



Jefferson Ferraz Damasceno Félix Araújo

**Construção de um magnetômetro Hall a baixas
temperaturas para caracterização de nanopartículas
magnéticas**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção
do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em
Física do Departamento de Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Antonio Carlos Oliveira Bruno
Co-Orientador: Prof. Sônia Renaux Wanderley Louro



Jefferson Ferraz Damasceno Félix Araújo

**Construção de um magnetômetro Hall a baixas
temperaturas para caracterização de nanopartículas
magnéticas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do
Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-
Rio como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em
Física. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Antonio Carlos Oliveira Bruno
Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Sônia Renaux Wanderley Louro
Co-Orientadora
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Eduardo Andrade Lima
MIT

Prof. Geraldo Roberto Carvalho Cernicchiaro
CBPF

Prof. Helio Ricardo Carvalho
INMETRO

Prof. Tommaso Del Rosso
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 2 de abril de 2013.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Jefferson Ferraz Damasceno Félix Araújo

Graduou-se em Bacharelado em Física na UFPI (Universidade Federal do Piauí) em 2006 com ênfase em Caracterização Elétrica, Térmica Mecânica e Ótica de Materiais Poliméricos. Concluiu o mestrado em Física na PUC em 2007 na área de Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas.

Ficha Catalográfica

Araújo, Jefferson Ferraz Damasceno Félix

Construção de um magnetômetro hall a baixas temperaturas para caracterização de nanopartículas magnéticas / Jefferson Ferraz Damasceno Félix Araújo ; orientador: Antonio Carlos Oliveira Bruno ; co-orientador: Sônia Renaux Wanderley Louro. – 2013.

122 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2013.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Magnetômetro a baixa temperatura. 3. Sensor hall. 4. Nanopartículas magnéticas. 5. Curvas de magnetização e ZFC-FC. I. Bruno, Antonio Carlos Oliveira. II. Louro, Sônia Renaux Wanderley. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

A meus pais Domingos Félix e Maria Lúcia,
A minha avó Luisinha.

Agradecimentos

À Deus pela minha vida e manutenção.

Aos meus PAIS, Prof. Domingos Félix Araújo e Maria Lúcia Ferraz Damasceno de Araújo, pela minha vida, compreensão, amizade e pelo amor e oportunidade de estudo, que deram a mim, amo vocês, a minha noiva Isabella pela enorme dedicação e correção deste trabalho, aos meus irmãos Domingos Filho e Tersandro pela ajuda nos momentos mais difíceis, a minha avó Luisinha, pelo amor e atenção, a minha cunhada Karline pela profunda amizade e compreensão.

Aos meus orientadores, professor Dr. Antonio Carlos Oliveira Bruno e professora Dra. Sônia Renaux Wanderley Louro pela valiosa orientação, por acreditarem em mim e por me fazer acreditar também em mim, pela paciência e confiança depositada em mim.

Em especial ao meu grande amigo Francisco, por me receber aqui no Rio, quando nem mesmo minha própria família pode tornar isto possível.

Ao amigo Dr. Helio Ricardo Carvalho pelas valiosas discussões.

A todos os professores do departamento de física da PUC-Rio.

Ao Prof. Dr. João Marcos Alcoforado Rebello e a pesquisadora Dra. Maria Cristina ambos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRJ, pela utilização do VSM do laboratório e discussões sobre o próprio equipamento.

A Dra. Paulina Maria Paulina Romero Obando pela participação na construção das nanopartículas.

Ao Dr. Geronimo Perez pelas medidas realizadas no MET do departamento de engenharia dos materiais da PUC-Rio e medidas de magnetismo realizado no VSM do CBPF.

Ao Dr. Dunieskys Roberto González Larrudé pelas medidas realizadas no MEV do departamento de física da PUC-Rio.

Ao estudante de Doutorado do Departamento de Física da UFRJ Ricardo pela utilização do VSM do laboratório de Magnetismo em Materiais.

Ao Professore Dr. Mohammed El Massalami do departamento de Física da UFRJ.

Ao pessoal da oficina mecânica do Departamento de Física da PUC-Rio João Rodrigues e Wellington José Costa pela enorme dedicação neste trabalho.

As secretárias Giza, Márcia, Eliane e ao grande Julinho.

A todos meus amigos de pós-graduação da PUC, UFRJ, CBPF e USP.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, PUC-Rio e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro-FAPERJ.

Resumo

Araújo, Jefferson Ferraz Damasceno Félix; Bruno, Antonio Carlos Oliveira; Louro, Sônia Renaux Wanderley. **Construção de um Magnetômetro Hall a Baixas Temperaturas para Caracterização de Nanopartículas Magnéticas.** Rio de Janeiro, 2013. 122p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nanopartículas são importantes ferramentas utilizadas em medicina, tanto para diagnóstico como para tratamento de diversas doenças. Seus tamanhos podem ser controlados, variando de dezenas até centenas de nanômetros, tornando-as menores ou comparáveis às dimensões de células, bactérias e vírus. As nanopartículas magnéticas possuem um núcleo de material magnético recoberto por camadas de diferentes materiais, incluindo sílica ou um polímero. Esta cobertura é responsável pela funcionalização, de forma que elas realizem tarefas específicas, seja para funcionar como um marcador com fins diagnósticos e/ou como um transportador de fármacos. É muito importante no processo de fabricação e utilização das nanopartículas o conhecimento de suas propriedades magnéticas. Com este objetivo, construímos um magnetômetro baseado em um criorefrigerador com capacidade para medir propriedades magnéticas em função da temperatura desde ambiente até 6 K. Como sensor magnético utilizamos um elemento Hall de GaAs de baixo custo. O magnetômetro construído tem uma configuração diferente dos magnetômetros Hall tradicionais, já que neste caso a amostra se movimenta na região do sensor. De forma a aumentar a exatidão do momento magnético obtido, foi desenvolvido um modelo que leva em consideração a geometria da amostra. A resolução está limitada pelo sensor utilizado em 10^{-7} Am². O magnetômetro foi calibrado de forma independente e seu desempenho foi comparado a magnetômetros de amostra vibrante (VSM) comerciais, apresentando erros menores que 2% na magnetização obtida de diversas amostras. Todos os equipamentos envolvidos na operação do

magnetômetro a baixas temperaturas são controlados utilizando a linguagem LabVIEW®. Na versão atual do programa, curvas $M \times H$ e ZFC-FC podem ser obtidas. Como exemplo de aplicação, fabricamos nanopartículas magnéticas com núcleo de óxido de ferro pelo processo de coprecipitação em meio alcalino e recobrimos com surfactantes e SiO_2 . As propriedades magnéticas das nanopartículas foram obtidas utilizando o magnetômetro construído. As nanopartículas apresentaram comportamento superparamagnético e grande potencial para liberação controlada de drogas.

Palavras-chaves

Magnetômetro a Baixa temperatura; sensor Hall; nanopartículas magnéticas; curvas de magnetização; ZFC-FC.

Abstract

Araújo, Jefferson Ferraz Damasceno Félix; Bruno, Antonio Carlos Oliveira (Advisor); Louro, Sônia Renaux Wanderley (Co-Advisor). **Low-Temperature Hall Magnetometer for Magnetic Nanoparticle Characterization**. Rio de Janeiro, 2013. 122p. Doctoral Thesis – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica of Rio de Janeiro.

Nanoparticles are important tools used in medicine, for diagnosis as well as for treatment of various diseases. Their sizes can be controlled, ranging from tens to hundreds of nanometers, enabling them to interact with cells, bacteria, and viruses. Magnetic nanoparticles have a core of magnetic material coated with layers of different materials, including silica or a polymer. This coating is responsible for their functionalization, so they can carry out specific tasks serving as a marker for diagnostic purposes and / or as a carrier for drugs. The knowledge of the magnetic properties of nanoparticles is very important in the manufacturing process and their use. With this aim, we built a magnetometer based on a cryorefrigerator capable of measuring their magnetic properties as a function of temperature from room temperature to 6 K. We used a low cost GaAs Hall element as its magnetic sensor. The magnetometer built has a different configuration from the traditional Hall magnetometers, since in this case the sample moves in the region of the sensor. A model which takes into consideration the geometry of the sample was developed in order to increase the accuracy of the magnetic moment obtained. The magnetometer resolution is limited by the Hall sensor used in 10^{-7} Am^2 . The magnetometer was calibrated independently and its performance was compared to commercial vibrating sample magnetometers (VSM) showing errors smaller than 2% in the magnetization obtained from various samples. All the equipment involved in the operation of magnetometers at low temperatures is controlled by using the LabVIEW® language. The $M \times H$ e ZFC-FC curves can be obtained in the current version. We manufactured the core with magnetic nanoparticles of iron oxide by coprecipitation process in an alkaline medium, coated with surfactants

and SiO₂. The magnetic properties of the nanoparticles were obtained using the magnetometer built. The nanoparticles showed superparamagnetic behavior and great potential for controlled drug release.

