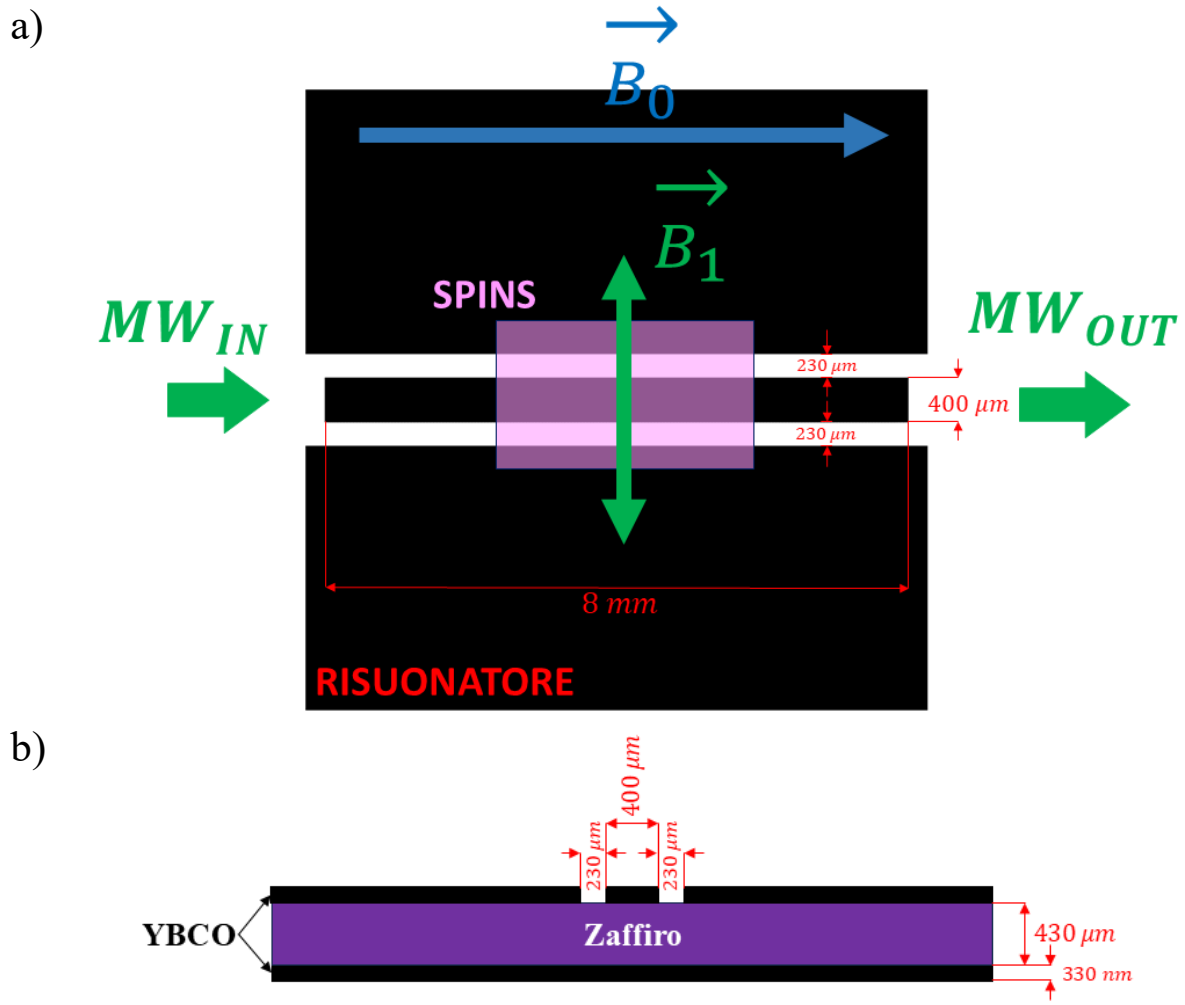


Figura 1: schema del risuonatore. (a), vista dall'alto; (b), vista in sezione.

Le microonde che rimangono intrappolate generano delle onde stazionarie lungo la lunghezza del risuonatore, dando un modo di risonanza di tipo quasi-TEM, cioè con il campo oscillante quasi completamente nel piano perpendicolare all'asse della lunghezza del risuonatore. In particolare, la componente magnetica dell'onda stazionaria assume un profilo del tipo a $\frac{\lambda}{2}$, in cui la lunghezza del risuonatore risulta essere un multiplo intero della semilunghezza d'onda ($L = n\frac{\lambda}{2}$, con n numero intero non negativo). La frequenza dei modi è data da:

$$\nu_0 = \frac{v}{\lambda} = n\frac{v}{2L} = n\frac{c}{2L\sqrt{\varepsilon_{eff}}}. \qquad (2)$$

Il modo fondamentale del risuonatore avrà quindi un massimo di campo magnetico al centro della microstriscia, nella posizione in cui verrà montato il campione, e due nodi ai due lati. Per i parametri scelti la frequenza del modo fondamentale risulterà intorno a 7.45 GHz, e sarà la frequenza di lavoro.

Un parametro importante per la caratterizzazione del risuonatore è il Quality Factor Q [2], dato dalla formula $Q = \frac{<E>}{P_{dissipata}}\omega_0$ (3), in cui $< E >$ è l'energia media immagazzinata nel modo di risonanza delle microonde, $P_{dissipata}$ è l'energia delle microonde dissipata dal risuonatore per unità di tempo e

ω_0 è la pulsazione di risonanza. Q quantifica quindi il rapporto tra l'energia incidente e l'energia dissipata dal risuonatore, e dunque la sua efficienza nel trattenere energia. Q può essere determinato sperimentalmente dall'analisi dello spettro del picco di intensità del risuonatore usando la formula $Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu_0}$ (4), con $\Delta\nu_0$ larghezza a metà altezza del picco di risonanza. Il Q che si ottiene da questa equazione comprende anche il contributo delle antenne di trasmissione delle microonde nel risuonatore (vedi seguito).

1.2 Modello Lumped-Element

Per capire i risultati di questo lavoro è utile introdurre un modello che spieghi in che modo si comportano un risuonatore e un campione paramagnetico posto su di esso e sottoposto a un campo magnetico statico. Considererò il modello a "Lumped-Element", cioè ad elementi discreti. Questo consiste nello studiare un sistema di componenti interagenti spazialmente estesi come elementi discreti, le cui forme e dimensioni vengono approssimate a componenti standard (nel nostro caso elettronici) più facili da trattare.

1.2.1 Modello Lumped-Element applicato a un risuonatore

In termini essenziali un risuonatore è un dispositivo in grado di generare onde stazionarie quando vengono fatte incidere onde elettromagnetiche (qui microonde) su di esso. Come ogni sistema reale dobbiamo considerare la presenza di dissipazione (ovvero di effetti che fanno perdere energia). Non possiamo trascurare nemmeno il contributo delle antenne che permettono l'ingresso e l'uscita delle microonde dal risuonatore (si tratta di un dispositivo che deve necessariamente scambiare energia con il suo ambiente, quindi non è isolato). Inoltre, la propagazione delle onde elettromagnetiche attraverso il risuonatore deve tenere conto anche di tutti gli effetti capacitivi e induttivi della struttura (ovvero degli accumuli e spostamenti di carica e di corrente). Il modello più semplice che ci permette di tenere conto delle caratteristiche qui elencate consiste nell'approssimare il risuonatore come un circuito RLC in parallelo (*Figura 2*) [2]. Esso è costituito da un induttore, L, che accumula energia sotto forma di campo magnetico, un condensatore, C, che immagazzina energia sotto forma di campo elettrico e infine da una resistenza, R, che tiene conto della dissipazione. Le antenne di ingresso e di uscita possono essere modellizzate ciascuna da una serie di un condensatore, C_k, e di un resistore, R_k. Il resistore modellizza la dissipazione introdotta dall'antenna mentre il condensatore il suo accoppiamento elettromagnetico con il risuonatore.

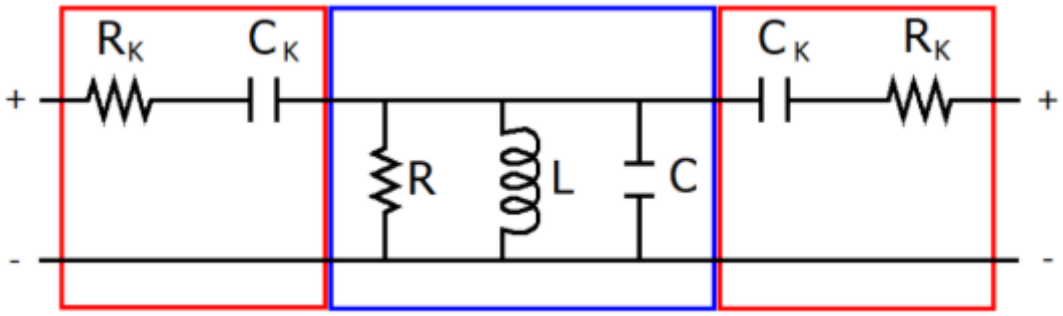


Figura 2: modello Lumped-Element del risuonatore (blu) accoppiato alle linee di trasmissione (rosso), immagine presa da [2].

Se consideriamo il solo circuito RLC dato dal risuonatore valgono le seguenti equazioni standard [4]:

Impedenza complessa: $$Z_0 = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{i\omega L} + i\omega C\right)^{-1} \quad (5)$$

Pulsazione di risonanza (prima armonica): $$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (6)$$

Quality Factor: $$Q = \frac{R}{\omega_0 L} = \omega_0 RC \quad (7)$$

La presenza delle antenne, necessaria per misurare il risuonatore, modifica la sua risposta. Ciò si può vedere usando il teorema di Norton, che consente di creare un circuito equivalente a quello in *Figura 2* ma costituito da soli paralleli (*Figura 3*). In particolare, le due serie di C_k e R_k possono essere sostituite da due paralleli tra un condensatore equivalente, C_e, e una resistenza equivalente, R_e, date da $C_e = \frac{C_k}{1+\omega^2 C_k^2 R_k^2}$ e $R_e = \frac{1+\omega^2 C_k^2 R_k^2}{\omega^2 C_k^2 R_k}$. Anche le antenne hanno un loro Quality Factor, Q_{ext}.

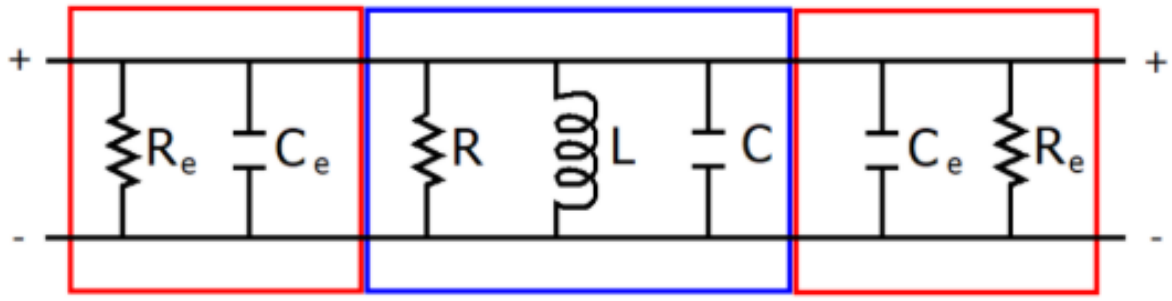


Figura 3: equivalente di Norton del circuito Lumped-Element del risuonatore accoppiato alle linee di trasmissione, immagine presa da [2].

Si ottengono:

Pulsazione di risonanza (prima armonica):

$$\omega_0^* = \frac{1}{\sqrt{L(C + 2C_e)}} \tag{8}$$

Quality Factor delle antenne:

$$Q_{ext} = \frac{\omega_0^* C_e R_e}{2} \tag{9}$$

Quality Factor complessivo (loaded):

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{Q_{ext}} \rightarrow \tag{10}$$

$$\rightarrow Q_L = \omega_0^* R_{tot} C_{tot} = \omega_0^* \frac{C + 2C_e}{\frac{1}{R} + \frac{2}{R_e}} \tag{11}$$

Quello che osserviamo in particolare dalla (10) è che il Quality Factor del risuonatore accoppiato con le antenne è più piccolo di quello del risuonatore disaccoppiato tanto più quanto più è piccolo Q_{ext}. Sperimentalmente, Q_{ext} viene fatto variare regolando la distanza delle antenne dal risuonatore: più le antenne sono lontane più Q_{ext} e Q_L aumentano, ma così facendo l'intensità del segnale in input diminuisce. È dunque necessario trovare un compromesso utile per la misura che dia un Q factor sufficientemente alto e che, allo stesso tempo, mantenga una trasmissione buona (sufficientemente alta).

1.2.2 Modello Lumped-Element di un risuonatore accoppiato con un ensemble di spin

In caso di risuonatore accoppiato con un ensemble di spin (un campione paramagnetico, nel nostro caso), dobbiamo considerare in che modo l'ensemble può interagire con il risuonatore. Trattandosi di un campione magnetico l'energia sarà scambiata con la componente magnetica dell'onda stazionaria, sfruttando l'interazione di dipolo magnetico. L'interazione elettrica può essere trascurata. Anche il campione paramagnetico, inoltre, contribuisce alla resistenza del sistema, perché assorbe una parte dell'energia del risuonatore. Per includere il contributo del campione possiamo quindi introdurre nel modello Lumped-Element un parallelo tra un induttore L_s e una resistenza R_s (*Figura 4*).

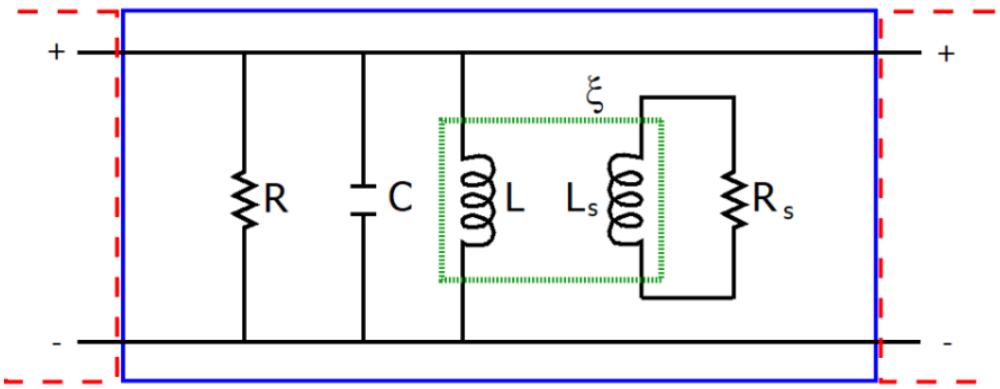


Figura 4: modello Lumped-Element del risuonatore accoppiato con l'ensemble di spin, immagine presa da [2].

Considerando che il campione paramagnetico è caratterizzato da una suscettività magnetica complessa $\chi = \chi' - i\chi''$, in cui la parte reale χ' descrive le proprietà dispersive (fenomeni in cui l'energia è scambiata reversibilmente) mentre la parte immaginaria χ'' descrive l'assorbimento, avremo che L_s dipenderà da χ' e R_s da χ'':

$$L_s = L\chi'\xi \tag{12}$$

$$R_s = \omega_0 L\chi''\xi. \tag{13}$$

ξ è un parametro chiamato Filling Factor tale che $0 < \xi \leq 1$, il quale rappresenta quale frazione del volume totale del campione interagisce effettivamente con le microonde nel risuonatore. χ' e χ'' sono invece descritte, per un sistema a due livelli, da [5]:

$$\chi' = -\frac{(\omega - \omega_s)}{(\omega - \omega_s)^2 + \gamma_2^2 + \gamma_e^2 B_1^2 T_1 \gamma_2}\omega_s\chi_0 \tag{14}$$

$$\chi'' = \frac{\gamma_2}{(\omega - \omega_s)^2 + \gamma_2^2 + \gamma_e^2 B_1^2 T_1 \gamma_2}\omega_s\chi_0, \tag{15}$$

in cui $\nu_s = \frac{\omega_s}{2\pi} = \frac{\Delta E}{h}$ è la frequenza di transizione tra livelli di spin (ΔE dipende dal tipo di transizioni di spin caratteristiche del campione, ad esempio per effetto Zeeman), χ_0 è la suscettività magnetica statica dell'ensemble, B_1 è il campo magnetico associato alle microonde incidenti, γ_e il rapporto giromagnetico elettronico, T_1 il tempo di rilassamento dell'interazione spin-reticolo e $T_2 = \frac{1}{\gamma_2}$ il tempo di rilassamento dell'interazione spin-spin.

