CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

DANIEL ANTUNES BARBOSA

MODELOS DE AJUSTE DE CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA O CÁLCULO DE MAGNETIZAÇÃO USANDO O SOFTWARE DO MAGNETÔMETRO SQUID CRYOGENIC S700X

BELO HORIZONTE
2023

DANIEL ANTUNES BARBOSA

MODELOS DE AJUSTE DE CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA O CÁLCULO DE MAGNETIZAÇÃO USANDO O SOFTWARE DO MAGNETÔMETRO SQUID CRYOGENIC S700X

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr.: Emerson Fernandes Pedroso

BELO HORIZONTE

2023

Barbosa, Daniel Antunes.
B238m Modelos de ajuste de curvas de extração para o cálculo de magnetização usando o software do magnetômetro SQUID Cryogenic S700X / Daniel Antunes Barbosa. – 2023.
58 f. : il.
Orientador: Emerson Fernandes Pedroso.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.
Bibliografia.

1. Magnetismo - Características. 2. Magnetômetro. 3. Dispositivos supercondutores de interferência quântica. 4. Curvas. I. Pedroso, Emerson Fernandes. II. Título.

CDD: 621.34

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA - GM

ATA Nº 40

ATA DE Nº 40 DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezessete dias do mês de maio do ano de dois mil e vinte três, às quatorze horas instalou-se no auditório do campus VI a banca examinadora de defesa pública de dissertação de mestrado do candidato Daniel Antunes Barbosa, discente do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais no CEFET-MG. A banca examinadora foi composta pelos professores: Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício, examinadora interna, Dr. Luciano Roni Silva Lara, e pelo Dr. Emerson Fernandes Pedroso, orientador e presidente da banca examinadora. Deu-se início a abertura dos trabalhos, por parte do professor Emerson Pedroso, que, após apresentar os membros da banca examinadora e esclarecer a tramitação da defesa, de imediato solicitou o candidato que iniciasse a apresentação da dissertação intitulada MODELOS DE AJUSTE DE CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA O CÁLCULO DE MAGNETIZAÇÃO USANDO O SOFTWARE DO MAGNETÔMETRO SQUID CRYOGENIC S700X marcando um tempo de quarenta minutos para a apresentação. Concluída a exposição, o presidente passou a palavra à examinadora Patricia Patricio para arguir o candidato, e, em seguida, ao examinador Luciano Lara para que fizesse o mesmo. Em seguida, o professor Emerson Pedroso fez suas considerações sobre o trabalho em julgamento. Por fim, a Banca Examinadora reuniuse, sem a presença do candidato, para julgamento e expedição do resultado. O discente foi considerado APROVADO. Nada mais havendo a tratar, o presidente encerrou a sessão e lavrou a presente ata assinada por todos os membros participantes da Banca Examinadora.

Dr. LUCIANO RONI SILVA LARA, UFSC

Examinador Externo à Instituição

Dra. PATRICIA SANTIAGO DE OLIVEIRA PATRICIO, CEFET-MG

Examinadora Interna

Dr. EMERSON FERNANDES PEDROSO, CEFET-MG

Presidente

DANIEL ANTUNES BARBOSA

Mestrando

Resumo

O interesse crescente, principalmente na física do estado sólido, pela caracterização de pequenas amostras ou amostras fracamente magnéticas, como filmes finos, impulsiona a tecnologia dos equipamentos de medição cujo estado da arte está concentrado nos equipamentos dotados de sensores SQUID (dispositivo de interferência quântica supercondutor). Em medições de magnetização de alta sensibilidade, são comuns alguns desvios nas medidas que podem ocorrer devido a diversos fatores, dentre os quais podemos destacar os desvios decorrentes do tamanho e forma geométrica da amostra, efeitos na estrutura da amostra, deslocamento não controlado da amostra no porta-amostras, efeitos de expansão e contração térmicas do conjunto porta-amostras, ruídos magnéticos de origens diversas, dentre outras. Nesta pesquisa caracterizamos magneticamente uma amostra de óxido de disprósio Dy_2O_3, sobre a qual foram realizadas, em magnetômetro SQUID, medidas da magnetização em função do campo magnético aplicado como também medidas da magnetização em função da variação de temperatura. Neste segundo tipo de medição, geralmente as medidas são realizadas em uma faixa extensa de temperatura (5K a 300K), isto faz com que o porta-amostras e a haste que sustenta o porta-amostras sofram efeitos de expansão ou contração térmica, fazendo com que a amostra saia da posição correta na qual foi inicialmente colocada e devido a isto a medição apresente um desvio. O software que controla o equipamento possui três métodos para o tratamento das medidas de extração dos dados de magnetização. Estes métodos foram estudados a fim de verificar qual melhor se adequaria aos problemas apresentados nas medições, tais como os descritos acima, em especial o desvio devido à expansão ou contração térmica. O método de ajuste padrão do software (Multipol) em seu quarto grau foi suficiente para remover o desvio referente a contração/expansão do conjunto porta-amostras. Foi também estudado o método FIT_{RMS}, o qual teve que ser calibrado previamente. Com este método de ajuste também foi possível remover os desvios nas medidas devido ao efeito de expansão térmica que ocorre no conjunto porta-amostras.

Palavras chaves: caracterização magnética; curva de extração; magnetômetro SQUID.

Abstract

The growing interest, especially in solid state physics, for characterization of small or weakly magnetic samples, such as thin films, led to the development of measuring equipment technology whose state of the art is concentrated in equipment equipped with SQUID sensors (Superconducting Quantum Interference Device). In high sensitivity magnetization measurements, some deviations in the measurements are usually and may occur due to several factors, among which we can highlight the deviations resulting from the size and geometric shape of the sample, effects on the structure of the sample, misalignment of the sample in the sample holder, effects of thermal expansion and contraction of the sample holder set, magnetic noise from different sources, among others. In this research we magnetically characterized a sample of dysprosium oxide, Dy_2O_3, on which were performed, in a SQUID magnetometer, magnetization measurements as a function of the applied magnetic field, and magnetization measurements as a function of temperature. In this last one, measurements were carried out over a wide temperature range (5K to 300K), causing the sample holder and the rod, that supports the sample, to suffer thermal expansion or contraction effects, causing the sample move out the correct position in which it was initially placed, and therefore, the measurements present a deviation.The software that controls the equipment has three methods for processing data of the magnetic flux extraction measurements. These methods were studied to verify which one would best suit the problems presented in the measurements, such as those described above, in particular the deviation due to thermal expansion of the sample holder. The standard fit method of the software, (Multipol), in its fourth degree, was sufficient to remove the deviation related to the contraction/expansion of the sample holder set. The FIT_{RMS} method was also studied, which had to be previously calibrated. With this fit method it was also possible to remove the deviations in the measurements due to the thermal expansion effect that occurs in the sample holder set.

Keywords: Magnetic characterization; extraction curve; SQUID magnetometer.

Lista de figuras

Figura 1: "Superconducting Quantum Interference Device" – SQUID 14
Figura 2: Gráfico de exemplo de scan magnético 15
Figura 3: Distribuição eletrônica $4f^9$ 22
Figura 4: Amostra de Dy_2O_3 no porta amostra. A amostra dentro da cápsula está mostrada no canto esquerdo da figura. 24
Figura 5: Magnetômetro S700X SQUID – Cryogenic Ltd. 25
Figura 6: Gradiômetro de segunda ordem 28
Figura 7: Configuração esquemática de um magnetômetro SQUID com gradiômetro de 2ª ordem. A imagem mostra a resposta V_{SQUID} vs a posição da amostra (x-pos). 29
Figura 8: Primeiro painel frontal do programa LabVIEW 32
Figura 9: Segundo painel frontal do programa LabVIEW onde se escolhe o método de ajuste da curva V_{SQUID} em função de x-pos. 33
Figura 10: Curvas de fluxo magnético 37
Figura 11: Gráfico tensão V(SQUID) vs posição (x-pos): Curvas de subida, em branco, e descida, em vermelho, da amostra com seus pontos iniciais (A) e finais (B). 39
Figura 12: Gráfico tensão vs posição: Linha reta entre os pontos iniciais (A) das curvas de subida e descida da varredura. 40
Figura 13: Curva de magnetização molar vs campo magnético realizada a 295 K. A linha contínua representa o melhor ajuste. Equação da reta: $M = -2.14982 + 89{,}751x10^{-3}H$ 42
Figura 14: Magnetização molar (FITrms) vs campo (equação da reta: $M = -2.710 + 125{,}20x10^{-3}H$) 43
Figura 15: Curva de magnetização molar vs campo magnético obtida pelo método Multipol e FITrms vs campo. 44
Figura 16: Curva de magnetização molar Multipol e magnetização molar FITrms corrigido (fator de correção = 0.71658) vs campo magnético 45
Figura 17: Curva de magnetização vs temperatura realizada a um campo de 1000 Oe. 47

FIGURA 18: CURVA DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA MOLAR (χ) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDA COM O AJUSTE DOS SCANS PELO MÉTODO MULTIPOL. 48
FIGURA 19: CURVA DO PRODUTO χT VS T PARA A AMOSTRA DE Dy_2O_3. 49
FIGURA 20: PONTO 30 – GRÁFICO SEGUNDO PAINEL FRONTAL LABVIEW. CURVA DA TENSÃO DO SENSOR SQUID FUNÇÃO DA POSIÇÃO DA AMOSTRA EM RELAÇÃO AO GRADIÔMETRO. 50
FIGURA 21: PONTO 80 – GRÁFICO SEGUNDO PAINEL FRONTAL LABVIEW. CURVA DA TENSÃO DO SENSOR SQUID EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO DA AMOSTRA EM RELAÇÃO AO GRADIÔMETRO. 51
FIGURA 22: PRODUTO χT VS T PARA A AMOSTRA DE ÓXIDO DE DISPRÓSIO COM AS DUAS METODOLOGIAS ESTUDADAS. 52
FIGURA 23: CURVA DE DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS DOS AJUSTES DO MODELO FITRMS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. OS TRAÇADOS SOBRE OS PONTOS SÃO APENAS GUIAS PARA UMA MELHOR VISUALIZAÇÃO DAS TENDÊNCIAS. 53

Lista de tabelas

TABELA 1: EXEMPLOS DE MOMENTOS MAGNÉTICOS DE ALGUNS ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO (μ EM MAGNÉTONS DE BOHR).....19
TABELA 2: PARÂMETROS FITRMS.....35

Lista de equações

EQUAÇÃO 1: MOMENTO MAGNÉTICO DE SPIN E ORBITAL 19
EQUAÇÃO 2: MOMENTO MAGNÉTICO DE SPIN.....20
EQUAÇÃO 3: MOMENTO MAGNÉTICO ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA 21
EQUAÇÃO 4: FATOR GIROMAGNÉTICO REFERENTE AO ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA.....21
EQUAÇÃO 5: YRMS.....34
EQUAÇÃO 6: COMPOSIÇÃO DO MODELO FITRMS.....35
EQUAÇÃO 7: EQUAÇÃO MODELO DE AJUSTE DO MÉTODO FITRMS.....35
EQUAÇÃO 8: EQUAÇÃO MODELO MULTIPOL PARA CADA PONTO 36
EQUAÇÃO 9: EXPRESSÃO A SER RESOLVIDA COM A COMBINAÇÃO DE TODOS OS PONTOS 36
EQUAÇÃO 10: EXPRESSÃO DE APROXIMAÇÃO ENTRE DADO EXPERIMENTAL E TEÓRICO ..36

Lista de abreviaturas

AC	*Alternating Current* (corrente alternada)
AEC	Antes da era comum
Am^2	Ampère metro quadrado
B_{ext}	Campo magnético aplicado (externo)
CGS	Sistema centímetro, grama, segundo
cm	Centímetros
Co	Cobalto
Cr	Cromo
DC	*Direct Current* (corrente direta)
Dy^{3+}	Íon disprósio (III)
emu	*electromagnetic units* (unidades eletromagnéticas)
Fe	Ferro
g	Fator giromagnético
g_J	Fator giromagnético referente ao número quântico J
H	Campo magnético aplicado
J	Joule
J	Número quântico acoplamento spin-órbita
K	Kelvin
kOe	Kilo Oersted
L	Número quântico magnético total
LabVIEW	*Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench* (Bancada de Instrumentação de Engenharia de Laboratório Virtual)
M	Magnetização
M_{FitRMS}	Magnetização pelo ajuste FIT_{RMS}
$M_{FitRMS\ corrigido}$	Magnetização pelo ajuste FIT_{RMS} corrigido
$m_{(g)}$	Massa em gramas
m_l	Número quântico magnético
MM	Massa molar
Mn	Manganês
m_S	Número quântico de spin

NIST	*National Institute of Standartand Technology* (Instituto Nacional de Padronização e Tecnologia)
Nβ	Mol de magnétons de Bohr
OSC	Oscilante
S	Número quântico spin total
SQUID	*Superconducting Quantum Interference Device* (Dispositivo de Interferência Quântica Supercondutor)
SRM	*Standart Reference Material* (Material padrão de referência)
t	Tempo
T	Tesla
V	Vanádio
vs	Versus
$V_{(SQUID)}$	Tensão oriunda do sensor SQUID
VI	*Virtual Instrument* (Instrumento Virtual)
Xe	Xenônio
x-pos	Posição da amostra em relação ao eixo x (neste caso, ortogonal ao plano do chão, perpendicular ao campo magnético aplicado)
μ	Momento magnético
μ_{eff}	Momento magnético efetivo
μ_J	Momento magnético no estado com número quântico J
μ_S	Momento magnético considerando apenas contribuição de um spin S
μ_{SL}	Momento magnético no estado descrito pelos números quânticos S e L. Contribuição do spin e do momento angular L.
μ_{obs}	Momento magnético experimental (observado)
μ_β	Magnéton de Bohr
Φ	Fluxo magnético
χ_M	Susceptibilidade molar
$\chi_{paramolar}$	Susceptibilidade paramagnética molar

Sumário

1 – INTRODUÇÃO 13

1.1. INSTRUMENTAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA 13

1.2. CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA 16

1.3. COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DA MATÉRIA 18

1.4. CÁLCULOS TEÓRICOS REFERENTES AO ÍON Dy^{3+} 22

2 – OBJETIVOS 23

2.1. OBJETIVO GERAL 23

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 23

3 – METODOLOGIA 24

4 – PARTE EXPERIMENTAL 25

4.1. VISÃO GERAL DO SISTEMA 23

4.2. MODOS DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO 23

4.3. MODO DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO 23

4.4. FUNCIONAMENTO DO HARDWARE 28

4.5. FUNCIONAMENTO DO SOFTWARE 30

4.6. MÉTODOS DE AJUSTE DA CURVA DE EXTRAÇÃO DOS DADOS DE MAGNETIZAÇÃO DA AMOSTRA 30

4.6.1. Y_{RMS} *34*

4.6.2. FIT_{RMS} *34*

4.6.3. MULTIPOL *34*

4.7. DESVIOS NAS MEDIÇÕES 38

4.8. SUBTRAÇÃO DO RUÍDO MAGNÉTICO DE FUNDO 38

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 40

5.1. TRATAMENTO DOS DADOS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO 40

5.1.1. CALIBRAÇÃO DO MÉTODO DE AJUSTE FIT_{RMS} *42*

5.2. TRATAMENTO DOS DADOS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA 45

5.2.1. PRODUTO SUSCEPTIBILIDADE X TEMPERATURA (χT) *48*

5.2.2. AJUSTE FIT_{RMS} PARA MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA *51*
5.2.3. ESTUDO DOS DADOS OBTIDOS COM O AJUSTE FIT_{RMS} *52*
6 – CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS 54
REFERÊNCIAS 56

1 – Introdução

1.1. Instrumentação para caracterização magnética

Existem diversas técnicas utilizadas para o estudo da interação de campos magnéticos com a matéria. Em geral, a amostra é inserida em um campo magnético de geometria e intensidade conhecidas, em seguida alguma propriedade associada à amostra é medida. Em alguns casos são realizadas medidas de absorção de radiação eletromagnética (RMN e EPR) (OLIVIER KAHN, 1993; VAN DER KLINK, BROM, 2000) ou até mesmo medidas de força ou torque sobre as amostras. (MAURO PERFETTI, 2017)

Experimentalmente a medição do momento magnético é realizada através de um equipamento chamado magnetômetro, o qual fornece dados do momento magnético de uma amostra em função do campo magnético aplicado e temperatura.