Keywords

Low-temperature magnetometer; Hall sensor; magnetic nanoparticles; magnetization curves; ZFC-FC.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. Magnetômetros	20
1.1.1. Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	20
1.1.2. Magnetômetro SQUID	21
1.1.3. Magnetômetro Hall	22
1.2. Nanopartículas magnéticas	23
1.3. Superparamagnetismo	24
2. SENSORES	27
2.1. Sensores Testados	27
2.1.1. Efeito Hall	27
2.1.2. Efeito da Magnetoresistência	28
2.2. Caracterização da Resposta dos Sensores	30
2.2.1. Sensor NVE - Modelo AA002-02	30
2.2.2. Sensor Micro Magnetics - STJ-201	33
2.2.3. Sensor Asahi Kasei Microdevices - EQ-430L	35
2.2.4. Sensor Asahi Kasei Microdevices HG-166A	35
3. CONSTRUÇÃO DO MAGNETÔMETRO A BAIXAS TEMPERATURAS	39
3.1. Magnetômetro Hall a Baixa Temperatura	39
3.1.1 Sistema de criogenia	42
3.1.1.1 Criorefrigerador	42
3.1.1.2 Compressor de gás hélio e unidade de refrigeração	45
3.1.1.3 Controle de temperatura	47
3.1.2 Fonte de corrente e eletroímã	50
3.1.3 Sistema de leitura do campo magnético	52
3.1.4 Sistema para movimentação e leitura da posição da amostra	55
4. CALIBRAÇÃO	61
4.1 Modelo Utilizado na Calibração	61
4.2 Processo de Calibração	66

5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	76
5.1. Fabricação de Nanopartículas por co-precipitação	76
5.1.1. Procedimento	77
5.2. Funcionalização das Nanopartículas	84
5.2.1. Influência da quantidade de material de recobrimento nas curvas de magnetização das nanopartículas	84
5.2.2. Recobrimento utilizando o copolímero Pluronic F127 e sílica.	86
5.2.3. Recobrimento com sílica utilizando o método de Stöber.	89
6. CONCLUSÃO	95
7. APÊNDICES	96
A. Alinhamento do eixo de sensibilidade dos sensores	96
B. Programas em LabVEIW do Magnetômetro a Baixa Temperatura	99
C. Desmagnetização do Eletroímã e do Material	104
D. Funções em MatLab	106
7.D.1. Programa que obtém a posição das esferas	106
7.D.2. Primeira Função Dipolo (fun_vanbladel_2esferas_Ncrio)	108
7.D.3. Programa que obtém o momento magnético	109
7.D.4. Primeira Função Dipolo (fun_vanbladel_2esferas_momento)	112
7.D.5. Primeira Função Cilindro (fun_cil_mag_mxBz_B)	113
E. Magnetômetro Hall a temperatura ambiente	114
8. REFERÊNCIAS	117

Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação do magnetômetro de amostra vibrante [Niazi et al., 2000].	21
Figura 1.2: Esquema de um magnetômetro SQUID [Salazar, 2000].	22
Figura 1.3: Esquema de um magnetômetro Hall [Quantum Design PPMS].	23
Figura 1.4: Esquema de um magnetômetro Hall [Quantum Design PPMS].	23
Figura 1.5: Gráfico que representa dois estados de mínimo de energia quando não há campo magnético aplicado $H=0$ [Guimarães, 2009].	25
Figura 2.1: Configuração original do efeito Hall.	27
Figura 2.2: Representação de duas camadas ferromagnéticas [Binasch et al., 1989].	28
Figura 2.3: Figura que representa a variação da resistência elétrica em uma amostra de Fe/Cr/Fe.	29
Figura 2.4: Esquema do espalhamento de spin eletrônico [Knobel et al., 2007].	29
Figura 2.5: Esquema do espalhamento de spin na representação de resistores [Qiao, 2008].	30
Figura 2.6: (a) Representação do sensor GMR modelo AA002-02. (Escala de 1 mm). (b) Esquema de leitura dentro do sensor utilizando uma ponte de Wheatstone [NVE User Manual, Model AA002-02].	31
Figura 2.7: (a) Resposta do Sensor GMR quando aplicado 20 V e 5 V, no eixo x campo magnético aplicado pelo par de Helmholtz já no eixo y a tensão de resposta do sensor. (b) Ampliação da região linear da figura 2.7a.	31
Figura 2.8: Estudo do sensor GMR em baixas temperaturas. Campo aplicado pela bobina utilizada para calibrar o sensor (Veja o capítulo 3 seção 3.1.5 pag. 58).	32
Figura 2.9: Detalhe da resposta do sensor GMR na presença de campo aplicado H em 298 K e 10 K.	32
Figura 2.10: Tensão elétrica na saída do sensor GMR na presença de campos magnéticos aplicados perpendicularmente por um eletroímã	

ao eixo de sensibilidade do sensor a 298 K. No eixo x campo aplicado por uma bobina utilizada para calibra o sensor.	33
Figura 2.11: Sensor TMR. A seta indica o eixo de sensibilidade do sensor	34
Figura 2.12: Tensão na saída do sensor TMR na presença de campos magnéticos aplicados por um eletroímã perpendicular ao eixo de sensibilidade do sensor a 298 K. No eixo x campo aplicado por uma bobina utilizada para calibrar o sensor.	34
Figura 2.13: (a) Sensor Hall (Escala de 1 mm). (b) Eixo de sensibilidade do sensor [AKM User Manual, Model EQ-430L].	35
Figura 2.14: Estudo do sensor Hall em baixas temperaturas. Eixo de sensibilidade do sensor na mesma direção do campo magnético aplicado pelo eletroímã.	35
Figura 2.15: (a) Foto do sensor Hall modelo HG-166A (Escala de 1 mm). (b) Esquema que indica a posição do elemento sensor que tem diâmetro de 200 μm [AKM User Manual, Model HG-166A].	36
Figura 2.16: Tensão na saída do sensor Hall modelo HG-166A na presença de campos magnéticos aplicados por um eletroímã perpendicular ao eixo de sensibilidade do sensor a 298 K. No eixo x campo aplicado por uma bobina utilizada para calibrar o sensor.	36
Figura 2.17: Sensor Hall na presença de 335 mT, valor máximo de campo magnético aplicado pelo eletroímã do magnetômetro.	37
Figura 2.18: Sensor Hall em baixas temperaturas. Eixo de sensibilidade do sensor na mesma direção do campo magnético aplicado pelo eletroímã.	37
Figura 2.19: Estudo da Relação Sinal Ruído do sensor Hall.	38
Figura 3.1: Magnetômetro Hall a baixa temperatura.	40
Figura 3.2: Diagrama de Bloco do Magnetômetro Hall a Baixa Temperatura.	41
Figura 3.3: Representação da magnetização da amostra e da leitura do campo induzido através do sensor Hall.	42
Figura 3.4: Esquema do criorefrigerador utilizado na montagem do magnetômetro a baixa temperatura [Sumitomo Operating Manual].	43
Figura 3.5: Representação detalhada do criorefrigerador [Enss et al., 1980].	43
Figura 3.6: Primeiro (Figura da esquerda) e segundo (Figura da direita) estágio de resfriamento do criorefrigerador [Enss et al., 1980].	44

Figura 3.7: Terceiro (Figura da esquerda) e quarto (Figura da direita) estágio de resfriamento da cabeça fria [Sumitomo Operating Manual].	45
Figura 3.8: Compressor de gás hélio.	46
Figura 3.9: MiniChiller utilizado para resfriar o compressor de gás Hélio.	46
Figura 3.10: Região onde se encontra o sensor B próxima a amostra e ao sensor Hall.	47
Figura 3.11: Curva de resposta da Temperatura em relação à tensão de saída do sensor de temperatura (diodo de silício DT-670-SD).	48
Figura 3.12: Configuração da tela do controlador de Temperatura (Marca LakeShore - modelo 325) [LakeShore User Manual, modelo 325].	48
Figura 3.13: Diagrama de blocos que representa basicamente a operação do controlador de temperatura da marca LakeShore modelo 325.	49
Figura 3.14a: Estudo da variação da temperatura. Setup A é a temperatura desejada. Figura 3.14b: Estudo do tempo que leva o criorefrigerador para chega a 8 K.	50
Figura 3.15: Figura do eletroímã da marca GMW modelo 3470 [GMW User Manual].	51
Figura 3.16: Figura 3.16a representa o processo de calibração do eletroímã utilizando o sensor de efeito Hall modelo 5080. Figura 3.16b ampliação da figura 3.16a representa a região onde o sensor Hall está efetuando a medida.	52
Figura 3.17: Campo aplicado em função da corrente na fonte, gerado na região utilizada para movimentação da amostra. Os pontos significam a medida já o traço uma interpolação necessária para obtenção do campo magnético para qualquer valor de corrente.	52
Figura 3.18: Diagrama que representa sistema integrado de leitura Delta Mode.	53
Figura 3.19: Diagrama que representa sistema de leitura utilizando somente um multímetro.	54
Figura 3.20: Resultado que compara os o sistema integrado (Delta Mode), o sistema com o lock-in e o multímetro Agilent.	54
Figura 3.21: Sistema para movimentação e leitura da posição da amostra utilizando um posicionador Zaber modelo T_LA60A.	55
Figura 3.22: Gráfico da Posição versus Campo Magnético.	56