Possiamo tenere conto di questi contributi nel modello Lumped-Element del risuonatore accoppiato con gli spin modificando resistenza e induttanza dell'RLC come segue:

$$R' = R + \omega_0 L\xi\chi'' \tag{16}$$

$$L' = L(1 + \chi'\xi). \tag{17}$$

Le relazioni legate al Quality Factor vengono modificate come segue:

$$Q' = \omega_0' R' C \tag{18}$$

$$Q' = \frac{\nu_0{}'}{\Delta\nu_0{}'} \tag{19}$$

con

$$\omega_0' = \frac{1}{\sqrt{L'C}} = \frac{\omega_0}{\sqrt{1 + \chi'\xi}}. \tag{20}$$

Osserviamo quindi che la pulsazione di risonanza del risuonatore accoppiato con gli spin varia con la suscettività magnetica. Questa equazione può essere ulteriormente semplificata assumendo che il campione sia molto piccolo rispetto al volume del modo del risuonatore ($\xi \ll 1$). In questo modo la (20) può essere sviluppata in serie e linearizzata come:

$$\omega_0' \cong \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2}\chi'\xi\right). \tag{21}$$

Sostituiamo la (14) e, considerando che la χ' è funzione della pulsazione delle microonde nel risuonatore ω_0, otteniamo:

$$\omega_0' \cong \omega_0 \left(1 + \frac{1}{2}\frac{(\omega_0 - \omega_s)}{(\omega_0 - \omega_s)^2 + \gamma_2^2 + \gamma_e^2 B_1^2 T_1 \gamma_2}\omega_s \chi_0 \xi\right). \tag{22}$$

Assumendo che il campione non sia saturato dalle microonde, ovvero $\gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, e considerando che vicino alla risonanza vale $|\omega_0 - \omega_s| \ll \gamma_2$, otteniamo:

$$\omega_0' \cong \omega_0 + \frac{1}{2}\frac{(\omega_0 - \omega_s)}{(\omega_0 - \omega_s)^2 + \gamma_2^2}\omega_0^2 \chi_0 \xi. \tag{23}$$

Introduciamo al posto di γ_2 una costante di rilassamento effettiva γ associata alla transizione (che tiene conto in modo fenomenologico di tutti gli effetti di allargamento e non solo dell'interazione spin-spin) e una costante, Ω, che descriva l'accoppiamento tra spin e risuonatore. Quest'ultima è data da:

$$\Omega = \frac{1}{\sqrt{2}}\omega_0\sqrt{\chi_0 \xi} \tag{24}$$

e rappresenta l'energia scambiata tra risuonatore ed ensemble per unità di tempo. Rinormalizzando infine le costanti in modo da esprimere tutto in termini di frequenze otteniamo la seguente formula per lo shift della frequenza di risonanza nel caso di singolo modo di transizione:

$$\nu_0' = \nu_0 + \frac{\Omega^2(\nu_0 - \nu_s)}{(\nu_0 - \nu_s)^2 + \gamma^2}. \tag{25}$$

In modo simile può essere ricavata anche una relazione per la larghezza di riga del risuonatore:

$$\kappa_0' = \kappa_0 + \frac{\Omega^2 \gamma}{(\nu_0 - \nu_s)^2 + \gamma^2}. \tag{26}$$

Esplicitando la formula della suscettività statica $\chi_0 = \alpha N_0 P(T)$ (27), con α costante legata al momento di dipolo della transizione, N_0 numero totale di spin nel campione e $P(T)$ polarizzazione degli spin, troviamo che la costante di accoppiamento Ω dipende da una costante di accoppiamento di singolo spin $\Omega_s = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\alpha}\omega_0$ (28) (che ingloba le proprietà di campione e risuonatore) secondo la relazione $\Omega = \Omega_s\sqrt{N_{eff}}$ (29), con $N_{eff} = \xi N_0 P(T)$ (30) numero effettivo di spin accoppiati al risuonatore. Le equazioni (25) e (26) mostrano il comportamento del risuonatore quando interagisce con gli spin. Quando l'energia degli spin (che dipende dal campo magnetico) diventa pari a quella del risuonatore, si ottiene una risonanza. Le microonde eccitano gli spin e questi assorbono energia da

esso. La frequenza del risuonatore, attorno alla frequenza di risonanza, descrive uno shift rispetto alla frequenza fondamentale. La larghezza del picco del risuonatore aumenta e la sua trasmissione diminuisce a causa dell'energia assorbita dagli spin. Sfruttando le equazioni (25) e (26), il comportamento del risuonatore può essere utilizzato per studiare il comportamento degli spin a cui è accoppiato, realizzando una spettroscopia. Trattandosi di un campione paramagnetico, questa viene anche chiamata risonanza paramagnetica di spin elettronici (Electron Paramagnetic Resonance, EPR).

Qualora i possibili modi di transizione siano più di uno, diciamo n, possiamo generalizzare la (25) associando all'i-esimo modo una frequenza di transizione $\nu_{s,i}$, una costante di accoppiamento Ω_i e una larghezza di riga normalizzata γ_i, ottenendo:

$$\nu_0' = \nu_0 + \sum_{i=1}^{n} \frac{{\Omega_i}^2(\nu_0 - \nu_{s,i})}{(\nu_0 - \nu_{s,i})^2 + {\gamma_i}^2}, \tag{31}$$

$$\kappa_0' = \kappa_0 + \sum_{i=1}^{n} \frac{{\Omega_i}^2\gamma_i}{(\nu_0 - \nu_{s,i})^2 + {\gamma_i}^2}. \tag{32}$$

La costante di accoppiamento di ogni modo è data da $\Omega_i = \Omega_s\sqrt{N_{eff,i}}$ (33) con $N_{eff,i} = \xi N_0 P_i(T)$ (34).

1.3 Polarizzazione degli spin in funzione della temperatura

Dato un sistema di spin con livelli energetici discreti, la polarizzazione degli spin associata ad una transizione tra due livelli, $P(T)$ (o $P_i(T)$), è definita come la differenza tra la popolazione dello stato iniziale, N_- (o $N_{i,-}$), e la popolazione dello stato finale, N_+ (o $N_{i,+}$), normalizzata sul numero totale di stati occupati N_{tot} [6]:

$$P_i(T) = \frac{N_{i,-} - N_{i,+}}{N_{tot}}. \tag{35}$$

Essa può essere determinata tramite una trattazione statistica, utilizzando la legge dell'ensemble canonico. L'ensemble presenta un numero di spin costante e le componenti circostanti al campione (scatola porta campione, sostegni della scatola, lo stesso risuonatore) possono essere considerate alla stregua di un reservoir in grado di scambiare energia termica con il campione, in quanto la loro temperatura è mantenuta costante dal criostato e la loro massa complessiva (e quindi inerzia termica) è molto maggiore di quella del campione. Si può inoltre assumere che l'energia dei livelli degli spin e la frequenza del risuonatore non dipendano dalla temperatura. Consideriamo l'energia dello stato iniziale, $E_{i,-}$, l'energia dello stato finale, $E_{i,+}$, e la loro differenza $\Delta E_i = E_{i,+} - E_{i,-}$. Se poniamo lo zero dell'energia a metà tra i due livelli otteniamo $E_{i,-} = -\frac{\Delta E_i}{2}$ e $E_{i,+} = +\frac{\Delta E_i}{2}$. Applichiamo ora la legge dell'ensemble canonico [7]:

$$N_{i,-} \propto e^{-E_{i,-}/k_B T} = e^{+\Delta E_i/2k_B T} \tag{36}$$

$$N_{i,+} \propto e^{-E_{i,+}/k_B T} = e^{-\Delta E_i/2k_B T} \tag{37}$$

$$N_{tot} \propto Z = \sum_j^n e^{-E_j/k_B T} \tag{38}$$

in cui Z è la funzione di partizione. Per la polarizzazione otteniamo, usando la (35):

$$P_i(T) = \frac{2\dfrac{(e^{+\Delta E_i/2k_B T} - e^{-\Delta E_i/2k_B T})}{2}}{Z} = \frac{2\sinh(\frac{\Delta E_i}{2k_B T})}{Z} = \frac{2\sinh(\frac{h\nu_{s,i}}{2k_B T})}{Z}, \tag{39}$$

in cui abbiamo evidenziato la relazione $\Delta E_i = h\nu_{s,i}$.

Un esempio per un sistema con spin elettronico $\frac{1}{2}$ e spin nucleare $\frac{3}{2}$ è mostrato in *Figura 5*.

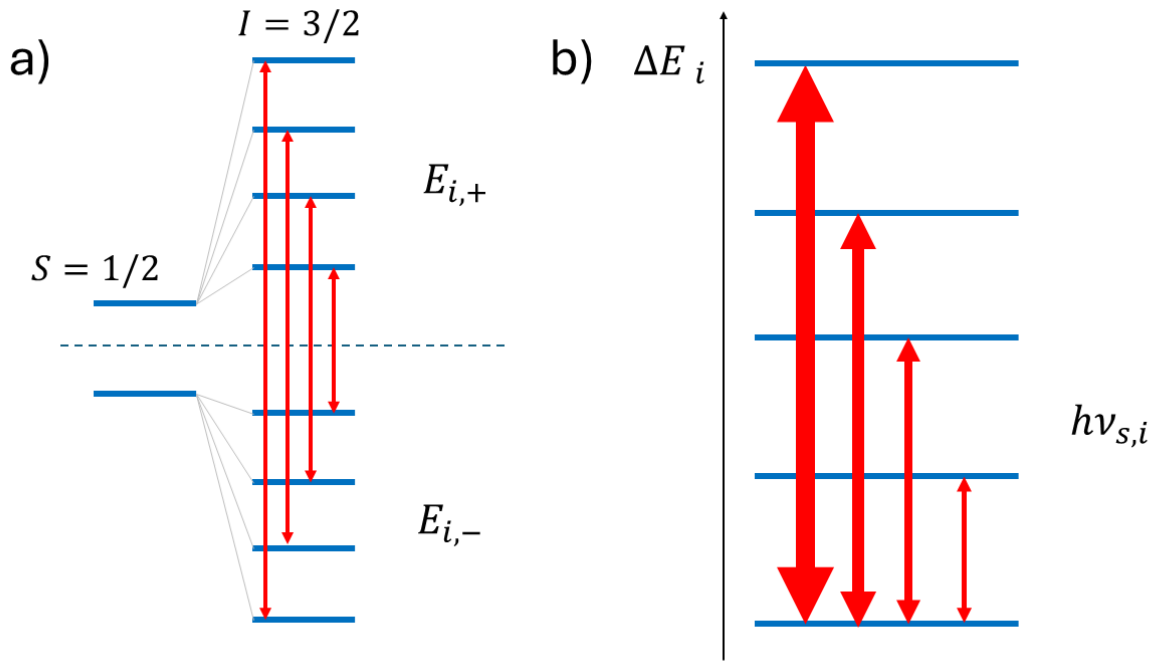


Figura 5: (a) esempio di sistema magnetico con spin elettronico $S = 1/2$ e spin nucleare $I = 3/2$ e (b) corrispondenti transizioni energetiche ammesse (un maggiore spessore indica una maggiore probabilità di transizione).

Dalle equazioni (37), (38) e (39) segue che più la temperatura è bassa più vengono popolati maggiormente i livelli energetici a energia più bassa. Segue anche che, fissata una data temperatura, ciascuna delle transizioni avrà una diversa probabilità di occupazione. Le transizioni che daranno il segnale più forte saranno quelle con una maggiore probabilità di occupazione.

1.4 Calcolo del numero medio di fotoni microonde nel risuonatore

Il numero medio di fotoni microonde all'interno di un risuonatore con frequenza di risonanza ν_0 può essere determinato dalla potenza delle microonde circolante nel risuonatore P_{circ} tramite l'equazione [8]:

$$N_{Ph} = \frac{P_{circ}T}{E_{1,Ph}} = \frac{P_{circ}T}{h\nu_0} = \frac{P_{circ}}{h{\nu_0}^2}, \tag{40}$$

che afferma che il numero di fotoni può essere ottenuto dividendo l'energia totale presente nel risuonatore in un periodo di oscillazione $T = \frac{1}{\nu_0}$ per l'energia di ogni singolo fotone $E_{1,Ph} = h\nu_0$. P_{circ} può essere calcolata a partire dalla potenza incidente sul risuonatore P_{inc} (a noi nota), dal Loaded Quality Factor Q_L e dall'Insertion Loss $IL = -S_{21}(\nu_0)$ (in cui $S_{21}(\nu_0)$ è l'opposto del massimo della trasmissione del risuonatore espressa in dB, vedi sezione 2.2) tramite l'equazione [8]:

$$P_{circ} = \frac{1}{\pi} P_{inc} Q_L 10^{-IL/20}. \tag{41}$$

Il numero di fotoni nel risuonatore è dato quindi dall'equazione [1]:

$$N_{Ph} = \frac{1}{\pi} \frac{P_{Inc} Q_L 10^{-IL/20}}{h\nu_0^2}. \tag{42}$$

ν_0, Q_L e IL possono essere determinati analizzando lo spettro del risuonatore $S_{21}(\nu)$. L'equazione che descrive l'andamento di tale spettro per un risuonatore coplanare è [1]:

$$S_{21}(\nu) = -IL - 10\, log_{10}\left[1 + Q_L^2\left(\frac{\nu}{\nu_0} - \frac{\nu_0}{\nu}\right)^2\right]. \tag{43}$$

Questa equazione descrive un picco con un massimo a ν_0. Alla frequenza di risonanza ($\nu = \nu_0$) il logaritmo assume valore 0 e la trasmissione da parte del risuonatore è massima. Allontanandosi dalla risonanza l'argomento del logaritmo cresce e la trasmissione diminuisce progressivamente. ν_0, Q_L e IL possono essere determinati facendo un fit dello spettro del risuonatore misurato utilizzando l'equazione (43) e imponendo che essi siano parametri liberi.

1.5 Calcolo del numero di fotoni termici nel risuonatore

Il risuonatore si troverà ad una temperatura bassa ma comunque finita e si comporterà come un corpo nero, emettendo radiazione termica nell'ambiente circostante e possedendo una propria energia termica ($k_B T$, in cui k_B è la costante di Boltzmann e T è la temperatura). Questa energia termica è sufficiente a generare dei fotoni (termici) all'interno del risuonatore. Per stimare il loro contributo si utilizza la seguente formula [9]:

$$n_{Th} = \int_0^{\nu_x} S_{nn}(\nu) d\nu, \tag{44}$$

in cui $S_{nn}(\nu)$ è la power spectral density, ovvero la densità di livelli energetici occupati da fotoni termici aventi frequenze comprese tra ν e $\nu + d\nu$. Essa è definita come segue:

$$S_{nn}(\nu) = \frac{\kappa < n >}{\pi(\kappa^2 + (\nu - \nu_0)^2)}, \tag{45}$$

in cui $< n > = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$ è la distribuzione di Bose-Einstein; il termine $\frac{\kappa}{\pi(\kappa^2 + (\nu - \nu_0)^2)}$, in cui $\kappa = \frac{\nu_0}{2Q}$ è la HWHM (mezza larghezza a metà altezza, Half Width Half Maximum) del picco di risonanza Lorentziano del risuonatore, rappresenta la densità degli stati energetici per un risuonatore coplanare.

L'integrale di S_{nn} in equazione (44) tra zero e una frequenza ν_x poco oltre il picco di risonanza consente di fare una stima del numero di fotoni termici nel risuonatore, tenendo conto anche della larghezza e della distribuzione in energia del picco di risonanza. Il contributo maggiore sarà dato dai fotoni che si trovano molto vicini all'energia del modo di risonanza.

È importante sottolineare che questo modello considera solo il contributo del risuonatore e non considera quello delle pareti di rame della scatola in cui è contenuto durante gli esperimenti.

Capitolo 2: Descrizione del Campione e della Strumentazione

2.1 Campione

a) b)

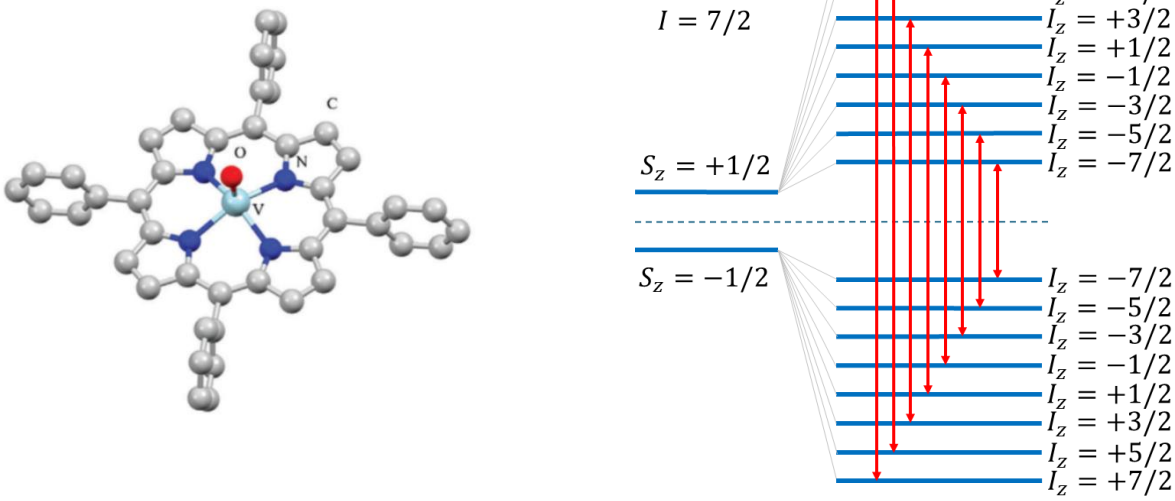


Figura 6: (a), una molecola di VOTPP (gli atomi di carbonio, azoto, vanadio e ossigeno sono indicati dai diversi colori e dai labels. Gli atomi di idrogeno sono omessi dalla visualizzazione per chiarezza). Disegno preso da [3]; (b), schema qualitativo dei livelli energetici non degeneri della molecola di VOTPP sottoposta a campo magnetico statico con possibili transizioni eccitabili con le microonde.

