

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 147 634**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **23 03444**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **G 01 R 33/44 (2023.01), H 03 L 7/16**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.04.23.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 11.10.24 Bulletin 24/41.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SILIGARIS Alexandre, DAVID Jean-  
Baptiste et DEHOS Cédric.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment public.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

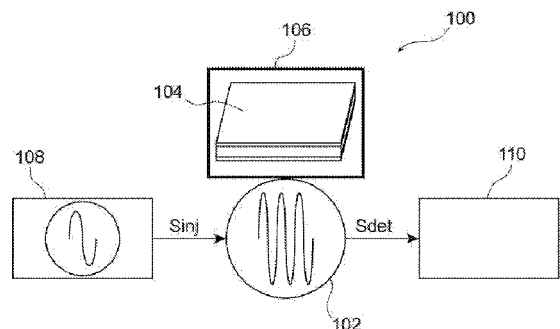
⑤4 **SYSTÈME DE DÉTECTION DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE.**

⑤7 Système de détection de résonance paramagnétique  
électronique (100), comprenant au moins:

un premier oscillateur verrouillé par injection (102) in-  
cluant au moins un élément inductif (106) configuré pour  
être couplé magnétiquement à un échantillon (104) dans le-  
quel une résonance paramagnétique électronique est desti-  
née à être détectée par le système de détection de  
résonance paramagnétique électronique ; un synthétiseur  
de fréquence (108) configuré pour générer et délivrer un  
premier signal périodique sur une entrée d'injection du pre-  
mier oscillateur verrouillé par injection ;

un dispositif de détection de différence de phase (110)  
entre le premier signal périodique et un signal de sortie du  
premier oscillateur verrouillé par injection.

Figure pour l'abrégié : figure 1.



FR 3 147 634 - A1



## **Description**

### **Titre de l'invention : SYSTÈME DE DÉTECTION DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE**

#### **DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION**

[0001] Le domaine de l'invention est celui des systèmes de détection de Résonance Paramagnétique Électronique (également appelée RPE, ou ESR pour « Electron Spin Resonance » en anglais) utilisés notamment pour des applications d'instrumentation physique intégrée sur puce et à faible consommation. L'invention peut s'appliquer notamment aux domaines du secteur médical, de la sécurité nucléaire, de l'agroalimentaire, des semi-conducteurs et encore des batteries.

#### **ÉTAT DE LA TECHNIQUE**

[0002] La RPE est une technique utilisée en spectroscopie qui permet d'étudier les systèmes à spins électroniques non nuls. Son principe consiste à plonger l'échantillon à étudier dans un champ magnétique statique qui va induire la levée de dégénérescence des niveaux de spins (effet Zeeman) du matériau de l'échantillon. Des transitions sont ensuite induites au sein du matériau par absorption d'une onde électromagnétique dont l'énergie des photons correspond exactement à la différence d'énergie des états. En pratique, des champs magnétiques de l'ordre du Tesla et des ondes électromagnétiques dont les fréquences sont de l'ordre de la dizaine de GHz sont généralement utilisés pour provoquer ce phénomène. La matière à étudier est placée dans une cavité dont les dimensions déterminent la fréquence de l'onde électromagnétique en jeu, puis cette cavité est soumise au champ magnétique, dont l'intensité est modifiée jusqu'à détecter une résonance dans la matière étudiée. Du fait que la RPE n'a pas d'influence sur la matière diamagnétique, celle-ci est extrêmement sensible à des quantités minimales d'éléments magnétiques qui peuvent donc être détectés sans avoir à soustraire l'influence de la matière diamagnétique. La RPE permet donc d'identifier facilement les radicaux libres présents naturellement dans la matière de l'échantillon étudié ou provoqués par des radiations ionisantes dans cette matière (et qui sont représentatifs de la nature du matériau de l'échantillon étudié), les défauts dans les solides et les semi-conducteurs, ou bien encore les espèces transitoires produites dans les systèmes de stockage d'énergie tels que les batteries, les membranes de piles à combustibles, les électrolyseurs, etc.

[0003] Jusqu'à récemment, la RPE était une technique utilisée uniquement dans des laboratoires de recherche à cause de l'encombrement et du poids des dispositifs permettant sa mise en œuvre, ainsi que de la difficulté à insérer un échantillon dans la cavité de faibles dimensions d'un tel dispositif utilisant cette technique.

- [0004] Le document de J. Handwerker et al., "28.2 A 14GHz battery-operated point-of-care ESR spectrometer based on a 0.13 $\mu$ m CMOS ASIC," 2016 IEEE International Solid-State Circuits Conference (ISSCC), San Francisco, CA, USA, 2016, pp. 476-477, propose un spectromètre répondant aux problèmes ci-dessus et utilisant la technologie des circuits intégrés basés sur des VCO (Oscillateur Contrôlé en Tension, ou « Voltage-Controlled Oscillator » en anglais). Il s'agit d'un dispositif dont la fréquence est directement pilotable par l'application d'une tension variable et qui permet de générer/détecter l'interaction entre un échantillon et une micro-onde. Grâce au balayage en fréquence réalisé par le VCO, il est possible d'utiliser un champ magnétique statique constant produit par des aimants permanents, ce qui permet de réduire drastiquement l'encombrement et la consommation électrique du dispositif. L'échantillon est placé sur l'inductance du VCO qui est en régime d'oscillation libre. En faisant varier la fréquence d'oscillation libre du VCO, lorsque celle-ci s'approche de la RPE, un couplage dû à la RPE induit alors une variation non monotone de la fréquence d'oscillation libre du VCO.
- [0005] Un tel spectromètre ne nécessite pas de réaliser un balayage de champ magnétique par électroaimant (qui est lourd et un gros consommateur d'énergie) et s'affranchit de l'obligation de positionner l'échantillon à l'intérieur d'une cavité. Il a pour avantages d'être miniature, autonome et facilement transportable. Un tel spectromètre augmente l'éventail des champs d'applications de la RPE.
- [0006] Néanmoins, dans un tel spectromètre, l'oscillateur est libre, ce qui ajoute son propre bruit de phase sur le signal à mesurer. De plus, une modulation FM couplée à une détection de type « lock-in » est utilisée afin de réduire le bruit basse fréquence. Le signal détecté est divisé en fréquence et ramené à une fréquence intermédiaire au travers d'un mélangeur et d'un signal de référence. Une limitation importante de ce spectromètre est donc que le bruit de phase du VCO induit un bruit sur la fréquence du VCO, et donc limite la sensibilité de détection pouvant être obtenue.

### **Exposé de l'invention**

- [0007] La présente invention vise à remédier à tout ou partie des inconvénients de l'état de la technique cités ci-dessus, et en particulier à proposer un système de détection de résonance paramagnétique électronique pouvant être compact, autonome, transportable, et ayant une meilleure sensibilité de détection qu'un spectromètre réalisant une détection de RPE via une variation de la fréquence d'oscillation libre d'un VCO.
- [0008] Pour cela, l'invention propose un système de détection de résonance paramagnétique électronique, comprenant au moins :
- [0009] - un premier oscillateur verrouillé par injection incluant au moins un élément inductif configuré pour être couplé magnétiquement à un échantillon dans lequel une résonance

paramagnétique électronique est destinée à être détectée par le système de détection de résonance paramagnétique électronique ;

- [0010] - un synthétiseur de fréquence configuré pour générer et délivrer un premier signal périodique sur une entrée d'injection du premier oscillateur verrouillé par injection ;
- [0011] - un dispositif de détection de différence de phase entre le premier signal périodique et un signal de sortie du premier oscillateur verrouillé par injection.
- [0012] Le système selon l'invention propose de réaliser une détection de RPE par un oscillateur verrouillé par injection, ou ILO (« Injection-Locked Oscillator » en anglais). Un ILO correspond à un oscillateur qui, en l'absence de signal d'injection appliqué en entrée, génère en sortie un signal à une fréquence d'oscillation propre, appelée fréquence d'auto-oscillation, qui dépend notamment de la valeur d'un signal de contrôle appliqué sur une entrée de contrôle de l'ILO. Lorsqu'un signal d'injection est appliqué sur une entrée d'injection de l'ILO et que ce signal vérifie certaines conditions, comme par exemple avoir une fréquence de valeur proche de celle de la fréquence d'auto-oscillation et un niveau d'amplitude suffisant, l'ILO se verrouille sur la fréquence du signal d'injection, de sorte que sa fréquence d'oscillation soit dépendante de la fréquence sur laquelle l'ILO est verrouillé. L'ILO recopie alors les propriétés de phase du signal d'injection, notamment le bruit de phase.
- [0013] Dans le système proposé, le premier ILO est configuré pour se verrouiller et recopier le premier signal périodique (appliqué sur l'entrée d'injection du premier ILO) en fréquence et en phase, et donc en bruit de phase. En modifiant la fréquence du premier signal périodique, la fréquence du signal de sortie du premier ILO est également modifiée, et la différence de phase entre le signal de sortie du premier ILO et le premier signal périodique est alors constante. Cette différence de phase suit une courbe monotone en fonction de la variation de fréquence du premier signal périodique. Or, lorsqu'une RPE se produit, le couplage magnétique qui s'effectue entre l'échantillon et l'inductance du premier ILO a pour effet de modifier la fréquence propre du premier ILO, et donc de modifier la différence de phase entre le signal de sortie du premier ILO et le premier signal périodique. La fréquence à laquelle se produit la RPE est alors déterminée en identifiant une variation non monotone de la différence de phase entre le signal de sortie du premier ILO et le premier signal périodique.
- [0014] Ainsi, du fait que le premier ILO est verrouillé sur le premier signal périodique, le système proposé permet d'obtenir un bruit de phase faible, ce qui se traduit par une amélioration importante de la sensibilité de détection comparé au système utilisant un VCO pour réaliser la détection de RPE.
- [0015] En outre, un tel système de détection est parfaitement compatible avec une réalisation lui permettant d'être compact, autonome et facilement transportable.
- [0016] Outre les avantages mentionnés précédemment, le système proposé peut servir à

réaliser un suivi en continu de RPE. Il peut également être couplé à d'autres capteurs présents à proximité. Enfin, le système proposé est compatible avec une utilisation dans un environnement sale (d'un point de vue chimique et/ou radiologique) et/ou confiné.