Figura 3.23: Vareta do sistema amostra e sensor.	56
Figura 3.24: Sistema de excursão da amostra. A direção do percurso (eixo y) está representado pela seta.	57
Figura 3.25: Sistema completo de alinhamento indicando a posição do suporte do porta amostra.	57
Figura 3.26: Temperatura com relação ao ganho do sensor Hall.	58
Figura 3.27: Bobina utilizada para calibrar o sensor em qualquer temperatura.	58
Figura 3.28: Campo magnético aplicado pela bobina versus corrente. Os pontos significam a medida, já o traço uma interpolação necessária para obtenção do campo magnético para qualquer valor de corrente.	59
Figura 3.29: Medidor de vácuo adaptado ao criorefrigerador.	60
Figura 4.1: Dipolo localizado na origem a uma distância r do sensor de raio a .	62
Figura 4.2: Dois circuitos C_1 e C_2 por onde percorrem respectivamente correntes elétricas I' e I .	63
Figura 4.3: O sensor agora é representado por uma espira de raio a que é percorrida por uma corrente unitária I o campo magnético produzido por esta espira agora é analisado na origem onde se encontra o dipolo magnético.	64
Figura 4.4: a) Foto da cavidade cilíndrica no porta amostra e b) distâncias horizontal e vertical do centro do sensor ao centro do porta amostra que contem a esfera de níquel.	66
Figura 4.5: Porta amostra utilizado na calibração.	67
Figura 4.6: Gráfico que representa a medida do campo magnético induzido das duas esferas de níquel na presença de um campo magnético aplicado de 0,3 T.	67
Figura 4.7: Gráfico que representa o ajuste da sub-rotina normalizada, utilizando o princípio da reciprocidade, para encontrar $x = 1,63$ mm e $z = 3,02$ mm.	68
Figura 4.8: Da esquerda para a direita, figuras que representam a medida realizada no microscópio óptico das distância dz_1 e dx_2 respectivamente.	68
Figura 4.9: Gráfico que representa o resultado do ajuste do modelo utilizando os valores de x e z encontrados no gráfico 4.2. Neste gráfico foi aplicado um campo magnético de 0,24 T. Encontramos um valor de magnetização de $55,4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para 0,3 T.	69

Figura 4.10: Comparação dos dados do magnetômetro construído com os obtidos por dois VSM comerciais (LakeShore e Quantum Design).	70
Figura 4.11: Amostra de nanopartículas recobertas, utilizando o método de Stöber, com Teos (veja o capítulo 5) no porta amostra.	71
Figura 4.12: Anel de corrente de raio a localizado no centro do sistema de coordenadas.	72
Figura 4.13: Cilindro de raio a e comprimento L , representando a amostra [Paperno et al 2004].	73
Figura 4.14: Otimização dos dados medidos pelo magnetômetro para vários valores de campo aplicado.	74
Figura 4.15: Comparação dos dados do magnetômetro sensor Hall utilizando partículas magnéticas e o modelo de cilindro de corrente com os resultados obtidos nos magnetômetros VSM (IF/UFRJ e COPPE/UFRJ).	75
Figura 5.1. Representação do tamanho médio das partículas recém precipitadas (O) e depois de 8 dias (●) em função do pH da solução [Vayssières et al., 1998].	77
Figura 5.2. Representação de dois processos de misturas: (a) representa o processo de mistura lenta e (b) processo de mistura abrupta.	78
Figura 5.3. (a) e (b) Imagens de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro obtidas no MET. Partículas obtidas com misturas dos sais de ferro adicionadas por gotejamento a hidróxido de amônia 4 mol.L^{-1} , revelando somente nanopartículas de magnetitas. (c) separação magnética; (d) histograma de diâmetros feito a partir das imagens do MET.	79
Figura 5.4.: Curvas de magnetização de nanopartículas de magnetita obtidas no magnetômetro Hall a baixas temperaturas.	80
Figura 5.5. Detalhe do gráfico da Fig. 5.4.	80
Figura 5.6. Curva de remanência em função da temperatura das nanopartículas de magnetita.	81
Figura 5.7. Curva da coercividade em função da temperatura das nanopartículas de magnetitas.	81
Figura 5.8. Curva virgem das nanopartículas de óxido de ferro juntamente com a primeira aproximação da função de Lanvegin, representada pela reta em vermelho.	82

Figura 5.9. Curva de ZFC-FC da amostra de nanopartículas de óxido de ferro.	83
Figura 5.10: Curva de magnetização das nanopartículas, levando em consideração a massa total colocada no porta amostra, à temperatura ambiente, com recobrimento de Pluronic F127 em diferentes porcentagens em relação à massa de óxido de ferro.	85
Figura 5.11: Curvas de magnetização das nanopartículas, levando em consideração somente a massa de material magnético no porta amostra, à temperatura ambiente, com recobrimento de Pluronic F127 em porcentagens diferentes.	86
Figura 5.12. (a) Esquema de uma micela. Cada molécula formadora da micela é representada por uma cabeça polar e uma cauda apolar. (b) Esquema de solubilização de uma partícula apolar por moléculas de surfactante.	87
Figura 5.13. Representação do processo de recobrimento utilizando pluronic F127 e TEOS [Liu et al., 2009].	88
Figura 5.14. (a) e (b) Imagem de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 obtidas no MET. (c) Distribuição de tamanho das nanopartículas de Fe_3O_4 obtida no Gatan Digital Micrograph.	88
Figura 5.15: (a) separação magnética das nanopartículas (b) retirada do solvente.	90
Figura 5.16. (a) imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura de amostra produzida por coprecipitação dos sais de ferro com hidróxido de amônia e recobertas utilizando o método de Stöber. (b) aumento maior (10 000 x).	90
Figura 5.17: Curvas de magnetização das nanopartículas à temperatura ambiente, sem recobrimento e com recobrimento de sílica utilizando o método de Stöber. (massa de 14,4 mg de nanopartículas não recobertas e de 7,3 mg de nanopartículas recobertas).	91
Figura 5.18: Curvas de magnetização de nanopartículas de magnetita recobertas através do método (a) de Stöber, obtidas no magnetômetro Hall a baixas temperaturas.	92
Figura 5.19: Detalhe do gráfico da Fig. 5.18.	92
Figura 5.20: Curva de ZFC-FC da amostra de nanopartículas magnéticas de magnetita recobertas utilizando o método de Stöber.	93
Figura 5.21: Estrutura do DMDEOS.	93

Figura 5.22. (a) e (b) imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de amostra produzida com misturas dos sais de ferro com hidróxido de amônia a 4 M, recobertas com sílica através método de Stöber modificado, com a adição de DMDEOS.	94
Figura 7.1: Programa em LabVIEW utilizado para analisar a resposta de cada sensor durante o alinhamento.	96
Figura 7.2.Representação do ajuste do campo do eletroímã na direção perpendicular ao eixo de sensibilidade do sensor Hall modelo HG-166A.	97
Figura 7.3: Par de Helmholtz utilizado na calibração dos sensores NVE modelo AA002-02, STJ-201 e HG-166A. Figura 7.1b: Uma ampliação da figura 7.1a mostrando uma montagem do STJ-201 na mesma bobina de Helmholtz.	98
Figura 7.4: Painel de comando do programa.	103
Figura 7.5: Primeira magnetização.	104
Figura 7.6: Painel de controle do programa em LabVIEW.	105
Figura 7.7: Diagrama dos comandos do programa em LabVIEW.	105
Figura 7.8: Magnetômetro Hall a temperatura ambiente.	114
Figura 7.9: Magnetômetro Hall a temperatura ambiente.	114
Figura 7.10: Da esquerda para a direita, figuras que representam a medida realizada no microscópio óptico das distância dz_1 e dx_2 respectivamente.	115
Figura 7.11: Comparação dos dados do magnetômetro com os obtidos por dois VSM comerciais (LakeShore e Quantum Design).	116

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Especificações da precisão típica do sensor de temperatura.	47
Tabela 3.2: Especificações do Eletroímã.	50
Tabela 3.3: Especificações da Fonte.	51
Tabela 3.4: Especificações do posicionador.	55
Tabela 4.1: Comparação das sub-rotinas utilizadas, campo (dipolo magnético) e fluxo (princípio de reciprocidade).	69
Tabela 4.2: Magnetização de uma esfera de níquel 99% de pureza em baixas temperaturas.	71
Tabela 5.1: Representação dos valores destas concentrações de nanopartículas e Pluronic F127.	84
Tabela 5.2: Magnetização das nanopartículas num campo magnético aplicado de 1,03 T. (1) obtida com a massa total no porta-amostra, (2) obtida com a massa do material magnético no porta-amostra.	86
Tabela 7.1: Influencia do campo magnético no sensor HG-166A.	97

1. INTRODUÇÃO

Um magnetômetro é um instrumento usado para medir a intensidade, direção e sentido de um campo magnético. Magnetômetros têm sido utilizados para investigar materiais magnéticos há muitos anos [Viehmann, 1962]. Com este propósito ele é utilizado em conjunto com um eletroímã, que gera um campo magnético conhecido em uma amostra para indução de uma resposta magnética. Analisando o campo induzido com a ajuda de um modelo, o momento magnético da amostra é obtido. Na maioria das vezes o conjunto também é chamado de magnetômetro.

O objetivo desta tese foi o de projetar, construir e calibrar um magnetômetro a baixas temperaturas para detecção e caracterização de nanopartículas magnéticas. Testamos o magnetômetro construído com nanopartículas fabricadas em nosso laboratório.