Il campione che analizzeremo è un campione cristallino di VOTPP (tetrafenil porfirina di oxovanadile, *Figura 6 (a)*) diluito all'interno di una matrice diamagnetica isostrutturale di TiOTPP (una molecola con la stessa struttura cristallina del VOTPP ma con un atomo di Titanio al posto dell'atomo di Vanadio) in una concentrazione del 2%. Il VOTPP è un composto paramagnetico caratterizzato da uno spin elettronico $S = \frac{1}{2}$ (gruppo VO^{2+}) e uno spin nucleare $I = \frac{7}{2}$ (isotopo 51 del Vanadio, abbondanza naturale 99,75%). Questo sistema, se sottoposto a un campo magnetico statico, B_0, presenta 16 livelli energetici distinti a causa dell'effetto Zeeman e dell'interazione iperfine [5]. L'energia di un livello energetico è data da:

$$E_{livello} = g\mu_B B_0 S_z + A S_z I_z \tag{46}$$

con g fattore di Landé, μ_B magnetone di Bohr, $-\frac{1}{2} \leq S_z \leq \frac{1}{2}$ numero quantico della componente Z dello spin elettronico (semintero), A costante di interazione iperfine (che dipende anche dall'orientazione del gruppo VO^{2+} rispetto al campo magnetico applicato) e $-\frac{7}{2} \leq I_z \leq \frac{7}{2}$ numero quantico della componente Z dello spin nucleare (semintero). Le regole di selezione che valgono per questo tipo di transizioni sono $\Delta S_z = \pm 1$ e $\Delta I_z = 0$. Vi sono dunque 8 possibili transizioni eccitabili attraverso le microonde caratterizzate da differenze di energia date da (*Figura 6 (b)*):

$$\Delta E_i = g\mu_B B_0 + AI_z. \quad (47)$$

Le equazioni (*46*) e (*47*) sono valide nel caso di un campione in cui l'interazione iperfine è isotropa. È importante però sottolineare che il VOTPP presenta un'interazione iperfine non isotropa (assiale) e che quindi le equazioni andrebbero corrette trattando l'interazione iperfine come un tensore. Pertanto, in sezione 3.3 il modello di fit utilizzato si baserà su una versione modificata dell'equazione (*47*), in cui le energie vengono assunte non equispaziate e in cui viene introdotto, al posto di AI_z, un termine di detuning δE_i per tenere conto dello splitting iperfine:

$$\Delta E_i = g\mu_B B_0 + \delta E_i. \quad (48)$$

2.2 Vector Network Analyzer (VNA)

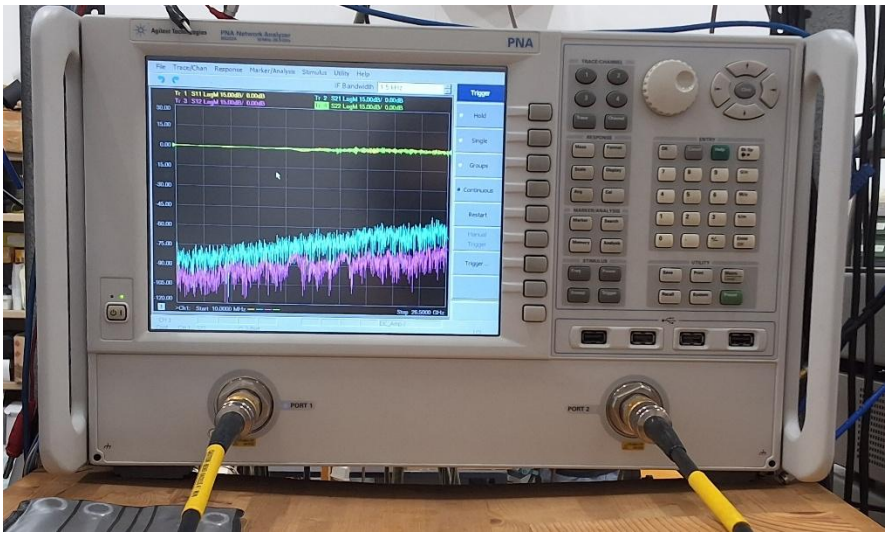


Figura 7: VNA Agilent PNA N5222A in dotazione al Low-T Lab.

Le microonde che usiamo per eccitare le transizioni di spin provengono da un Vector Network Analyzer (VNA, *Figura 7*). Questo dispositivo è dotato di due porte, una sorgente alle microonde a frequenza variabile ($0 - 26\ GHz$) e dei ricevitori microonde in grado di determinare intensità e fase di onde elettromagnetiche [10]. Il VNA viene collegato al device da analizzare (Device Under Test, DUT, *Figura 8*) e misura l'intensità e la fase delle onde trasmesse e riflesse da/verso le sue porte. Tipicamente la misura viene svolta sequenzialmente, utilizzando la porta 1 come sorgente e la porta 2 come ricevitore e, poi, scambiando i ruoli delle due porte.

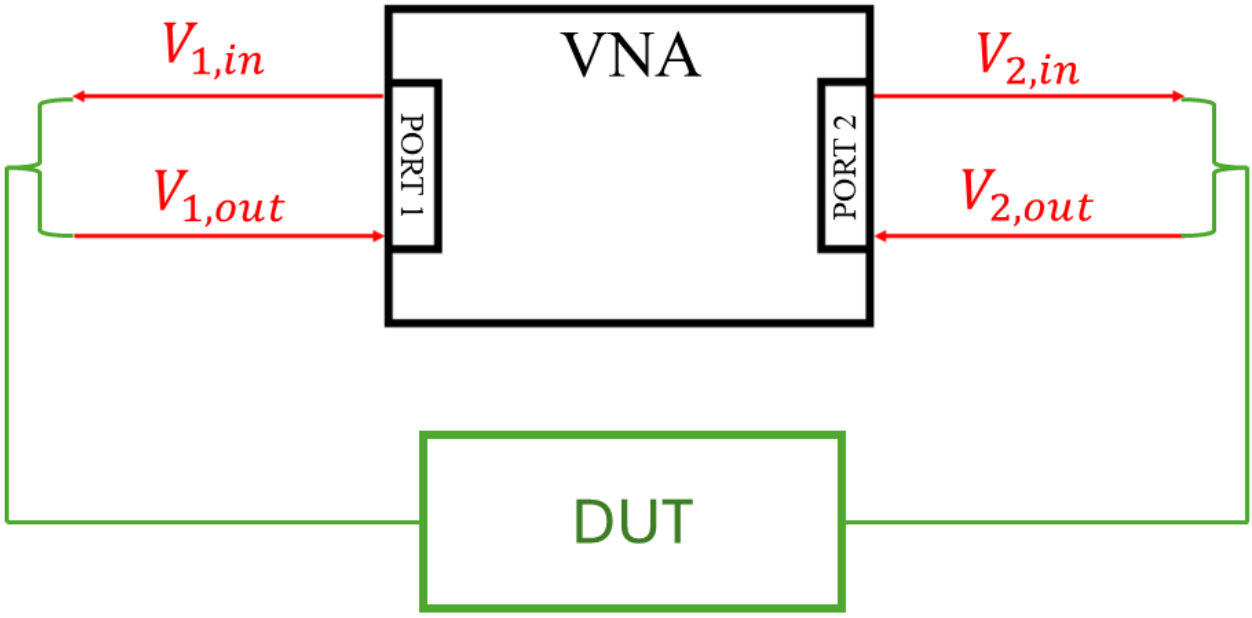


Figura 8: schema sintetico di funzionamento del VNA.

Dati i segnali alle microonde emessi dalle due porte del VNA $V_{1,in}$ e $V_{2,in}$ e i segnali rilevati dalle due porte $V_{1,out}$ e $V_{2,out}$, possiamo definire la matrice di scattering come segue [3]:

$$\begin{pmatrix} V_{1,out} \\ V_{2,out} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{1,in} \\ V_{2,in} \end{pmatrix} \tag{49}$$

in cui gli S_{ij} sono i parametri di scattering. Questi sono parametri complessi (modulo e fase) e corrispondono, rispettivamente, ai coefficienti di riflessione (S_{11}, S_{22}) e di trasmissione (S_{12}, S_{21}) del DUT misurati tramite le 2 porte. La misura di tutti e quattro i parametri in funzione della frequenza consente di ottenere gli spettri in riflessione e in trasmissione del DUT, ricostruendo completamente la sua risposta nelle microonde.

2.3 Risuonatore coplanare e scatola porta campione

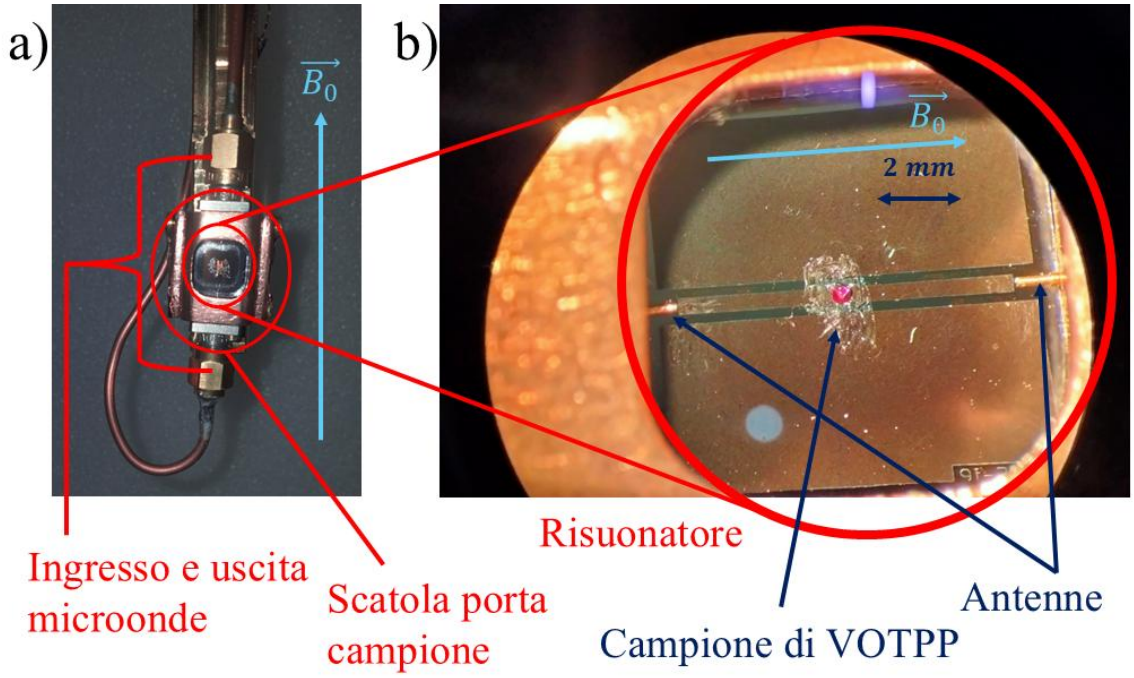


Figura 9: (a), scatola porta campione agganciata al supporto del criostato; (b), dettaglio del risuonatore con sopra il cristallo di VOTPP. La freccia azzurra indica la direzione del campo magnetico applicato.

Affinché le microonde generate dal VNA possano essere sfruttate per stimolare transizioni di spin nel campione è necessario:

1) trasportarle fisicamente dalle porte del VNA fino al campione;
2) fare in modo che riescano ad accoppiarsi agli spin e trasferire loro energia.

Il segnale raggiunge il campione attraverso delle linee microonde formate da cavi coassiali metallici terminate da due antenne (*Figura 9 (a)*). Il device utilizzato per accoppiare gli spin è un risuonatore coplanare (*Figura 9 (b)*).

Il risuonatore viene inserito in un'apposita scatola metallica. Questa scatola (*Figura 9 (a)*) consente di ancorare il risuonatore al criostato e di metterlo a massa più efficientemente. La scatola contiene inoltre le antenne tramite le quali le microonde vengono fatte entrare nel risuonatore, in corrispondenza delle quali sono agganciati i cavi della linea a microonde del criostato. La scatola è costruita in una lega di rame speciale chiamata rame OFHC (Oxygen-Free High Conductivity), molto povera di ossigeno e dall'ottima conducibilità termica. Il campione di spin viene posizionato al centro del risuonatore, in corrispondenza del massimo del campo magnetico microonde (*Figura 9 (b)*). Il posizionamento viene fatto sotto un microscopio ottico. Il campo magnetico statico verrà applicato lungo l'asse longitudinale del risuonatore.

2.4 Criostato a diluizione

Il criostato a diluizione, nel nostro caso il Bluefors SD System (*Figura 10*), è lo strumento che permette di portare i campioni da analizzare alla temperatura di $20\,mK$. Nei paragrafi successivi descriveremo il suo funzionamento e le sue componenti, nonché tutti gli altri strumenti che inseriamo al suo interno per condurre gli esperimenti.

a) b)



Figura 10: criostato a diluizione Bluefors chiuso (a) e aperto (b).

2.4.1 Principio di funzionamento del criostato

Un criostato a diluizione non è molto diverso da un criostato tradizionale per quanto riguarda il suo funzionamento tra (circa) $300\,K$ e $4\,K$. Il termine "diluizione", infatti, caratterizza l'ultimo stadio del raffreddamento, tra $4\,K$ e $20\,mK$. Il principio si basa sulle proprietà che ha una miscela di due isotopi dell'elio, ^3He e ^4He, quando raggiunge temperature dell'ordine di $1\,K$ [11]. Possiamo inizialmente immaginare, seppur in modo semplificato, il circuito in cui passa l'elio come un tubo a U (*Figura 11*). La miscela di ^3He e ^4He si trova inizialmente a $4\,K$ ed è in equilibrio con la sua fase gassosa (i suoi vapori). Se ad un capo del tubo, tramite una pompa, portiamo via elio in fase vapore, per mantenere la pressione di vapore di equilibrio nuovo elio passerà alla fase vapore. Questa prima transizione di fase permette di raffreddare la miscela per evaporazione e portarla a una temperatura inferiore a $2.17\,K$, range in cui l' ^4He subisce una transizione di fase e diventa superfluido (fluido con viscosità nulla). La transizione invece non avviene per l' ^3He, che rimane liquido. Man mano che la temperatura scende (fino a circa $0.8\,K$) avviene una separazione delle fasi con i due isotopi di He. L' ^4He

superfluido continua ad avere al suo interno una piccola frazione (6%) di ^3He mentre all'altro capo del tubo si forma una fase molto concentrata di ^3He che, essendo più leggero, va a trovarsi in cima alla colonna di liquido.

a) b)

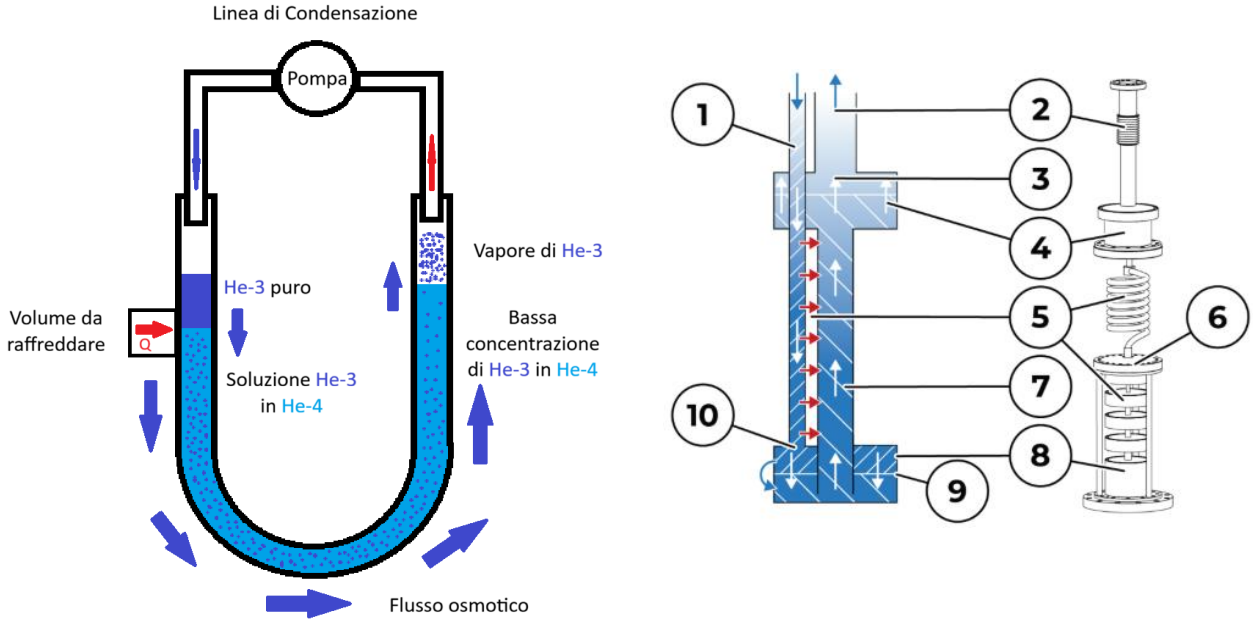


Figura 11: (a), schema semplificato di funzionamento del criostato; (b) schema del circuito effettivamente utilizzato all'interno del criostato. I numeri indicano: (1) linea di condensazione; (2) linea di pompaggio della still; (3) vapore di ^3He; (4) still ("distillatore"); (5) scambiatori di calore; (6) cold plate; (7) soluzione di ^3He in ^4He; (8) mixing chamber; (9) separazione tra fase ^3He puro e soluzione; (10) fase ricca di ^3He.