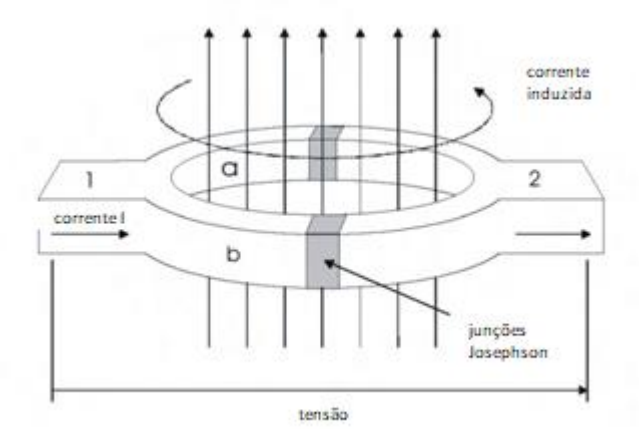
De forma simplificada, o funcionamento de um magnetômetro consiste em aplicar um campo magnético sobre uma amostra, que ao ter seu momento magnético orientado na direção do campo magnético, produz um campo induzido que é convertido em sinal elétrico e então lido por um sensor. A medida do campo induzido, em conjunto com um modelo teórico, fornece o momento magnético da amostra para cada valor do campo magnético aplicado e também para cada valor de temperatura. (ZIEBA, 1993)

Existem vários tipos de magnetômetros, como também vários tipos de sensores, cada qual para uma determinada aplicação. Os magnetômetros podem variar bastante quanto ao seu tamanho físico, seu preço de mercado, sua resolução e principalmente quanto ao tipo de sensor utilizado.

Podemos dizer que os magnetômetros que possuem sensor SQUID são os equipamentos de medição magnética mais modernos e sensíveis disponíveis atualmente. O acrônimo SQUID, do inglês “*Superconducting Quantum Interference Device*”, é um sensor que utiliza um anel supercondutor por onde passa um fluxo magnético quantizado. Desta forma ele consegue medir com alta sensibilidade o fluxo magnético que passa pelo seu anel supercondutor. (MORELLO et al., 2005)

O funcionamento de um dispositivo SQUID consiste basicamente em usar as propriedades de supercondutividade para transformar quantidades bastante pequenas de fluxo magnético em tensão elétrica. O dispositivo SQUID é constituído por um circuito fechado de um material supercondutor que é interrompido por uma ou duas junções de um material que não é supercondutor. A estas junções dá-se o nome de Junções Josephson. A corrente elétrica que passa pelo anel supercondutor consegue transpor a barreira de potencial das junções Josephson através do fenômeno de tunelamento quântico. (KOCH, 2008)

FIGURA1: “Superconducting Quantum Interference Device” – SQUID



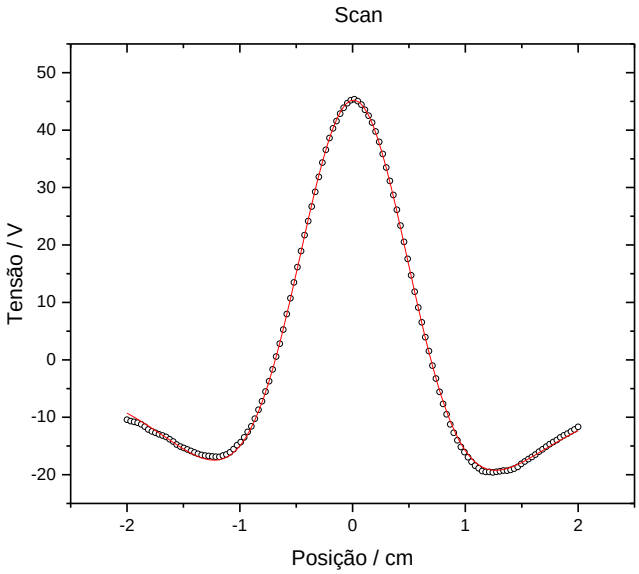
Fonte: (BARTH, 2007 - adaptada)

O maior desafio no estudo das propriedades magnéticas se situa no fato que as propriedades magnéticas macroscópicas, aquelas que são observadas para uma determinada amostra, dependem de diversos fatores, além daqueles já apresentados acima, a orientação mecânica da amostra, o formato da amostra, a presença de impurezas, a possibilidade de movimentação fora do controle da amostra durante a medida, as propriedades magnéticas do porta-amostras, dentre outras.

Todos estes fatores podem causar desvios nas medidas, embora estes efeitos sejam frequentemente negligenciados, levando a erros substanciais nas medidas dos momentos magnéticos. Por exemplo, amostras são frequentemente consideradas magnetizadas de forma homogênea, quando podem não estar. (STAMENOV; COEY, 2006)

Para medições realizadas em condições extremas e controladas de temperatura e campo magnético aplicado, proporcionadas pelo equipamento descrito neste trabalho, e sensor de alta sensibilidade, como no caso do SQUID, fatores que outrora não faziam tanta diferença nas medições, como tamanho e orientação da amostra, agora se tornam importantes. Quando uma amostra paramagnética é colocada sob a ação de um campo magnético a mesma se comporta como um dipolo magnético, atraindo para si as linhas de força do campo (WEIK, 2000). Sabe-se que uma espira composta por um fio condutor pode se comportar como um sensor magnético, caso o fluxo magnético nesta espira varie em função do tempo (lei de indução de Faraday). Este processo de medida se dá pela determinação da corrente gerada quando este fluxo magnético é alterado em função do tempo (processo de extração ou scan) (figura 2). Por outro lado os sensores do tipo SQUID conseguem medir o fluxo magnético diretamente, o que faz com que os mesmos sejam bem mais sensíveis (LEWIS; BUSSMANN, 1996). A integração do fluxo magnético devido à presença da amostra em função de sua posição (scan ou curva de extração) é proporcional a magnetização da mesma. Com uma calibração é possível obter os resultados de magnetização para a amostra estudada.

FIGURA 2: Gráfico de exemplo de scan magnético



Várias abordagens podem ser dadas para se remover dos dados de fluxo magnético grandezas não associadas à amostra. Um exemplo disso é observado

quando o equipamento usa sensores SQUID, flutuações do campo magnético levam a um aumento linear no fluxo magnético, que neste caso é dependente apenas do tempo (drift). Outro problema comum é a perda de centragem da amostra, isso é, quando a amostra deveria estar simetricamente posicionada no gradiômetro e não está. Neste caso o gráfico do fluxo magnético fica deslocado, causando um efeito maior de uma extremidade do porta-amostras do que da outra (SAWICKI; STEFANOWICZ; NEY, 2011). Em ambos os casos mostrados acima é possível se fazer uma correção matemática na curva. Estas correções devem ser realizadas antes do processo de integração da curva de extração, que fornece ao final a magnetização da amostra. Em muitos casos o processo de integração adotado é o numérico, em que a curva com os dados experimentais é ajustada através de um modelo e em seguida integrado de forma numérica. Vale salientar que estes valores gerados para o fluxo magnético são realizados após a remoção das grandezas que não são associadas à amostra. (BUCHNER et al., 2018)

No decorrer deste trabalho será demonstrado como alguns dos fatores de desvios mencionados afetam nos dados de magnetização da amostra e as necessárias correções que podem ser realizadas para se obter maior precisão nas medições do momento de dipolo magnético real de uma amostra.

Antes de proceder à apresentação do trabalho realizado que envolve, sobretudo, o estado da arte em medições magnéticas, faz-se necessário uma contextualização histórica do estudo do magnetismo bem como uma breve revisão da teoria básica que fundamenta o fenômeno magnético.

1.2. Contextualização histórica

Os fenômenos magnéticos desde sempre fascinam e sua explicação é um desafio, certamente, desde a primeira observação. O entendimento do magnetismo, ao menos quanto a suas características macroscópicas, é bem descrito na Teoria Clássica do Eletromagnetismo. Já em relação a como o magnetismo se origina na matéria, bem como a sua existência em diversos tipos de materiais, somente foram possíveis de serem explicados de maneira coerente a partir do advento da mecânica quântica, no começo do século XX. (MATTIS, 1965)

O fenômeno do magnetismo é estudado desde a Grécia antiga, como mostram manuscritos que datam de 800 AEC, embora a princípio, com explicações metafísicas apenas. A respeito do termo magnetismo, o mais provável é que tenha origem no mineral magnetita, encontrado na província de Magnésia, o qual tem capacidade de atrair, mesmo em seu estado natural como mineral, tanto o ferro como o aço, além de se alinhar ao campo magnético terrestre.

É provável que o primeiro instrumento a empregar a tecnologia do magnetismo tenha sido a Bússola, inventada pelos chineses, cujo primeiro nome era Agulha de Marear, e que por volta do século XIII, passou a ser utilizada em grande escala na Europa (EISBERG, R. RESNICK, 1979).

Estudos sobre magnetismo e eletricidade eram tratados como sendo fenômenos distintos, embora houvesse relatos, desde século XVII, de que um raio quando atinge uma embarcação faz a bússola se desorientar, sendo esta, provavelmente, a primeira conexão entre os dois fenômenos.

Alguns dos marcos históricos no desenvolvimento da teoria eletromagnética são:

- No século XVIII, o francês Charles Augustin Coulomb sugere ser impossível separar dois pólos de um imã devido ao fato de que cada nova parte do imã também sempre possui dois pólos, como no imã original. Isto quer dizer que não existe dipolo magnético.

- Na primeira metade do século XIX, o dinamarquês Hans Christian Oersted, aproximando uma bússola de um circuito elétrico, demonstrou claramente que existe relação entre os fenômenos elétricos e magnéticos.

- O francês André-Marie Ampère observou que em dois fios paralelos, se as correntes estiverem no mesmo sentido, a força magnética entre os fios será de atração. Caso as correntes possuam sentidos contrários, a força será de repulsão entre os fios.

- O britânico Michael Faraday através da lei de indução eletromagnética revela as relações gerais entre eletricidade e magnetismo.

- Na segunda metade do século XIX, o escocês James Clerck Maxwell publica a primeira edição da obra “A Treatise on Eletricity and Magnetism”, onde afirma o caráter eletromagnético da luz e apresenta um conjunto de equações diferenciais que compõem a base do eletromagnetismo clássico (ALMEIDA; SANTOS, 2001).

Apenas para citar seus nomes, alguns outros estudiosos que contribuíram para a teoria clássica do eletromagnetismo são: Pieter Zeeman, Hendrik Lorentz, Pierre Curie, Paul Langevin, Pierre Weiss dentre tantos outros.

Contudo, algumas questões tais como magnetização remanente, campo coercitivo, como também a resposta dos materiais a um campo magnético aplicado, ainda restavam pendentes de explicação na até então recente teoria eletromagnética. Uma observação mais apurada dos fenômenos magnéticos somente seria possível através da mecânica quântica.

Consideramos a resolução do problema da “radiação de corpo negro” por Max Planck como sendo o advento da mecânica quântica, no ano 1900. Somente a partir daí os efeitos magnéticos sobre a matéria puderam ser explicados. Em 1925, Uhlenbeck e Goudsmit introduziram o conceito de spin, uma peça chave para o entendimento das propriedades magnéticas da matéria, o qual foi demonstrado através do célebre experimento de Stern-Gerlach (MARCEL NOVAES; NELSON STUDART, 2016).

1.3. Comportamento magnético da matéria

Existem basicamente dois tipos de comportamentos magnéticos que podem ser observados quando aplicamos um campo magnético a um átomo, íon ou molécula; o primeiro é o diamagnetismo, onde se observa a repulsão do campo magnético aplicado. Esta repulsão ocorre devido à circulação dos pares de elétrons provocada pelo campo externo aplicado, induzindo um momento magnético que se opõe ao campo aplicado, tentando assim anulá-lo dentro da porção de matéria. O segundo tipo de comportamento é o paramagnetismo, onde a amostra atrai o campo magnético. Neste caso, elétrons desemparelhados circulam devido ao campo externo aplicado induzindo um momento magnético que se alinha ao campo aplicado. O paramagnetismo possui magnitude de 10 até 10.000 vezes maior que o diamagnetismo, fazendo com que o paramagnetismo, quando presente em uma amostra, domine seu comportamento magnético. (JONES, 2002)

O paramagnetismo apresenta duas contribuições, uma devido ao movimento dos elétrons, contribuição orbitalar, e outra devido ao seu momento de spin, característica esta última, intrínseca ao elétron. Várias abordagens podem ser

realizadas para se descrever teoricamente estas duas contribuições. Quando consideramos o momento magnético de spin (**S**) e o momento angular orbital (**L**) como bons números quânticos, ou seja, quando o acoplamento spin-órbita é nulo, o momento magnético μ_{SL} é descrito pela seguinte equação, em que o resultado é obtido em unidades de magnétons de Bohr:

EQUAÇÃO 1: Momento magnético de spin e orbital

$$\mu_{SL} = \sqrt{(g^2 S(S+1) + L(L+1)}$$

Onde **g** é o fator giromagnético, sendo **g** = 2.00023 para o elétron livre.

De fato, o acoplamento spin-órbita não é tão significativo para elementos do bloco d da tabela periódica, tanto que usamos como bons números quânticos valores de momento angular orbital **L** e momento magnético de spin **S**, considerando como se ambos não interagissem entre si, ou seja, como se não houvesse acoplamento. Para elementos da primeira série de transição, o acoplamento é insignificante, como demonstram as medições experimentais, com exceção de alguns íons, tais como, Co(II), Fe(II) e Cr(II) (Tabela 1).

Tabela 1: Exemplos de momentos magnéticos de alguns íons de metais de transição (μ em magnétons de Bohr)

Íon metálico	S	L	μ_{SL}[¥]	$\mu_{obs.}$[§]	μ_S[£]
V^{4+}	$^1/_2$	2	3.00	1.7 – 1.8	1.73
V^{3+}	$^2/_2$	3	4.47	≅ 2.6 - 2.8	2.83
Cr^{3+}	$^3/_2$	3	5.20	≅ 3.8	3.87
Co^{3+}	$^4/_2$	2	5.48	≅ 5.4	4.90
Fe^{3+}	$^5/_2$	0	5.92	≅ 5.9	5.92

[¥] Valor considerando contribuição orbitalar e do spin. [§]Valor experimental. [£]Apenas contribuição do spin do elétron.