1.1. Magnetômetros

Os sensores utilizados nos magnetômetros exploram vários fenômenos físicos, na sua maioria baseados na transdução de fluxo magnético para tensão elétrica. Não existe uma única técnica de magnetometria ou um sistema de medida adequado a todos os experimentos. Por exemplo, em alguns experimentos é necessária alta sensibilidade, em outros baixa sensibilidade, rapidez, etc.

Existem vários tipos de magnetômetros que são bem diferentes entre si nos aspectos de desempenho e custo. Portanto, quando se faz uma comparação entre os magnetômetros, deve-se levar em conta, para uma determinada aplicação, a resolução desejada, o tamanho físico e o preço.

1.1.1. Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

Criado por S. Foner o VSM (do inglês, Vibrating Sample Magnetometer) é, com certeza, o magnetômetro mais utilizado em laboratórios de pesquisa e

caracteriza-se pelo bom desempenho e simplicidade de operação, possuindo uma sensibilidade em momento magnético de 10^{-8} Am^2 [Foner, 1996].

Na Figura 1.1 representamos o diagrama de um magnetômetro VSM. Fazendo uma amostra vibrar a uma frequência conhecida, uma tensão alternada é induzida nas bobinas de detecção, que estão representadas pelo nome de bobinas captadoras e que em geral ficam coladas nas extremidades dos polos do eletroímã.

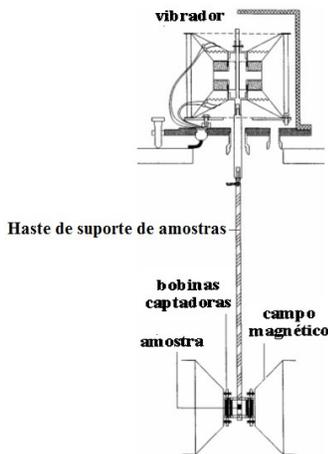


Figura 1.1: Representação do magnetômetro de amostra vibrante [Niazi et al., 2000].

A amostra é colocada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal quanto na longitudinal à direção de vibração. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um sistema de vibração que fornece a frequência de vibração da amostra. Usando um amplificador *lock-in*, cuja função é amplificar somente o sinal com frequência e fase desejadas, proporciona-se um grande aumento de sensibilidade.

Em geral o VSM é construído para medir campos magnéticos de amostras na temperatura ambiente, podendo ser adaptado para medir em baixas temperaturas. Neste caso a haste de suporte da amostra (Figura 1.1) é envolvida por uma câmara responsável pela mudança de temperatura. A opção para variação da temperatura mais comum nos magnetômetros VSM comerciais possui um intervalo de 77 K a 298 K.

1.1.2. Magnetômetro SQUID

O mais sensível de todos os magnetômetros, contém como elemento sensor o SQUID (do inglês, Superconducting QUantum Interference Device), que possui uma sensibilidade em momento magnético de 10^{-12} Am^2 . O princípio de

operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor, utilizando propriedades da supercondutividade para transformar variações extremamente pequenas de fluxo magnético em uma tensão elétrica. Um SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. No primeiro caso ele é denominado SQUID RF, no segundo caso SQUID DC [Barone et al., 1982].

Um desenho esquemático de um magnetômetro SQUID pode ser visto na Figura 1.2. Ele possui, ao invés do eletroímã, um ímã supercondutor. A amostra está dentro de uma câmara, por onde passa um fluxo de gás hélio usado para baixar sua temperatura. A grande vantagem do magnetômetro SQUID consiste em sua elevada sensibilidade, porém são muitos os cuidados que envolvem a sua operação.

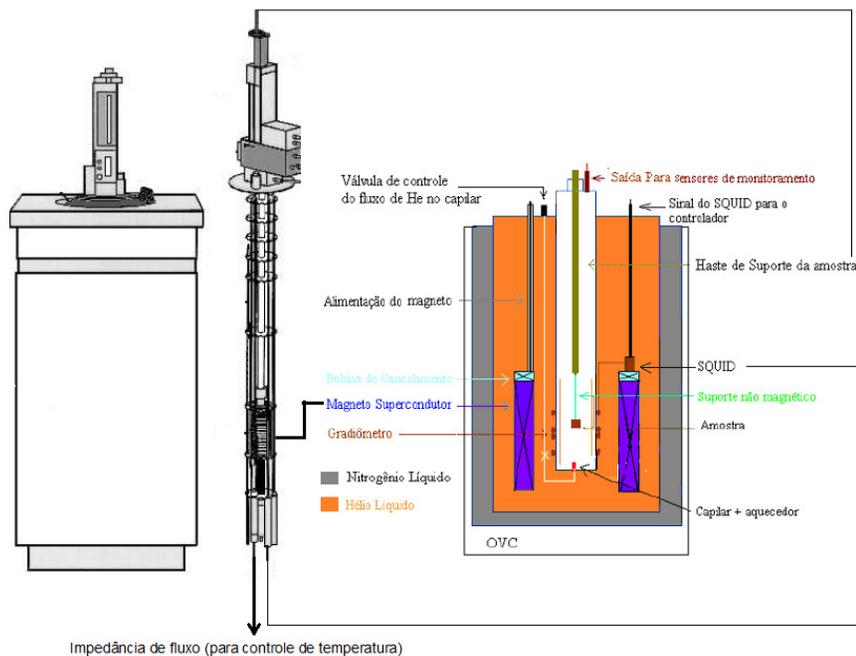


Figura 1.2: Esquema de um magnetômetro SQUID [Salazar, 2000].

1.1.3. Magnetômetro Hall

Magnetômetros Hall comerciais em geral são utilizados para analisar amostras de materiais magnéticos de pequenas dimensões entre 10 – 100 μm [Quantum Design PPMS]. O sensor Hall em média tem uma área ativa variando de 10 \times 10 μm até 100 \times 100 μm . São utilizados dois sensores Hall em configuração diferencial com a amostra fixa, localizada próxima à área ativa de

um dos sensores e distante do outro de forma que o seu campo magnético induzido não possa ser detectado (Veja a Figura 1.3).

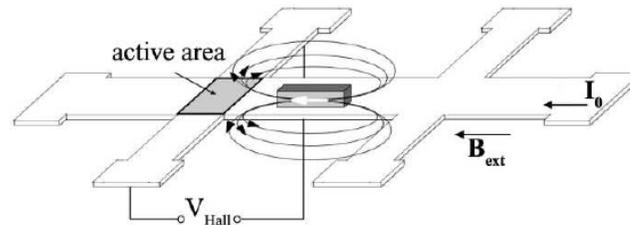


Figura 1.3: Esquema de um magnetômetro Hall [Quantum Design PPMS].

O sensor próximo da amostra detecta o campo induzido pela amostra e campos externos, já o segundo sensor lê somente campos externos. Como os dois sensores são construídos do mesmo substrato e conseqüentemente possuem características semelhantes, podem ser utilizados para subtrair os campos externos (Figura 1.4). Isto se torna necessário pois o sinal da amostra é da ordem de nanoTesla [Toagawa et al., 2005].

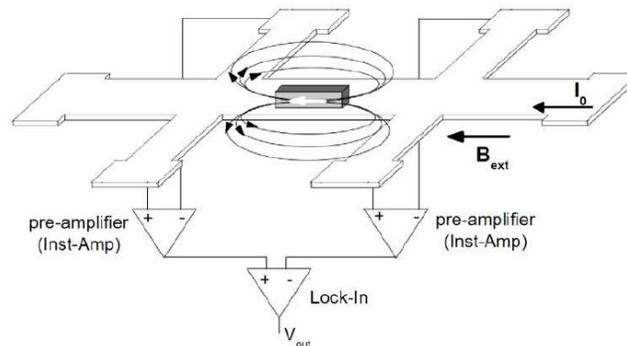


Figura 1.4: Esquema de um magnetômetro Hall [Quantum Design PPMS].

1.2. Nanopartículas magnéticas

Nanopartículas são importantes ferramentas utilizadas em inúmeras aplicações tecnológicas. Em medicina, têm aplicações tanto em diagnóstico como para tratamento de diversas doenças [Kim et al., 2001; Shiunkai, 2002; Pankhurst et al., 2003].

Seus tamanhos podem ser controlados, variando de dezenas até centenas de nanômetros, tornando-as menores ou comparáveis às dimensões de células

(5 – 100 μm), bactérias (200 nm – 6 nm) e vírus (20 – 500 nm). Por terem tamanho reduzido, elas podem chegar muito perto e interagir com estas estruturas. Nanopartículas magnéticas possuem um núcleo de material magnético que na maioria das vezes é coberto por sílica ou um polímero [Grüttner et al., 1999; Yu et al., 2007].

Esta cobertura é funcionalizada através da adição de anticorpos permitindo que a nanopartícula se ligue a vírus, bactéria ou célula correspondente. Desta forma, através do núcleo magnético da nanopartícula, estes microrganismos poderão ser transportados, marcados, contados e imobilizados magneticamente.