Se si continua ad aspirare gas dalla parte del tubo povera di ^3He, questo fa diminuire la concentrazione di ^3He presente nella fase superfluida. Per mantenere l'equilibrio, l' ^3He passa spontaneamente dalla fase concentrata alla fase superfluida (più diluita). Questo processo di "diluizione" dell' ^3He in ^4He, che dà il nome al criostato stesso, comporta una variazione di entropia. Tutto questo processo, che possiamo approssimare come reversibile (la dissipazione è resa minima grazie alla superfluidità dell' ^4He), avviene a pressione costante. Utilizzando la relazione tra calore scambiato reversibilmente $\eth Q_{rev}$, entropia dS ed entalpia dH per una trasformazione isobara reversibile [12]:

$$dH = TdS = \eth Q_{rev} \tag{50}$$

possiamo capire come l'attraversamento dell'interfaccia tra le due fasi da parte del ^3He, che ne comporta un aumento di entropia, assorba calore dall'ambiente. In particolare, ponendo l'interfaccia tra le fasi in prossimità dell'area da raffreddare, possiamo portare quest'ultima fino a $20\,mK$. Affinché il processo avvenga a ciclo continuo il ^3He pompato via dal vapore a un capo del tubo viene ricondensato e convogliato nella fase di ^3He puro allo stato liquido all'altro capo.

Come anticipato, prima di poter iniziare il processo di pompaggio e di diluizione, è necessario raffreddare tutto l'elio e anche l'intero sistema fino a 4 K. Questo raffreddamento iniziale viene fatto tramite un sistema di raffreddamento primario detto pulse tube (*Figura 12*), che fornisce la potenza refrigerante principale all'intero criostato e lo mantiene freddo durante tutto il suo funzionamento.

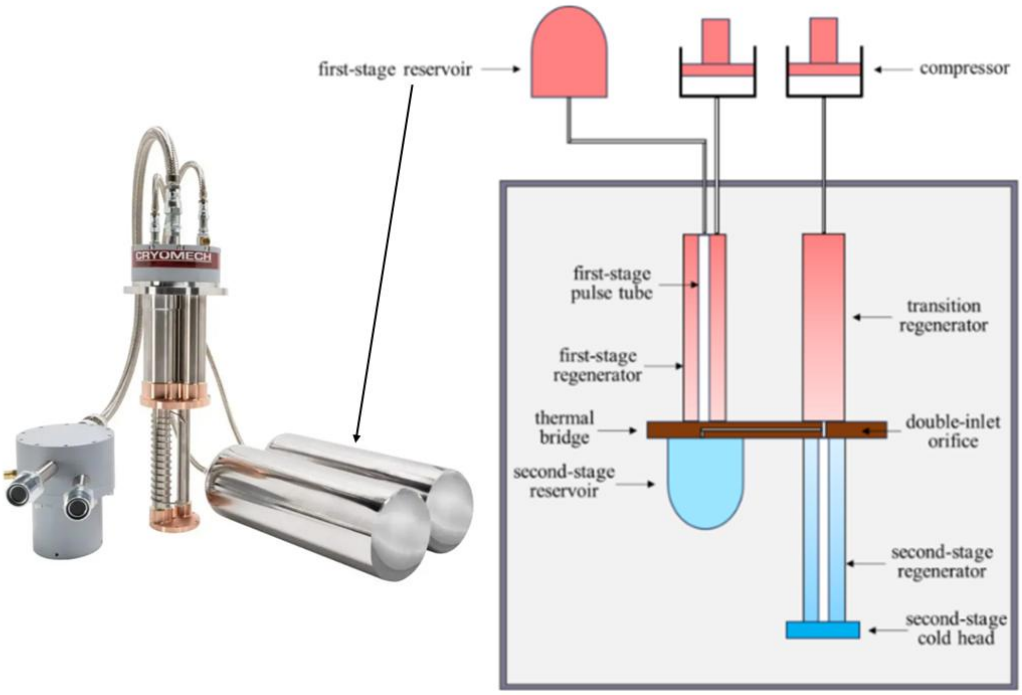


Figura 12: pulse tube del Bluefors con schema di funzionamento [19] [20].

Il sistema di raffreddamento a pulse tube ([13], [14], [15]) è costituito da uno o più stadi di raffreddamento e funziona grazie ad un compressore esterno. Si tratta di un circuito chiuso e separato dal resto del criostato (e da quello della diluizione) che utilizza una miscela di ^4He ad alta purezza, che viene sottoposta ad un ciclo frigorifero basato su quello di Stirling. Più nello specifico il criostato monta un pulse tube a due stadi (50 K e 4 K) a cui sono ancorate le due piastre rispettivamente a 50 K e a 4 K (*Figura 12*). In questo modo l'intero criostato viene raffreddato fino alla temperatura di 4 K e mantenuto freddo fino a quando il pulse tube non viene arrestato. La diluizione dell' ^3He in ^4He viene avviata solo dopo che il criostato ha raggiunto 4 K.

2.4.2 Componenti e parti principali

Ora che abbiamo visto i principi di funzionamento del criostato, analizziamo la struttura che li implementa (*Figura 13*).

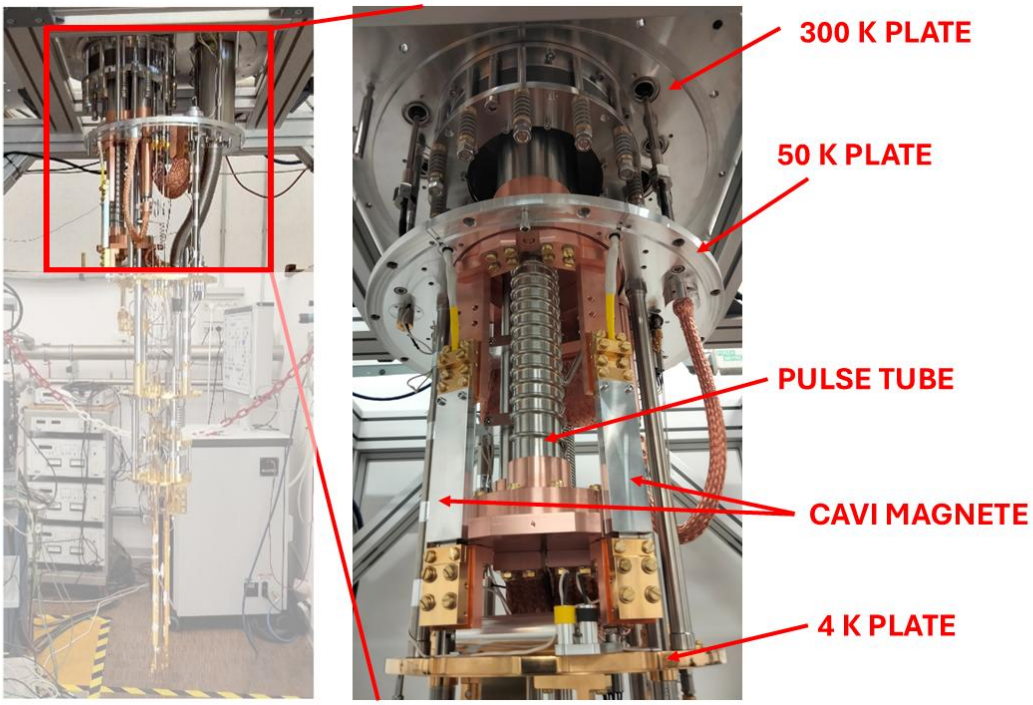


Figura 13: dettaglio della parte alta del criostato, con le piastre a 50 K, 4K e il pulse tube visibili.

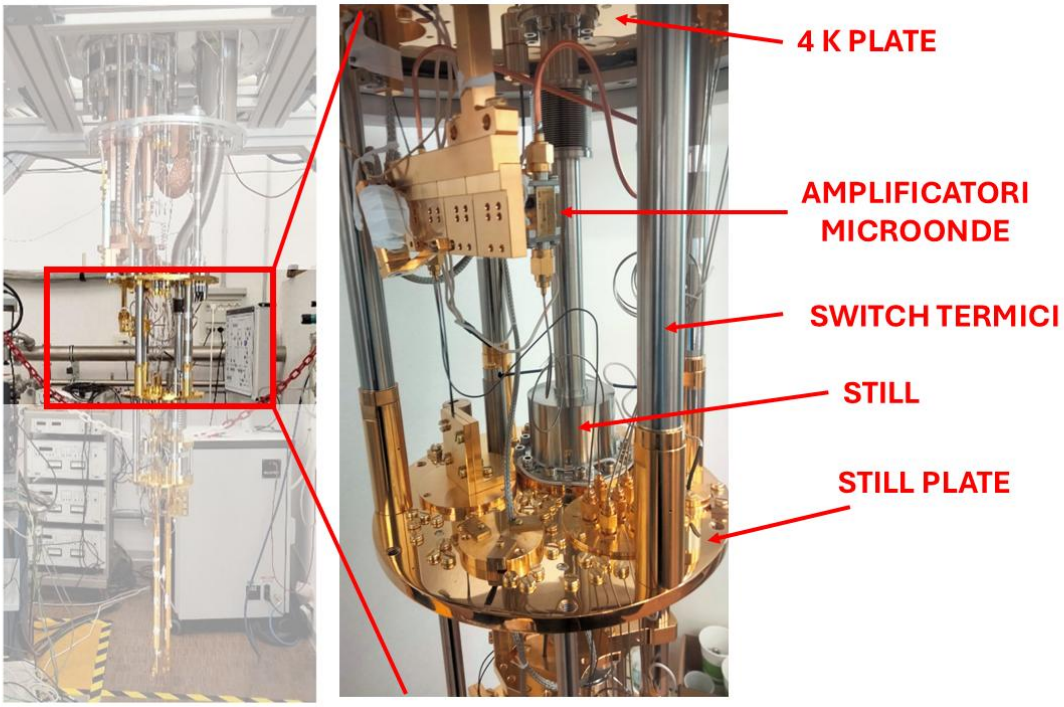


Figura 14: dettaglio della parte del criostato tra 4 K plate e still plate. È visibile anche uno degli amplificatori microonde (agganciato alla 4 K plate).

Gli elementi più evidenti sono le cinque flange metalliche orizzontali. Ognuna di esse si trova all'estremità di un elemento dedicato al raffreddamento, e pertanto ad una temperatura ben definita una volta che il criostato è a regime. In particolare, la flangia più grande in alto si trova a temperatura ambiente. Ad essa è ancorato il pulse tube (*Figura 13*), che nel caso del nostro apparato è costituito da due stadi. Il primo stadio termina sulla flangia a $50\ K$, il secondo stadio su quella a $4\ K$ (*Figura 13*). Come già menzionato, il pulse tube fornisce la potenza di raffreddamento principale. È accoppiato termicamente alle piastre (tramite dei giunti flessibili di rame) ma disaccoppiato meccanicamente, per minimizzare la trasmissione di vibrazioni verso il criostato. La piastra a $4\ K$ è quella a cui verrà agganciato e ancorato termicamente il magnete superconduttivo (vedi dopo) e anche gli amplificatori (*Figura 14*).

Da qui in poi il raffreddamento è affidato alla miscela ^3He-^4He e alla diluizione dei due isotopi. La camera in cui avviene l'evaporazione del ^3He è chiamata still (dall'inglese "distillatore"). La flangia su cui si trova, che prende il nome di flangia still, è mantenuta a $0.9\ K$, temperatura ottimale che permette la separazione tra le fasi necessaria al processo di raffreddamento. La parte in cui avviene la diluizione dell' ^3He in ^4He si chiama mixing chamber e dà il nome alla piastra su cui si trova (mixing chamber plate). Questa piastra è quella che raggiunge la temperatura più bassa (base temperature, $20\ mK$ nel nostro caso) ed è quella a cui vengono agganciati i campioni da misurare (*Figura 15*).

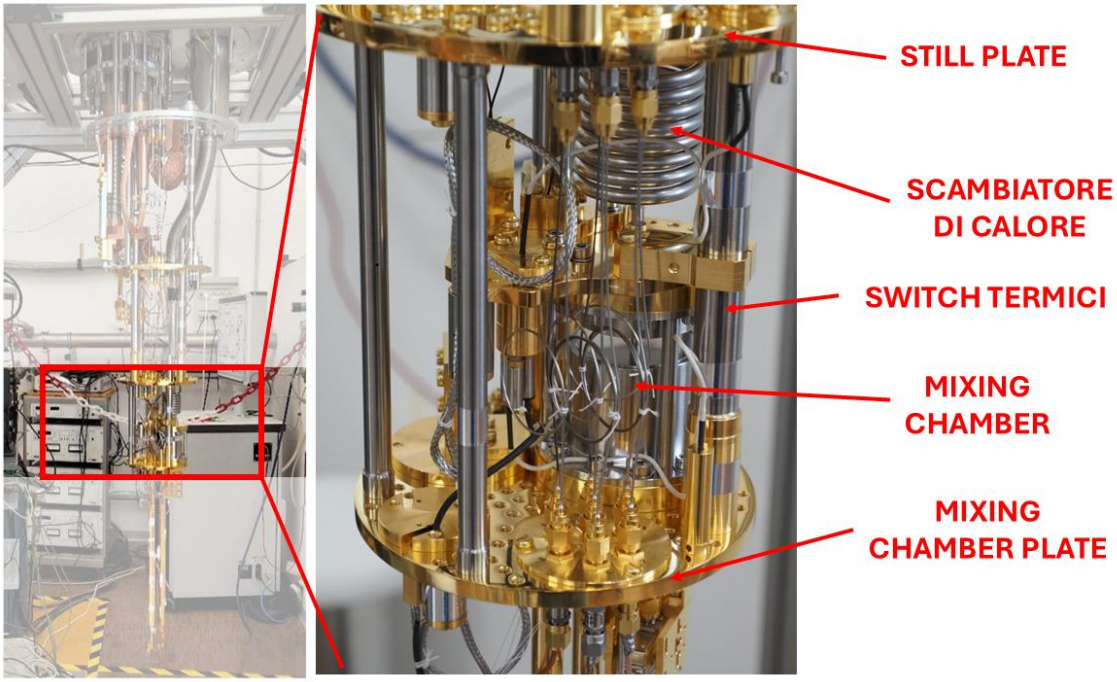


Figura 15: dettaglio della parte del criostato tra still plate e mixing chamber plate.

Per utilizzare gli spin occorre anche montare un magnete superconduttivo nel criostato. Questo viene agganciato alla $4K$ plate ed è fatto in modo che il centro del campo sia circa $40\ cm$ al di sotto della mixing chamber plate. Per questo motivo questa plate monta due portacampioni (*Figura 16*) che tengono le scatole dei campioni nella giusta posizione. Il magnete (a $4\ K$) e i portacampioni (a mK) non entrano mai in contatto durante il funzionamento del criostato (vedi dopo). Possono essere montate fino a due scatole porta campione nella zona del centro del campo.

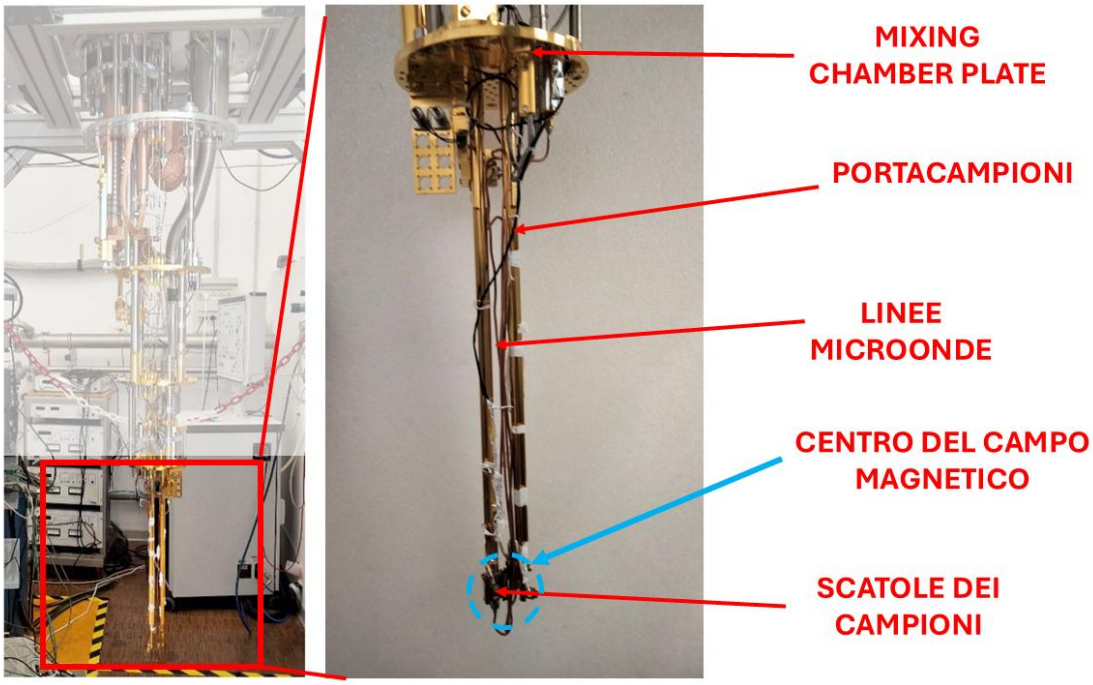


Figura 16: dettaglio della parte inferiore del criostato: sono visibili le linee microonde e le scatole porta campioni.