Fonte: (JONES, 2002)

O acoplamento spin-órbita vai se tornando cada vez mais significativo quanto maior o número atômico, alcançando nos elementos de terras raras, representantes do bloco f da tabela periódica, sua maior magnitude (OLIVIER KAHN, 1993). Outro fator a ser considerado é a interação entre os orbitais d do metal e o campo cristalino gerado pelos ligantes. Esta interação suprime a contribuição magnética proveniente

do momento angular orbital, sendo nestes casos significativa apenas a contribuição magnética proveniente do momento angular de spin. Esta é a maior causa da supressão da contribuição orbitalar nos elementos da primeira série de transição. Este comportamento é descrito pela seguinte equação:

EQUAÇÃO 2: Momento magnético de spin, sem contribuição orbitalar.

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}$$

Sendo μ_S o momento magnético com origem apenas no momento angular de spin. No geral, esta equação fornece valores bastante próximos aos experimentais para complexos de metais da primeira série de transição.

Para íons com configuração d^5, como Mn^{2+} (spin alto), o valor do momento angular orbital é nulo, já que o momento angular orbital **L** é obtido pelo somatório em módulo dos valores de **ml**.

$$L = |\Sigma ml| = (-2) + (-1) + (0) + (1) + (2) = 0$$

Ou seja, o momento magnético neste caso realmente depende apenas do momento angular de spin **S**.

Para a segunda e terceira série dos íons metálicos dos elementos de transição o acoplamento spin-órbita é um pouco mais pronunciado apesar de ainda não ser significativo, sendo usados como bons números quânticos também os valores referentes à **L** e **S**.

A forma simplificada com que tratamos os metais do bloco d, em especial os elementos mais leves da primeira série de transição, vai se tornando mais complexa a medida que os elementos vão ficando maiores e mais pesados. Isto ocorre em parte devido a efeitos relativísticos, tendo em vista que a teoria da relatividade prevê que a massa de um objeto em movimento relativo deve aumentar conforme aumenta sua energia cinética. Pelo modelo atômico simples de Bohr, onde o elétron orbita o núcleo, elementos mais leves possuem velocidade radial do elétron da ordem de pequenas frações da velocidade da luz e é devido a isto que os efeitos relativísticos para esses elementos não são tão pronunciados. No entanto, nos elementos mais pesados, a velocidade radial do elétron pode atingir proporções significativas da velocidade da luz e os efeitos relativísticos se tornam então importantes (JONES, 2002).

Sabe-se também que os elétrons que se encontram em camadas atômicas inferiores “blindam” os elétrons que se encontram nas camadas mais externas da força de atração nuclear. Esta blindagem depende também de quanto os orbitais mais externos penetram na nuvem do cerne. Em geral, quanto mais penetrante for o orbital, mais próximo do núcleo estarão seus elétrons. Orbitais f penetram mais na nuvem eletrônica do cerne que orbitais d, fazendo com que os elétrons mais externos dos metais de transição percebam menos a carga nuclear que os elementos terras raras, ou seja, devido a maior penetração dos orbitais f, os elétrons mais externos dos lantanídeos e actinídeos estão mais sujeitos a força exercida pela carga nuclear que os elementos do bloco d da tabela periódica. (WHITE, ROBERT M.,1983)

Entretanto, a diferença mais significativa entre os elementos do bloco d e do bloco f da tabela periódica talvez esteja no fato de que nos elementos do bloco f o acoplamento spin-órbita é importante e tem magnitude que pode ser comparável a magnitude do desdobramento do campo cristalino dos metais de transição.

Para o bloco f da tabela periódica os números de momento angular orbital **L** e momento angular de spin **S** já não são bons números quânticos, sendo substituídos pelo número quântico de momento magnético total **J**, que representa o acoplamento entre **L** e **S**.

Para o cálculo do momento magnético de elementos do bloco f, usamos a seguinte equação, com resultado em unidades de magnétons de Bohr:

EQUAÇÃO 3: Momento magnético considerando acoplamento spin-órbita

$$\mu_J = g_J\sqrt{J(J+1)}$$

Onde o fator giromagnético relativo ao número quântico **J**, é dado por $\mathbf{g_J}$ através da seguinte equação:

EQUAÇÃO 4: Fator giromagnético referente ao acoplamento spin-órbita

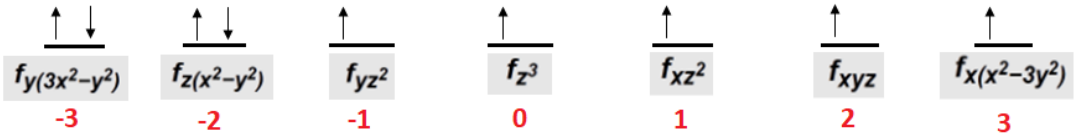
$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

1.4. Cálculos teóricos referentes ao íon Dy^{3+}

Antes de dar início ao tratamento dos dados obtidos, um estudo sobre o íon lantanídeo portador de momento magnético na amostra em questão, bem como alguns cálculos dos resultados esperados foram realizados, tal como segue:

- Estado de oxidação formal do íon Disprósio = +3 = **Dy^{3+}**
- Configuração eletrônica do íon Dy^3 = **[Xe] $4f^9$**

FIGURA3:Distribuição eletrônica $4f^9$



- Número quântico Spin total (S):

$$S = \sum m_S$$

$$S = \frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$$

$$\mathbf{S = \frac{5}{2}}$$

- Número quântico magnético total (L):

$$L = |\sum m_l|$$

$$L = (-3) \times 2 + (-2) \times 2 + (-1) + 0 + 1 + 2 + 3$$

$$\mathbf{L = |-5|}$$

- Número quântico acoplamento spin-órbita (*J*):

$$J = |L-S| \text{ até } |L+S|$$

$$\boldsymbol{J = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}}$$

- Estado fundamental Íon livre = $^{2S+1}L_J$ = $\mathbf{^6H_{15/2}}$

- Fator giromagnético (g) para íon disprósio(III):

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

g_J = 4/3

- Momento magnético efetivo - $\mu_{eff(J)}$ (em Magnétons de Bohr -μ_β):

$$\mu_J = g_J\sqrt{J(J+1)}$$

μ_J = 10.61 erg.G^{-1} (erg/gauss no sistema CGS)

- Susceptibilidade molar x Temperatura $(\chi_M T)_{(J)}$:

$$(\chi_M T)_{(J)} = (\mu_{eff})^2 / 8$$

$(\chi_M T)_{(J)}$ = 14.09 cm^3 K mol^{-1}

2 – Objetivos

2.1. Objetivo geral

Estudo de métodos para a determinação da magnetização através do ajuste de curvas do fluxo magnético em função da posição de amostras em gradiômetros de 2ª ordem acoplados à sensor SQUID.

2.2. Objetivos específicos

- Verificação dos melhores modelos para ajuste de curvas de fluxo magnético para amostras com problemas de centragem.

- Efeito da dilatação do porta-amostras e da haste do suporte do porta-amostras nas curvas de fluxo magnético.

- Efeito dos diversos parâmetros da equação de ajuste nas curvas de fluxo magnético.

- Calibração de um dos métodos de ajuste das curvas de ajuste do fluxo magnético (FIT_{RMS}).

3 – Metodologia

Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético na faixa de 0 a 5 teslas usando um magnetômetro Cryogenic modelo S700X em faixas de temperatura situadas entre 5 e 300K. Foi utilizado dióxido de disprósio (Dy_2O_3) como material de referência para a realização dos trabalhos apresentados, visto que o mesmo não apresenta interações magnéticas apreciáveis entre os íons Dy(III). Uma amostra contendo 0,1058g de Dy_2O_3 foi colocada dentro de uma cápsula de gelatina, que em seguida foi costurada em um tubo de polietileno usando linha 100% algodão (Figura 4).

FIGURA 4: Amostra de Dy_2O_3 no porta amostras. A amostra dentro da cápsula está mostrada no canto esquerdo da figura.



As medidas realizadas foram tratadas usando o próprio software do equipamento, que é escrito na linguagem gráfica LabView (National Instruments). Os modelos utilizados nos ajustes dos scans de fluxo magnético em função da posição da amostra foram realizados utilizando-se as metodologias Multipol e FIT_{RMS}, ambas presentes no software LabView (Versão 2013). Os gráficos mostrados neste trabalho, bem como alguns ajustes das curvas, foram realizados utilizando-se o programa Origin versão 8.2.

Quando foram analisadas as curvas de magnetização em função da temperatura optou-se pela escolha de alguns pontos igualmente espaçados, visto que não foram observadas mudanças muito grandes em função da temperatura.

4 – Parte experimental

4.1. Visão Geral do Sistema

O magnetômetro SQUID é um equipamento robusto, como pode ser visto na figura 5. O rack contém todos os componentes eletrônicos que controlam os vários componentes elétricos necessários para operar o magnetômetro. O controle da eletrônica é quase exclusivamente através de software. Além do que pode ser visto na figura 5, o magnetômetro contém vários outros equipamentos que o integram, tais como compressores, refrigeradores, cilindros de hélio, fontes de alimentação, dentre outros, fazendo com que ocupe praticamente toda a sala 10 do anexo I do Departamento de Química da UFMG, onde está instalado.

FIGURA 5: Magnetômetro S700X SQUID – Cryogenic Ltd.



Fonte: (CRYOGENIC, 2022)

4.2. Modos de operação do equipamento

O S700X tem dois modos de operação: medição em campo oscilante (susceptibilidade alternada) e medição em campo constante (magnetização).

- Medição com campo constante: Neste modo são feitas medidas de magnetização, isto é, a medida é realizada a um campo magnético constante enquanto a amostra é deslocada de um ponto até outro do gradiômetro. A integral desta curva é proporcional a magnetização da amostra.

- Medição em campo oscilante (AC): Um conjunto adicional de bobinas geradoras de campo são usadas para gerar um campo magnético AC de alguns Oersted. Isso permite a medição da susceptibilidade AC. O software pode gerar campos AC com formas de onda senoidais em freqüências de 0.01 a 1kHz. Neste modo de medição a amostra é colocada em duas posições em relação ao gradiômetro, sendo medido o fluxo magnético complexo (em fase e fora de fase) gerado pela presença da amostra no campo magnético alternado. (MANUAL, 2015)

4.3. Modo de operação do equipamento utilizado

Medição em campo constante (DC): “Direct Current” (corrente contínua) refere-se à corrente que gera o campo magnético aplicado. O ímã supercondutor fornece um campo magnético de até 7 Teslas. O campo aplicado nas medições DC é constante durante uma varredura (extração). A medição é realizada movendo a amostra através das bobinas de captação. Esta técnica é chamada magnetometria de extração. O sinal que é medido não depende da velocidade em que a amostra é movida, isto porque as bobinas de captação são supercondutoras e detectam fluxo, não mudanças no fluxo. Não há necessidade de mover a amostra rapidamente através das bobinas de captação e assim as medições podem ser feitas de forma mais reprodutível, com a amostra movendo suavemente para evitar movimentos indesejados vindo de aceleração brusca.

O conjunto de bobinas de captação supercondutoras está localizado centralmente no orifício do ímã. As bobinas de captação são acopladas indutivamente à bobina de entrada do sensor SQUID, formando assim um transformador de fluxo. O sensor SQUID está situado acima do ímã e enclausurado em uma cápsula de nióbio, que o protege do ruído magnético ambiental, bem como do campo magnético do ímã supercondutor gerador do campo magnético aplicado na amostra. Um segundo invólucro de nióbio abriga o circuito do filtro do transformador de fluxo. As bobinas de captação são enroladas em uma configuração de gradiômetro de segunda ordem

(figura 6), com apenas alguns milímetros de separação entre voltas adjacentes. Essa configuração é escolhida para rejeitar o campo do ímã circundante (normalmente próximo a 0,1%) e, portanto, proteger o sensor SQUID das mudanças no sinal associadas a alterações no ambiente magnético ao redor do mesmo, o que explicaremos em detalhes a diante.

Em uma varredura longitudinal a amostra é movida verticalmente através do conjunto de bobinas que são concêntricas com a haste da amostra. Várias varreduras podem ser realizadas uma após a outra. Através destas medidas se obtém uma curva de fluxo magnético em função da posição da amostra dentro do gradiômetro. O controle do número de varreduras é feito através do software.

A amplitude do movimento é definida na caixa de limites de varredura. Os limites serão quase sempre simétricos em relação ao centro. O intervalo padrão é de ±2 cm (scan de 4 cm). Quando a varredura se inicia, a amostra é movida para abaixo do centro das bobinas, e fica pronta para a varredura. Na varredura em si, a amostra é movida suavemente da bobina inferior (posição -2 cm) até a bobina superior (+2 cm), sempre em relação ao centro do gradiômetro. Depois disso uma segunda varredura é realizada, porém neste caso o movimento é realizado de cima para baixo (de +2 cm até -2 cm). Desta forma se obtém duas curvas de varredura, uma subindo e outra descendo.

O sistema de aquisição de dados apresenta uma frequência de leituras elevada, por isso a cada centímetro são adquiridos 16.000 valores. Uma média é realizada e enviada como saída do sensor SQUID. Desta forma obtêm-se 128 pontos dentro da faixa de 4 cm de cada varredura, sendo um ponto a cada 0.0157 cm. (CHEN; SKUMRYEV; BOZZO, 2011)

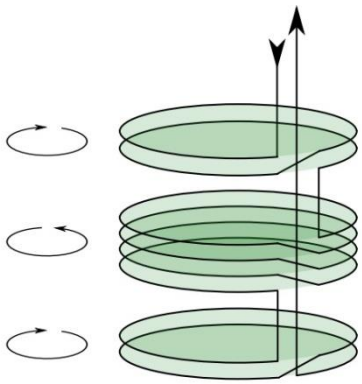
Vale ressaltar que os valores de fluxo magnético medidos pelo sensor SQUID são lidos na forma de tensão (Volts). Não é necessário a calibração para a conversão dos valores de tensão em fluxo magnético, visto que se opta por fazer a conversão destes valores de tensão em magnetização diretamente, conforme será mostrado em momento oportuno.

4.4. Funcionamento do hardware

Para suprimir de forma confiável a influência de todos os tipos de campos magnéticos externos, a bobina de captação é basicamente um gradiômetro de segunda ordem que permite a rejeição de gradientes lineares do campo externo. As bobinas supercondutoras superior e o inferior são enroladas no mesmo sentido, coaxial ao eixo z, enquanto a bobina central é enrolada em direção oposta, como mostra a figura 6.

No decorrer de uma medição, a amostra é deslocada mecanicamente ao longo do eixo z através das bobinas de captação. O momento magnético da amostra induz correntes na bobina primária que são proporcionais à soma do fluxo que penetra em cada uma das voltas da bobina. Esta corrente é passada para o enrolamento secundário do transformador de fluxo que é acoplado ao sensor SQUID (figura 6).