Nanopartículas magnéticas podem ser utilizadas *in vivo* e *in vitro*. A possibilidade de transporte e manipulação à distância das nanopartículas, devido ao seu núcleo magnético, permite várias aplicações *in vivo* [Gillies et al., 1994]. Elas podem transportar drogas como quimioterápicos, diretamente para a região específica de um tumor no corpo humano, diminuindo os efeitos colaterais do medicamento. As nanopartículas podem também ser aquecidas através de campos magnéticos variáveis no tempo, tornando-se um agente efetivo em tratamentos baseados em hipertermia, eficazes no combate às células malignas [Stauffer et al., 1984; Hergt et al., 1998]. Cobertas com anticorpos apropriados, elas também podem ser utilizadas para procedimentos *in-vitro* como exames imunológicos [Hempen et al., 2006], onde funcionam como parte de um biosensor para marcar vírus, células específicas ou bactérias com o objetivo de detectá-las e quantificá-las.

É importante que as nanopartículas apresentem um comportamento magnético bem específico conhecido como superparamagnético que explicaremos a seguir.

1.3. Superparamagnetismo

Óxido de ferro é o material mais utilizado para fabricação do núcleo das nanopartículas. Neste material existe uma forte interação entre momentos de dipolo de átomos vizinhos que os mantêm alinhados mesmo quando o campo magnético externo é removido. Estas regiões são chamadas de domínios magnéticos. As separações entre essas regiões são denominadas de paredes de domínios [Jiles, 1991].

Ao reduzir o tamanho das partículas magnéticas abaixo de um determinado tamanho crítico, torna-se energeticamente menos favorável a

formação de paredes de domínio e temos então o chamado monodomínio. Contudo, em partículas magnéticas muito pequenas, com algumas dezenas de nanômetros, a direção de magnetização pode mudar por agitação térmica com as partículas apresentando uma ausência de remanência.

No caso mais simples, a direção do momento magnético da partícula é determinada por uma anisotropia uniaxial de origem magnetocristalina, e/ou de forma, e/ou magnetoelástica, onde a energia deste sistema pode ser representada da seguinte maneira [Cullity, 1972]:

$$E_B(\theta) = K_a V \sin^2(\theta) \quad 1.1$$

onde K_a é a constante de anisotropia, V é o volume da partícula e θ é o ângulo entre o momento magnético da partícula e o eixo de fácil magnetização. Observamos (Figura 1.5) que o momento magnético da partícula possui dois estados de energia mínima, um para $\theta = 0$ e outro para $\theta = \pi$. Vemos também que esses dois estados estão separados por uma barreira de energia $E_B = K_a V$. Para passar de um estado para outro, esta barreira deve ser superada.

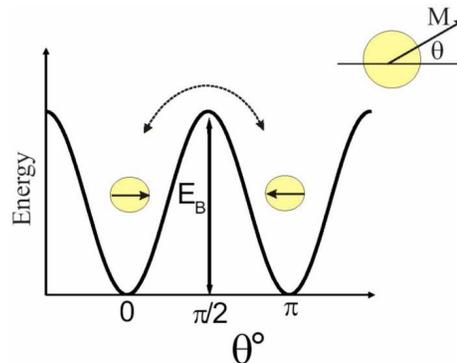


Figura 1.5: Gráfico que representa dois estados de mínimo de energia quando não há campo magnético aplicado $H=0$ [Guimarães, 2009].

A energia térmica pode influenciar na direção dos momentos magnéticos, não permitindo que eles permaneçam fixos o tempo todo, mas oscilando constantemente (flutuação térmica), desde que seja maior do que a energia de anisotropia $K_a V$. A energia térmica é proporcional à temperatura absoluta, $k_B T$, na qual k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K). Quando a energia térmica for maior que a energia de anisotropia, o momento magnético terá

energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia sem dificuldade, gerando flutuações rápidas em torno dos mínimos energéticos.

O tempo que o momento magnético leva para saltar de estado mínimo a outro é chamado de tempo de relaxação (τ). Este tempo característico pode ser representado pela seguinte equação [Cullity, 1972; Guimarães, 2009]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{K_a V}{k_B T}} \quad 1.2$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, V é o volume da partícula, T é a temperatura absoluta, K_a é a constante de anisotropia e τ_0 é uma constante que vale 10^{-9} s [Jiles, 1991; Klabunde, 2001; Jakubovics, 1994].

Existe uma temperatura que abaixo dela as flutuações térmicas da magnetização se estabilizam e que chamamos de temperatura de bloqueio. Esta temperatura depende do tempo de realização da medição, no nosso caso é cerca de 1,0 s. A equação que determina a temperatura de bloqueio pode ser encontrada da Equação 1.2 quando atribuímos valores de $\tau = 1$ s e $\tau_0 = 10^{-9}$ s:

$$T_B = \frac{K_a V}{21 k_B} \quad 1.3$$

Usaremos esta expressão (Equação 1.3) para estimar o tamanho das nanopartículas fabricadas no capítulo 5.

A presente tese descreve o processo utilizado para a construção e calibração de um magnetômetro Hall a baixa temperatura bem como a fabricação e recobrimento de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.

No capítulo 2 descrevemos os processos e resultados da escolha do melhor sensor de campo magnético a ser utilizado em nosso magnetômetro.

No capítulo 3 detalhamos toda a instrumentação utilizada para a construção do magnetômetro Hall a baixa temperatura.

No capítulo 4 apresentamos o processo de calibração utilizando uma esfera de níquel de 99% de pureza com a ajuda de um modelo teórico.

No capítulo 5 descrevemos os resultados da fabricação e caracterização magnética de nanopartículas de óxido de ferro e resultados de recobrimento dessas nanopartículas.

No capítulo 6 comentaremos as conclusões gerais do trabalho.

2. SENSORES

O sensor de campo magnético a ser utilizado no magnetômetro deve obedecer a certos requisitos, como por exemplo, ter um tamanho reduzido (na escala de poucos milímetros), ter sensibilidade de pelo menos alguns mV/mT, ter resposta linear com o campo aplicado, e ser capaz de funcionar a baixas temperaturas até 6 K. Foram testados quatro sensores, dois baseados no efeito Hall, um no efeito da magnetoresistência gigante e outro no efeito da magnetoresistência túnel. Os princípios de funcionamento destes sensores serão descritos abaixo.

2.1. Sensores Testados

2.1.1. Efeito Hall

O efeito Hall foi descoberto em 1879 por E. H. Hall. Aplicando um campo magnético perpendicular à direção da corrente elétrica em um condutor elétrico, E. H. Hall verificou que aparecia uma diferença de potencial elétrico nas laterais do condutor conforme ilustra a Figura 2.1.

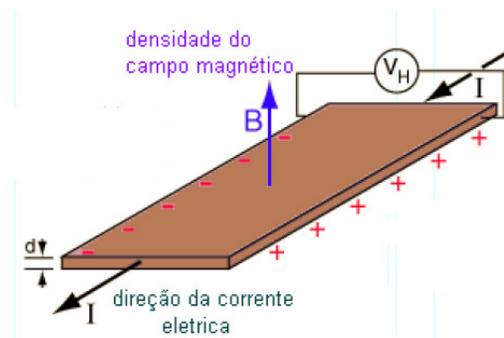


Figura 2.1: Configuração original do efeito Hall.

Este efeito ocorre devido à força de Lorentz que tende a desviar as cargas elétricas de sua trajetória. Desta forma, cria-se um acúmulo de cargas nas superfícies laterais do condutor, produzindo então uma diferença de potencial. O

efeito Hall permite medir tanto campos magnéticos contínuos (DC) como alternados (AC).

2.1.2. Efeito da Magnetoresistência

Magnetoresistência (MR), é um efeito que acontece na variação da resistência elétrica quando uma amostra é submetida a um campo magnético externo. Foi descoberto em 1856 por William Thomson [Thomson et al., 1856], que aplicando um campo magnético observou o aumento da resistência elétrica do material formado por barras de ferro e níquel.

Uma amostra quando submetida a um campo magnético pode mudar a sua resistência elétrica através de vários tipos de comportamento da MR. Estes fenômenos podem ser resumidos em:

- Magnetoresistência comum (OMR – Ordinary Magnetoresistance): tem origem na força de Lorentz e é observada em metais não-magnéticos comuns como Au e Cu.
- Magnetoresistência anisotrópica (AMR – Anisotropic Magnetoresistance): surge da interação do spin do elétron com o momento orbital do átomo (Interação spin-órbita), a AMR depende da direção da magnetização espontânea. Este efeito pode ser observado em metais ferromagnéticos (Fe e Co) ou ligas (FeNi) [McGuire et al., 1975; Fert et al., 1976].
- Magnetoresistência gigante (GMR – Giant Magnetoresistance): foi descoberta em 1988 pelos pesquisadores A. Fert [Baibich et al., 1988] e P.Grünberg [Grünberg et al., 1989], agraciados com o Prêmio Nobel de Física em 2007. Descobriram a magnetoresistência gigante em multicamadas de Fe/Cr/Fe em determinadas espessuras. (Figura 2.2)

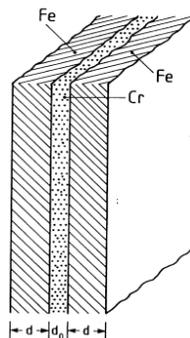


Figura 2.2: Representação de duas camadas ferromagnéticas [Binasch et al., 1989].