Il percorso dell'elio è il seguente (*Figura 11*): l'elio pompato fuori dalla still (le pompe si trovano all'esterno del criostato, a temperatura ambiente) viene immesso nella linea di condensazione che entra nel criostato e inizia a raffreddarsi progressivamente, mentre scende verso il basso, passando attraverso gli scambiatori di calore posti sulla $50\,K$ plate, il pulse tube e la $4\,K$ plate, fino a raggiungere la still. La linea da qui prosegue a contatto con la linea della still, che a regime si trova attorno a $0.9\,K$, e prosegue verso la mixing chamber, dove si raffredda ulteriormente fino a condensare nella fase ricca di ^3He. L'aspirazione continua della pompa forza l' ^3He ad attraversare l' ^4He superfluido che si trova nella mixing chamber fino a ritornare alla still e quindi a ritornare all'esterno del criostato.

2.4.3 Isolamento termico e montaggio degli schermi di radiazione

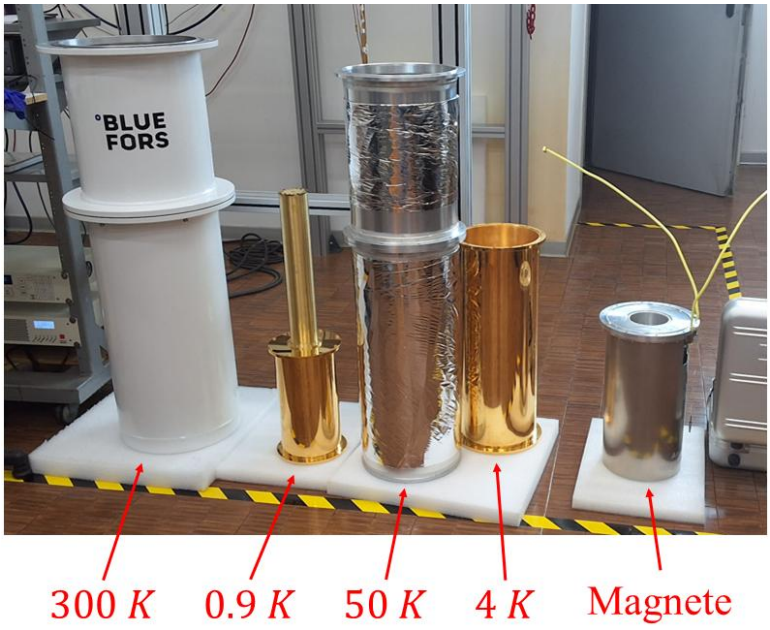
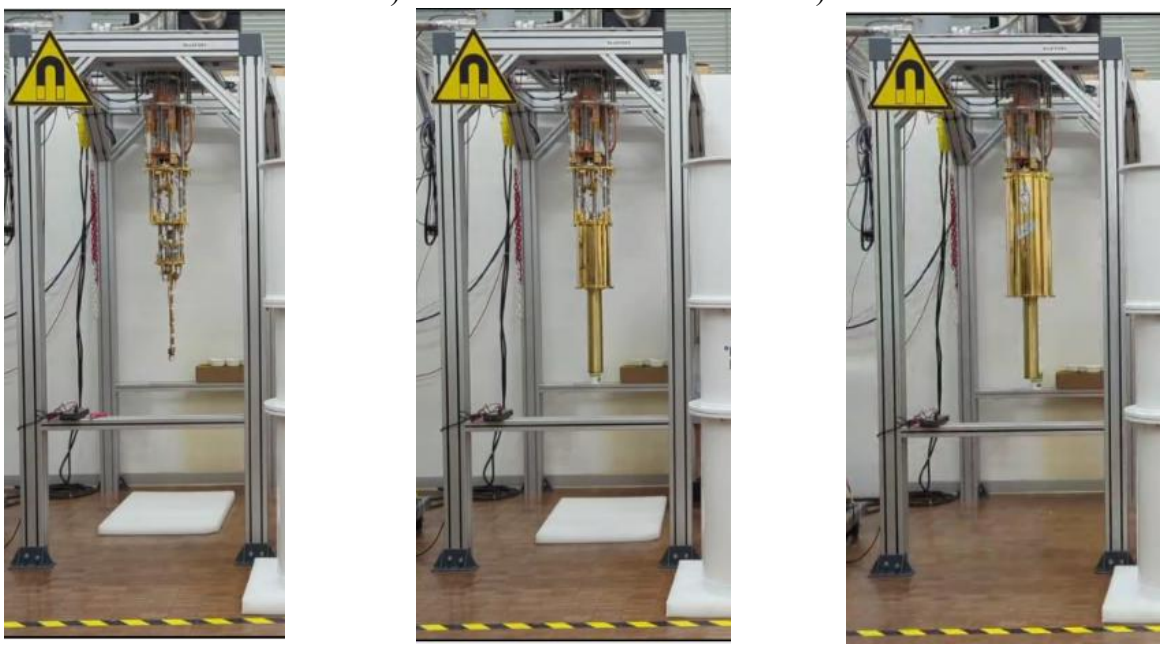


Figura 17: gusci del criostato, da sinistra a destra: guscio esterno per il vuoto (300 K), guscio interno (0.9 K), guscio a 50 K, guscio a 4 K, magnete superconduttivo.

Raggiungere temperature ultrabasse richiede un grande isolamento dall'ambiente esterno. Pertanto, la prima misura che si prende è mettere in vuoto l'intero interno del criostato: questo evita la circolazione del calore per convezione. Il pompaggio in vuoto viene fatto a temperatura ambiente, prima di iniziare il raffreddamento. A questo scopo esso è dotato di un guscio metallico esterno composto da più elementi separati da apposite guarnizioni (chiamate O-ring), che garantiscono una tenuta ermetica anche in alto vuoto. L'altro canale da eliminare è la radiazione di corpo nero proveniente dall'ambiente esterno. A questo scopo il criostato è dotato di scudi di radiazione metallici avvolti di materiale super-isolante, ancorati ognuno a una flangia a temperatura fissa (*Figura 17*). Questo permette di creare dei volumi delimitati da pareti con temperature progressivamente minori dall'esterno verso l'interno e riduce l'impatto dovuto all'irraggiamento verso l'interno. All'interno di ogni scudo la temperatura delle componenti scende progressivamente da quella della flangia cui sono ancorate fino a quella della flangia sottostante. Infine, per controllare la conduzione di calore tra le plate a 4 K, della still e della mixing chamber vengono utilizzati degli switch termici. Questi sono dei cilindretti cavi contenenti elio gas e una trappola a carboni attivi. Durante il raffreddamento iniziale fino a 4 K le trappole vengono mantenute calde da dei riscaldatori. L'elio gas al loro interno è libero di circolare nello switch favorendo lo scambio di calore e il raffreddamento della still plate e della mixing chamber plate. Quando inizia la diluizione dell'elio i riscaldatori vengono spenti e le trappole risucchiano l'elio gas, abbattendo di molto lo scambio di calore tra le plate. Questo fa sì che la 4 K plate, la still plate e la mixing chamber plate siano fortemente disaccoppiate termicamente e che ciascuna possa raggiungere la sua temperatura di lavoro.

a) b) c)



d) e) f)



Figura 18: fasi del montaggio del criostato: (a) criostato con campione montato; (b) montaggio scudo a $0.9\ K$*; (c) montaggio scudo a* $4\ K$*; (d) montaggio magnete; (e) montaggio scudo a* $50\ K$*; (f) montaggio guscio per il vuoto.*

La *Figura 18* illustra gli step principali del montaggio del criostato. Dopo aver montato le scatole dei campioni il criostato deve essere chiuso montando gli schermi. Si inizia montando quello della still. La cosa essenziale a cui stare attenti è evitare contatti termici tra scatola e cavi e il guscio esterno, in quanto la scatola deve essere mantenuta a $20\ mK$ ma il guscio si trova alla temperatura fissata dalla flangia della still, ovvero a $900\ mK$: un minimo contatto termico impedirebbe il raffreddamento a $20\ mK$ della scatola. Una volta effettuato questo controllo si prosegue con il montaggio dello scudo a $4\ K$. Si procede poi con il montaggio del magnete. Data la sua massa considerevole, il montaggio richiede il lavoro di due persone e il posizionamento di uno strato di gomma piuma sotto al magnete per attutire un'indesiderata caduta. Una volta che il magnete è ancorato lo si collega ai suoi cavi di alimentazione e si controlla che non ci siano cortocircuiti tra magnete e criostato. A questo punto si

monta lo schermo a 50 K. L'ultimo schermo esterno, che deve tenere il vuoto, necessita di particolare attenzione: prima del montaggio è necessario pulire gli O-ring, in modo da rimuovere eventuali particelle depositatesi durante il contatto con l'aria, che potrebbero impedire la chiusura ermetica del guscio.

2.5 Set-Up

Riportiamo di seguito uno schema della configurazione dell'apparato sperimentale, con attenuazioni e amplificazioni (*Figura 19*).

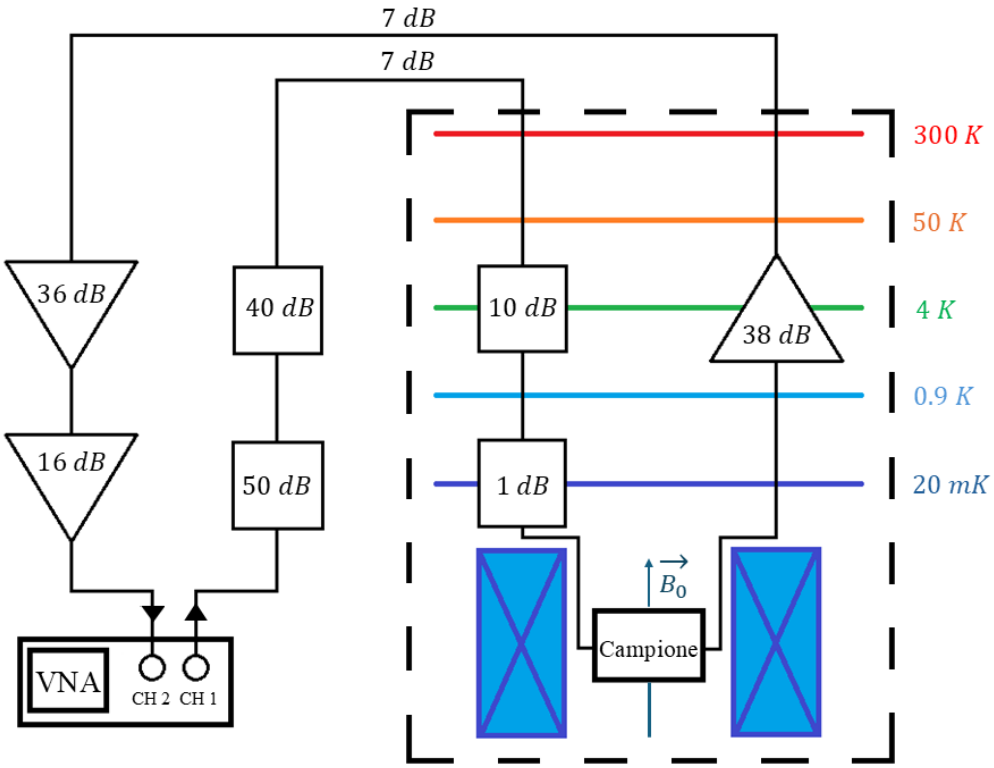


Figura 19: schema completo del setup per misure a microonde. Sono indicati tutti i componenti sia a temperatura ambiente che all'interno del criostato. I rettangoli neri rappresentano gli attenuatori (con attenuazione pari al valore indicato) mentre i triangoli rappresentano gli amplificatori (con guadagno indicato).

Le linee di cavi in ingresso e in uscita attenuano di 7 dB l'una. Le amplificazioni e attenuazioni all'interno del criostato sono fisse, insieme all'attenuazione di 50 dB e all'amplificazione di 36 dB a 300 K. L'attenuazione di 40 dB e l'amplificazione di 16 dB aggiuntive a 300 K sono invece utilizzate o meno a seconda delle prese dati svolte.

2.5.1 Cavi coassiali per microonde

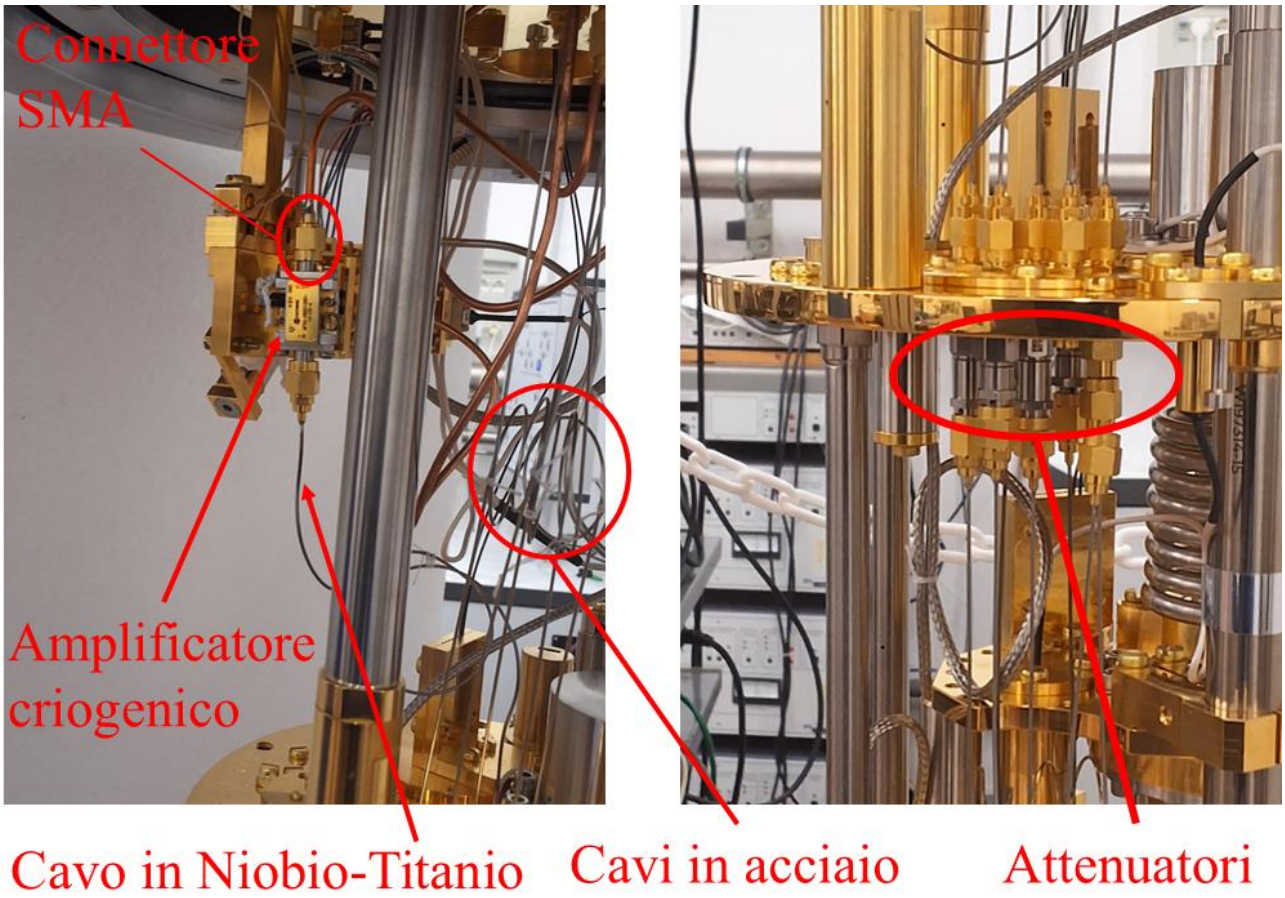


Figura 20: dettagli dei componenti microonde montati all'interno del criostato. Sono visibili i cavi coassiali, uno degli amplificatori criogenici e gli attenuatori.

Per condurre le microonde all'interno del criostato si usano cavi coassiali adatti alle basse temperature (*Figura 20*). Pur mantenendo la stessa funzione, la loro costruzione varia a seconda del range di temperature in cui lavorano. In particolare, i cavi usati sopra $4\,K$ sono sottili, presentano un pin centrale in lega di rame e berillio, uno strato di dielettrico e un rivestimento esterno in acciaio inossidabile. L'acciaio è scelto per la sua bassa conducibilità termica: dovendo lavorare tra $300\,K$ e la mixing chamber plate, utilizzare rame per il cavo vorrebbe dire portare molto efficacemente calore dall'esterno fino al campione a $20\,mK$, rendendo più difficile il lavoro del criostato. Nella zona sotto la mixing chamber plate si usano cavi coassiali con conduttore esterno in rame: qui diventa importante garantire un buono scambio di calore tra la scatola del campione e la mixing chamber plate in modo da mantenere costante la temperatura del campione durante gli esperimenti. In uscita dal campione vengono utilizzati cavi in Niobio-Titanio, una lega superconduttrice con una temperatura critica tra i $9\,K$ e i $10\,K$. Essendo superconduttivi questi cavi introducono una bassissima attenuazione del segnale in uscita dalla scatola del campione prima della amplificazione (a $4\,K$). Vengono utilizzati dalla zona a mK fino alla $4\,K$ plate. Dopo l'amplificazione, in uscita, si utilizzano nuovamente cavi coassiali con acciaio come conduttore esterno. I cavi utilizzati hanno un'impedenza standard a $50\,Ohm$ e usano connettori di tipo SMA. L'impedenza fissa alle interfacce tra cavi è importante al fine di non avere riflessioni indesiderate.

All'interno del criostato i cavi sono piegati in modo da formare un piccolo loop, una sorta di molla: questo è fondamentale per compensare la contrazione termica che subiranno durante il raffreddamento. Usare cavi troppo corti porterebbe a sforzi eccessivi sui connettori, che potrebbero rompersi.