FIGURA 6: Gradiômetro de segunda ordem



Fonte: (CRYOGENIC, 2015)

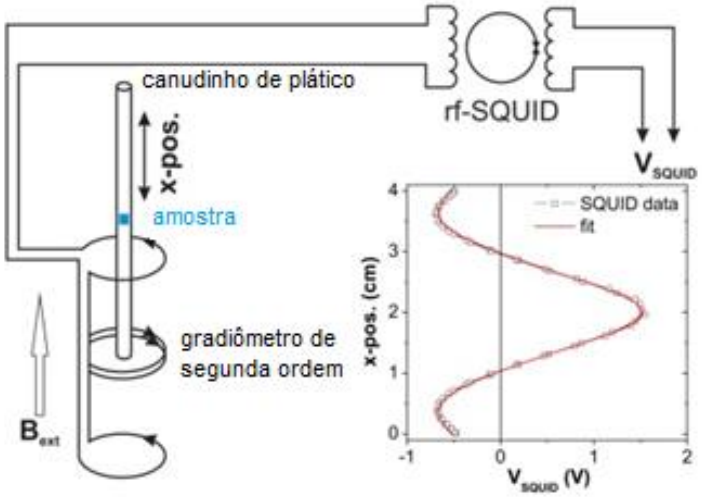
Um circuito de feedback neutraliza a contribuição de fluxo da amostra introduzindo um campo magnético oposto ao circuito supercondutor. Medir a corrente que este circuito de realimentação injeta no anel supercondutor são os dados básicos que o magnetômetro trata como o sinal da amostra. A corrente de feedback produz a tensão associada ao sinal de uma amostra. (BUCHNER et al., 2018)

O sinal de tensão produzido por um dipolo ideal quando o mesmo passa por um gradiômetro de 2ª ordem é mostrado na figura 7. A posição é denotada como a direção **x** que é paralela ao campo magnético externo $\mathbf{B_{ext}}$. Para que se obtenham

dados de magnetização, os sinais oriundos das varreduras (scans), $V_{(SQUID)}$ (tensão SQUID) são plotados da forma como mostra a figura 7.

Todo o sistema de detecção é esboçado na figura 7, que mostra exemplificativamente uma única varredura SQUID onde o máximo de $V_{(SQUID)}$ em x-pos. de 2 cm corresponde à amostra posicionada diretamente entre as espiras da bobina central (bobina composta por duas voltas) do gradiômetro.

FIGURA 7: Configuração esquemática de um magnetômetro SQUID com gradiômetro de 2ª ordem. A imagem mostra a resposta V_{SQUID} vs a posição da amostra (x-pos).



Fonte: (BUCHNER, 2018 – adaptada)

À medida que é varrida através das bobinas primárias, uma pequena amostra, que possui uma distribuição de campo dipolar, produzirá uma tensão $V_{(SQUID)}$, como mostrado no lado direito da figura 7. Um algoritmo de ajuste de curva é empregado pelo software para avaliar a curva $V_{(SQUID)}$ gerada durante a varredura. A área da curva da tensão $V_{(SQUID)}$ vs x-pos é diretamente proporcional a magnetização da amostra. Então para se calcular a magnetização (momento de dipolo magnético da amostra) é necessário a realização de um ajuste da curva acima relatada e, após a remoção de contribuições não associadas à amostra, é feita uma integração numérica dos dados. A área da curva (integral) é proporcional a magnetização, que para se obter um valor real, deve passar por uma etapa de calibração.

O paládio e a platina são usados para determinar este fator de calibração porque são metais com alta estabilidade frente à corrosão (nobres) e por serem bons

condutores térmicos, visto que as propriedades magnéticas são muito dependentes da temperatura. Devido a estas características estes metais são usados como amostras de referência, inclusive sendo comercializadas pelo NIST “National Institute of Standartand Technology”, com SRM “Standart Reference Material” 765 para a amostra de paládio e SRM 764ª para a amostra de platina.

Essencialmente, o fator de calibração é calculado dividindo a susceptibilidade χ(M/H, onde M é a magnetização e H o campo magnético) pela susceptibilidade da amostra de paládio ou platina. Este fator de escala é usado em todas as medições para converter a integral da curva da varredura em um momento magnético.

4.5. Funcionamento do software

O LabVIEW® “Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench” é um software criado pela empresa “National Instruments” que facilita a interação virtual de hardwares, possibilitando a análise de dados e o processamento de sinais de forma mais eficiente, com rápido acesso ao hardware e às informações obtidas a partir dos dados. A plataforma utiliza linguagem G (programação gráfica), o que permite programar estruturas em diagrama de blocos.

Os programas desenvolvidos na plataforma LabVIEW são chamados de VI “Virtual Instrument” devido ao fato dos ícones virtuais serem parecidos com os instrumentos físicos. Cada VI possui um diagrama de blocos e um painel frontal. No painel frontal acontece a interação entre usuário e programa (front-end). São mostrados indicadores e controles (como gráficos, réguas, botões) selecionados pelo programador. Cada controle representa uma entrada, e cada indicador, uma saída. O processamento dos dados da entrada é feito a partir do circuito montado no diagrama de blocos (back-end), representado pelo indicador no painel frontal. Os objetos que aparecem no diagrama de blocos são nós que representam funções e estruturas de execução ou subVI, “sub Virtual Instrument”, estes possuem entradas e/ou saídas que realizam ligações entre eles e executam as operações desejadas.

O LabVIEW pode interoperar e reutilizar bibliotecas de outras linguagens e de outros programas, além de funcionar em uma variedade de sistemas operacionais incluindo Microsoft Windows.

Na Figura 8 temos uma imagem do primeiro painel frontal do programa LabVIEW que acessa os dados das medidas realizadas pelo magnetômetro S700X SQUID. Nesta imagem estão destacados alguns dos principais indicadores.

Circulado de branco está o gráfico do sinal medido na saída SQUID em função do tempo. Na caixa circulada de amarelo temos o controle onde é feito a escolha do ponto visualizado. Na caixa circulada de vermelho temos algumas informações básicas sobre a amostra como, por exemplo, a massa. Nas caixas circuladas de azul temos em destaque amarelo informações sobre temperatura e campo aplicado antes e após a medição (variação dentro do tempo de medida). Na caixa circulada de verde temos o valor da magnetização da amostra naquele ponto.

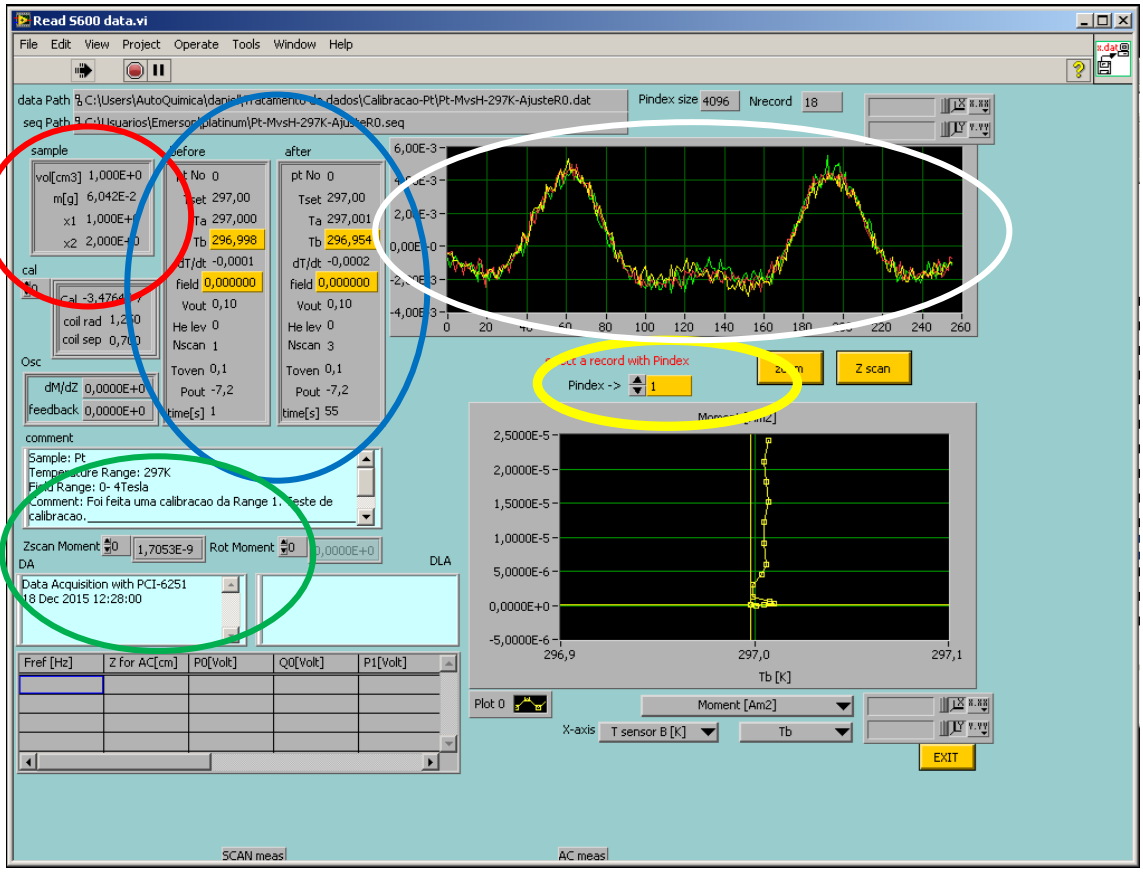
Ao clicar no botão “zoom” deste painel abre-se um segundo painel frontal, como pode ser visto na Figura 9 (ver página 33). Neste segundo painel é possível tratar matematicamente cada um dos scans de diversas formas.

No momento, iremos nos ater às informações deste painel, onde estão os indicadores dos dados dos ajustes de tensão V_{SQUID} vs x-pos. Estes dados podem ser ajustados seguindo três modelos diferentes: Multipol, Yrms e FITrms, os quais iremos abordar de forma mais concisa no decorrer deste trabalho, afinal, esta pesquisa tem a pretensão de estudar qual modelo melhor se adequaria aos desvios do efeito da dilatação/contração do porta-amostras e sua haste.

De uma maneira resumida, iremos apresentar os principais indicadores deste painel. Circulado de vermelho está o gráfico onde é exibido um scan (varredura V_{SQUID} vs x-pos). Abaixo do gráfico, circulado de amarelo, o controle **Pindex** onde é possível escolher o ponto visualizado.

Os scans individuais feitos no ponto selecionado podem ser vistos separadamente usando a barra de rolagem **SCAN & METHOD**, na caixa circulada de verde. Isso ocorre porque para cada valor de temperatura se faz em geral 3 medidas de magnetização (scans).

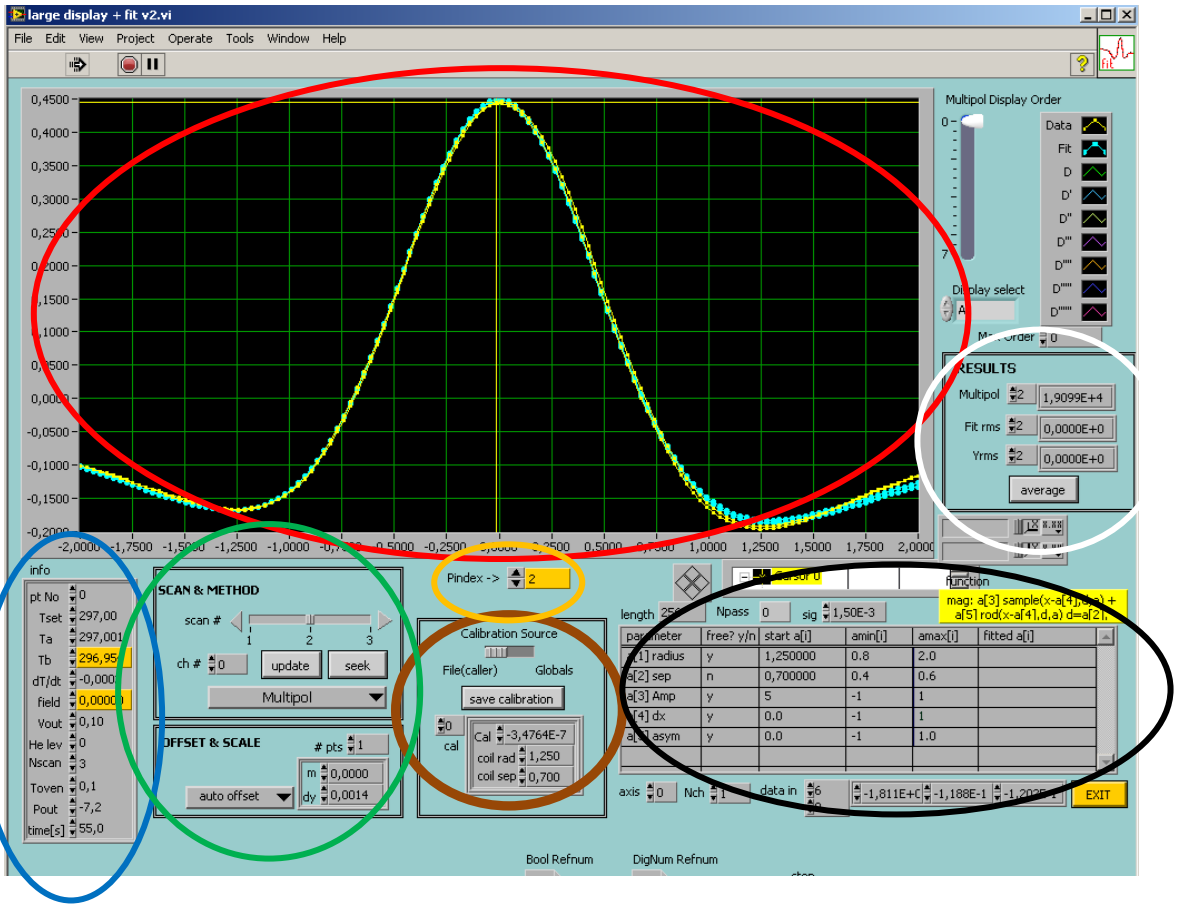
FIGURA 8: Primeiro painel frontal do programa LabVIEW



A caixa **info** circulada de azul exibe informações sobre o ponto atualmente selecionado, incluindo tempo, temperatura ajustada e temperatura medida, campo e número de scans realizados.

Na caixa **Calibration Source**, circulada de marrom, temos duas opções: “Globals” usa as configurações atuais de calibração do sistema e “File (caller)” usa as configurações armazenadas no arquivo de dados que está sendo examinado, que são as configurações usadas quando os dados foram obtidos.

FIGURA 9: Segundo painel frontal do programa LabVIEW onde se escolhe o método de ajuste da curva V_{SQUID} em função de x-pos.



A caixa **RESULTS**, circulada de branco, exibe o resultado de magnetização em unidades de Am^2 (ampere metro^2) para cada um dos três métodos (Yrms, FITrms e Multipol) de cálculo do momento magnético a partir do ajuste do scan que está sendo exibido no momento. Ao lado de cada resultado há um contador de índice que controla o número do scan do resultado a ser exibido. O índice 0 é a média do ajuste de todos os scans feitos na mesma temperatura, enquanto 1,2 e 3 mostram os resultados dos scans individuais.

O resultado é, por padrão do software, sempre gravado utilizando o método Multipol.

4.6. Métodos de ajuste da curva de extração dos dados de magnetização da amostra

4.6.1. Yrms

No método de ajuste Yrms o valor da magnetização é o valor da raiz quadrada média de cada tensão no scan e é definido pela equação:

EQUAÇÃO 5: Yrms

$$\mathrm{Yrms} = \sqrt{\frac{\sum \mathrm{y_i^2}}{\mathrm{N}}}$$

Onde $\mathbf{y_i}$ são os valores de V_{SQUID}, **N** é o número de valores V_{SQUID} medidos. Ao valor de Ymrs se aplica o fator de calibração apropriado para fornecer um momento magnético estimado.