- [0017] De manière avantageuse, le dispositif de détection de différence de phase peut comporter au moins un convertisseur analogique – numérique configuré pour recevoir en entrée au moins le signal de sortie du premier oscillateur verrouillé par injection.
- [0018] Dans une configuration particulière, le dispositif de détection de différence de phase peut comporter en outre un dispositif de traitement numérique configuré pour analyser la phase du signal de sortie du premier oscillateur verrouillé par injection converti numériquement.
- [0019] Dans un deuxième mode de réalisation, le système de détection de résonance paramagnétique électronique peut comporter en outre un deuxième oscillateur verrouillé par injection comprenant une entrée d'injection couplée à la sortie du synthétiseur de fréquence, et le dispositif de détection de différence de phase peut être configuré pour recevoir en entrée les signaux de sortie des premier et deuxième oscillateurs verrouillés par injection.
- [0020] Ce deuxième mode de réalisation propose d'utiliser un deuxième ILO qui n'est pas couplé magnétiquement à l'échantillon. Ainsi, le signal de sortie du deuxième ILO n'est pas affecté ou perturbé par les phénomènes de RPE, et peut ainsi servir de référence à laquelle le signal de sortie du premier ILO peut être comparé. La détection d'une perturbation due à la RPE est donc facilitée par rapport au premier mode de réalisation dans lequel un seul ILO est utilisé.
- [0021] Dans ce deuxième mode de réalisation, et lorsque le dispositif de détection de différence de phase comporte le convertisseur analogique – numérique, le convertisseur analogique – numérique peut être configuré pour recevoir également en entrée le signal de sortie du deuxième oscillateur verrouillé par injection, et le dispositif de détection de différence de phase peut comporter en outre un dispositif de traitement numérique configuré pour comparer la phase du signal de sortie du premier oscillateur verrouillé par injection converti numériquement et la phase du signal de sortie du deuxième oscillateur verrouillé par injection converti numériquement.
- [0022] Dans une variante du deuxième mode de réalisation, le dispositif de détection de différence de phase peut comporter au moins un mélangeur configuré pour multiplier les signaux de sortie des premier et deuxième oscillateurs verrouillés par injection l'un avec l'autre. Dans ce cas, le système de détection peut comporter en outre un filtre passe-bas couplé à une sortie du mélangeur.
- [0023] En outre, dans cette variante du deuxième mode de réalisation, et lorsque le dispositif de détection de différence de phase comporte le convertisseur analogique – numérique,

ce convertisseur peut être configuré pour recevoir en entrée au moins un signal de sortie du mélangeur ou, lorsque le système de détection de résonance paramagnétique électronique comporte le filtre passe-bas, un signal de sortie du filtre passe-bas. Dans une telle configuration, il est possible de réaliser une détection de RPE en échantillonnant le signal de sortie du filtre passe-bas de manière statique et donc sans avoir à utiliser un convertisseur analogique - numérique fonctionnant à haute fréquence.

- [0024] Dans un mode de réalisation particulier, le synthétiseur de fréquence peut comporter un premier multiplicateur de fréquence comprenant au moins :
- [0025] - un générateur de train d'oscillations répétées périodiquement configuré pour recevoir en entrée un signal périodique de fréquence  $F_1$  et pour générer en sortie un signal périodique correspondant à un train d'oscillations de fréquence sensiblement égale à  $N.F_1$ , de durée inférieure à  $T_1 = 1/F_1$  et répété périodiquement à la fréquence  $F_1$ , avec  $N$  nombre entier supérieur à 1 ;
- [0026] - un troisième oscillateur verrouillé par injection dont une entrée d'injection est couplée à une sortie du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement, et dont une sortie est couplée à l'entrée d'injection du premier oscillateur verrouillé par injection.
- [0027] Dans ce mode de réalisation particulier, il est possible d'utiliser une source générant un signal périodique de fréquence  $F_1$  inférieure à celle du premier signal périodique servant de signal d'injection au premier ILO. La valeur du coefficient de multiplication entre la fréquence  $F_1$  et celle du premier signal périodique servant de signal d'injection au premier ILO est en outre facilement paramétrable.
- [0028] Dans ce mode de réalisation particulier, le multiplicateur de fréquence peut comporter en outre un amplificateur de signal dont une entrée est couplée à la sortie du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement et dont une sortie est couplée à l'entrée d'injection du troisième oscillateur verrouillé par injection.
- [0029] Dans un troisième mode de réalisation, le synthétiseur de fréquence peut comporter des premier et deuxième multiplicateurs de fréquence comprenant chacun au moins :
- [0030] - un générateur de train d'oscillations répétées périodiquement configuré pour recevoir en entrée un signal périodique de fréquence  $F_1$  et pour générer en sortie un signal périodique correspondant à un train d'oscillations de fréquence sensiblement égale à  $N.F_1$ , de durée inférieure à  $T_1 = 1/F_1$  et répété périodiquement à la fréquence  $F_1$ , avec  $N$  nombre entier supérieur à 1 ;
- [0031] - un troisième oscillateur verrouillé par injection dont une entrée d'injection est couplée à une sortie du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement ;
- [0032] une sortie du troisième oscillateur verrouillé par injection du premier multiplicateur de fréquence pouvant être couplée à l'entrée d'injection du premier oscillateur verrouillé par injection, et une sortie du troisième oscillateur verrouillé par injection du

deuxième multiplicateur de fréquence pouvant être couplée à l'entrée d'injection du deuxième oscillateur verrouillé par injection.

[0033] Avec ce troisième mode de réalisation, il est possible d'utiliser une source générant un signal périodique de fréquence  $F_1$  inférieure à celle des signaux périodiques servant de signaux d'injection aux premier et deuxième ILO. De plus, la valeur du coefficient de multiplication entre la fréquence  $F_1$  et celle des signaux périodiques servant de signaux d'injection aux premier et deuxième ILO est facilement paramétrable. En outre, ce troisième mode de réalisation peut permettre de réduire encore plus le bruit de phase obtenu en sortie lorsque le mélangeur réalise une multiplication des signaux de sortie des premier et deuxième ILO l'un avec l'autre du fait que ce mélange supprime le bruit de phase provenant du synthétiseur de fréquence.

[0034] Dans une variante du troisième mode de réalisation, le synthétiseur de fréquence peut comporter des premier et deuxième multiplicateurs de fréquence comprenant chacun au moins :

[0035] - un générateur de train d'oscillations répétées périodiquement configuré pour recevoir en entrée un signal périodique de fréquence  $F_1$  et pour générer en sortie un signal périodique correspondant à un train d'oscillations de fréquence sensiblement égale à  $N.F_1$  lorsque le générateur fait partie du premier multiplicateur de fréquence et sensiblement égale à  $M.F_1$  lorsque le générateur fait partie du deuxième multiplicateur de fréquence, de durée inférieure à  $T_1 = 1/F_1$  et répété périodiquement à la fréquence  $F_1$ , avec  $N$  et  $M$  nombres entiers supérieurs à 1 ;

[0036] - un troisième oscillateur verrouillé par injection dont une entrée d'injection est couplée à une sortie du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement ;

[0037] une sortie du troisième oscillateur verrouillé par injection du premier multiplicateur de fréquence pouvant être couplée à l'entrée d'injection du premier oscillateur verrouillé par injection, et une sortie du troisième oscillateur verrouillé par injection du deuxième multiplicateur de fréquence pouvant être couplée à l'entrée d'injection du deuxième oscillateur verrouillé par injection.

[0038] Dans cette variante du troisième mode de réalisation, les facteurs de multiplication des premier et deuxième multiplicateurs de fréquence peuvent être différents. Ainsi, il est possible de numériser le signal à analyser à une fréquence non nulle qui permet d'obtenir une information vectorielle (amplitude et phase) du signal extrait après mélange. De plus, cette fréquence peut être placée au-delà de quelques MHz ce qui permet de s'affranchir du bruit en  $1/f$  (bruit de scintillement).

[0039] De manière avantageuse, chacun des premier et deuxième multiplicateurs de fréquence peut comporter en outre un amplificateur de signal dont une entrée est couplée à la sortie du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement et dont une sortie est couplée à l'entrée d'injection du troisième oscillateur verrouillé par

injection.

[0040] Le synthétiseur de fréquence peut comporter en outre un générateur du premier signal périodique de fréquence  $F_1$  dont une sortie est couplée à une entrée du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement du premier multiplicateur de fréquence ou, lorsque le synthétiseur de fréquence comporte les premier et deuxième multiplicateurs de fréquence, à des entrées des générateurs de train d'oscillations répétées périodiquement des premier et deuxième multiplicateurs de fréquence.

[0041] Dans tout le texte de cette demande, le terme « couplé » peut désigner soit une connexion directe entre deux éléments, sans élément intermédiaire entre eux, soit une connexion indirecte entre ces deux éléments, c'est-à-dire une connexion formée à travers au moins un élément intermédiaire.