2.5.2 Attenuatori

Il VNA è in grado di erogare una potenza minima molto maggiore di quella necessaria per fare misure EPR (con troppi fotoni in ingresso nel risuonatore, il campione assorbe un numero di fotoni statisticamente pari al numero di fotoni che riemette, saturando la risposta del campione alle microonde). Sulle linee a microonde è quindi necessario inserire degli attenuatori (*Figura 20*), componenti passivi e bidirezionali in grado di ridurre la potenza del segnale che li attraversa (scaricandola verso la loro massa esterna). Gli attenuatori vengono inseriti sia a temperatura ambiente sia su alcune delle piastre del criostato. Il vantaggio di utilizzare attenuatori nel tratto di linea a bassa temperatura è quello di eliminare fotoni quando il rapporto segnale/rumore è ancora buono. Bisogna inoltre tenere in conto che i cavi su cui viaggiano le microonde hanno delle perdite intrinseche, il cui effetto è maggiore se il segnale di partenza è già basso. Un altro grande vantaggio di inserire degli attenuatori su diverse piastre del criostato è che essi aiutano a termalizzare meglio il conduttore centrale dei cavi coassiali. Lo scaricare una parte della potenza del segnale microonde verso massa (indirettamente, attraverso uno shunt con un'impedenza di $50\,Ohm$) introduce infatti un contatto termico tra il conduttore centrale e la massa esterna. Anche per gli attenuatori però è necessario adottare delle condizioni di compromesso, in quanto se si vogliono fare misure a diverso numero di fotoni è necessario lasciare gli attenuatori che si intende variare nel tratto di linea al di fuori del criostato.

2.5.3 Amplificatori

Il segnale in uscita dal risuonatore ha una potenza tipica dell'ordine o al di sotto dei nW, ed è quindi necessario amplificarlo prima che raggiunga l'esterno del criostato. Amplificare a basse temperature ha il vantaggio di dare intensità al segnale prima che il rumore possa incidere troppo fortemente sulla sua qualità. Il costo di amplificare a basse temperature però è alto. Per funzionare un amplificatore ha bisogno di essere alimentato dall'esterno, e naturalmente parte della potenza viene dissipata in calore (dell'ordine dei mW, da confrontare con la potenza refrigerante tipica del processo di diluizione che è intorno ai $250\,\mu W$ a $100\,mK$). Per ovviare a questi problemi gli amplificatori criogenici vengono montati sulla piastra a $4\,K$ (*Figura 20*) e sono tipicamente basati sulla tecnologia HEMT (High ElectroMobility Transistor). L'architettura di questo dispositivo fa sì che gli elettroni che utilizza siano soggetti a confinamento quantistico 2D, il che aumenta la loro mobilità, ottenendo un dispositivo che introduce pochissimo rumore. Nel nostro caso, l'amplificatore ha un guadagno nominale di $38\,dB$. Ulteriori amplificazioni sono poi effettuate all'esterno del criostato.

2.5.4 Magnete superconduttivo

Per applicare il campo magnetico agli spin, necessario per rimuovere la degenerazione dei livelli energetici, si utilizza un magnete superconduttivo (American Magnetics Inc.) in grado di erogare un campo massimo di 8 T in direzione coassiale con il criostato (*Figura 21*). Esso ha una forma cilindrica cava, ed è di fatto un solenoide superconduttivo formato da filo di Niobio-Titanio. L'utilizzo di questo superconduttore consente di raggiungere campi magnetici elevati contenendo di molto la dissipazione di energia sotto forma di calore. Viene montato sullo schermo a 4 K ed è in contatto termico con la 4 K plate. La coda dello schermo della still rimane all'interno del foro centrale del magnete ma senza toccarlo. Il circuito di alimentazione del magnete è dotato di uno switch, costituito da un componente superconduttivo e da un heater. Quando l'heater scalda l'elemento superconduttivo al di sopra della sua temperatura critica, questo diventa resistivo. La corrente di alimentazione, quindi, entra direttamente nel magnete. In questo modo è possibile far variare la corrente nel magnete e quindi il campo magnetico (questa modalità di funzionamento è detta "Driven Mode"). Se non vi è la necessità di fare misure in cui varia il campo magnetico, ed è sufficiente un campo costante, è possibile usare il magnete in "Persistent Mode". Una volta che la corrente nel magnete dà il campo desiderato si spegne l'heater. Lo switch si raffredda al di sotto della sua temperatura critica, tornando superconduttivo e chiudendo il circuito del magnete.

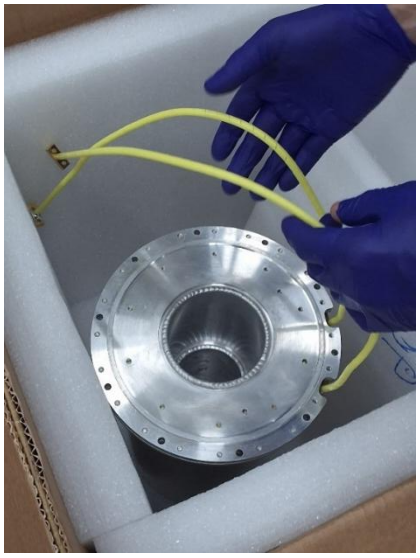


Figura 21: magnete superconduttivo scollegato e smontato dal criostato. Il foro centrale serve ad accogliere la coda dello schermo della still una volta montato. I due cavi gialli servono per alimentare il magnete.

Capitolo 3: Risultati e Discussione

La novità dell'apparato è il criostato a diluizione, strumento di cui il laboratorio si è dotato per raggiungere temperature ultra-basse ($20\,mK$), estendendo il range di lavoro accessibile per gli esperimenti. I risultati di questo capitolo servono a caratterizzare le nuove condizioni di lavoro raggiungibili e il funzionamento del risuonatore e di un possibile ensemble di spin in tali condizioni.

3.1 Caratterizzazione del risuonatore

3.1.1 Risuonatore a $23\,mK$ e a bassa potenza microonde

Per prima cosa abbiamo misurato lo spettro di trasmissione del risuonatore, $S_{21}(\nu)$, con ensemble di spin posizionato al centro del risuonatore, a campo magnetico nullo ($B_0 = 0$), a temperatura $T = 23\,mK$ e ad una potenza di segnale alle microonde in ingresso al risuonatore $P_{inc} = -108\,dBm$. Questa potenza deriva dalla somma delle attenuazioni della linea microonde in ingresso ($7\,dB$), dal contributo di tutti gli attenuatori inseriti lungo la linea in ingresso ($101\,dB$ totali) e dalla potenza settata sul VNA ($0\,dBm$). La condizione di campo magnetico nullo corrisponde alla situazione di risuonatore disaccoppiato dall'ensemble di spin, e dunque questo spettro è caratteristico del solo risuonatore (caratterizzare il risuonatore vuoto sarebbe possibile, ma implicherebbe fare un raffreddamento e un riscaldamento in più, il che significa uno spreco notevole di tempo e di energia). Lo spettro è rappresentato in rosso in *Figura 22*. Si osserva un picco in trasmissione ad una frequenza di circa $7.45\,GHz$, come atteso da (2). Il valore di trasmissione ottenuto risulta da tutto il percorso del segnale all'interno del criostato (linee in ingresso, attenuazioni degli attenuatori, linee in uscita, guadagno degli amplificatori in uscita) e non corrisponde solo al contributo del risuonatore.

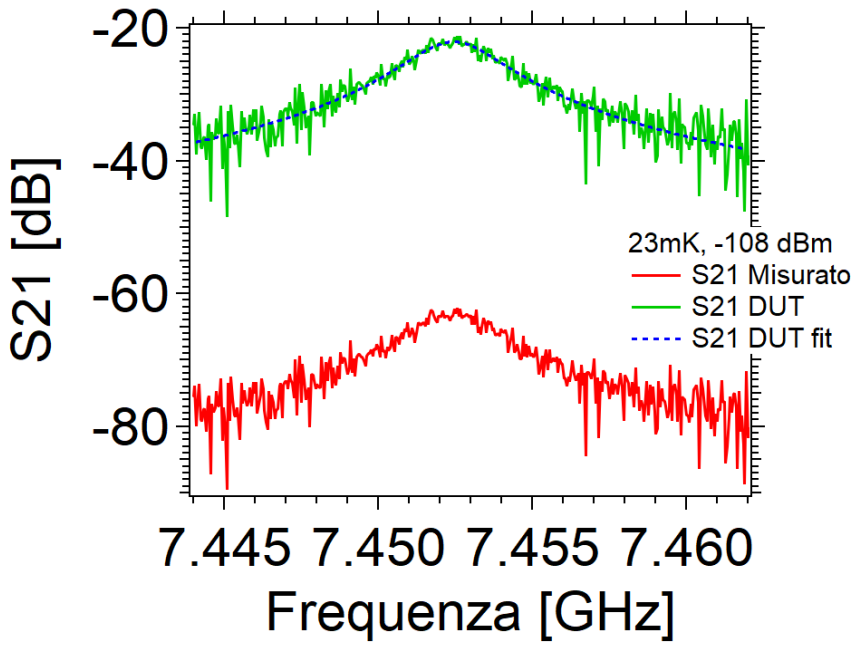


Figura 22: spettro in trasmissione del risuonatore a campo nullo: in rosso lo spettro come misurato, in verde lo spettro riferito al risuonatore (Device Under Test) e in blu il fit dello spettro riferito al risuonatore.

Per riferire la trasmissione al solo risuonatore occorre sottrarre dal segnale tutti i guadagni degli amplificatori utilizzati ($38\,dB + 36\,dB$) e sommare tutte le attenuazioni che il segnale incontra

lungo le linee ($101\ dB\ +\ 7\ dB\ +\ 7\ dB$). Il risultato complessivo è che lo spettro viene shiftato in alto di $41\ dB$ (curva verde in *Figura 22*). Questo segnale corrisponde alla risposta del risuonatore quando viene inviata una potenza di $-108\ dBm$ sull'antenna in ingresso.

Per caratterizzare completamente il risuonatore è necessario determinare l'Insertion Loss IL, il Loaded Quality Factor Q_L e la frequenza di risonanza ν_0. Il modo migliore di ottenere questi parametri è fare un fit del picco di risonanza dello spettro traslato usando l'equazione (43). Otteniamo i seguenti valori:

$IL = (22.1\ \pm 0.3)\ dB$

$Q_L = (2.50\ \pm\ 0.12) \times 10^3$

$\nu_0 = (7.452\ \pm 0.001)\ GHz$

Il Quality Factor risulta intorno a 2500, valore compatibile con l'utilizzo di film superconduttivi [16].

3.1.2 Stima del numero di fotoni microonde

Per calcolare il numero medio di fotoni microonde all'interno del modo di risonanza utilizziamo l'equazione (42). Con essa stimiamo il numero di fotoni in funzione della potenza in ingresso nel risuonatore, con $P_{Inc} \in [-108;\ -68]\ dBm$ (range di lavoro usato negli esperimenti). Otteniamo (*Figura 23*):

$$N_{Ph} \in [27;\ 2.7 \times 10^5].$$

Eccitare la risonanza del risuonatore con una potenza di $-108\ dBm$ significa quindi popolare il suo modo di risonanza con un numero medio di fotoni decisamente basso (qualche decina).

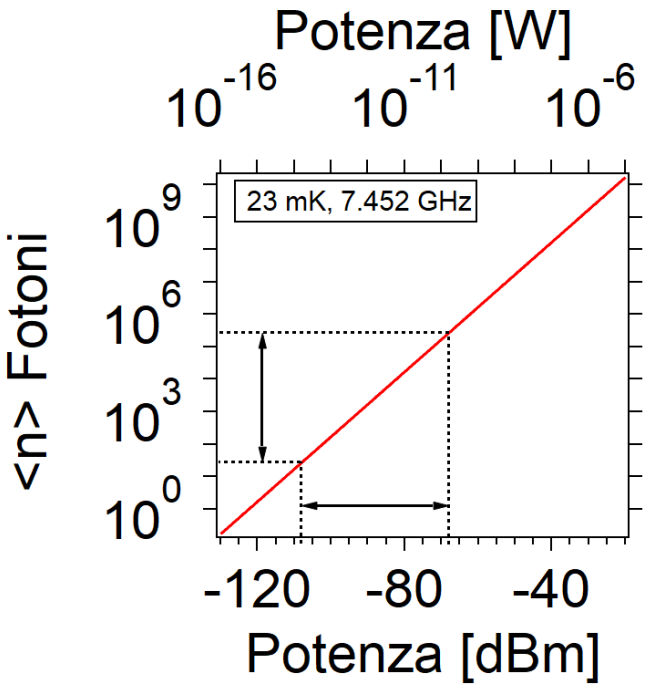


Figura 23: numero medio di fotoni alle microonde nel risuonatore in funzione della potenza in ingresso. Le doppie frecce indicano il range di lavoro utilizzato con gli spin.

3.1.3 Stima del numero di fotoni termici

Facciamo una simulazione del numero di fotoni termici che troviamo nel risuonatore al variare di ν_x alla temperatura $T = 23\ mK$ utilizzando l'equazione (44) (*Figura 24*).

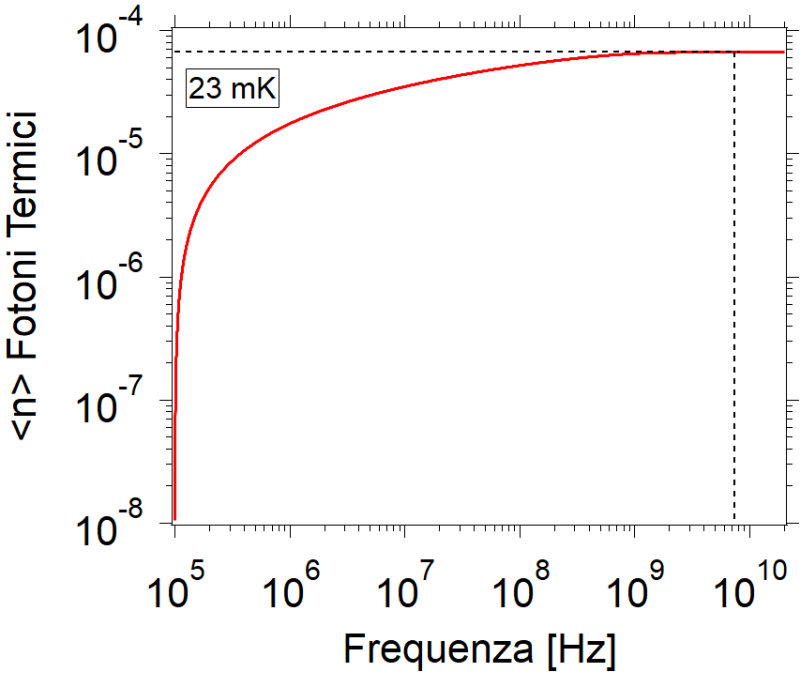


Figura 24: numero medio di fotoni termici nel risuonatore calcolato al variare dell'estremo di integrazione ν_x. Le linee tratteggiate indicano la frequenza di risonanza e il numero di fotoni termici che si trovano nel risuonatore con frequenza minore o uguale a quella di risonanza.

Da una prima analisi del grafico si può notare come i fotoni termici si accumulino molto rapidamente a frequenze basse (frazioni di MHz). Il numero di fotoni poi rallenta la sua crescita, fino a stabilizzarsi in prossimità della frequenza di risonanza. Notiamo anche come il numero di fotoni a frequenze basse (sotto $0.1\ MHz$) sia trascurabile rispetto al totale. Questo suggerisce che per quanto la distribuzione di Bose-Einstein tenda a favorire l'occupazione di stati a bassa energia, il risuonatore offre molti più stati a energie vicine a quella associata alla sua frequenza di risonanza.

Si ottiene un numero di fotoni termici $< n_{Th} >_{23\,mK} = 6.7\ \times 10^{-5}$. Questo valore è completamente trascurabile rispetto al numero medio di fotoni microonde calcolati nella sezione 3.1.2. Questo significa che il comportamento del risuonatore dipende interamente dai fotoni introdotti dall'esterno e che gli effetti dell'eccitazione termica sono trascurabili.

Avendo ottenuto che il numero di fotoni termici a frequenze minori o uguali alla frequenza di risonanza del risuonatore è un valore sufficientemente indicativo del totale dei fotoni termici (data la saturazione a frequenze più alte) usiamo ancora l'equazione (44) per stimare il numero di fotoni termici nel risuonatore a frequenza minore o uguale a quella di risonanza ($\nu_x = \nu_0$) al variare della temperatura (*Figura 25*).