O momento magnético Yrms deve estar aproximadamente de acordo com o momento real. Se o resultado real, calculado pelo método Multipol for muito diferente do valor Yrms, algo pode estar errado com as configurações do scan ou com a montagem da amostra. O método Yrms apresenta muitos problemas, pois não descreve efeitos como falta de homogeneidade da amostra, porta-amostras com formatos variados, dentre outros. O conhecimento dos efeitos destas variáveis nos scans favorece a remoção destas contribuições na magnetização, o que permite a obtenção de dados oriundos apenas das propriedades magnéticas da amostra.

4.6.2. FIT_{RMS}

No método de ajuste FIT_{RMS} o momento magnético é calculado ajustando os resultados do scan a uma equação modelo. Esta técnica usa um processo padrão através do “método dos mínimos quadrados” e algoritmo de Levenberg–Marquardt (BENATTI; RIBEIRO, 2017). Este modelo é composto por duas contribuições, da

amostra e da extremidade da haste de amostra (que fornece dados associados à falta de homogeneidade do porta-amostras):

EQUAÇÃO 6: Composição do modelo FIT_{RMS}

$$sinal(x) = A \times amostra(x - dx) + B \times haste(x - dx)$$

Em que **A** é a amplitude do sinal oriundo da amostra, **B** é a medida do efeito da extremidade do porta-amostras e **dx** é o deslocamento da posição da amostra em relação ao centro do gradiômetro.

A equação de composição do modelo FIT_{RMS} (equação 6) é mostrada na caixa amarela “function” do segundo painel frontal, como pode ser visto acima, na figura 9, onde aparece circulada de preto. Esta caixa é apenas um painel de exibição, não pode ser alterada, a não ser alterando os parâmetros utilizados pela equação modelo que o método utiliza para realizar o ajuste dos pontos:

EQUAÇÃO 7: Equação modelo de ajuste do método Fit_{RMS}

$$\text{Amostra}(x) = a + b.x + c\,\{2[R^2 + (x + d)]^{-3/2} - [R^2 + (\lambda + (x + d))^2]^{-3/2} - [R^2 + (-\lambda + (x + d))^2]^{-3/2}\}$$

Em que **R** é o diâmetro das espiras do gradiômetro, **λ** é a separação entre as espiras e **a**, **b**, **c** e **d** são os parâmetros ajustados, tal como mostrados na tabela 2, a seguir:

Tabela 2: Parâmetros Fit_{RMS}

SÍMBOLO	PARÂMETRO	SIGNIFICADO
a	**a[1]**	Raio das bobinas de captação
d	**a[2]**	Separação das bobinas de captação superior e inferior do centro
A	**a[3]**	Amplitude do sinal de amostra
dx	**a[4]**	Deslocamento da posição da amostra em relação ao centro do gradiômetro
B	**a[5]**	Medida do efeito da extremidade da haste de amostra

Fonte: (MANUAL, 2015)

Esses parâmetros podem ser editados na tabela localizada no canto inferior direito do segundo painel frontal, abaixo da caixa amarela “function”, como pode ser visto na figura 9.

Cada parâmetro pode ser atribuído como livre ou fixo digitando “y” ou “n” na segunda coluna. Os parâmetros livres serão variados durante o ajuste, enquanto os parâmetros fixos não. Cada parâmetro também deve receber valores iniciais, coluna “start a[i]”, bem como um intervalo para o algoritmo explorar, colunas “amin[i]” e “amax[i]”. O resultado do ajuste para cada parâmetro é dado na coluna “fitted a[i]”.

4.6.3. Multipol

Neste método de ajuste temos uma equação para cada ponto no scan,

EQUAÇÃO 8: Equação modelo Multipol para cada ponto

$$y_i = \sum_{j=1}^{N} a_j f_j(x_i)$$

onde $\mathbf{x_i}$ é a posição, $\mathbf{y_i}$ é o sinal e $\mathbf{f_j}$ é um conjunto de funções de base, cada uma com um coeficiente de contribuição $\mathbf{a_j}$. A combinação de todos os pontos nos dá uma equação matricial para resolver a expressão:

EQUAÇÃO 9: Expressão a ser resolvida com a combinação de todos os pontos

$$A \times x = b$$

onde importa encontrar **x** de modo que minimize:

EQUAÇÃO 10: Expressão de aproximação entre dado experimental e teórico

$$r \equiv |A \times x - b|$$

No método FIT_{RMS} temos apenas uma função de base dada pela equação 6. No método Multipol utilizamos não apenas essas funções, mas também derivadas até

a ordem definida pelo usuário, sendo oito a ordem máxima. O cálculo das derivadas das funções requer um alto poder de computação, sendo necessário rodar o software do sistema em computador com processador e memória adequados, para evitar que o computador fique processando estes dados por um longo tempo, inviabilizando a realização de outras importantes tarefas para a manutenção do equipamento funcionando.

4.7. Desvios nas medições

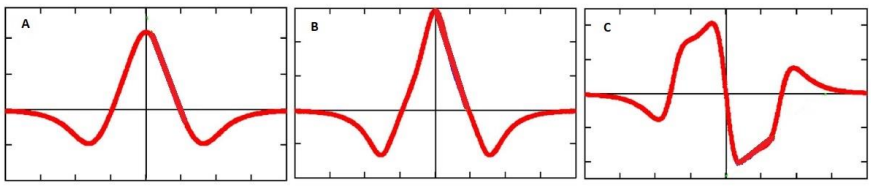
As equações utilizadas para os cálculos de magnetização são idealizadas para quando a amostra é adequadamente representada por um ponto de dipolo no eixo de medição do sistema, ou seja, uma amostra homogeneamente magnetizada que ocupa apenas uma pequena porcentagem do volume do conjunto das bobinas captadoras e está devidamente centrada, mas para amostras da vida real estes requisitos raramente são satisfeitos.

Para a grande maioria dos casos são necessárias correções em que o sinal da amostra é aproximado por um dipolo ideal perfeitamente posicionado no centro do porta-amostras.

O conhecimento dos diversos fatores que influenciam no sinal da amostra, como descritos na introdução deste trabalho, permite maior precisão nas medições de magnetização real, virtualmente limitadas pelos diversos aspectos já mencionados.

Por exemplo, na figura 10, é possível observar três curvas de fluxo magnético de uma mesma amostra, que são diferentes uma da outra devido exclusivamente a dois fatores: Orientação mecânica da amostra e deslocamento radial em relação ao eixo z, ou seja, deslocamento da amostra do centro das bobinas.

FIGURA 10: Curvas de fluxo magnético



Fonte: (STAMENOV E COEY, 2006 – adaptada)

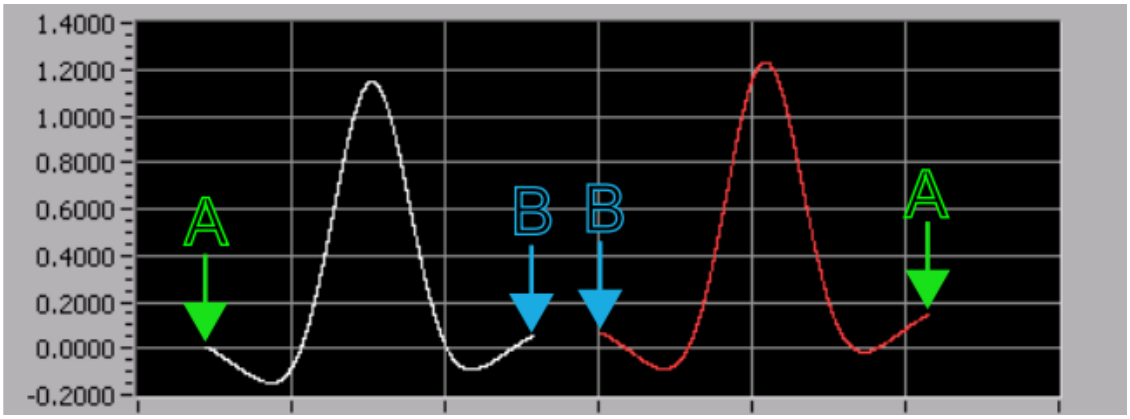
Em **A**, o fluxo magnético devido a um dipolo pontual situado no centro do sistema e orientado ao longo do eixo z de forma perfeita, representando uma varredura boa. Em **B**, o fluxo magnético de uma amostra radialmente deslocada (fora do centro das bobinas de captação) e orientada ao longo do eixo z. Em **C** temos o fluxo magnético da mesma amostra radialmente deslocada e orientada perpendicularmente ao eixo z.

4.8. Subtração do ruído magnético de fundo

Antes de entrarmos diretamente no foco da pesquisa que visa, sobretudo, o tratamento da curva de fluxo magnético através de modelos de ajustes, precisamos mencionar um tratamento que é necessário ser realizado no software do equipamento antes de proceder às medições. Trata-se de subtrair dos resultados um desvio de fundo (*background drift*), que é uma pequena variação do fluxo magnético não proveniente da amostra, e sim da instabilidade do campo magnético causado por diversos fatores, entre eles por uma corrente parasita presente na bobina supercondutora geradora do campo magnético.

Embora o *drift* seja uma conseqüência inevitável da natureza não ideal das juntas e fios supercondutores dentro do circuito magnético, o software de controle compensa este sinal durante uma rotina de medição. A subtração do *drift* é provavelmente a parte mais importante da medição no tratamento inicial dos dados. À medida que a amostra se move para cima e para baixo através das bobinas de captação, um gráfico como demonstrado abaixo, na figura 11, é produzido. Os pontos marcados com (A) são equivalentes a uma mesma posição da amostra, ambos representam a parte inferior do gradiômetro. Os pontos marcados com (B) também são equivalentes em posição e representam o ponto mais alto do gradiômetro. A amostra começa e termina na mesma posição, logo, o sinal da amostra deveria ser o mesmo em ambos os pontos (A). Quaisquer diferenças entre esses pontos, conforme podemos ver na figura abaixo é devido ao *background drift*.

FIGURA 11: Gráfico tensão V(SQUID) vs posição (x-pos): Curvas de subida, em branco, e descida, em vermelho, da amostra com seus pontos iniciais (A) e finais (B).



Fonte: (MANUAL, 2015)

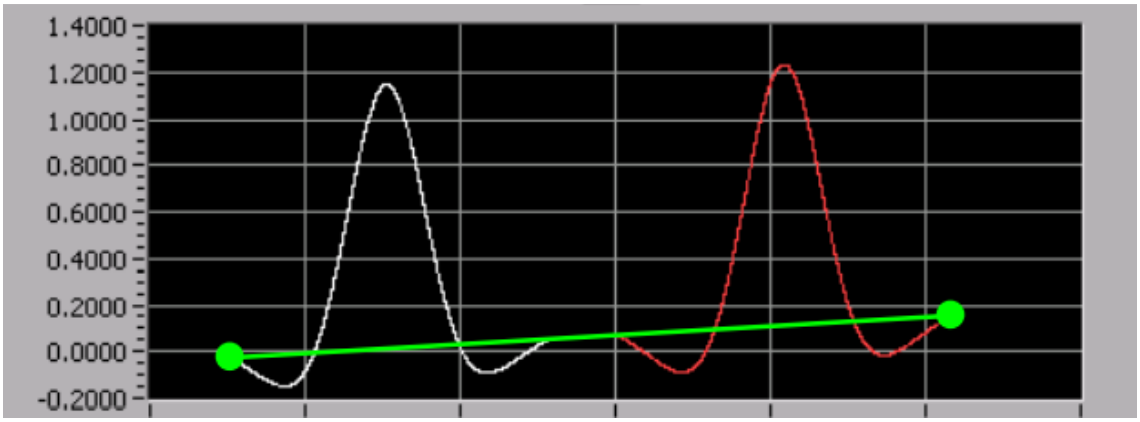
O desvio é linear ao longo dos poucos segundos que leva para realizar a varredura. A média dos três primeiros pontos é calculada para fornecer um ponto inicial (A) confiável e o mesmo cálculo é realizado com os três últimos pontos para fornecer um ponto final (B). Caso a amostra fosse mantida estacionada observar-se-ia uma reta oriunda deste *drift*.

Em seguida, uma linha reta é traçada entre os pontos inicial e final e essa linha é subtraída da varredura, como está demonstrado na figura 12:

Há três maneiras de tratar matematicamente o *background drift*: Automaticamente, manualmente ou simplesmente não fazer tratamento algum. Para os fins desta pesquisa, o *drift* foi compensado no modo automático, que é o método padrão.

Para compensar o *drift* manualmente, uma equação de reta é definida pelo usuário por meio de duas caixas no software, **m** e **dy**, de modo que **m** representa o coeficiente linear e **dy** representa o coeficiente angular da reta no gráfico tensão vs posição. Esta linha então é subtraída da varredura.

FIGURA 12: Gráfico tensão vs posição: Linha reta entre os pontos iniciais (A) das curvas de subida e descida da varredura.



Fonte: (MANUAL, 2015)

5 – Resultados e discussão

5.1. Tratamento dos dados de magnetização em função do campo magnético aplicado.

Como o método padrão de ajuste dos scans realizado pelo software não é o FIT_{RMS} foi necessário realizar sua calibração. Para a realização desta atividade comparou-se os valores do Multipol com aqueles obtidos com o FIT_{RMS}. Para a realização deste trabalho utilizou-se a amostra de óxido de disprósio (Dy_2O_3). Para se comparar os resultados obtidos com dados da literatura, os dados obtidos devem ser convertidos em unidades de magnetização molar, em múltiplos de 1 mol de magnétons de Bohr ($N\beta$).

O primeiro tratamento realizado nesta medição foi a transformação da unidade de medida do campo magnético. O LabVIEW fornece os dados do campo magnético aplicado em Tesla, que é a unidade do sistema internacional. Para transformar o campo de Tesla para Oersted, que é a unidade do sistema CGS (centímetro, grama, segundo), pelo qual geralmente os cálculos são realizados, multiplicamos o valor do campo em Tesla por 10.000.

Em seguida procedemos ao cálculo da magnetização molar, onde é necessário primeiramente multiplicar a magnetização, que é o dado bruto fornecido pelo

equipamento por 1000, fazendo-se a conversão de Am^2 para meu (emu tem como unidade cm^3). Em seguida dividir este valor pelo número de mols presentes na amostra (massa da amostra / massa molar) Ou seja:

Magnetização molar = Magnetização x 1000 / (0,1058 g / 373,0 g mol^{-1})

Desta forma obtemos a magnetização molar em unidades CGS.