A interação intercamada, com acoplamento antiferromagnético das camadas adjacentes de Fe levam a uma magnetização zero (Figura 2.3). Na presença de um campo magnético suficientemente alto é obtido um alinhamento paralelo. Verificando assim uma alta variação da resistência elétrica na amostra. Devido a este efeito de MR nas multicamadas de Fe/Cr/Fe ser tão grande, tipicamente de 50%, o mesmo tem sido amplamente chamado de magnetoresistência gigante [Binasch et al., 1989].

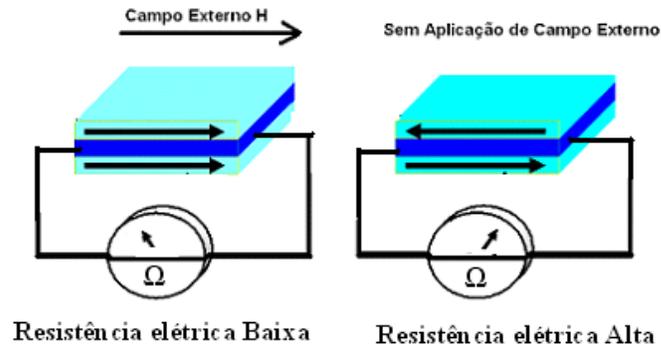


Figura 2.3: Figura que representa a variação da resistência elétrica em uma amostra de Fe/Cr/Fe.

Esta variação da resistência elétrica, na presença de um campo magnético, deve-se ao favorecimento do espalhamento de elétrons com spin em uma das direções quando o campo magnético é aplicado (Figura 2.4).

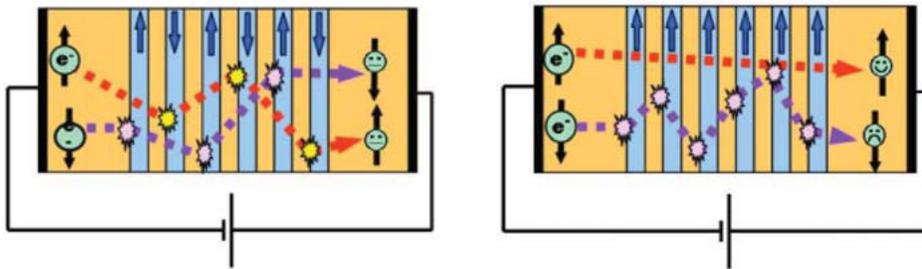


Figura 2.4: Esquema do espalhamento de spin eletrônico [Knobel et al., 2007].

Podemos representar o efeito GMR causado pelo favorecimento do espalhamento dos elétrons na presença do campo magnético na amostra por dois circuitos em paralelo, cujas resistências estão associadas ao espalhamento dos elétrons. Veja figura abaixo :

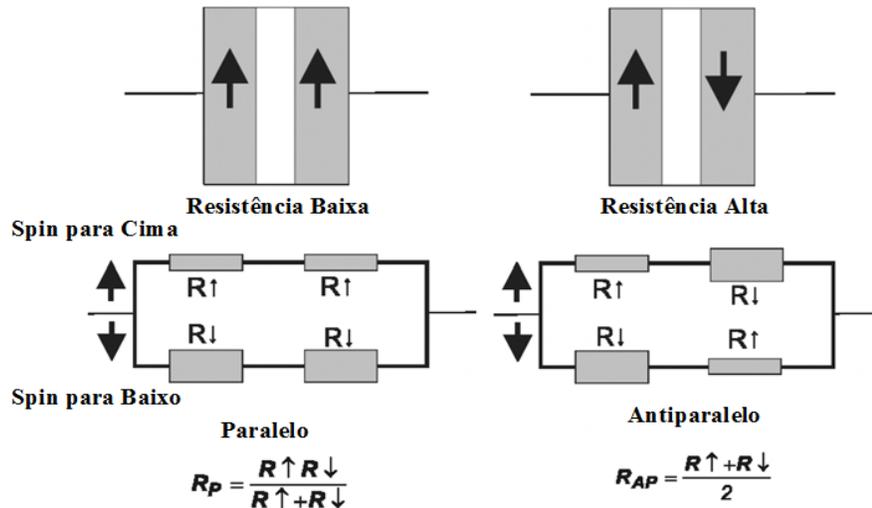


Figura 2.5: Esquema do espalhamento de spin na representação de resistores [Qiao, 2008].

- Magnetoresistência túnel (TMR Tunnel Magnetoresistance): efeito que apresenta variação na resistência de dois materiais ferromagnéticos separados por uma fina camada de um material não-magnético (isolante). Se a camada isolante é fina o suficiente (tipicamente alguns nanômetros), os elétrons podem tunelar de um material para outro. A mudança da orientação relativa entre as magnetizações dos materiais, provocada por um campo externo, altera a probabilidade de tunelamento entre os elétrons e, conseqüentemente, a resistividade do material apresenta um efeito de espalhamento semelhante ao do sensor de magnetoresistência gigante [Shen et al., 2008].

2.2.

Caracterização da Resposta dos Sensores

2.2.1. Sensor NVE - Modelo AA002-02

O sensor NVE modelo AA002-02 apresenta o efeito GMR e pode ser utilizado para medir campos DC ou AC (Frequência de operação de zero até 1 MHz) e possui o eixo de sensibilidade indicado na figura 2.6a. Quando alimentado entre 5 V e 20 V, campos magnéticos da ordem de μT podem ser medidos. Em seu diagrama de bloco podemos verificar que o elemento magnetoresistivo (R_x) faz parte de uma ponte de Wheatstone (Figura 2.6b).

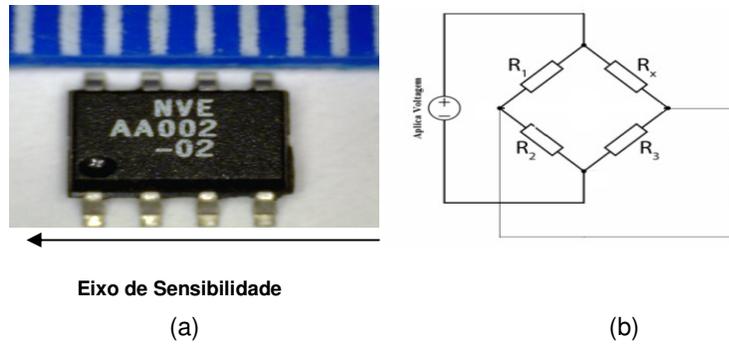


Figura 2.6: (a) Representação do sensor GMR modelo AA002-02. (Escala de 1 mm). (b) Esquema de leitura dentro do sensor utilizando uma ponte de Wheatstone [NVE User Manual, Model AA002-02].

Abaixo estão as curvas de resposta do sensor medidas no laboratório para duas tensões de alimentação diferentes, utilizamos um par de Helmholtz para aplicar um campo magnético conhecido. Observamos que o intervalo linear de operação do sensor, não muda para as duas tensões de alimentação (Figura 2.7). O que varia é inclinação da resposta com o campo aplicado, tendo sua sensibilidade passado de 196 mV/mT para 770 mV/mT. Pode ser notado que também um pequeno aumento da histerese na resposta do sensor para a maior tensão de alimentação. Note que a resposta do sensor é unipolar.

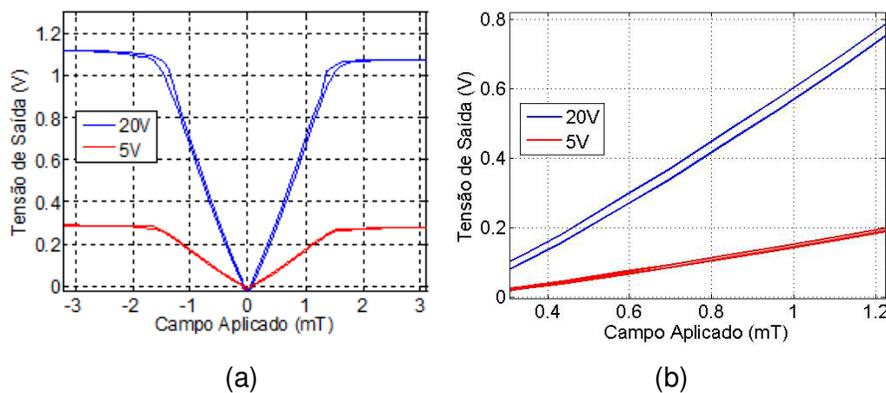


Figura 2.7: (a) Resposta do Sensor GMR quando aplicado 20 V e 5 V, no eixo x campo magnético aplicado pelo par de Helmholtz já no eixo y a tensão de resposta do sensor. (b) Ampliação da região linear da figura 2.7a.

Para atuar como o sensor no magnetômetro foram realizados testes a baixas temperaturas e na presença de campos magnéticos intensos. Foi verificado que à medida que a temperatura diminui, sua sensibilidade aumenta, de 196 mV/mT para 242 mV/mT (Figura 2.8) para uma tensão de alimentação de 5 V. Nesta medição o campo magnético foi aplicado pela bobina utilizada

para calibrar o sensor em qualquer temperatura (Veja o capítulo 3 seção 3.1.5 página 58) ao longo do eixo de sensibilidade do sensor. Este resultado já era esperado devido a natureza do próprio efeito magnetoresistivo, já que com a diminuição da flutuação térmica, o alinhamento dos spins na presença do campo magnético fica facilitada. O que explica também o aumento da região de resposta linear.