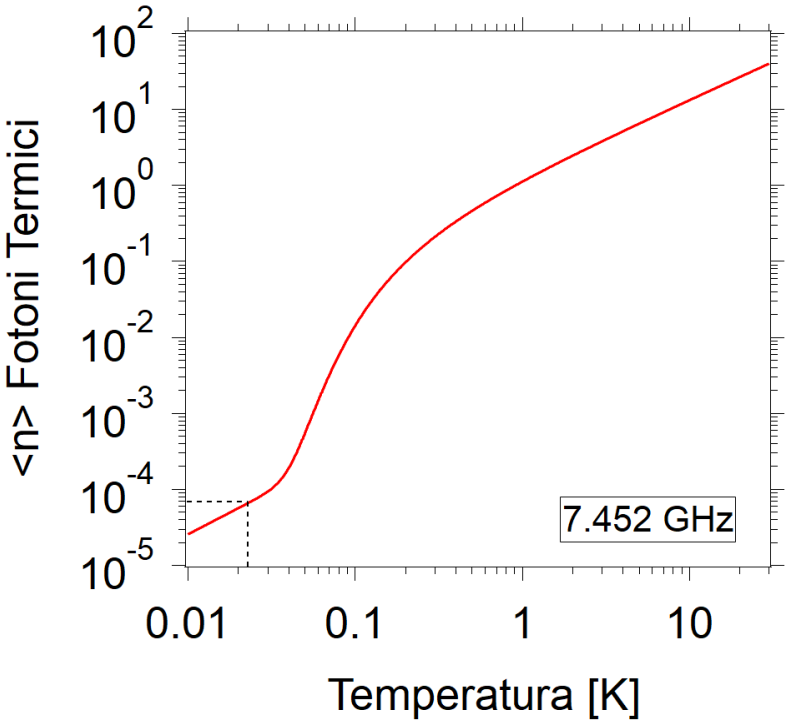


Figura 25: numero medio di fotoni termici nel risuonatore al variare della temperatura. Le linee tratteggiate indicano la temperatura di 23 mK raggiungibile dal criostato BlueFors e il corrispondente numero di fotoni termici.

Notiamo innanzitutto che la frequenza di risonanza del risuonatore $\nu_0 = 7.452\ GHz$ corrisponde a un'energia di fotone $E_0 = h\nu_0 = 3.08 \times 10^{-5}\ eV = 4.94 \times 10^{-24}\ J$, la quale corrisponde a una temperatura $T_0 = \frac{E_0}{k_B} = 0.3577\ K$. Questa temperatura è molto più alta di $23\ mK$ e ciò spiega il basso numero di fotoni termici nel risuonatore: l'energia termica presente è molto minore di quella di risonanza. Possiamo osservare anche come fino a qualche centesimo di K la crescita del numero di fotoni nel risuonatore con la temperatura sia lineare su scala log-log. Successivamente si ha un'impennata nella crescita e poi una progressiva attenuazione, recuperando un andamento lineare in scala log-log. Questo andamento si spiega considerando che la distribuzione di Bose-Einstein all'aumentare della temperatura favorisce l'occupazione di stati a energia sempre più alta. Pertanto, quando $k_B T$ raggiunge valori paragonabili all'energia della risonanza, il risuonatore inizia a popolarsi molto velocemente di fotoni, perché gli stati a disposizione da popolare sono molti. A temperature maggiori di T_0 sarebbero significativi anche i fotoni a frequenze maggiori di ν_0, tuttavia è la risposta stessa del risuonatore (forma di riga in equazione (43)) a filtrarli e ad abbattere il loro contributo.

Per confronto, in uno stesso risuonatore montato nell'altro criostato in dotazione al laboratorio (Oxford Heliox VL), con una temperatura base di $300\ mK$, ovvero circa 13 volte superiore, il numero di fotoni termici aveva un limite inferiore di $< n_{Th} >_{300\ mK} = 2.9 \times 10^{-1}$, ben 4000 volte superiore.

3.2 Caratterizzazione del campione di VOTPP

In questo paragrafo analizziamo gli spettri in trasmissione del risuonatore accoppiato al campione di VOTPP. Sfruttiamo il VNA (Sezione 2.2) per misurare lo spettro del risuonatore mentre si scansiona, punto per punto, il campo magnetico statico applicato, in modo da realizzare delle mappe di intensità della trasmissione in funzione di frequenza e di campo magnetico. Da tali mappe è possibile analizzare come varia la frequenza di risonanza del sistema accoppiato spin + risuonatore al variare del campo magnetico applicato (*Figura 26*). L'analisi che verrà qui proposta non sarà dedicata a determinare le proprietà del campione, tema che va oltre questo lavoro, ma a capire come la potenza in ingresso e la temperatura influenzino la definizione dei dati ottenuti.

3.2.1 Confronto tra temperature diverse a parità di potenza

Queste misure sono state prese durante lo stesso raffreddamento del criostato ma in momenti diversi. L'acquisizione a temperatura più alta ($T_1 = 3.6\ K$) è stata fatta raffreddando il criostato fino a $3.6\ K$ utilizzando solo il pulse tube ma senza avviare la diluizione dell'elio nella mixing chamber. La temperatura del campione è quindi uguale a quella della $4\ K$ plate. Quella a $T_2 = 0.023\ K$ è stata fatta una volta raggiunta la temperatura di regime. Riportiamo i confronti tra le mappe 2D frequenza-campo magnetico (*Figura 26*) e i valori del massimo della trasmissione del risuonatore e della frequenza di risonanza in funzione del campo magnetico estratti dalle mappe 2D (*Figura 27*). Per entrambi gli esperimenti la potenza microonde in ingresso sul risuonatore è di $-68\ dBm$. La trasmissione è espressa in percentuale ed è stata normalizzata, per ciascuna delle mappe, sul corrispondente valore della trasmissione del risuonatore a campo zero.

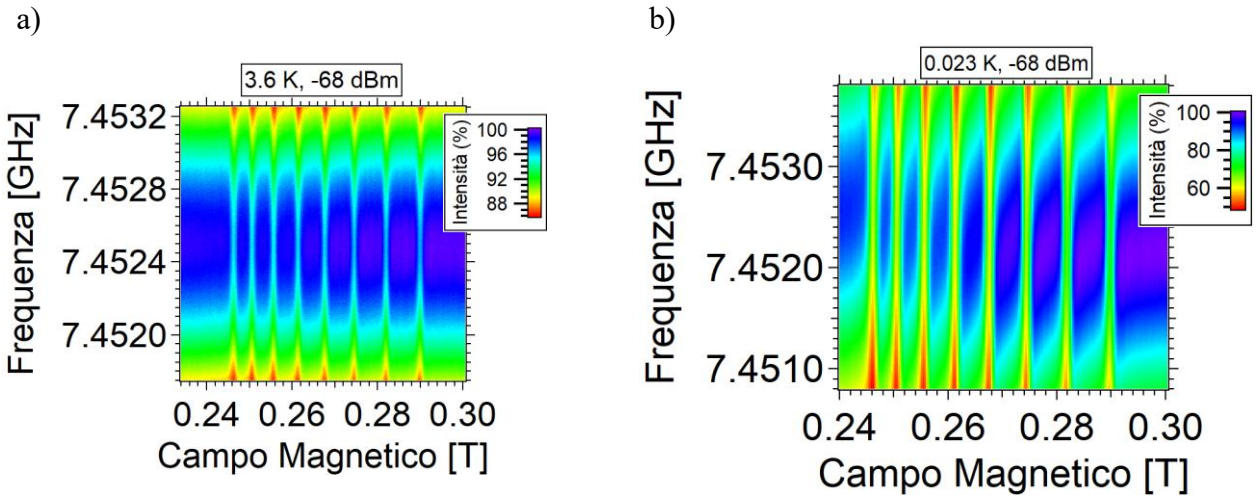


Figura 26: confronto tra mappe 2D a potenza in input $P = -68\ dBm$ e temperature diverse. (a), $T_1 = 3.6\ K$; (b), $T_2 = 0.023\ K$. Le scale di intensità di ciascuna mappa sono rapportate al range effettivo coperto dal profilo di intensità della mappa.

a) b)

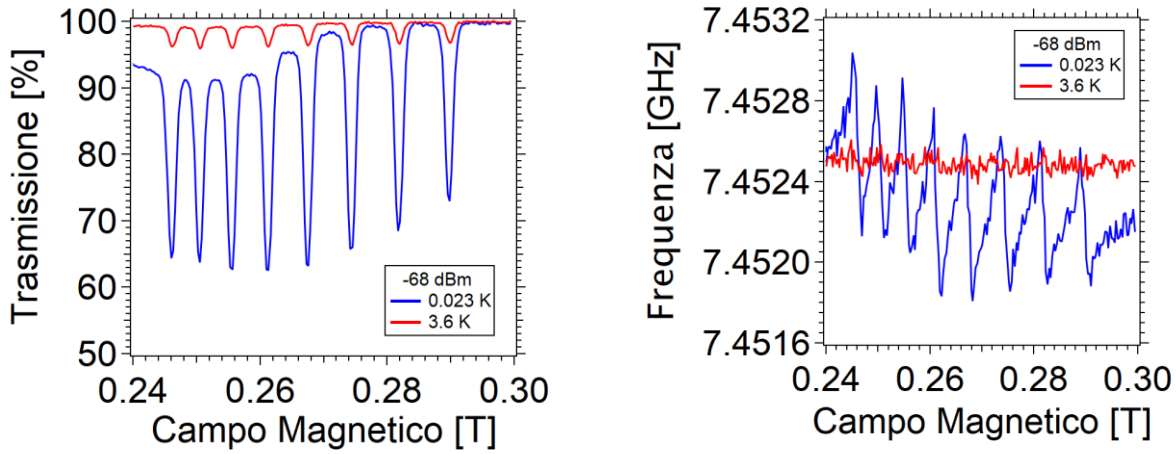


Figura 27: confronto tra il massimo di trasmissione del risuonatore (a) e della frequenza di risonanza (b) in funzione del campo magnetico statico applicato, estratti dalle mappe di Figura 26. Le diverse temperature e la potenza sono indicate in legenda.

Le mappe 2D (*Figura 26*) sono quelle che, già a prima vista, possono darci informazioni. Si vedono innanzitutto 8 strutture principali, che corrispondono alle 8 transizioni attese per il VOTPP (sezione 2.1). Possiamo accorgerci di come, in generale, il calo di intensità trasmessa in corrispondenza delle risonanze sia molto inferiore nelle misure a 3.6 K. Questo dato è ancora più evidente dal grafico che confronta la trasmissione a ν_0 alle due diverse temperature (*Figura 27 (a)*). Possiamo spiegare questo fenomeno considerando che ogni buca di trasmissione corrisponde a una condizione in cui i fotoni fatti risuonare dal risuonatore eccitano transizioni tra livelli di spin nel campione, ovvero in cui un fotone fa passare l'elettrone spaiato di una molecola di VOTPP dal livello di spin a energia più bassa a quello a energia più alta. Poiché il meccanismo che regola l'occupazione di stati di spin è regolato dalla legge dell'ensemble canonico (equazione (36)) sappiamo che la condizione che desideriamo è tanto meglio verificata quanto più la temperatura cui si trova il campione è bassa. Possiamo affermare che a 0.023 K la percentuale all'equilibrio di stati di spin a bassa energia occupati sia superiore a quella a 3.6 K. Questo si traduce in un maggiore segnale del campione quando stimolato dalle microonde. La differenza di intensità del segnale è visibile anche dalla frequenza del risuonatore (*Figura 27 (b)*). A 3.6 K lo shift in frequenza del risuonatore è molto ridotto ed è difficilmente distinguibile. Lavorare a 23 mK, nelle condizioni sperimentali di questo lavoro, aumenta il segnale e rende visibili tutti e 8 gli shift attesi dal campione.

3.2.2 Confronto tra potenze diverse a parità di temperatura

In questa sezione confrontiamo due misure svolte a 0.023 K, la prima con una potenza in input nel risuonatore di $-68\ dBm$ (già riportata nella sezione precedente), la seconda con una potenza di $-103\ dBm$. Come nella sezione precedente, vengono riportate le mappe 2D frequenza-campo magnetico statico (*Figura 28*) e gli andamenti della trasmissione e della frequenza di risonanza in funzione del campo magnetico (*Figura 29*).

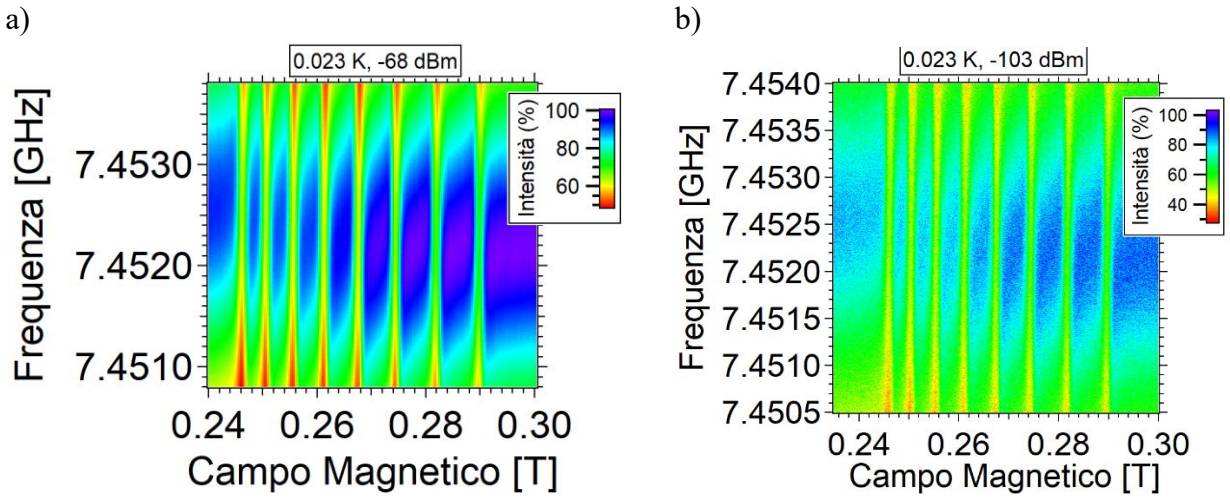


Figura 28: confronto tra mappe 2D a temperatura $T = 0.023\ K$ e potenze in input diverse. (a), $P_1 = -68\ dBm$; (b), $P_2 = -103\ dBm$. Le scale di intensità di ciascuna mappa sono rapportate al range effettivo coperto dal profilo di intensità della mappa.

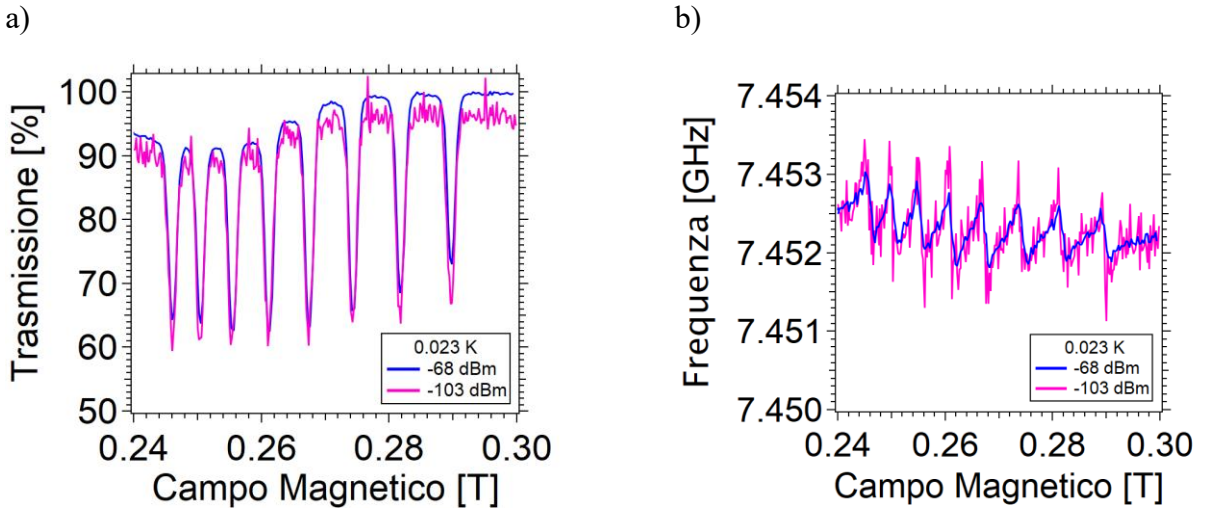


Figura 29: confronto tra la trasmissione (a) e la frequenza del risuonatore (b) in funzione del campo magnetico statico misurati a $0.023\ K$ e a due diverse potenze ($-68\ dBm$ e $-103\ dBm$, come indicato in legenda).

Le mappe in *Figura 28* mostrano che anche utilizzando potenze in ingresso molto basse (fino a $-103\ dBm$, corrispondente a circa 84 fotoni, *Figura 23*) è possibile svolgere una spettroscopia sul campione di VOTPP. Gli 8 segnali attesi dallo splitting iperfine sono perfettamente riconoscibili.

Analizzando la trasmissione e la frequenza del risuonatore in funzione del campo (*Figura 29*) si possono notare altre caratteristiche. Abbassare la potenza in ingresso riduce il segnale che raggiunge il risuonatore e quindi aumenta, a parità di setup, il rumore osservato nella misura. La trasmissione del risuonatore subisce un leggero shift verso il basso a basse potenze. Questo effetto però non è dovuto al campione di VOTPP ma viene tipicamente attribuito al substrato su cui è fabbricato il risuonatore. Si tratta dei "Two-level-Systems" ([16], [17], [8]). Il substrato (zaffiro nel nostro caso) infatti contiene delle impurezze magnetiche che sono saturate ad alte potenze. Abbassare la potenza desatura le impurezze e dà loro modo di accoppiarsi al risuonatore, riducendo la sua trasmissione.

Essendo impurezze magnetiche con fattore di Landé pari a 2, questo effetto si verifica in risonanza, nella stessa zona del segnale del VOTPP.