### **BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES**

[0042] D'autres avantages, buts et caractéristiques particulières de la présente invention ressortiront de la description non limitative qui suit d'au moins un mode de réalisation particulier des dispositifs et procédés objets de la présente invention, en regard des dessins annexés, dans lesquels :

[0043] – la [Fig.1] représente schématiquement un système de détection de résonance paramagnétique électronique, objet de la présente invention, selon un premier mode de réalisation ;

[0044] – la [Fig.2] représente un exemple de signal de sortie délivré par un système de détection de résonance paramagnétique électronique, objet de la présente invention, selon le premier mode de réalisation ;

[0045] – la [Fig.3] représente schématiquement un système de détection de résonance paramagnétique électronique, objet de la présente invention, selon un deuxième mode de réalisation ;

[0046] – la [Fig.4] représente des exemples de signaux obtenus dans un système de détection de résonance paramagnétique électronique, objet de la présente invention, selon le deuxième mode de réalisation ;

[0047] – la [Fig.5] représente schématiquement un système de détection de résonance paramagnétique électronique, objet de la présente invention, selon une variante du deuxième mode de réalisation ;

[0048] – la [Fig.6] représente un exemple de signal de sortie délivré par un système de détection de résonance paramagnétique électronique, objet de la présente invention, selon la variante du deuxième mode de réalisation représentée sur la [Fig.5] ;

[0049] – la [Fig.7] représente schématiquement un système de détection de résonance paramagnétique électronique, objet de la présente invention, selon un troisième mode de réalisation ;

- [0050] – la [Fig.8] représente des exemples de signaux obtenus dans un système de détection de résonance paramagnétique électronique, objet de la présente invention, selon le troisième mode de réalisation ;
- [0051] – la [Fig.9] représente des exemples de signaux obtenus dans un système de détection de résonance paramagnétique électronique, objet de la présente invention, selon une variante du troisième mode de réalisation.
- [0052] Des parties identiques, similaires ou équivalentes des différentes figures décrites ci-après portent les mêmes références numériques de façon à faciliter le passage d'une figure à l'autre.
- [0053] Les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles.
- [0054] Les différentes possibilités (variantes et modes de réalisation) doivent être comprises comme n'étant pas exclusives les unes des autres et peuvent se combiner entre elles.

### **DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION**

- [0055] Un exemple de réalisation d'un système de détection de résonance paramagnétique électronique 100, selon un premier mode de réalisation, est décrit ci-dessous en lien avec la [Fig.1].
- [0056] Le système 100 comporte un premier oscillateur verrouillé par injection, ou ILO, 102 incluant au moins un élément inductif configuré pour être couplé magnétiquement à un échantillon 104 dans lequel une résonance paramagnétique électronique est destinée à être détectée par le système 100. Sur la [Fig.1], l'élément inductif du premier ILO 102 est symbolisé par un rectangle désigné par la référence 106 et sur lequel l'échantillon 104 est disposé.
- [0057] A titre d'exemple, le premier ILO 102 peut être réalisé comme décrit dans le document "A Multichannel Programmable High Order Frequency Multiplier for Channel Bonding and Full Duplex Transceivers at 60 GHz Band," A. Siligaris et al., 2020 IEEE Radio Frequency Integrated Circuits Symposium (RFIC), Los Angeles, CA, USA, 2020, pp. 259-262, doi: 10.1109/RFIC49505.2020.9218433.
- [0058] Le système 100 comporte également un synthétiseur de fréquence 108 configuré pour générer et délivrer en sortie un premier signal périodique, appelé  $S_{inj}$  sur la [Fig.1] . La sortie du synthétiseur de fréquence 108 est couplée à une entrée d'injection du premier ILO 102.
- [0059] Sur la [Fig.1], l'entrée de contrôle du premier ILO 102 sur laquelle est appliqué un signal de contrôle, appelé  $V_{tune\_102}$ , permettant le contrôle de la fréquence d'oscillation propre, ou fréquence d'auto-oscillation, du premier ILO 102 n'est pas représentée. Lors de l'utilisation du système 100, le signal de contrôle  $V_{tune\_102}$  appliqué sur l'entrée de contrôle du premier ILO 102 règle notamment sa fréquence d'auto-oscillation à une

valeur proche de la fréquence du premier signal périodique  $S_{inj}$ .

[0060] Le système 100 comporte également un dispositif 110 de détection de différence de phase entre le premier signal périodique  $S_{inj}$  et un signal de sortie, appelé  $S_{det}$  sur la [Fig.1], délivré par le premier ILO 102.

[0061] De manière avantageuse, le dispositif 110 comporte au moins un convertisseur analogique – numérique recevant en entrée le signal de sortie  $S_{det}$  du premier ILO 102.

[0062] Dans le système 100 proposé, le premier ILO 102 est utilisé en tant que détecteur de RPE. Comme indiqué précédemment, le signal de contrôle  $V_{tune\_102}$  appliqué sur l'entrée de contrôle du premier ILO 102 est tel que le premier ILO 102 se verrouille et recopie le premier signal périodique  $S_{inj}$  en fréquence et en phase, et donc en bruit de phase. Si la fréquence  $F_{inj}$  du premier signal périodique  $S_{inj}$  appliqué sur l'entrée d'injection du premier ILO 102 est modifiée, la fréquence de sortie du premier ILO 102 est également modifiée. La différence de phase entre le signal de sortie du premier ILO 102, c'est-à-dire le signal  $S_{det}$ , et le signal injecté, correspondant au premier signal périodique  $S_{inj}$ , est constante lorsque le premier ILO 102 est verrouillé sur le signal injecté. Lorsque la fréquence  $F_{inj}$  du signal injectée  $S_{inj}$  varie, la différence de phase entre le signal  $S_{det}$  et le signal  $S_{inj}$  suit une courbe, monotone, notée  $\Phi_{SS}$  et qui dépend notamment des conditions de verrouillage du premier ILO 102. La valeur de  $\Phi_{SS}$  est donnée par la relation suivante :

$$[0063] \quad \phi_{SS} = \arcsin\left(\frac{\omega_0 \omega_{inj}}{\omega_L}\right) \quad (1)$$

[0064] Avec  $\omega_0$  la pulsation d'oscillation libre du premier ILO 102 en l'absence de signal appliqué sur son entrée d'injection,  $\omega_{inj}$  la pulsation du signal injecté  $S_{inj}$  et  $\omega_L$  la plage de verrouillage du premier ILO 102. Cette plage de verrouillage  $\omega_L$  peut s'exprimer par la relation suivante

$$[0065] \quad \omega_L = \frac{\omega_0 I_{INJ}}{2Q I_0} \quad (2)$$

[0066] La relation (1) est vérifiée sous la condition d'avoir  $|\omega_0 - \omega_{inj}| < \omega_L$ . Dans la relation (2),  $Q$  est le facteur de qualité du résonateur du premier ILO 102 et dépend des valeurs de l'élément inductif 106, de  $C$  qui est la capacité variable du résonateur fixant la fréquence d'oscillation libre du premier ILO 102, non représentée sur la [Fig.1], au travers du signal de contrôle  $V_{tune\_102}$ , non représenté ici.  $Q$  dépend aussi de  $R$ , la résistance du résonateur du premier ILO 102 non représentée sur la [Fig.1], traduisant les pertes ohmiques du résonateur. Dans la relation (2),  $I_0$  est le courant d'oscillation libre du premier ILO 102 lorsque le signal  $S_{inj}$  est absent et finalement,  $I_{INJ}$  est le courant d'injection du signal  $S_{inj}$  dans le premier ILO 102 lorsque celui-ci est injecté.

[0067] La différence de phase  $\Phi_{SS}$  dépend de la fréquence propre du premier ILO 102. Or, en présence d'un phénomène de RPE, le couplage magnétique qui s'effectue entre l'échantillon 104 et l'inductance du premier ILO 102 a pour effet de modifier la

fréquence propre du premier ILO 102 (la valeur de  $\omega_0$  dépend notamment de la valeur de l'élément inductif du premier ILO 102) et donc de modifier  $\Phi_{SS}$ . Ainsi, le système 100 réalise une détection de phase d'un ILO perturbée par un champ magnétique à la fréquence à laquelle se produit la RPE, du fait du couplage de l'échantillon 104 avec l'inductance du premier ILO 102.

[0068] La [Fig.2] illustre le signal  $\Phi_{SS}$  obtenu en sortie d'un exemple de réalisation du système 100 en faisant varier la fréquence  $F_{inj}$  du signal  $S_{inj}$  entre 13,5 GHz à 14,5 GHz. Pendant cette variation de fréquence du signal  $S_{inj}$ , la fréquence du premier ILO 102, et donc du signal  $S_{det}$ , suit de manière monotone la fréquence du signal  $S_{inj}$ , mais la phase du signal de sortie présente une variation non monotone autour de la fréquence à laquelle se produit la RPE, par exemple sous la forme d'un ou plusieurs glitches apparaissant sur la courbe autour de la fréquence à laquelle se produit la RPE. La ou les fréquences auxquelles apparaissent ce ou ces glitches sont représentatives de la nature de l'échantillon 104, et c'est cette signature du ou des matériaux de l'échantillon 104 qui est détectée par le système 100 afin d'analyser l'échantillon 104.

[0069] Dans une configuration particulière, le dispositif 110 peut comporter en outre un dispositif de traitement numérique configuré pour analyser la phase du signal  $S_{det}$  converti numériquement et la phase du signal  $S_{inj}$  converti numériquement. Par exemple, le dispositif de traitement numérique peut calculer un paramètre  $\Delta\Phi = \text{phase}(S_{det}) - \text{phase}(S_{inj})$ .