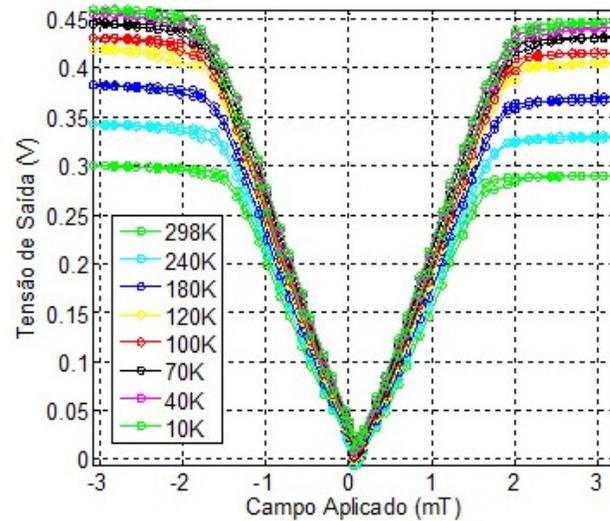


Figura 2.8: Estudo do sensor GMR em baixas temperaturas. Campo aplicado pela bobina utilizada para calibrar o sensor (Veja o capítulo 3 seção 3.1.5 pag. 58).

Em 298 K o ponto de saturação está em torno de 1,6 mT, já em 10 K o ponto de saturação é de 2,1 mT. Por outro lado a histerese aumenta à medida que a temperatura diminuiu (Veja a Figura 2.9).

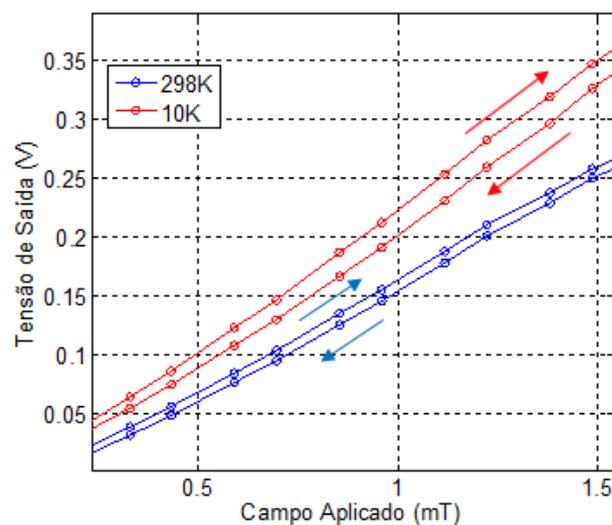


Figura 2.9: Detalhe da resposta do sensor GMR na presença de campo aplicado H em 298 K e 10 K.

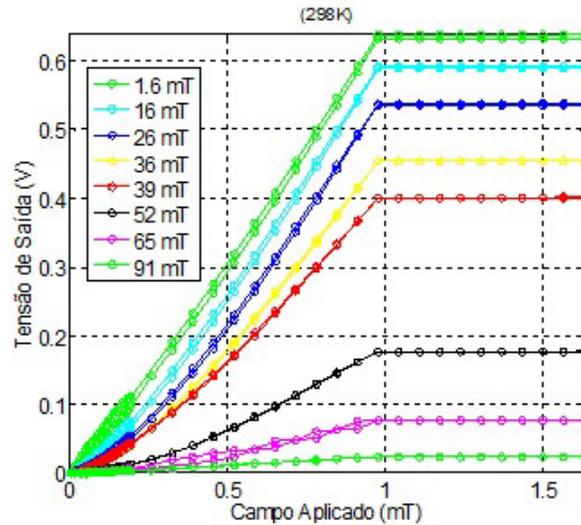


Figura 2.10: Tensão elétrica na saída do sensor GMR na presença de campos magnéticos aplicados perpendicularmente por um eletroímã ao eixo de sensibilidade do sensor a 298 K. No eixo x campo aplicado por uma bobina utilizada para calibra o sensor.

Testamos também o sensor na presença de um campo magnético (Aplicado por um eletroímã, veja o capítulo 3 seção 3.1.5 pag. 57) perpendicular ao seu eixo de sensibilidade do sensor (Figura 2.10). Para o alinhamento nesta direção, foi utilizado um micrômetro acoplado à base giratória do eletroímã (Veja no apêndice A o procedimento de alinhamento). Observamos que com o campo aplicado, o intervalo de operação do sensor para a alimentação de 11 V é de zero até aproximadamente 1 mT. Acima desse campo aplicado o sensor não varia sua tensão de saída. Os resultados das figuras 2.9 e 2.10 revelam que o sensor GMR não pode ser utilizado para esta montagem por dois motivos. Primeiro a histerese, que torna difícil a utilização do sensor. Segundo, a tensão de saída na região linear diminui à medida que o campo magnético aplicado aumenta. A sensibilidade 682 mV/mT na presença de 1,6 mT cai para 25 mV/mT para um campo aplicado de 91 mT. Esta diminuição de sensibilidade quando a intensidade do campo magnético aplicado aumenta pode se devido a não uniformidade do campo entre os polos do eletroímã.

2.2.2. Sensor Micro Magnetics - STJ-201

O sensor TMR modelo STJ-201 pode ser utilizado para medir campos estáticos ou alternados (frequência de operação de zero até 500 MHz) e possui

o eixo de sensibilidade indicado na Figura 2.11. Na temperatura ambiente para uma corrente máxima de 1 mA [MicroMagnetics, User Manual], a sensibilidade medida foi de 250 mV/mT. Neste caso, ao aplicarmos uma corrente o sensor nos fornece uma leitura em voltagem. No dispositivo da Figura 2.11 aparecem 2 sensores.

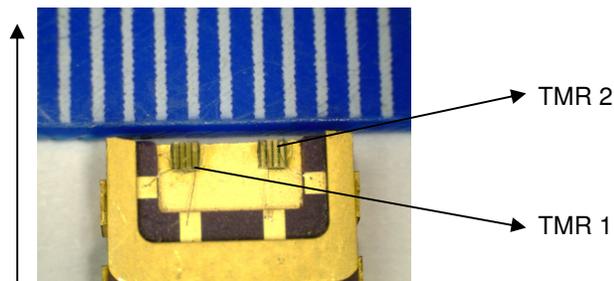


Figura 2.11: Sensor TMR. A seta indica o eixo de sensibilidade do sensor (Escala de 1 mm).

Foram realizados testes a baixas temperaturas, no sensor TMR 1, na presença de campos magnéticos intensos. Da mesma forma que com o sensor GMR, o sensor TMR foi alinhado perpendicularmente ao eixo do eletroímã e sua resposta foi medida em função do campo aplicado pelo eletroímã (Apêndice A). O resultado está mostrado na Figura 2.12, e revela que o sensor TMR não pode ser utilizado para esta montagem pela redução da variação da tensão de saída na região linear, que diminui à medida que o campo magnético é aplicado pelo eletroímã, chegando a zero com apenas 75 mT.

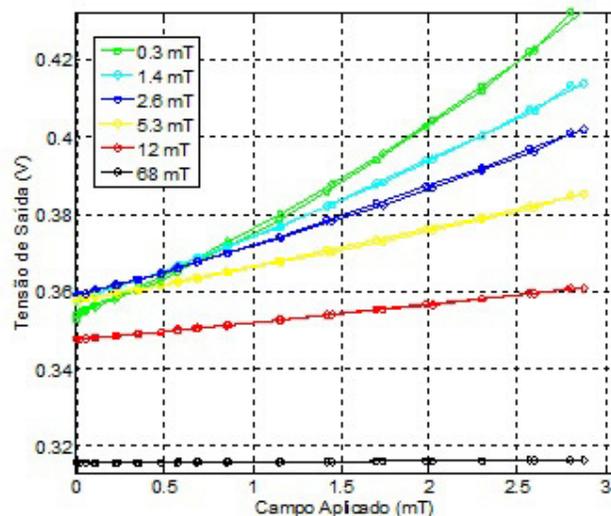


Figura 2.12: Tensão na saída do sensor TMR na presença de campos magnéticos aplicados por um eletroímã perpendicular ao eixo de sensibilidade do sensor a 298 K. No eixo x campo aplicado por uma bobina utilizada para calibrar o sensor.

2.2.3. Sensor Asahi Kasei Microdevices - EQ-430L

Testamos o sensor de efeito Hall modelo EQ-430L feito de InAs. Pode ser utilizado para medir campos estáticos ou alternados (frequência de operação de zero até 70 kHz). Na temperatura ambiente o sensor apresentou uma sensibilidade de 130 mV/mT para uma alimentação de 5 V. O eixo de sensibilidade do sensor é perpendicular ao plano do circuito integrado (Veja a Figura 2.13).



Figura 2.13: (a) Sensor Hall (Escala de 1 mm). (b) Eixo de sensibilidade do sensor [AKM User Manual, Model EQ-430L].

Este sensor, por sua vez, não possui um desempenho satisfatório a baixas temperaturas (Figura 2.14). À medida que a temperatura diminui, a região de saturação aumenta. Aproximadamente em 96 K o sensor para de apresentar uma variação da tensão de saída. Abaixo desta temperatura, este sensor Hall se torna inoperante.