Para magnetização molar em mols de magnétons de Bohr (Nβ), basta dividir a magnetização molar por 5585, uma vez que este é o valor do magnéton de Bohr (9,274009994 x 10^{-24} J/T) multiplicado pelo número de Avogadro (6,02 x 10^{23} mol^{-1}). Ou seja:

(9,274009994 x 10^{-21}ergG^{-1}) x (6,02 x 10^{23} mol^{-1}) = 5585 erg G^{-1} mol^{-1}. Logo:

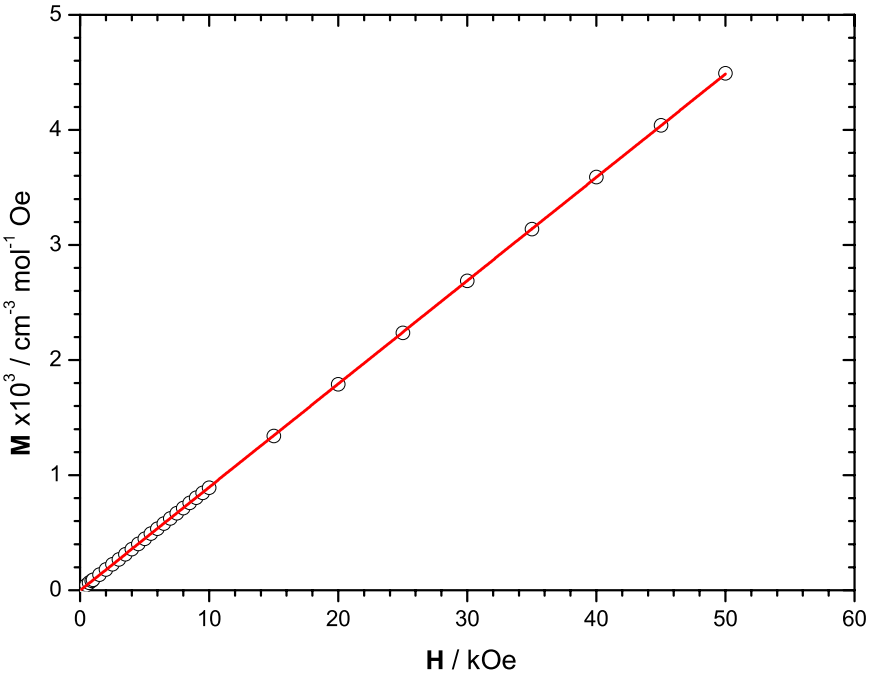
Magnetização em unidades Nβ = magnetização molar / 5585

Tendo calculado a magnetização por mol, é possível se encontrar a susceptibilidade molar ($\chi = \partial M/\partial H$, onde M é a magnetização molar e H o campo magnético em Orsted), uma vez que a susceptibilidade é o ângulo de inclinação da reta formada pela união dos pontos do gráfico de magnetização molar em função do campo magnético aplicado. Este tratamento pode ser realizado pelo fato da curva de magnetização em função do campo ser uma reta.

O coeficiente angular da função que ajusta estes pontos é 89,751 x $10^{-3}$$cm^3$ mol^{-1} Oe, logo este é também o valor da susceptibilidade molar.

Este resultado encontrado está de acordo com a susceptibilidade molar registrada na literatura para o óxido de disprósio, Dy_2O_3, que é χ_M = +89,600 x $10^{-3}$$cm^3$ mol^{-1} Oe a 295K (HAYNES, 2015), o que demonstra que o equipamento está calibrado, considerando-se um erro de 0.168%.

FIGURA 13: Curva de magnetização molar vs campo magnético realizada a 295 K. A linha contínua representa o melhor ajuste. Equação da reta: M = -2.14982 + 89,751x10^{-3}H.



Para o cálculo da susceptibilidade paramagnética molar, ou seja, descontar da susceptibilidade molar a contribuição diamagnética, basta somar ao valor do coeficiente angular da reta magnetização molar vs campo (susceptibilidade molar), o valor da divisão da massa molar da amostra por 2 x 10^6 :

$\chi_{para\ molar}$ = (coef. angular ajuste magnetização molar vs campo) + (MM / 2x 10^6)

$$\chi_{para\ molar} = 89{,}937 \times 10^{-3} cm^3\ mol^{-1}\ Oe$$

Este valor aumenta um pouco o erro entre o valor medido e aquele aceito como correto. Com esta correção o erro relativo chega a 0,376%.

5.1.1. Calibração do método de ajuste FITrms

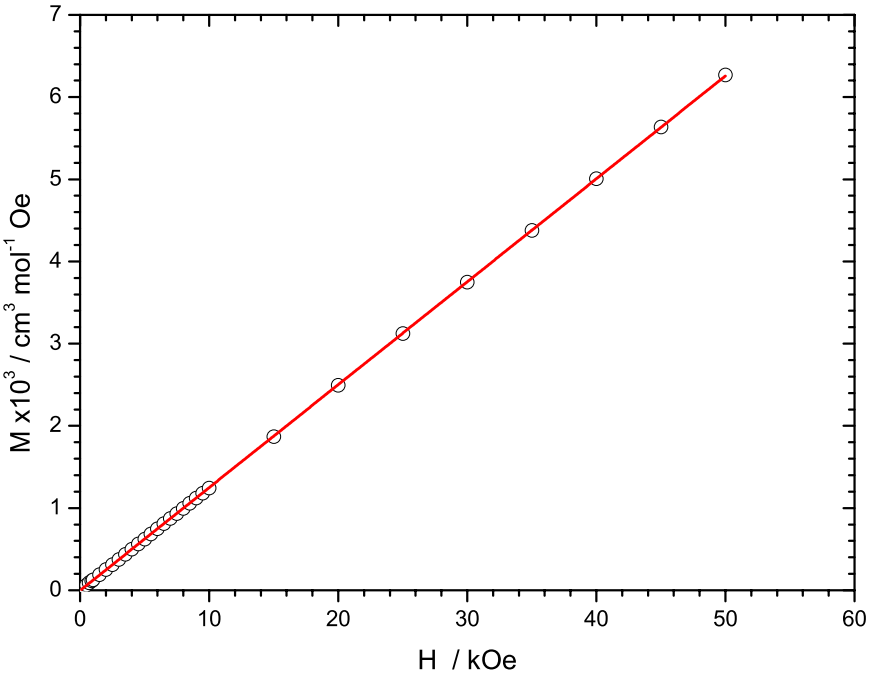
Utilizando-se os mesmos scans do método Multipol descritos no item anterior, foram refeitos os ajustes pelo método FIT_{RMS}. Para cada valor de campo foram feitos

3 scans, sendo que os valores apresentados aqui são a média destes três resultados para cada valor de campo magnético.

Depois dos ajustes obteve-se um valor que foi calibrado a partir dos dados obtidos pelo método Multipol.

Na figura 14 pode-se observar a reta que mostra os valores da magnetização obtida a partir dos ajustes dos scans pelo método FIT_{RMS}. O *fiting* destes dados por uma reta nos fornece o valor da susceptibilidade da amostra pelo método FIT_{RMS}.

FIGURA 14: Magnetização molar (FITrms) vs campo (equação da reta: M = -2.710 + 125,20x10^{-3}H)

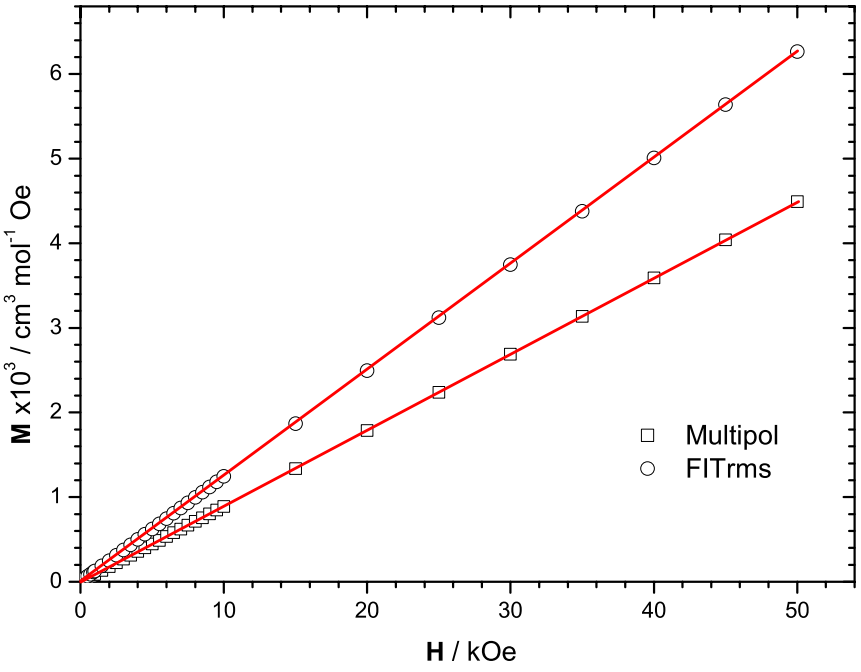


O coeficiente angular da função que ajusta os pontos deste gráfico é 125,20 x $10^{-3}cm^3$ mol^{-1}. Este valor é bem diferente daquele esperado para o Dy_2O_3, (+89,600 x $10^{-3}cm^3$ mol^{-1}), comprovando que a utilização deste método de ajuste do scan não está calibrado. O gráfico a seguir (figura 15), mostra as duas curvas, onde os ajustes das curvas de magnetização molar dos dois gráficos são mostrados juntos, mostrando facilmente a diferença no coeficiente angular das retas concorrentes, e consequentemente a susceptibilidade de ambas.

A partir daqui é que efetivamente começamos um estudo para corrigir o ajuste FIT_{RMS}, de modo que as duas retas dos ajustes lineares passassem a ser coincidentes

ao invés de concorrentes. Este estudo trata, portanto, da tentativa de encontrar algum fator que, inserido na equação modelo de ajuste do FIT_{RMS}, tal como pode ser observado na caixa amarela circulada de preto da figura 9, corrija o ajuste FIT_{RMS} fazendo com que a reta de magnetização teórica (média FIT_{RMS}) se torne o mais próximo possível da reta de magnetização experimental aceita como sendo aquela já calibrada (magnetização Multipol).

FIGURA 15: Curva de magnetização molar vs campo magnético obtida pelo método Multipol e FIT_{RMS} vs campo.



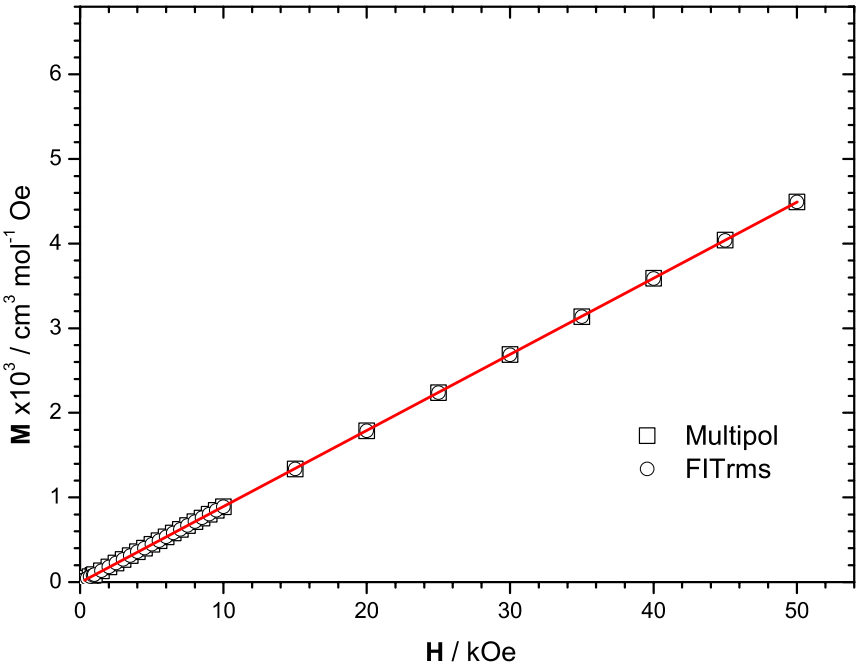
Para tanto, iniciamos a correção do ajuste FIT_{RMS} procurando um valor (x) que quando multiplicado ao valor da média do ajuste FIT_{RMS}, desse como resultado o valor de magnetização Multipol:

$$FIT_{RMS} \times x = M_{multipol}$$

Assim encontramos um valor (x) para cada um dos 35 pontos da medição. Calculamos então a média de todos os valores, onde obtivemos o valor (média de x) igual a 0.71658. Este é, portanto, o fator de correção que inserido na equação modelo

do FIT_{RMS}, fará o valor do ajuste FIT_{RMS} alcançar o valor de magnetização Multipol. Este fator foi suficiente para corrigir o ajuste FIT_{RMS}, tal como está evidenciado abaixo, na figura 16:

FIGURA 16: Curva de magnetização molar Multipol e magnetização molar FIT_{RMS} corrigido (fator de correção = 0.71658) vs campo magnético



A partir dos dados mostrados acima é possível observar que existe uma ótima correlação entre os valores obtidos a partir do modelo FIT_{RMS} e o Multipol, demonstrando que o valor FIT_{RMS} está calibrado.

5.2. Tratamento dos dados de magnetização em função da variação de temperatura.

Tendo finalizado o tratamento das medidas da magnetização em função do campo magnético, procedemos então ao tratamento das medidas de magnetização em função da variação de temperatura.

Aqui na verdade está o foco principal deste trabalho. Como mencionado anteriormente, para este tipo de caracterização magnética, onde a temperatura varia

em uma extensa faixa, de cerca de 4 K até a temperatura ambiente, observamos um desvio nas medidas devido ao efeito de dilatação ou contração do conjunto porta amostra, formado por uma haste de aço inoxidável 316, cujo coeficiente linear de expansão térmica é de aproximadamente (α_l) é 16.0°C^{-1} x 10^{-6}, e um porta-amostras de polietileno (canudinho de plástico), tal como exibido na figura 4, cujo coeficiente linear de expansão térmica (α_l) é 145–180°C^{-1} x 10^{-6}.

O efeito prático que a dilatação ou contração do conjunto porta amostra apresenta é que a amostra perde sua centragem. Uma vez fora do centro, o sinal medido da amostra passa a apresentar desvio devido ao fato da amostra já não se aproximar, como esperado, das bobinas de captação. Esse efeito faz com que um lado do porta-amostras chegue mais perto do sistema de medição (gradiômetro) que o outro.

O desvio associado à expansão/contração térmica vai depender da temperatura na qual a amostra foi centrada. Obviamente que se a amostra foi centrada a baixa temperatura, o conjunto porta amostra irá dilatar quanto mais à temperatura da haste se aproxima da temperatura ambiente. Do contrário, se amostra foi centrada a alta temperatura (300K), o conjunto porta-amostras irá contrair à medida que a temperatura diminui.

O modelo padrão de ajuste da curva de magnetização teórica utilizado pelo software do equipamento é o ajuste Multipol. Este é, como o nome indica um modelo de ajuste multipolar, que transforma o sinal de dipolo em multipolos através das derivadas da função de base, segundo a ordem definida pelo usuário. Quanto maior a ordem, mais complexos são os cálculos de ajuste. Como padrão o ajuste Multipol está na ordem 1, sendo que o usuário pode variar este grau até 6, em unidades inteiras. Na ordem padrão do ajuste Multipol (ordem 1) o software não consegue realizar o ajuste da curva de magnetização em função da variação da temperatura devido aos efeitos de expansão térmica, que como mencionado, fazem com que a amostra fique fora do centro.

Lembrando que, para este estudo, a magnetização em função da temperatura da amostra de óxido de disprósio, foi centrada a temperatura de 50K.