Lo shift della frequenza del risuonatore in funzione del campo magnetico, nonostante il rumore maggiore della misura, sembra incrementare leggermente abbassando la potenza e anche mostrare delle strutture aggiuntive rispetto alle 8 attese. Questo suggerisce che abbassare la potenza permette di risolvere meglio alcune strutture di tipo superiperfine. Questo effetto però richiederebbe ulteriore studio e va oltre lo scopo della tesi. Si può concludere per ora che, sebbene la risposta del campione risulti ulteriormente più evidente, il segnale è più rumoroso e quindi più difficile da analizzare con metodi di fit numerici.

3.3 Determinazione dei parametri di accoppiamento

Come ultima cosa determiniamo i parametri di accoppiamento Ω_i e le larghezze di riga γ_i nel caso di potenza in ingresso $P = -68\, dBm$ e temperatura $T = 0.023\, K$ (le condizioni migliori tra quelle esaminate). A questo scopo facciamo un fit del grafico frequenza di risonanza vs campo magnetico nelle suddette condizioni (*Figura 27 (b)*) utilizzando l'equazione (31) come funzione di fit.

Il nostro campione, VOTPP, è caratterizzato da $n = 8$ e interazione iperfine non isotropa. Questo implica che le righe di shift di risonanza non siano equispaziate come invece suggerisce la (47) una volta sostituita nella (31) ($\nu_{s,i} = \frac{\Delta E_i}{h}$). Poiché al momento siamo interessati agli Ω_i e ai γ_i, al fine di ottenere un fit che permetta una buona interpolazione della curva usiamo la versione (48):

$$\nu_{s,i} = \frac{g\mu_B B_0 + \delta E_i}{h}, \tag{51}$$

con δE_i parametro libero del fit.

Imponiamo come parametri liberi del fit, oltre alle δE_i, la frequenza di risonanza del risuonatore ν_0, il fattore di Landé g, le costanti di accoppiamento Ω_i e le larghezze di riga γ_i. Il fit che otteniamo è rappresentato in *Figura 30*.

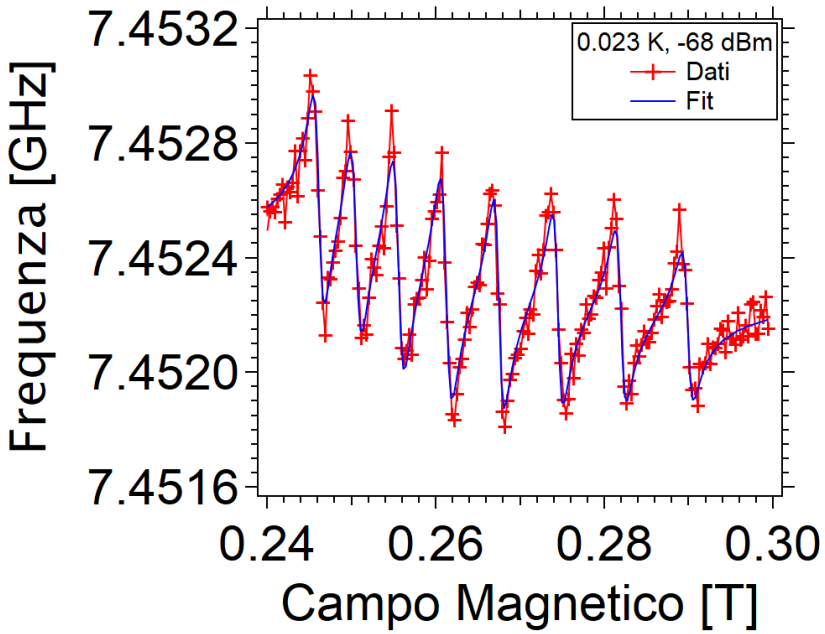


Figura 30: fit della frequenza di risonanza in funzione del campo magnetico applicato a $T = 0.023\ K$ e a $P = -68\ dBm$, ottenuto tramite equazione (31). L'indice di riga i cresce da sinistra a destra con il campo magnetico.

Riportiamo in *Tabella 1* i valori dei parametri che abbiamo ottenuto.

Tabella 1: parametri ottenuti dal fit della frequenza di risonanza in funzione del campo magnetico con rispettiva incertezza calcolata dal fit.

	$\nu_0 \pm \Delta\nu_0 = (7.452 \pm 0.001)\ GHz$			
	$g \pm \Delta g = 2.01 \pm 0.02$			
i	$\Omega_i\ (MHz)$	$\gamma_i\ (MHz)$	$\delta E_i\ (10^{-25} J)$	$\delta\nu_{s,i} = \delta E_i/h\ (GHz)$
1	3.86 ± 0.13	19.0 ± 1.7	$+3.6 \pm 0.5$	$+0.54 \pm 0.07$
2	3.75 ± 0.13	19.8 ± 1.9	$+2.8 \pm 0.5$	$+0.42 \pm 0.07$
3	4.06 ± 0.12	20.6 ± 1.7	$+1.8 \pm 0.5$	$+0.28 \pm 0.07$
4	4.12 ± 0.12	20.4 ± 1.6	$+0.8 \pm 0.5$	$+0.12 \pm 0.07$
5	3.77 ± 0.12	18.4 ± 1.6	-0.4 ± 0.5	-0.06 ± 0.07
6	3.54 ± 0.12	17.8 ± 1.7	-1.7 ± 0.5	-0.25 ± 0.08
7	3.42 ± 0.15	19 ± 2	-3.1 ± 0.5	-0.46 ± 0.08
8	3.22 ± 0.13	19 ± 2	-4.5 ± 0.5	-0.69 ± 0.08

Dalla *Figura 30* possiamo innanzitutto vedere che il modello è in grado di riprodurre gli 8 shift in frequenza dati dal VOTPP. L'accordo tra fit e dati risulta buono, anche se alcune parti della dipendenza in frequenza, in corrispondenza dei turning point del segnale (zone di inversione del segno della derivata, dopo il massimo o il minimo spostamento rispetto a ν_0) risultano essere difficili da riprodurre. Questo comportamento potrebbe essere dovuto alla presenza di altri contributi magnetici (es. superiperfine dell'azoto) di cui il modello di equazione (48) non tiene conto. L'effetto complessivo è una leggera sottostima degli accoppiamenti magnetici Ω_i. Le larghezze γ_i delle 8 righe risultano tutte confrontabili tra di loro e compatibili con i valori riportati a temperature più alte per uno stesso

campione e risuonatori simili [18]. I valori di accoppiamento Ω_i sono tutti dell'ordine di qualche MHz. Gli accoppiamenti delle prime 4 righe risultano leggermente maggiori di quelli delle ultime 4 righe, in accordo con quanto atteso dall'equazione (39). Va tuttavia sottolineato che, data la sottostima dei valori di Ω_i dati dal fit, sarebbe necessario introdurre altre correzioni nel modello per poter avere dei fit migliori e delle conclusioni più quantitative. I valori di energia (in termini di frequenza) associati allo splitting iperfine, $\delta\nu_{s,i}$, risultano essere intorno alle centinaia di MHz. Anche questi valori sono in linea con quanto osservato in precedenza su campioni di VOTPP e risuonatori simili a 3 K [18].

Conclusioni

Durante il tirocinio della mia tesi triennale ho seguito alcuni esperimenti realizzati all'interno di un criostato a diluizione recentemente installato presso il LowT Lab del dipartimento FIM di Unimore. L'attività ha riguardato la caratterizzazione di un ensemble di spin accoppiato ad un risuonatore planare superconduttivo a temperature ultra-basse e con basse potenze microonde in ingresso.

Innanzitutto, attraverso l'analisi dello spettro del risuonatore a campo magnetico nullo ho determinato il numero di fotoni alle microonde presenti nel risuonatore alla temperatura di lavoro e stimato il numero di fotoni termici presenti nel risuonatore a diverse temperature, in modo da verificare le condizioni sperimentali in cui il criostato consente di misurare.

Acquisendo poi mappe 2D della trasmissione del risuonatore accoppiato con un campione di spin molecolari (VOTPP) al variare del campo magnetico statico, ho caratterizzato le principali risonanze del campione a diverse temperature e potenze in ingresso. I risultati mostrano che è possibile lavorare a $23\ mK$ e con potenze comprese tra $-108\ dBm$ e $-68\ dBm$, corrispondenti a un numero medio di fotoni microonde nel risuonatore tra 27 e 2.7×10^5. Diminuire la potenza in ingresso comporta, nelle condizioni utilizzate in questa tesi, un aumento del rumore del segnale in uscita, suggerendo che una maggiore amplificazione sarebbe utile per ottenere un miglior rapporto segnale-rumore. In tutti gli esperimenti di questa tesi si trova che il contributo dei fotoni termici dovuti alla radiazione di corpo nero può essere trascurato.

Infine, ho determinato i parametri di accoppiamento caratteristici delle transizioni del VOTPP. Le larghezze di riga del campione sono compatibili con quelle precedentemente riportate dal LowT Lab a temperature più alte ($3 - 4\ K$). I parametri di accoppiamento invece necessitano di maggiore approfondimento e di un eventuale raffinamento del modello utilizzato nei fit.

Appendici

A1: Messa in vuoto del sistema e avvio del raffreddamento

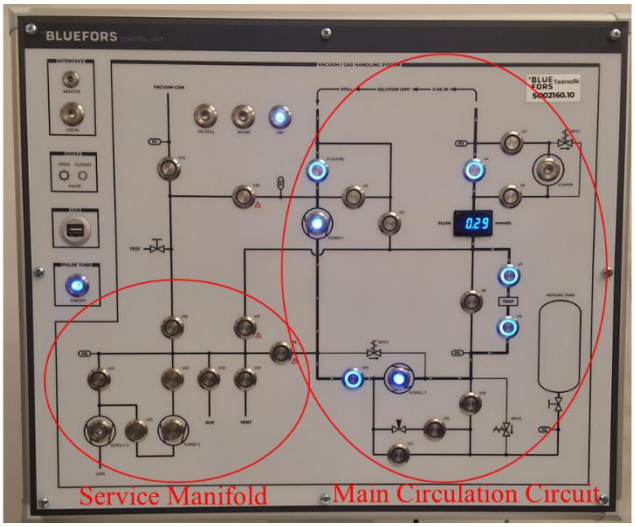


Figura 31: pannello di controllo del sistema di gestione delle linee di gas per riscaldamento e raffreddamento. I pulsanti di colore metallico controllano le valvole e le pompe per la circolazione dei gas. La porzione indicata con "service manifold" gestisce la messa in vuoto del criostato, mentre quella indicata con "main circulation circuit" è dedicata al raffreddamento. Le valvole aperte e le pompe in funzione sono illuminate con dei led azzurri, identificando il percorso del gas nella linea.

Il raffreddamento è normalmente gestito automaticamente da un software della casa produttrice. Tale procedura coinvolge l'uso di più pompe installate su linee comunicanti tra loro, in cui il percorso del gas è stabilito aprendo e chiudendo valvole (*Figura 31*).

Per mettere in vuoto il criostato si utilizzano le due pompe indicate come Scroll 2 e Turbo 1 in figura. Inizialmente si accende la scroll, pompa da basso vuoto, per iniziare a svuotare il criostato direttamente in aria. Tutte le valvole devono essere chiuse ad eccezione della V14, della V16 e della V21. Quando la pressione della camera a vuoto (misurata dal sensore P1) scende sotto $10^{-1} mBar$ si chiude la valvola V16 e si aprono le valvole V15 e V18, deviando il percorso del gas attraverso la pompa turbo-molecolare, in grado di generare un vuoto più spinto. Quando la pressione raggiunge un valore di circa $5 \times 10^{-2}\ mBar$ si può iniziare il raffreddamento. Si accende quindi il pulse tube.

Da qui in poi la procedura di raffreddamento è svolta automaticamente dal software (e consiste nelle procedure spiegate nella sezione 2.4.1). Per dare un ordine di grandezza dei tempi, per raffreddare il criostato senza magnete da temperatura ambiente fino a $4\ K$ ci vogliono circa $10\ ore$, mentre da $4\ K$ a $20\ mK$ si impiegano altre $3\ ore$. Il contributo extra del magnete è dato da una formula empirica che valuta un tempo extra di $0.5\ ore$ ogni kg aggiuntivo di massa del magnete. Il magnete da noi utilizzato, di massa $14\ kg$, dà un tempo aggiuntivo di circa $7\ ore$.

A2: Riscaldamento a fine misure

Per riscaldare il criostato alla fine delle misure esiste una procedura automatica in grado di controllare tutti i vari step del riscaldamento. Per prima cosa bisogna interrompere la circolazione della miscela di ^3He e ^4He. Il pulse tube viene spento e viene fatta entrare una piccola quantità di gas azoto nel

criostato. Questo gas favorisce lo scambio termico e il riscaldamento della parte della mixing chamber e della still. Un riscaldatore posto sulla $4\,K$ plate viene acceso per scaldare il criostato dall'interno. La miscela di ^3He e ^4He inizia pian piano a bollire e viene convogliata verso il suo contenitore di raccolta (all'esterno del criostato). L'intero processo di riscaldamento dura 10-12 ore.

Bibliografia

[1] A. Ghirri, C. Bonizzoni, D. Gerace, S. Sanna e M. Affronte, «$YBa_2Cu_3O_7$ microwave resonators for strong collective coupling with spin ensembles,» *Applied Physics Letters,* vol. 106, n. 18, 2015.

[2] C. Bonizzoni, «Coherent Coupling of Molecular Spins with YBCO Microwave Resonators, Towards Integration of Molecular Spins into Quantum Circuits,» Università di Modena e Reggio Emilia, PhD School On: Physics and Nanosciences.

[3] M. Lanza, «Protocols for quantum sensing with molecular spins,» Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Dipartimento di Scienze Fisiche, Informatiche e Matematiche, pp. 15-29.

[4] D. M. Pozar, Microwave Engineering, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc.

[5] A. Abragam e B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford Classic Texts in the Physical Sciences.

[6] S. Blundell, «Magnetism in Condensed Matter,» 2001, p. 205.

[7] S. J. Blundell e K. M. Blundell, «Concepts in Thermal Physics Second edition,» Oxford University Press, pp. 38-40.

[8] J. M. Sage, V. Bolkhovsky, W. D. Oliver, B. Turek e P. B. Welander, «Study of loss in superconducting coplanar waveguide resonators,» *Journal of Applied Physics,* vol. 109, n. 6, 2011.

[9] F. Yan, S. Gustavsson e A. Kamal et al., «The flux qubit revisited to enhance coherence and reproducibility,» *Nature Communications,* vol. 7, n. 12964, (2016).

[10] Tektronix, «What is a Vector Network Analyzer (VNA)? How It Works,» www.tk.com.

[11] Bluefors Oy, «Bluefors SD System Gen. 1 User Manual,» pp. 70-75.

[12] S. J. Blundell e K. M. Blundell, «Concepts in Thermal Physics Second edition,» Oxford University Press, p. 173.

[13] K. Parikh, K. Mehta e D. Sapariya, «A Review of Pulse Tube Refrigerator,» *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT),* vol. 4, n. 10, 2016.

[14] S. T. Y. Al- lami e A. A. F. Al- Hamadani, «Systematic Review for Comparison Type of Pulse Tube Refrigerator,» *International Journal of Intelligent Systems and Applications in Engineering (IJISAE),* vol. 11, n. 4S, 2023.

[15] R. N. Richardson e B. E. Evans, «A review of pulse tube refrigeration,» *International Journal of Refrigeration,* vol. 20, n. 5, pp. 367-373, 1997.

[16] C. Bonizzoni, A. Ghirri e M. Affronte, «Coherent coupling of molecular spins with microwave photons in planar superconducting resonators,» *Advances in Physics: X,* vol. 3, n. 1, 2018.

[17] M. Arzeo, F. Lombardi e T. Bauch, «Microwave Losses in YBCO Coplanar Waveguide Resonators at Low Power and Millikelvin Range,» *IEEE Transactions on Applied Superconductivity,* vol. 25, n. 3, 2015.

[18] C. Bonizzoni, A. Ghirri, F. Santanni, M. Atzori, L. Sorace, R. Sessoli e M. Affronte, «Storage and retrieval of microwave pulses with molecular spin ensembles,» *npj Quantum Information,* vol. 6, n. 68, 2020.

[19] «https://bluefors.com/products/pulse-tube-cryocoolers/,» Bluefors Oy. [Online].

[20] B. Yang et al., «Experimental Optimization of phase for a 20 K thermally-coupled-two-stage high-frequency pulse tube cryocooler,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering,* vol. 1327, n. 1, 2025.

Ringraziamenti

Innanzitutto, ringrazio il professor Marco Affronte, il dottor Claudio Bonizzoni e il dottorando Matteo Lanza che mi hanno seguito costantemente durante il tirocinio. Insieme a loro ringrazio anche tutti gli altri membri del team del LowT Lab, con i quali ho avuto modo di relazionarmi durante la mia esperienza. Il mio tirocinio, che ho trovato particolarmente interessante e utile per il mio percorso, è stato reso molto piacevole dalla disponibilità di tutti coloro con cui mi sono interfacciato in laboratorio, dai quali mi sono sentito sempre accolto.

Ringrazio inoltre tutti i docenti del corso di laurea e del mio percorso di studi, i quali mi hanno sempre stimolato a studiare con passione.

Ringrazio i miei amici e i miei compagni di università, che dai tempi delle superiori animano i miei luoghi di studio, non facendomi annoiare mai.

Infine, ringrazio tutta la mia famiglia. Un ringraziamento speciale va ai miei genitori, che mi hanno sostenuto e continuano a sostenermi nei miei studi e nella mia vita, e alla mia ragazza Aurora, che mi ha assistito e supportato in tanti momenti di studio intenso.