[0070] Un exemple de réalisation d'un système de détection de résonance paramagnétique électronique 100, selon un deuxième mode de réalisation, est décrit ci-dessous en lien avec la [Fig.3].

[0071] Comme dans le premier mode de réalisation, le système 100 comporte le premier ILO 102 dont l'élément inductif 106 est couplé magnétiquement à l'échantillon 104, le synthétiseur de fréquence 108 et le dispositif 110 de détection de différence de phase.

[0072] Dans ce deuxième mode de réalisation, le système 100 comporte en outre un deuxième ILO 112 comprenant une entrée d'injection couplée à la sortie du synthétiseur de fréquence 108. Ce deuxième ILO 112 est par exemple similaire au premier ILO 102.

[0073] Le deuxième ILO 112 inclut au moins un élément inductif, désigné par la référence 114 sur la [Fig.3]. Contrairement à l'élément inductif 106 du premier ILO 102, l'élément inductif 114 du deuxième ILO 112 n'est pas configuré pour être couplé magnétiquement à l'échantillon 104.

[0074] Sur la [Fig.3], l'entrée de contrôle du deuxième ILO 112 sur laquelle est appliqué un signal de contrôle, appelé  $V_{\text{tune}_{112}}$ , permettant le contrôle de la fréquence d'oscillation propre, ou fréquence d'auto-oscillation, du deuxième ILO 112 n'est pas représentée. Lors de l'utilisation du système 100, le signal de contrôle  $V_{\text{tune}_{112}}$  appliqué sur l'entrée

de contrôle du deuxième ILO 112 règle notamment sa fréquence d'auto-oscillation à une valeur proche de la fréquence du premier signal périodique  $S_{inj}$ .

[0075] Le dispositif 110 de détection de différence de phase est configuré pour recevoir en entrée les signaux de sortie des premier et deuxième ILO 102, 112. Le signal de sortie du deuxième ILO 112 est appelé  $S_{ref}$ .

[0076] De manière avantageuse, le convertisseur analogique – numérique du dispositif 110 reçoit également en entrée le signal de sortie  $S_{ref}$  du deuxième ILO 112, et le dispositif 110 comporte un dispositif de traitement numérique configuré pour comparer la phase du signal de sortie  $S_{det}$  du premier ILO 102 converti numériquement et la phase du signal de sortie  $S_{ref}$  du deuxième ILO 112 converti numériquement.

[0077] Dans ce deuxième mode de réalisation, le deuxième ILO 112 reçoit en entrée le même signal d'injection  $S_{inj}$  que le premier ILO 102 et fonctionne en parallèle du premier ILO 102. Du fait que l'élément inductif 114 du deuxième ILO 112 n'est pas couplé magnétiquement à l'échantillon 104, le deuxième ILO 112 recopie en sortie la fréquence et la phase du signal d'injection  $S_{inj}$  sans présenter de perturbation due à la RPE. Ainsi, la phase du signal de sortie  $S_{ref}$  délivré par le deuxième ILO 112 suit une courbe monotone par rapport à la fréquence  $F_{inj}$  du signal d'injection  $S_{inj}$ , tandis que le premier ILO 102 se comporte comme précédemment décrit pour le premier mode de réalisation. Le deuxième ILO 112 ne subissant pas la perturbation de RPE forme un ILO de référence tandis que le premier ILO 102 subissant la perturbation de RPE forme un ILO de détection. La RPE est ici détectée en calculant la différence entre la phase du signal de sortie  $S_{det}$  délivré par le premier ILO 102 et celle du signal de sortie  $S_{ref}$  délivré par le deuxième ILO 112, cette différence de phase  $\Delta\Phi$  s'exprimant donc par la relation  $\Delta\Phi = \text{phase}(S_{det}) - \text{phase}(S_{ref})$ .

[0078] Les courbes de gauche visibles sur la [Fig.4] représentent l'évolution des phases des signaux de sortie  $S_{det}$  et  $S_{ref}$  en faisant varier la fréquence  $F_{inj}$  du signal  $S_{inj}$  entre 13,5 GHz à 14,5 GHz. La variation due à la RPE est bien détectée et identifiée par le glitch apparaissant sur la droite correspondant à la phase du signal  $S_{det}$ . La courbe correspondant à la phase du signal  $S_{ref}$  est par contre totalement monotone sur toute la gamme de variation de la fréquence  $F_{inj}$  du signal  $S_{inj}$ , sans présence de glitch du fait que l'inductance du deuxième ILO 112 n'est pas perturbée par la RPE. Sur la courbe de droite, la différence de phase  $\Delta\Phi$  obtenue pour cette variation de fréquence  $F_{inj}$  du signal  $S_{inj}$  est fortement perturbée à la fréquence à laquelle la variation due à la RPE est détectée.

[0079] Un exemple de réalisation d'un système de détection de résonance paramagnétique électronique 100, selon une variante du deuxième mode de réalisation, est décrit ci-dessous en lien avec la [Fig.5].

[0080] Par rapport au système 100 selon le deuxième mode de réalisation précédemment

décrit en lien avec la [Fig.3], le dispositif 110 de détection de différence de phase du système 100 comporte un mélangeur 116 configuré pour multiplier les signaux de sortie des premier et deuxième ILO 102, 112 l'un avec l'autre, c'est-à-dire les signaux  $S_{det}$  et  $S_{ref}$ . Cette multiplication des signaux  $S_{det}$  et  $S_{ref}$  a pour résultat de créer, en sortie du mélangeur 116, un signal dont la valeur dépend du déphasage entre les signaux  $S_{det}$  et  $S_{ref}$ .

- [0081] Dans l'exemple de réalisation représenté sur la [Fig.5], le dispositif 110 comporte également un filtre passe-bas 118 couplé à la sortie du mélangeur 116. Sur l'exemple de la [Fig.5], ce filtre passe-bas est formé par une capacité. Ce filtre passe-bas 118 permet de garder uniquement la composante statique du produit des signaux  $S_{det}$  et  $S_{ref}$ , et de rejeter les harmoniques supérieures ( $F_{inj}$ ,  $2 * F_{inj}$ ,  $3 * F_{inj}$ , ...).
- [0082] Bien que non visible sur la [Fig.5], le dispositif 110 peut comporter également un convertisseur analogique-numérique recevant en entrée le signal de sortie du filtre passe-bas 118 (ou le signal de sortie du mélangeur 116 lorsque le dispositif 110 ne comporte pas le filtre passe-bas 118) et réalisant une analyse du signal statique résultant.
- [0083] La [Fig.6] représente un exemple de signal, appelé MIX OUT, obtenu en sortie du filtre passe-bas 118. Dans ce signal, la forte variation obtenue correspond à la détection de la variation due à la RPE.
- [0084] Un exemple de réalisation d'un système de détection de résonance paramagnétique électronique 100, selon un troisième mode de réalisation, est décrit ci-dessous en lien avec la [Fig.7].
- [0085] Comme dans le deuxième mode de réalisation précédemment décrit, le système 100 comporte le premier ILO 102 dont l'élément inductif 106 est couplé magnétiquement à l'échantillon 104, le deuxième ILO 112 dont l'élément inductif 114 n'est pas couplé magnétiquement à l'échantillon 104, le synthétiseur de fréquence 108 et le dispositif 110 de détection de différence de phase. Sur l'exemple de la [Fig.7], le dispositif 110 est similaire à celui précédemment décrit en lien avec la [Fig.5].
- [0086] Dans ce troisième mode de réalisation, le synthétiseur de fréquence 108 comporte des premier et deuxième multiplicateurs de fréquence comprenant chacun :
- [0087] - un générateur (désigné par la référence 120 pour le premier multiplicateur de fréquence et 122 pour le deuxième multiplicateur de fréquence) de train d'oscillations répétées périodiquement configuré pour recevoir en entrée un signal périodique de fréquence  $F_1$  et pour générer en sortie un signal périodique correspondant à un train d'oscillations de fréquence sensiblement égale à  $N.F_1$ , de durée inférieure à  $T_1 = 1/F_1$  et répété périodiquement à la fréquence  $F_1$ , avec N nombre entier supérieur à 1 ;
- [0088] - un troisième ILO (désigné par la référence 124 pour le premier multiplicateur de fréquence et 126 pour le deuxième multiplicateur de fréquence) dont une entrée

d'injection est couplée à une sortie du générateur 120, et respectivement 122, et dont la sortie est couplée à l'entrée d'injection du premier ILO 102 pour le premier multiplicateur de fréquence ou du deuxième ILO 112 pour le deuxième multiplicateur de fréquence, respectivement. Chacun des troisièmes ILO 124, 126 délivre sur sa sortie le signal  $S_{inj}$ .

[0089] Dans l'exemple de réalisation décrit en lien avec la [Fig.7], chacun des premier et deuxième multiplicateurs de fréquence comporte en outre un amplificateur de signal (désigné par la référence 128 pour le premier multiplicateur de fréquence et 130 pour le deuxième multiplicateur de fréquence) dont une entrée est couplée à la sortie d'un des générateurs 120, 122 et dont une sortie est couplée à l'entrée d'injection d'une des troisièmes ILO 124, 126.

[0090] Les troisièmes ILO 124, 126 sont par exemple similaires aux premier et deuxième ILO 102, 112. Les générateurs 120, 122 sont par exemple réalisés comme décrit dans le document EP 2 786 492 B1.

[0091] Sur l'exemple de la [Fig.7], le synthétiseur de fréquence 108 comporte également un générateur 132 du premier signal périodique de fréquence  $F_1$ .