É também foco desta pesquisa corrigir o modelo de ajuste FIT_{RMS} de modo a fazer com que este modelo possa ajustar a curva de magnetização em função da

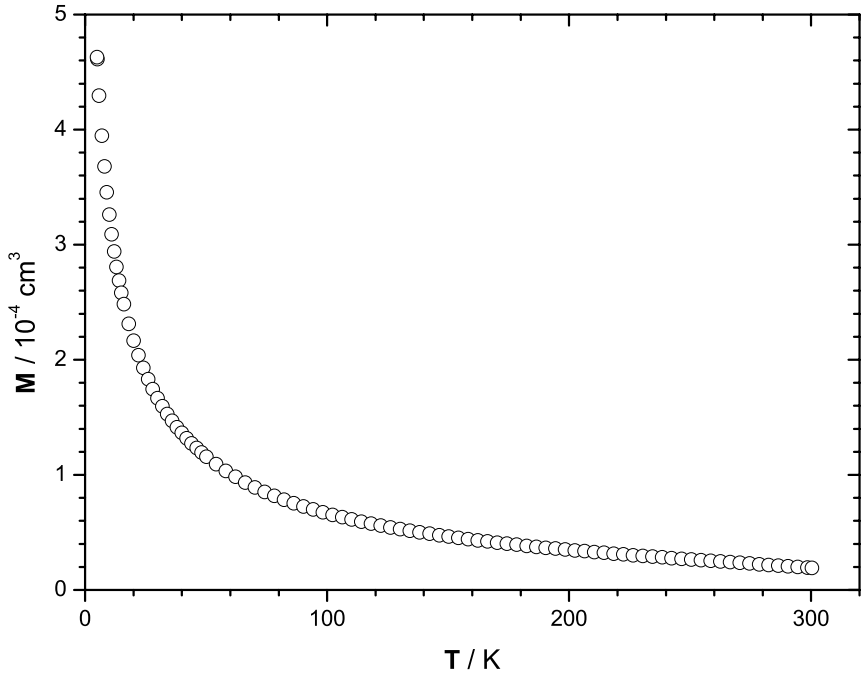
temperatura, mesmo com a amostra fora de centragem, o que não é possível fazer através do padrão do modelo de ajuste Multipol em baixas ordens (menor que 3).

A partir daqui serão apresentados os tratamentos que foram realizados com as medidas da magnetização em função da temperatura, tal como foi mostrado o tratamento das medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado.

O primeiro tratamento realizado foi a transformação da unidade de medida do campo magnético de Tesla para Oersted, multiplicando o valor do campo em Tesla por 10.000.

A seguir temos a figura 17, onde é demonstrada a curva da magnetização sem qualquer tratamento, (magnetização Multipol), em função da temperatura:

FIGURA 17: Curva de magnetização vs temperatura realizada a um campo de 1000 Oe.



Em seguida procedemos ao cálculo da magnetização molar:

$$\text{Magnetização molar} = M_{Multipol} \times 1000 \times (MM/m_{(g)})$$

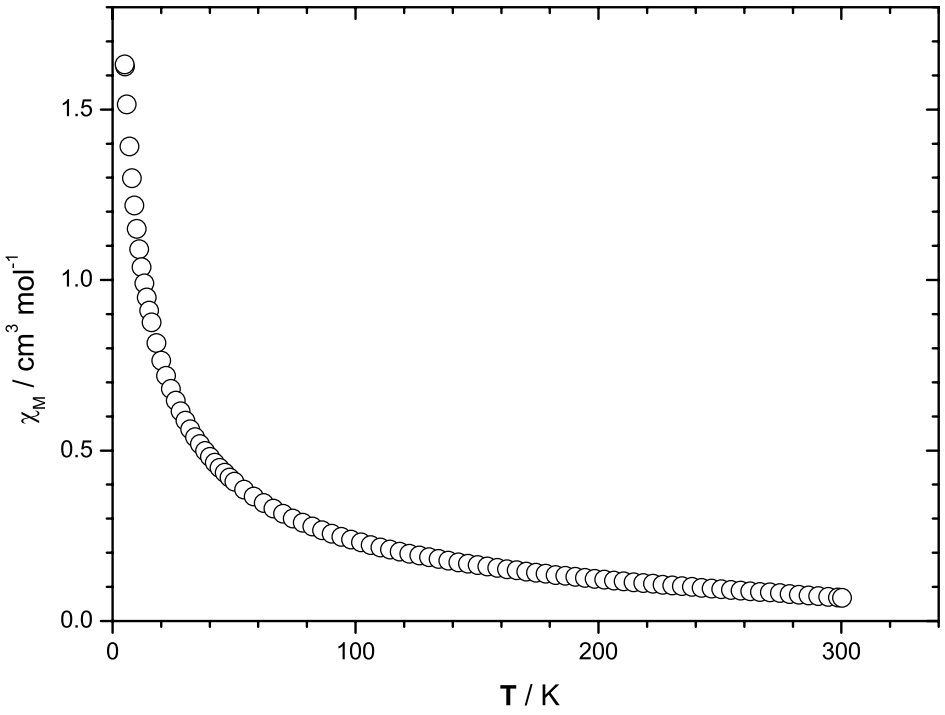
Com os dados da magnetização molar em mãos, podemos então proceder ao cálculo da susceptibilidade molar, dividindo o valor da magnetização molar pelo campo magnético aplicado.

$$\chi_M = \text{magnetização molar Multipol / campo (Oe)}$$

Descontando do valor da susceptibilidade molar a contribuição diamagnética, temos a susceptibilidade paramagnética molar (Figura 18):

$$\chi_{para\ molar} = \chi_M + (M / 2 \times 10^6)$$

FIGURA 18: Curva de susceptibilidade magnética molar (χ) em função da temperatura obtida com o ajuste dos scans pelo método Multipol.



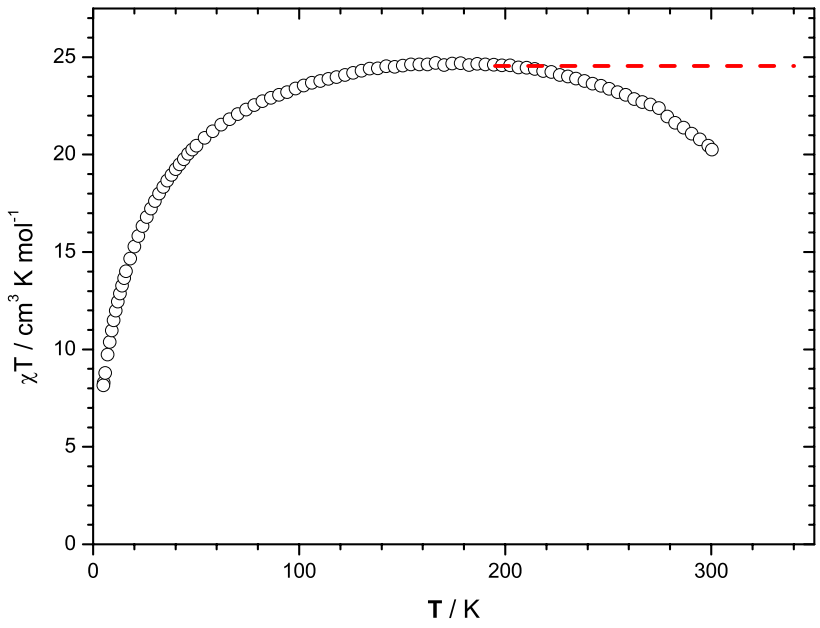
5.2.1. Produto susceptibilidade x temperatura (χT)

Uma vez com os dados da susceptibilidade paramagnética molar, multiplicamos a este valor o valor da temperatura. Temos então o principal parâmetro

a ser analisado em uma caracterização magnética, o produto susceptibilidade x temperatura (χT vs T), como demonstrado a seguir, na figura 19.

A susceptibilidade é inversamente proporcional à temperatura e, portanto, dependente dela (lei de Curie). O produto **χT** é na verdade um artifício matemático para tornar a susceptibilidade independente da temperatura para uma série de compostos. Quando a lei de Curie não é obedecida espera-se a presença de outros fatores magnéticos como acoplamento spin-orbita, interações magnéticas entre centros metálicos, transições de spin, dentre outros.

FIGURA 19: Curva do produto χT vs T para a amostra de Dy_2O_3.



A reta tracejada em vermelho na figura 19 foi desenhada para representar, de maneira aproximada, como seria a continuação da curva de **χT** vs T, a partir da temperatura de aproximadamente 150 K, caso não houvesse o desvio devido a expansão térmica do conjunto porta amostra. Neste valor de temperatura observa-se um produto χT igual a 24,69 cm^3 K mol^{-1}. Esta diminuição ocorre devido exclusivamente a perda de centragem da amostra, que como explicado anteriormente, acontece por causa da dilatação da haste de aço e do porta-amostras de polietileno. A curva de **χT** desce a partir da temperatura mencionada acima, ao invés de ter

comportamento semelhante ao demonstrado em vermelho. Esperava-se um valor de **χT** igual a 28,18 cm^3 K mol^{-1} (2 íons Dy^{3+}) a temperatura ambiente, conforme mostrado na introdução deste manuscrito, porém observa-se que a alta temperatura o valor de susceptibilidade medido é bem menor que este, pois o modelo de ajuste do scan (Multipol ordem 1) não consegue compensar a falta de centragem da amostra. Não existe explicação física, baseada nas características magnéticas desta amostra, para a presença desta diminuição do produto χT quando a amostra é aquecida.

A seguir temos as figuras 20 e 21, do gráfico do segundo painel frontal do LabVIEW, referente aos dados experimentais medidos. A figura 20 é do segundo scan realizado no ponto 30, que está na temperatura na qual a amostra foi centrada, 50 K. Nesta imagem é possível observar que, quando a amostra está centrada, o centro da curva está na posição 0 do eixo x (no centro da bobina central do gradiômetro). Lembrando que o eixo y desta curva nada mais é que a tensão do sensor SQUID ao qual é proporcional ao fluxo magnético oriundo da presença da amostra dentro do gradiômetro.

A figura 21 é referente ao segundo scan realizado no ponto 80, a temperatura de 250K. Nesta imagem observa-se como o centro da curva de tensão do sensor SQUID versus a posição relativa no gradiômetro se deslocou em relação a posição 0 do eixo x do gráfico. O máximo da curva encontra-se a 0,23 cm do centro do sistema de medição (bobina central do gradiômetro).

FIGURA 20: Ponto 30 – Gráfico segundo painel frontal LabVIEW. Curva da tensão do sensor SQUID em função da posição da amostra em relação ao gradiômetro.

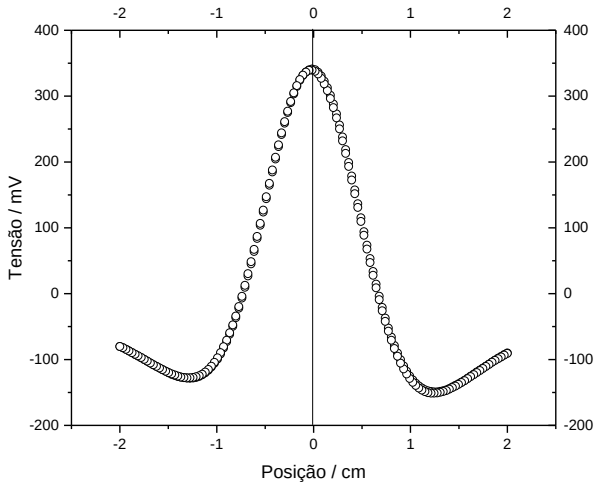
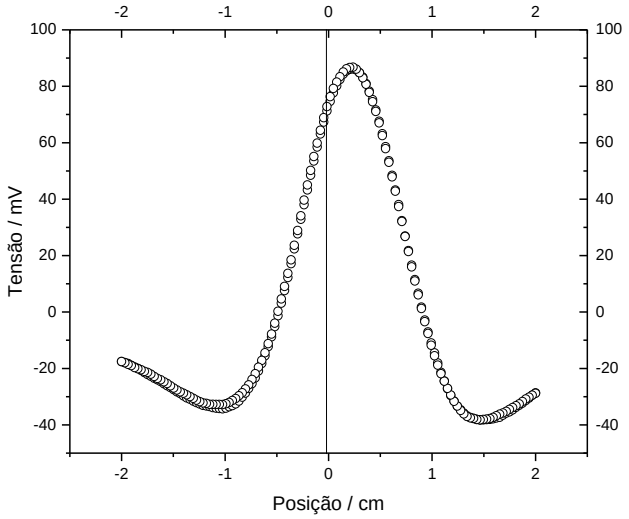


FIGURA 21: Ponto 80 – Gráfico segundo painel frontal LabVIEW. Curva da tensão do sensor SQUID em função da posição da amostra em relação ao gradiômetro.

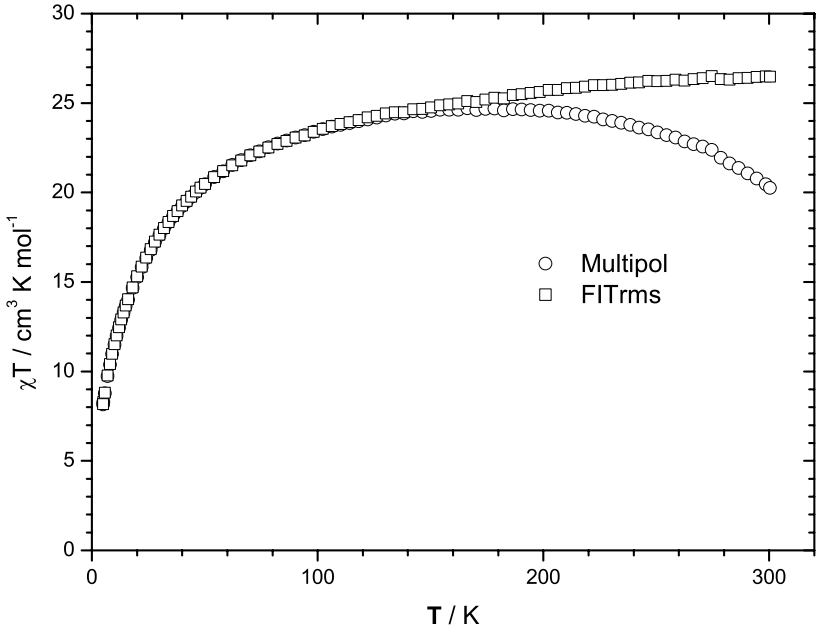


5.2.2. Ajuste FIT_{RMS} para magnetização em função da variação de temperatura

O modelo FIT_{RMS} apresenta em sua equação uma variável associada a presença de um possível deslocamento do centro do gradiômetro (equação 6). De forma a verificar a efetividade da utilização deste modelo para a compensação da dilatação da amostra foi realizado o tratamento dos scans utilizando esta metodologia.

A seguir, na figura 22, é possível observar que, realizando-se o ajuste dos scans pela metodologia FIT_{RMS} e com o parâmetro de calibração determinado no passo anterior, é possível obter uma curva que representa, de forma mais fidedigna, a curva do produto χT vs T para a amostra de óxido de disprósio. A temperatura ambiente observa-se um valor de 26,48 cm^3 K mol^{-1}, valor este bem mais próximo do esperado para 2 íons Dy^{3+} isolados magneticamente.

FIGURA22: Produto χT vs T para a amostra de óxido de disprósio com as duas metodologias estudadas.