[0092] Dans ce troisième mode de réalisation, l'utilisation des premier et deuxième multiplicateurs de fréquence permet de synthétiser un signal périodique de fréquence  $F_1$  (obtenu en sortie du générateur 132) à basse fréquence et d'atteindre, en entrée du mélangeur 116, des hautes fréquences tout en gardant une consommation et un bruit de phase faibles. A titre d'exemple, le générateur 132 peut être configuré pour générer un signal périodique de fréquence  $F_1$  de l'ordre de, ou égale à, 500 MHz. De plus, l'utilisation des générateurs 120, 122 couplés aux troisièmes ILO 124, 126 permet de programmer la valeur du facteur N de multiplication, aboutissant à la fréquence  $F_{inj}$ . Les premier et deuxième ILO 102, 112 sont ici verrouillés à la même harmonique N de la fréquence d'entrée  $F_1$ . Par exemple, la fréquence d'entrée  $F_1$  peut se situer aux alentours de 500 MHz et chacun des multiplicateurs de fréquence peut être programmé pour délivrer un signal d'injection de fréquence  $F_{inj}$  correspondant par exemple à la 28<sup>ème</sup> harmonique de la fréquence  $F_1$ , soit environ 14 GHz. Dans ce cas, en faisant varier la valeur de  $F_1$  autour de 500 MHz, la fréquence des signaux d'injection appliqués en entrée des premier et deuxième ILO 102, 112 varie autour de 14 GHz ( $28 * F_1$ ). Les signaux d'injection  $S_{inj}$  obtenus en sortie des premier et deuxième ILO 102, 112 sont cohérents vis-à-vis du signal de fréquence  $F_1$  délivré par le générateur 132 et leurs bruits de phase respectifs restent donc cohérents entre eux et identiques. Ainsi, les premier et deuxième ILO 102, 112 présentent des bruits de phase cohérents entre eux et leur mélange par le mélangeur 116 a pour effet de soustraire ce bruit de phase provenant du signal de fréquence  $F_1$ .

[0093] La courbe de gauche visible sur la [Fig.8] représente la différence de phase  $\Delta\Phi$  entre

le signal  $S_{\text{det}}$  et le signal  $S_{\text{ref}}$ . ( $\Delta\Phi = \text{phase}(S_{\text{det}}) - \text{phase}(S_{\text{ref}})$ ) obtenue dans ce troisième mode de réalisation en faisant varier la fréquence  $F_1$  entre 480 MHz et 520 MHz et qui, comme dans les précédents modes de réalisation, est fortement perturbée à la fréquence à laquelle la variation due à la RPE est détectée. La courbe de droite de la [Fig.8] représente le signal MIX OUT obtenu en sortie du filtre passe-bas 118 du système 100 selon le troisième mode de réalisation. Dans ce signal, dont l'amplitude est en Volt car la différence de phase entre les signaux  $S_{\text{det}}$  et  $S_{\text{ref}}$  est directement traduite en un signal statique DC par le mélangeur 116, la forte variation obtenue correspond à la détection de la variation due à la RPE.

[0094] Dans une variante, le système 100 selon le troisième mode de réalisation peut réaliser la détection de la RPE à une fréquence intermédiaire (FI) en mélangeant les signaux des premier et deuxième ILO 102, 112 à des fréquences différentes tout en gardant une cohérence entre ces signaux. Ceci est effectué en configurant l'un des deux multiplicateurs de fréquence à la  $N^{\text{ème}}$  harmonique, tandis que l'autre chaîne est programmée à une  $M^{\text{ème}}$  harmonique différente de la  $N^{\text{ème}}$  harmonique, avec par exemple  $M = N-1$ . Par exemple, le premier multiplicateur de fréquence peut être programmé tel que la fréquence  $F_{\text{inj1}}$  du signal d'injection délivré en sortie de l'ILO 124  $S_{\text{inj1}}$  corresponde à la 28<sup>ème</sup> harmonique ( $N = 28$ ) de la fréquence  $F_1$ , c'est-à-dire varie autour de 14 GHz lorsque la fréquence  $F_1$  varie autour de 500 MHz, et le deuxième multiplicateur de fréquence peut être programmé tel que la fréquence  $F_{\text{inj2}}$  du signal d'injection délivré en sortie de l'ILO 126  $S_{\text{inj2}}$  corresponde à la 27<sup>ème</sup> harmonique ( $M = 27$ ) de la fréquence  $F_1$ , c'est-à-dire varie autour de 13,5 GHz lorsque la fréquence  $F_1$  varie autour de 500 MHz. Ceci a pour effet d'obtenir, en sortie du mélangeur 116, un produit de mélange dont la FI est situé à  $F_{\text{FI}} = (28-27)*F_1 = F_1$ , et donc égale à 500 MHz dans l'exemple décrit précédemment.

[0095] La courbe de gauche visible sur la [Fig.9] représente la différence de phase  $\Delta\Phi$  ( $\Delta\Phi = \text{phase}(S_{\text{det}}) - \text{phase}(S_{\text{ref}})$ ) obtenue dans cette variante du troisième mode de réalisation en faisant varier la fréquence  $F_1$  entre 480 MHz et 520 MHz et qui, comme dans les précédents modes de réalisation, est fortement perturbée à la fréquence à laquelle la variation due à la RPE est détectée. La courbe de droite de la [Fig.9] représente la phase du signal MIX OUT obtenu en sortie du filtre passe-bas 118 du système 100 selon cette variante du troisième mode de réalisation. En effet, le signal MIX OUT étant à la fréquence intermédiaire FI (par exemple 500 MHz), la différence de phase entre les signaux  $S_{\text{det}}$  et  $S_{\text{ref}}$  est reportée sur la phase du signal MIX OUT. Cette phase est extraite après un post-traitement numérique par le dispositif 110 qui peut comporter au moins un convertisseur analogique – numérique. Dans ce signal, la forte variation obtenue correspond à la détection de la variation due à la RPE.

[0096] L'utilisation d'un multiplicateur de fréquence peut être envisagée dans un système

100 ne comportant pas le deuxième ILO 112, c'est-à-dire en variante du premier mode de réalisation précédemment décrit en lien avec la [Fig.1]. Dans ce cas, le synthétiseur de fréquence 108 comporte au moins :

- [0097] - un générateur de train d'oscillations répétées périodiquement configuré pour recevoir en entrée un signal périodique de fréquence  $F_1$  et pour générer en sortie un signal périodique correspondant à un train d'oscillations de fréquence sensiblement égale à  $N.F_1$ , de durée inférieure à  $T_1 = 1/F_1$  et répété périodiquement à la fréquence  $F_1$ , avec  $N$  nombre entier supérieur à 1 ;
- [0098] - un oscillateur verrouillé par injection dont une entrée d'injection est couplée à une sortie du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement, et dont une sortie est couplée à l'entrée d'injection du premier ILO 102.
- [0099] Le synthétiseur de fréquence 108 peut également comporter le générateur 132 du premier signal périodique de fréquence  $F_1$  dont une sortie est couplée à l'entrée du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement.

## Revendications

- [Revendication 1] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100), caractérisé en ce qu'il comprend au moins :
- un premier oscillateur verrouillé par injection (102) incluant au moins un élément inductif (106) configuré pour être couplé magnétiquement à un échantillon (104) dans lequel une résonance paramagnétique électronique est destinée à être détectée par le système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) ;
  - un synthétiseur de fréquence (108) configuré pour générer et délivrer un premier signal périodique sur une entrée d'injection du premier oscillateur verrouillé par injection (102) ;
  - un dispositif de détection de différence de phase (110) entre le premier signal périodique et un signal de sortie du premier oscillateur verrouillé par injection (102).
- [Revendication 2] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon la revendication 1, dans lequel le dispositif de détection de différence de phase (110) comporte au moins un convertisseur analogique – numérique configuré pour recevoir en entrée au moins le signal de sortie du premier oscillateur verrouillé par injection (102).
- [Revendication 3] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon la revendication 2, dans lequel le dispositif de détection de différence de phase (110) comporte en outre un dispositif de traitement numérique configuré pour analyser la phase du signal de sortie du premier oscillateur verrouillé par injection (102) converti numériquement.
- [Revendication 4] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon l'une des revendications 1 ou 2, comportant en outre un deuxième oscillateur verrouillé par injection (112) comprenant une entrée d'injection couplée à la sortie du synthétiseur de fréquence (108), et dans lequel le dispositif de détection de différence de phase (110) est configuré pour recevoir en entrée les signaux de sortie des premier et deuxième oscillateurs verrouillés par injection (102, 112).
- [Revendication 5] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100)

selon les revendications 2 et 4, dans lequel le convertisseur analogique – numérique est configuré pour recevoir également en entrée le signal de sortie du deuxième oscillateur verrouillé par injection (112), et dans lequel le dispositif de détection de différence de phase (110) comporte en outre un dispositif de traitement numérique configuré pour comparer la phase du signal de sortie du premier oscillateur verrouillé par injection (102) converti numériquement et la phase du signal de sortie du deuxième oscillateur verrouillé par injection (112) converti numériquement.

[Revendication 6] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon la revendication 4, dans lequel le dispositif de détection de différence de phase (110) comporte au moins un mélangeur (116) configuré pour multiplier les signaux de sortie des premier et deuxième oscillateurs verrouillés par injection (102, 112) l'un avec l'autre.

[Revendication 7] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon la revendication 6, comportant en outre un filtre passe-bas (118) couplé à une sortie du mélangeur (116).

[Revendication 8] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon la revendication 2 et selon l'une des revendications 6 ou 7, dans lequel le convertisseur analogique – numérique est configuré pour recevoir en entrée au moins un signal de sortie du mélangeur (116) ou, lorsque le système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) comporte le filtre passe-bas (118), un signal de sortie du filtre passe-bas (118).

[Revendication 9] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le synthétiseur de fréquence (108) comporte un premier multiplicateur de fréquence comprenant au moins :

- un générateur de train d'oscillations répétées périodiquement (120, 122) configuré pour recevoir en entrée un signal périodique de fréquence  $F_1$  et pour générer en sortie un signal périodique correspondant à un train d'oscillations de fréquence sensiblement égale à  $N.F_1$ , de durée inférieure à  $T_1 = 1/F_1$  et répété périodiquement à la fréquence  $F_1$ , avec  $N$  nombre entier supérieur à 1 ;
- un troisième oscillateur verrouillé par injection (124, 126) dont une entrée d'injection est couplée à une sortie du gé-

nérateur de train d'oscillations répétées périodiquement (120, 122), et dont une sortie est couplée à l'entrée d'injection du premier oscillateur verrouillé par injection (102).

[Revendication 10] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon la revendication 9, dans lequel le multiplicateur de fréquence comporte en outre un amplificateur (128, 130) de signal dont une entrée est couplée à la sortie du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement (120, 122) et dont une sortie est couplée à l'entrée d'injection du troisième oscillateur verrouillé par injection (124, 126).

[Revendication 11] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon l'une des revendications 4 à 8, dans lequel le synthétiseur de fréquence (108) comporte des premier et deuxième multiplicateurs de fréquence comprenant chacun au moins :

- un générateur de train d'oscillations répétées périodiquement (120, 122) configuré pour recevoir en entrée un signal périodique de fréquence  $F_1$  et pour générer en sortie un signal périodique correspondant à un train d'oscillations de fréquence sensiblement égale à  $N.F_1$ , de durée inférieure à  $T_1 = 1/F_1$  et répété périodiquement à la fréquence  $F_1$ , avec  $N$  nombre entier supérieur à 1 ;
- un troisième oscillateur verrouillé par injection (124, 126) dont une entrée d'injection est couplée à une sortie du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement (120, 122) ;

dans lequel une sortie du troisième oscillateur verrouillé par injection (124) du premier multiplicateur de fréquence est couplée à l'entrée d'injection du premier oscillateur verrouillé par injection (102), et dans lequel une sortie du troisième oscillateur verrouillé par injection (126) du deuxième multiplicateur de fréquence est couplée à l'entrée d'injection du deuxième oscillateur verrouillé par injection (112).

[Revendication 12] Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon l'une des revendications 4 à 8, dans lequel le synthétiseur de fréquence (108) comporte des premier et deuxième multiplicateurs de fréquence comprenant chacun au moins :

- un générateur de train d'oscillations répétées périodiquement (120, 122) configuré pour recevoir en entrée un signal périodique de fréquence  $F_1$  et pour générer en sortie un signal périodique correspondant à un train d'oscillations de fréquence sensiblement égale à  $N.F_1$  lorsque le générateur fait partie du premier multiplicateur de fréquence et sensiblement égale à  $M.F_1$  lorsque le générateur fait partie du deuxième multiplicateur de fréquence, de durée inférieure à  $T_1 = 1/F_1$  et répété périodiquement à la fréquence  $F_1$ , avec  $N$  et  $M$  nombres entiers supérieurs à 1 ;
- un troisième oscillateur verrouillé par injection (124, 126) dont une entrée d'injection est couplée à une sortie du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement (120, 122) ;

dans lequel une sortie du troisième oscillateur verrouillé par injection (124) du premier multiplicateur de fréquence est couplée à l'entrée d'injection du premier oscillateur verrouillé par injection (102), et dans lequel une sortie du troisième oscillateur verrouillé par injection (126) du deuxième multiplicateur de fréquence est couplée à l'entrée d'injection du deuxième oscillateur verrouillé par injection (112).

[Revendication 13]

Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon l'une des revendications 11 ou 12, dans lequel chacun des premier et deuxième multiplicateurs de fréquence comporte en outre un amplificateur de signal (128, 130) dont une entrée est couplée à la sortie du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement (120, 122) et dont une sortie est couplée à l'entrée d'injection du troisième oscillateur verrouillé par injection (124, 126).

[Revendication 14]

Système de détection de résonance paramagnétique électronique (100) selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel le synthétiseur de fréquence (108) en outre un générateur (132) du premier signal périodique de fréquence  $F_1$  dont une sortie est couplée à une entrée du générateur de train d'oscillations répétées périodiquement (120) du premier multiplicateur de fréquence ou, lorsque le synthétiseur de fréquence (108) comporte les premier et deuxième multiplicateurs de fréquence, à des entrées des générateurs de train d'oscillations répétées périodiquement (120, 122) des premier et deuxième multiplicateurs de

fréquence.

[Fig. 1]

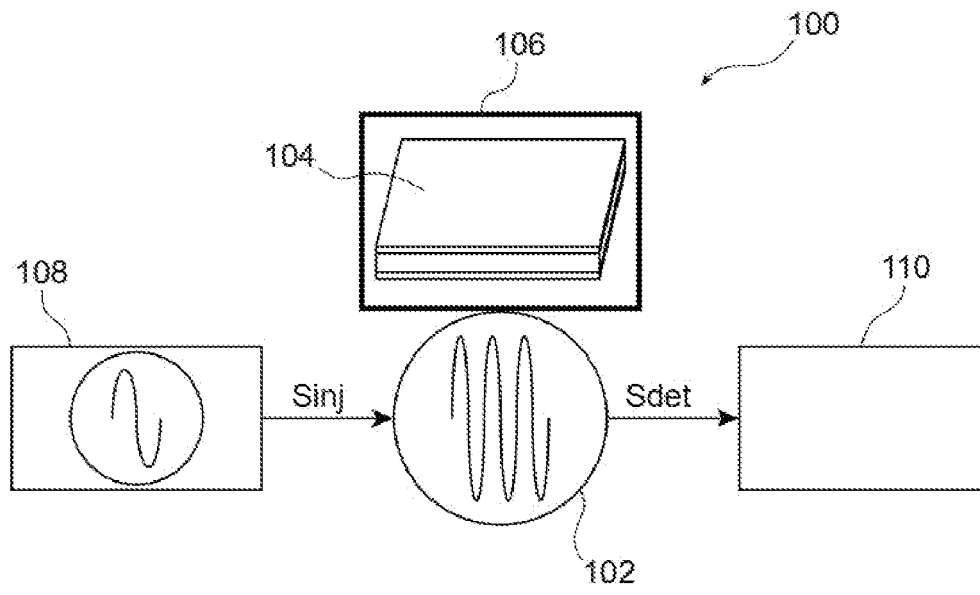


FIG. 1

[Fig. 2]

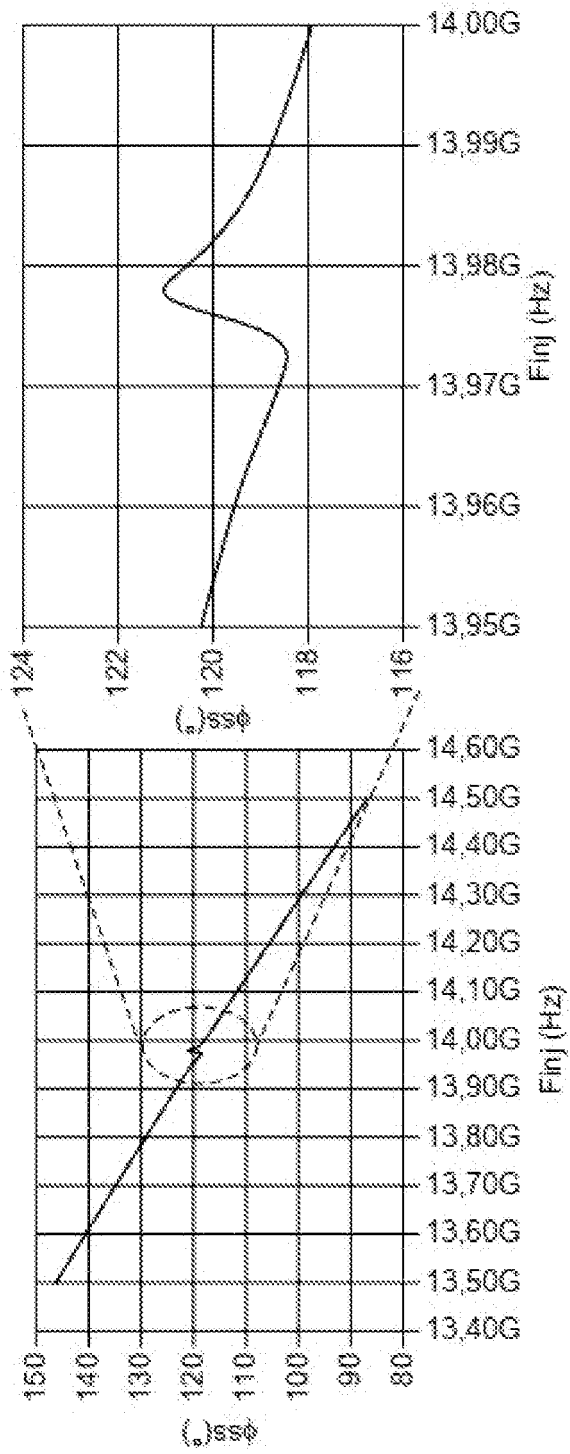


FIG. 2

[Fig. 3]