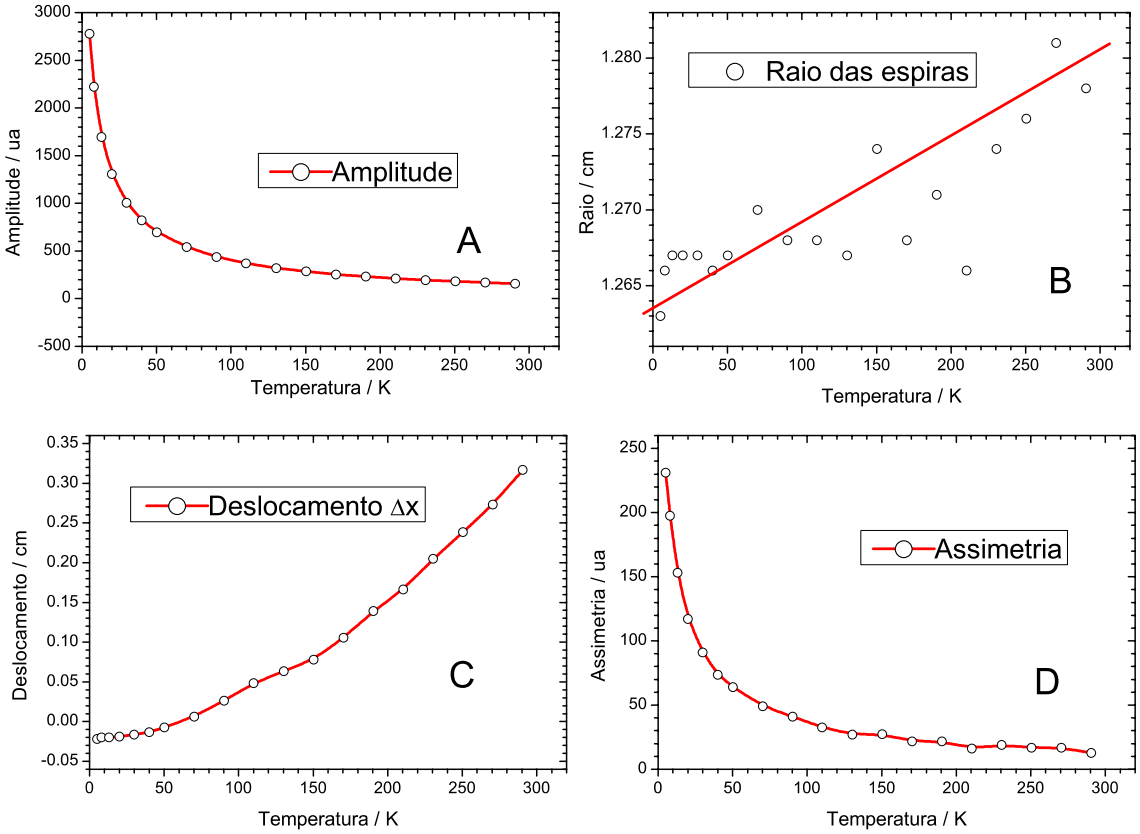
A partir do gráfico mostrado na figura 22 é possível observar que a metodologia FIT_{RMS} reproduz bem melhor as propriedades magnéticas da amostra de óxido de disprósio estudada, isso se deve ao fato de que a alta temperatura a dilatação da haste causa um deslocamento do scan, o que faz com o que modelo Multipol não ajuste de forma apreciável os dados. Como estas medidas foram realizadas a partir de uma centragem a baixa temperatura, não se observa diferenças significantes entre os dois modelos utilizados, o que corrobora com a ideia proposta.

5.2.3. Estudo dos dados obtidos com o ajuste FIT_{RMS}

A utilização do modelo FIT_{RMS} para o ajuste das curvas fornece a dependência das variáveis presentes no mesmo em função da temperatura, para as curvas de magnetização em função da temperatura (ver tabela 2 e equação 7).

A figura 23 sintetiza a variação destes parâmetros em função da temperatura. Apenas o parâmetro de separação entre as bobinas foi mantido constante.

FIGURA 23: Curva de dependência dos parâmetros dos ajustes do modelo FIT_{RMS} em função da temperatura. Os traçados sobre os pontos são apenas guias para uma melhor visualização das tendências.



Com o aumento da temperatura observa-se uma diminuição do valor do parâmetro Amplitude e Assimetria (gráficos A e D na figura 23). No caso do parâmetro Amplitude este efeito é esperado visto a diminuição do valor da magnetização com o aquecimento da amostra e consequente maior agitação térmica. Esta agitação desalinha os spins, fazendo com que a resultante na direção do campo magnético seja menor. No caso do parâmetro de assimetria acredita-se que esta diminuição de sua contribuição a baixa temperatura esteja associado ao fato da amostra não mostrar uma forma esférica. A baixas temperaturas este efeito é mais susceptível, visto que a magnetização é maior nesta faixa de temperatura. A variação do raio das espiras do gradiômetro (gráfico B da figura 23) apresenta uma variação muito pequena, algo na ordem de 1,5%, podendo neste caso ser desprezada. Como o gradiômetro do equipamento é composto de um fio supercondutor mantido a temperatura abaixo de 4,2K não se espera nenhum tipo de dilatação do mesmo com o resfriamento da amostra. Neste caso não existe explicação física para esta mudança, podendo este

parâmetro ter sido mantido constante durante esta análise. O fator mais importante para esta análise é a variação de distância do centro do gradiômetro (gráfico C da figura 23). Observa-se claramente que ocorre um aumento deste parâmetro com o aumento da temperatura. Como nestas medidas a amostra foi centrada a 50K o valor de Δx nesta temperatura é igual a 0. Com o resfriamento da amostra, e conseqüentemente da parte interna do criostato, o parâmetro Δx se torna negativo devido ao resfriamento da haste que comporta o porta-amostras. Com o aquecimento o inverso acontece, causando um deslocamento de até 3,17mm, acarretando o que foi observado nas medidas tratadas com o método Multipol.

6 – Conclusão e perspectivas

O tratamento matemático dos scans é uma das etapas mais importantes para a determinação da magnetização de uma amostra. Neste trabalho foi realizada uma comparação entre os valores obtidos através de dois modelos de ajustes destas curvas. A presença de dilatação e consequente perda de centragem da amostra dificulta a determinação da magnetização quando se utiliza o modelo Multipol em ordem 1, que é padrão para o equipamento. O modelo FIT_{RMS} neste caso se mostra mais vantajoso, pois consegue reproduzir a variação do fluxo magnético quando a amostra é deslocada pelas bobinas de medição (scan), porém este modelo não era calibrado, o que foi resolvido com a realização da calibração.

Como o modelo FIT_{RMS} apresentou esta vantagem, duas abordagens podem ser realizadas, sendo a primeira a inserção dos parâmetros de calibração no software e a consequente utilização desta metodologia para a realização de todas as medidas. Uma segunda abordagem, que já mostrou alguns interessantes resultados, não mostrados aqui, seria o aumento da ordem no modelo Multipol. Observou-se que ordens iguais ou maiores que 4 ajustam bem as curvas de variação do fluxo magnético em função da posição da amostra (scans), porém falta a realização de mais estudos, principalmente em relação ao impacto da demanda computacional.

Uma terceira solução, inclusive já estudada para este equipamento, mas não abordada neste trabalho, é a correção dinâmica do sistema de posicionamento da

amostra. Como mostrado no gráfico C da figura 23 é possível prever a dependência da dilatação da haste do porta-amostras em função da temperatura. A implementação de uma correção, via software, do sistema de posicionamento da amostra apresentou bons resultados, independente do modelo de ajuste dos scans.

Para medições com sensores de alta sensibilidade é importante se conhecer o efeito que cada fator causa na medição, para a partir de então, poder se estudar uma forma de corrigir os diversos desvios, afim de se aproveitar ao máximo a sensibilidade do equipamento e se obter resultados com valores mais confiáveis da magnetização de amostras.

Referências

ALMEIDA, W. B. DE; SANTOS, H. F. DOS. Modelos Teóricos para Compreensão da Estrutura da Matéria. **Química Nova na Escola**, v. 4, p. 6–13, maio 2001.

BARTH, A. **Magnetic and structural properties of the Gd/Ni-bilayer-system**. [s.l.] Universit¨at Konstanz, 2007.

BHATT, V. (2015). **Essentials of Coordination Chemistry: A Simplified Approach with 3D Visuals**. In Essentials of Coordination Chemistry: A Simplified Approach with 3D Visuals. https://doi.org/10.1016/C2014-0-04361-4

BENATTI, K. A.; RIBEIRO, A. A. O Método de Levenberg-Marquardt para o Problema de Quadrados Mínimos não Linear. **Simpósio de Métodos Numéricos em Engenharia**, n. 2, p. 7, 2017.

BUCHNER, M. et al. Tutorial: Basic principles, limits of detection, and pitfalls of highly sensitive SQUID magnetometry for nanomagnetism and spintronics. **Journal of Applied Physics**, v. 124, n. 16, p. 1–13, 2018.

CALLISTER, W. (2018). **17 / Thermal Properties**. In Materials Science and Engineering (pp. 713–729)

CHEN, D. X.; SKUMRYEV, V.; BOZZO, B. Calibration of ac and dc magnetometers with a Dy2O3 standard. **Review of Scientific Instruments**, v. 82, n. 4, 2011.

CHILTON, N. F.; ANDERSON, R. P.; TURNER, L. D.; SONCINI, A.; MURRAY, K. S. (2013). **PHI User Manual v3**. J. Comput. Chem., 34, 1164–1175.

CHILTON, N. F. (2022). **Molecular Magnetism**. In Annual Review of Materials Research (Vol. 52). https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-081420-042553

CRABTREE, R. H. (2005). **The Organometallic Chemistry of the Transition Metals**. In The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. https://doi.org/10.1002/0471718769

DA CUNHA, T. T., STUMPF, H. O., PEREIRA, C. L. M., PEDROSO, E. F., & NUNES, W. C. (1776). **Síntese, Caracterização E Estudo Das Propriedades Magnéticas De Um Polímero De Coordenação Contendo Cobalto(II) E Cobre(II).** Química Nova, 35(9), 1776–1781. http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2012/vol35n9/13-AR12114.pdf?agreq=oxalato cobalto&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq

DUWARD SHRIVER & PETER ATKINS. (2008). **Quimica Inorgânica** (4a). Bookman.

EISBERG, R. RESNICK, R. **Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 1ª ed. [s.l.] GEN LTC, 1979.

GUEDES, G. P., ALLÃO, R. A., MERCANTE, L. A., VAZ, M. G. F., & NOVAK, M. A.

(2010). **Compostos magnéticos moleculares - O desenvolvimento de novos materiais magnéticos nanoestruturados**. Quimica Nova, 33(8), 1756–1764. https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000800024

HAYNES, W. M. **Handbook of Chemistry and Physics**. 95. ed. London: CRC Press, 2015.

HOROWITZ, J. M., & ENGLAND, J. L. (2017). **Spontaneous fine-tuning to environment in many-species chemical reaction networks.** Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 114(29), 7565–7570. https://doi.org/10.1073/pnas.1700617114

JONES, C. J. **A Quimica Dos Elementos Dos Blocos D e F**. Bookman, , 2002.

KITTEL, CHARLES, AND P. M. (2018). **Introduction to Solid State Theory**. John Wiley& Sons.

KOCH, H. Squid Sensors. **Sensors: A Comprehensive Survey**, v. 5, p. 381–445, 2008.

LEWIS, L. H.; BUSSMANN, K. M. A sample holder design and calibration technique for the quantum design magnetic properties measurement system superconducting quantum interference device magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 67, n. 10, p. 3537–3542, 1996.

MANUAL, U. S700X SQUID Magnetometer. n. September, 2015.

MARCEL NOVAES; NELSON STUDART. **Mecânica Quântica Básica**. 1ª ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2016. v. 1

MATTIS, D. C. **The theory of magnetism : an introduction to the study of cooperative phenomena**. [s.l.] Harper & Row, 1965.

MAURO PERFETTI. Cantilever torque magnetometry on coordination compounds: from theory to experiments. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 348, p. 171–186, 2017.

MORELLO, A. et al. Automated and versatile SQUID magnetometer for the measurement of materials properties at millikelvin temperatures. **Review of Scientific Instruments**, v. 76, n. 2, 2005.

MORITA, T., & ASSUMPÇÃO, R. (2007). **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança e descarte de produtos químicos**. 1–336.

OLIVIER KAHN. **Molecular Magnetism**. revisada ed. Nova Jersey: Wiley, 1993.

PARENTE, F. A. G., DOS SANTOS, A. C. F., & TORT, A. C. (2013). **Os 100 anos do átomo de Bohr.** Revista Brasileira de Ensino de Fisica, 35(4), 1–8. https://doi.org/10.1590/s1806-11172013000400001

PARREIRAS, j., FARIA, E. N., OLIVEIRA, W. X. C., DO PIM, W. D., MAMBRINI, R. V., PEDROSO, E. F., JULVE, M., PEREIRA, C. L. M., & STUMPF, H. O. (2018). **Solvent effects on the dimensionality of oxamato-bridged manganese(II) compounds**. Journal of Coordination Chemistry, 71(6), 797–812. https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1439162

PASS, G., & SUTCLIFFE, H. (1974). **The elements of the first transition series**. In Practical Inorganic Chemistry (pp. 39–48). https://doi.org/10.1007/978-94-017-2744-0_4

R. TAKAGI, J. S. WHITE, S. HAYAMI, R. ARITA, D. HONECKER, H. M. RONNOW, Y. T. S. S. (2018). **Multiple-q noncollinear magnetism in anitinerant hexagonal magnet**. Science Advances. https://doi.org/https://doi.org/10.1126/sciadv.aau3402

SAWICKI, M.; STEFANOWICZ, W.; NEY, A. Sensitive SQUID magnetometry for studying nanomagnetism. **Semiconductor Science and Technology**, v. 26, n. 6, 2011.

STAMENOV, P.; COEY, J. M. D. Sample size, position, and structure effects on magnetization measurements using second-order gradiometer pickup coils. **Review of Scientific Instruments**, v. 77, n. 1, p. 1–11, 2006.

VAGANOV, M. V., BORIN, D. Y., ODENBACH, S., & RAIKHER, Y. L. (2022). **Magnetization of magnetoactive elastomers under the assumption of breakable adhesion at the particle/matrix interface**. Soft Matter, 18(25), 4667–4678. https://doi.org/10.1039/d2sm00520d

VAN DER KLINK, J. J.; BROM, H. B. NMR in metals, metal particles and metal cluster compounds. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 36, n. 2, p. 89–201, 2000.

VAN VLECK, J. H. (1978). **“Quantum Mechanics - the key to understanding magnetism.”** Science, 201(4351), 113–120. https://doi.org/https://doi.org/10.1126/science.201.4351.113

WEIK, M. H. Magnetic Dipole. **Computer Science and Communications Dictionary**, v. 67, n. June, p. 955–955, 2000.

WHITE, ROBERT M., AND B. B. **Quantum Theory of Magnetism**. Berlin: Springer-Verlag, 1983.

ZIEBA, A. Image and sample geometry effects in SQUID magnetometers. **Review of Scientific Instruments**, v. 64, n. 12, p. 3357–3375, 1993.

Z.Q. QIU, S. D. B. (1999). **Surface magneto-optic Kerr effect (SMOKE)**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 200(1999), 664–678. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00311-X