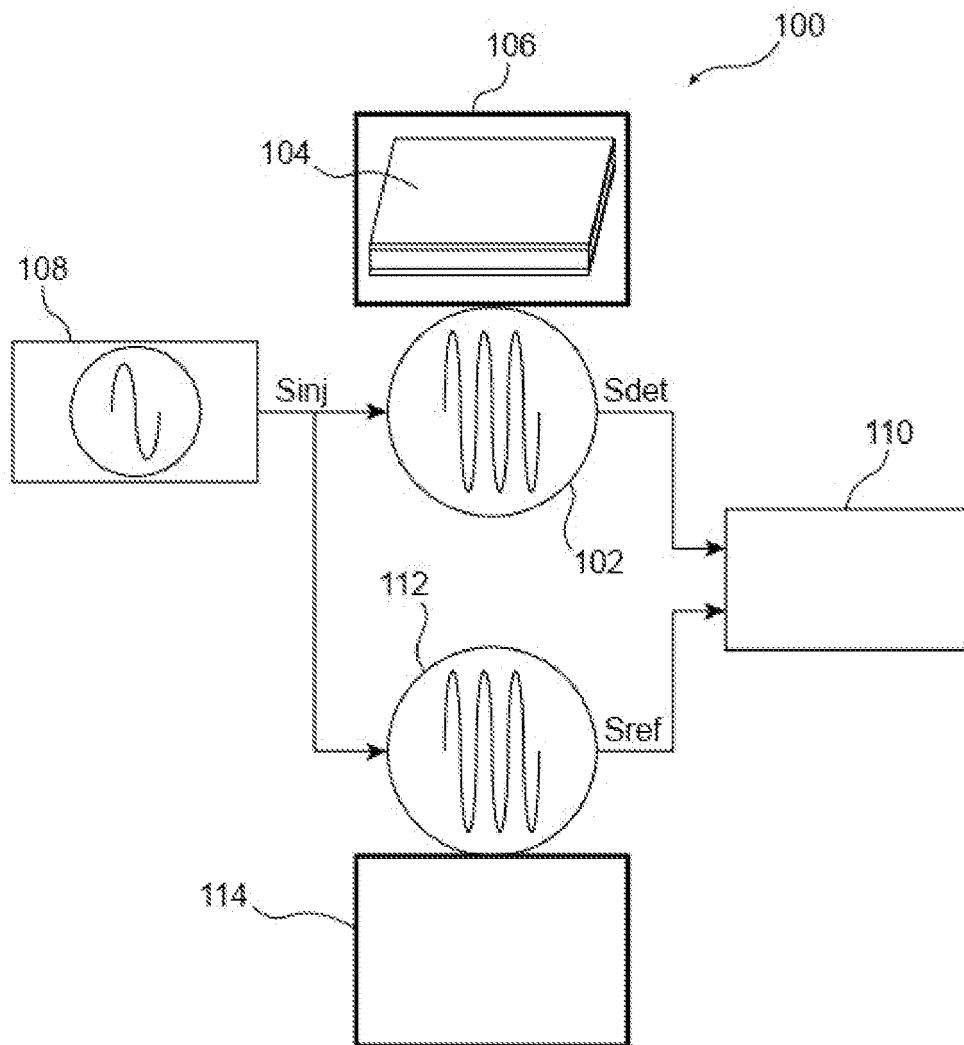


FIG. 3

[Fig. 4]

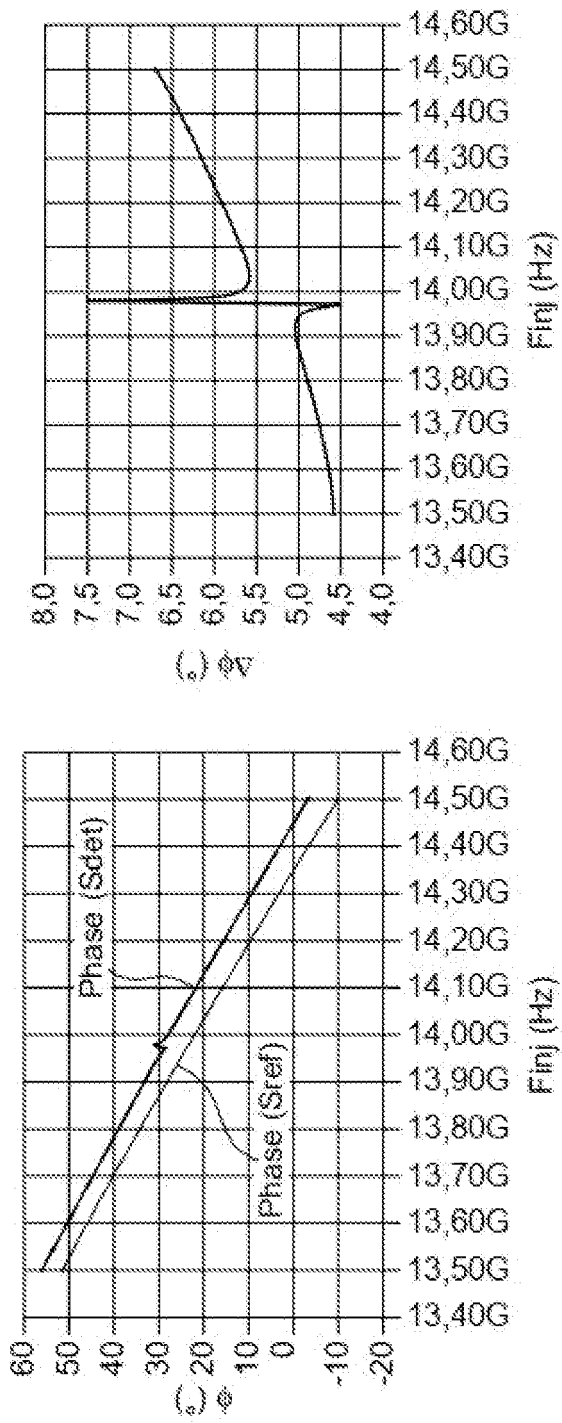


FIG. 4

[Fig. 5]

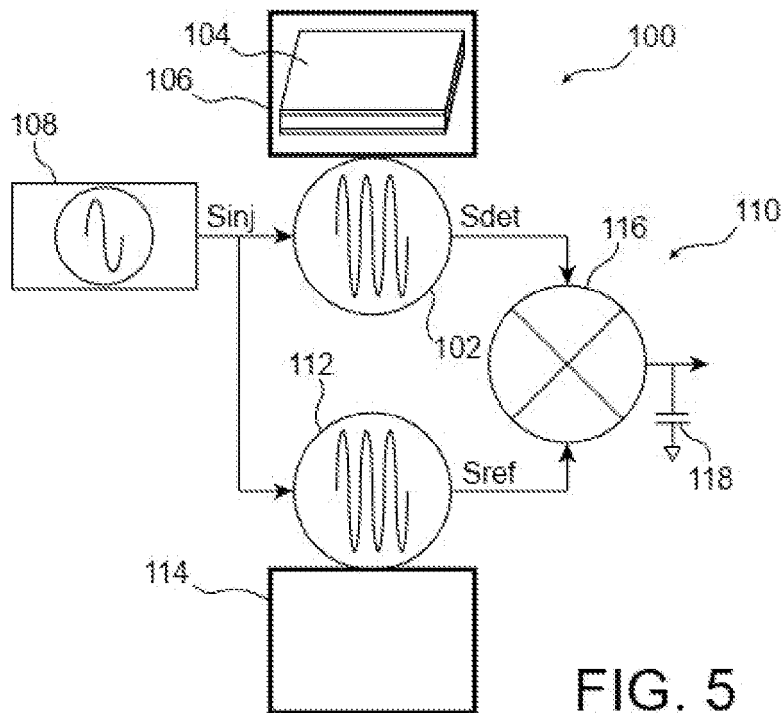


FIG. 5

[Fig. 6]

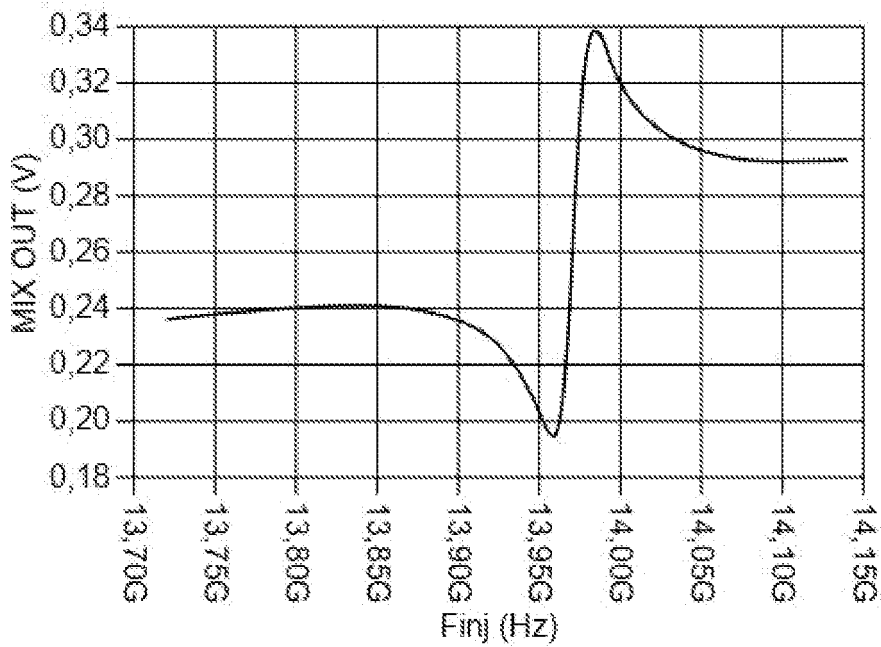


FIG. 6

[Fig. 7]

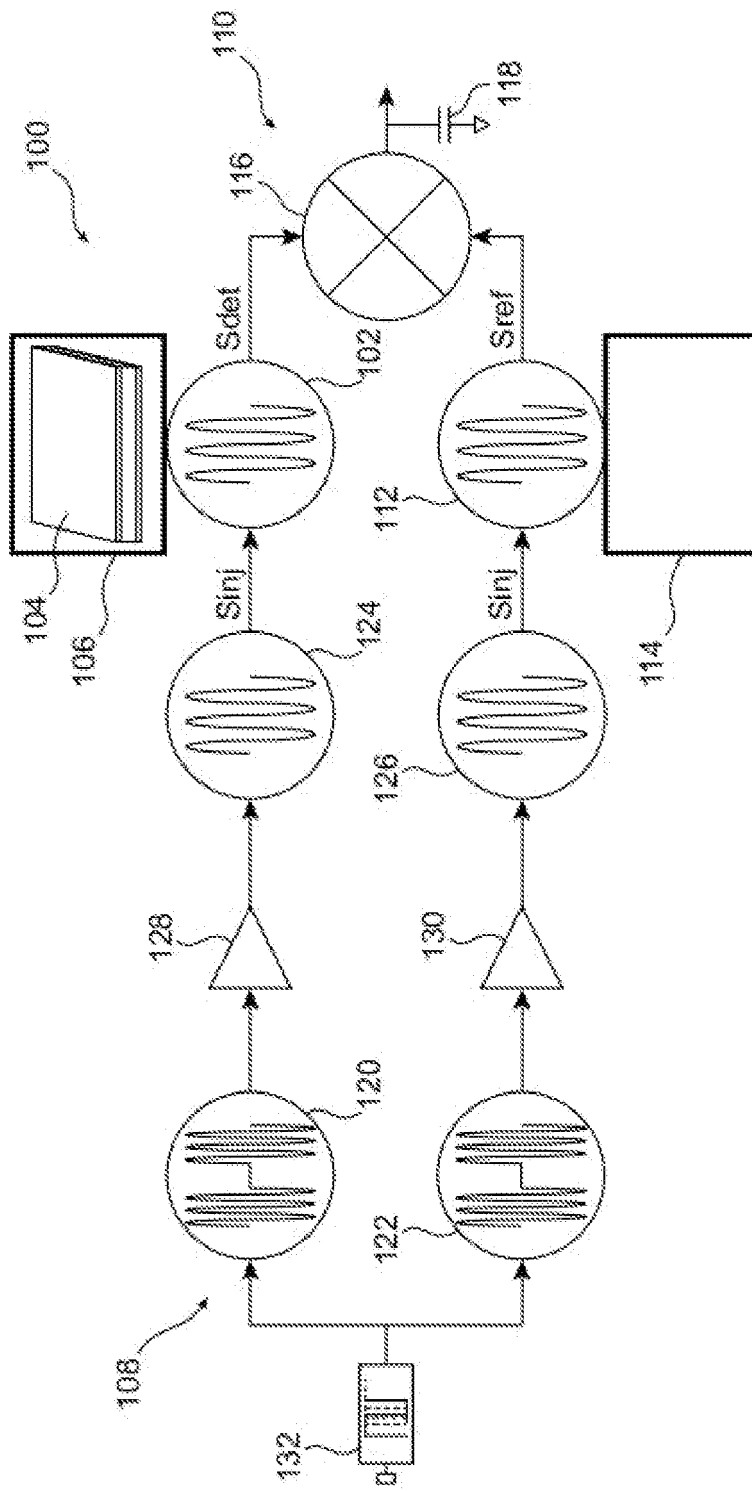


FIG. 7

[Fig. 8]

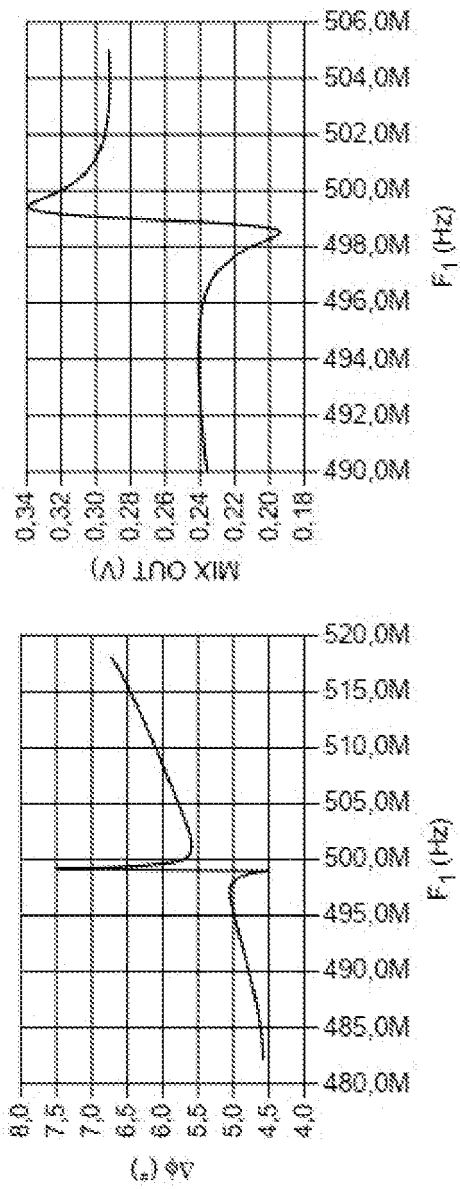


FIG. 8

[Fig. 9]

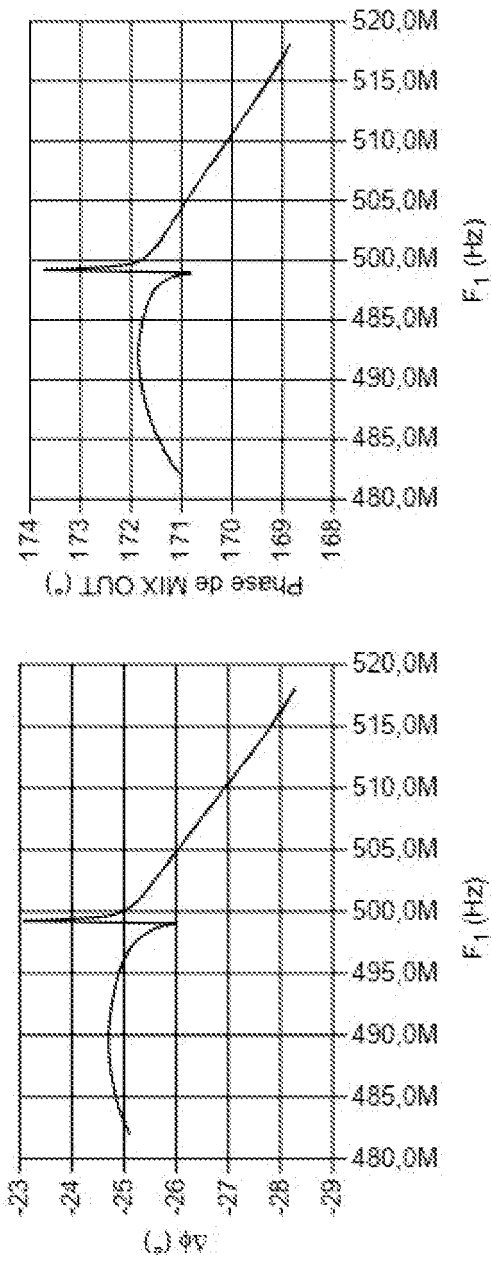


FIG. 9





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

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

N° d'enregistrement national

**FA 919122**

**FR 2303444**

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
<b>A</b>	<p><b>CHU ANH ET AL: "An 8-channel 13GHz ESR-on-a-Chip injection-locked vco-array achieving 200 [mu]M-concentration sensitivity",</b>  <b>2018 IEEE INTERNATIONAL SOLID - STATE CIRCUITS CONFERENCE - (ISSCC), IEEE, 11 février 2018 (2018-02-11), pages 354-356, XP033328467,</b>  <b>DOI: 10.1109/ISSCC.2018.8310330</b>  <b>[extrait le 2018-03-08]</b>  <b>* le document en entier *</b></p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<b>1-8</b>	
<b>A</b>	<p><b>KÜNSTNER SILVIO ET AL: "Rapid-scan electron paramagnetic resonance using an EPR-on-a-Chip sensor",</b>  <b>MAGNETIC RESONANCE,</b>  <b>vol. 2, no. 2, 25 août 2021 (2021-08-25), pages 673-687, XP093102595,</b>  <b>DOI: 10.5194/mr-2-673-2021</b>  <b>Extrait de l'Internet:</b>  <b>URL:https://mr.copernicus.org/articles/2/673/2021/mr-2-673-2021.pdf&gt;</b>  <b>* le document en entier *</b></p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<b>1-8</b>	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>20 novembre 2023</b>		<b>Vanhaecke, Nicolas</b>	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : arrière-plan technologique                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

5  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

**FA 919122  
FR 2303444**

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

**1. revendications: 1-8**

**Groupe d'inventions 1 ayant trait au problème de  
l'amélioration du traitement du signal dans une détection de  
phase.**

---

**2. revendications: 9-14**

**Groupe d'inventions 2 ayant trait au problème du  
verrouillage en fréquence d'un oscillateur.**

---

**La première invention a été recherchée.**