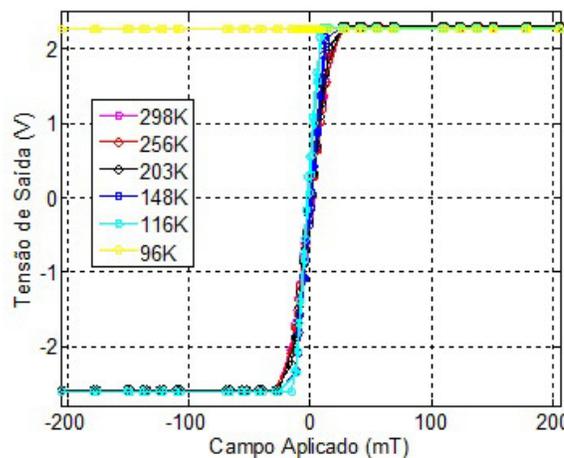


Figura 2.14: Estudo do sensor Hall em baixas temperaturas. Eixo de sensibilidade do sensor na mesma direção do campo magnético aplicado pelo eletroímã.

2.2.4. Sensor Asahi Kasei Microdevices HG-166A

Testamos outro sensor de efeito Hall modelo HG-166A que é feito de GaAs e possui dimensões de 2,5 mm x 1,5 mm x 0,7 mm. O eixo de

sensibilidade é perpendicular ao plano do sensor e está localizado aproximadamente no seu centro (Figura 2.15b). Este sensor deve ser alimentado com correntes entre 1 mA e 7 mA [AKM User Manual, Model HG-166A].

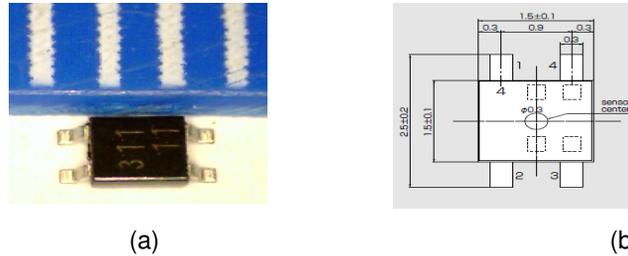


Figura 2.15: (a) Foto do sensor Hall modelo HG-166A (Escala de 1 mm). (b) Esquema que indica a posição do elemento sensor que tem diâmetro de 200 μm [AKM User Manual, Model HG-166A].

Foram realizados testes na presença de campos magnéticos intensos e a baixas temperaturas. Os resultados estão demonstrados nas figuras 2.16 e 2.17 e revelaram que o sensor, mesmo estando com seu eixo de sensibilidade alinhado perpendicularmente ao eixo do eletroímã, ainda assim é sensível ao campo magnético aplicado (Apêndice A). Porém o campo aplicado não prejudicou significativamente o desempenho do sensor. Apenas sua sensibilidade foi reduzida em aproximadamente 5% para um campo aplicado de 335 mT (campo máximo que o eletroímã pode aplicar).

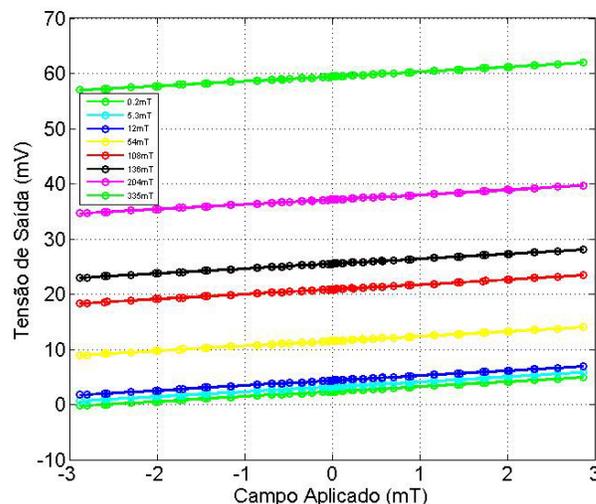


Figura 2.16: Tensão na saída do sensor Hall modelo HG-166A na presença de campos magnéticos aplicados por um eletroímã perpendicular ao eixo de sensibilidade do sensor a 298 K. No eixo x campo aplicado por uma bobina utilizada para calibrar o sensor.

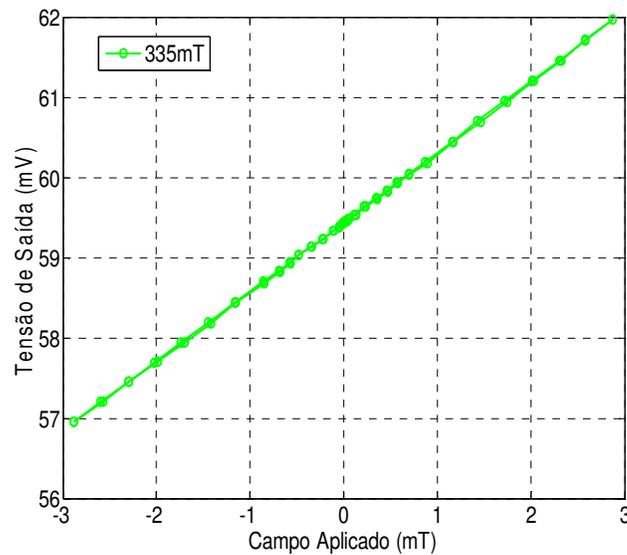


Figura 2.17: Sensor Hall na presença de 335 mT, valor máximo de campo magnético aplicado pelo eletroímã do magnetômetro.

Como foi observado que este sensor Hall se comporta muito bem a baixas temperaturas (Figura 2.18) e na presença de campos magnéticos intensos, escolhemos este sensor para ser usado no magnetômetro. O fato da sensibilidade ser bem inferior à dos sensores magnetoresistivos, será compensado com o aumento do volume da amostra e com sua aproximação ao sensor, já que o elemento Hall dista somente cerca de 200 μm da superfície do encapsulamento.

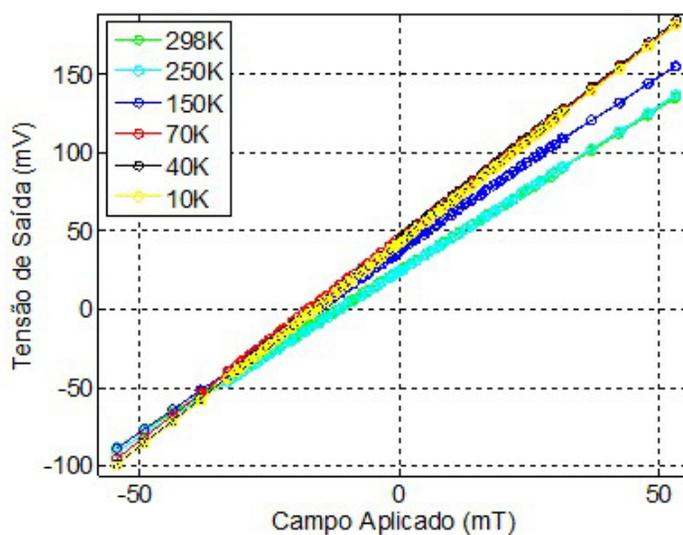


Figura 2.18: Sensor Hall em baixas temperaturas. Eixo de sensibilidade do sensor na mesma direção do campo magnético aplicado pelo eletroímã.

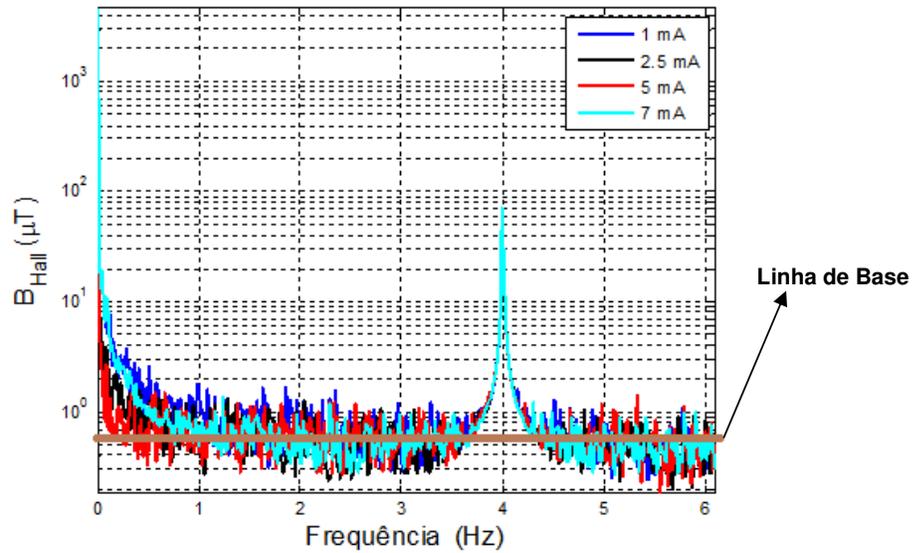


Figura 2.19: Estudo da Relação Sinal Ruído do sensor Hall.

Utilizando um analisador de espectro, fizemos um estudo da relação sinal ruído do sensor para vários valores de corrente aplicada (Figura 2.19).

Aplicamos um sinal conhecido de $70 \mu\text{T}$ em 4 Hz e alimentamos o sensor Hall com quatro correntes diferentes: $1,0 \text{ mA}$, $2,5 \text{ mA}$, $5,0 \text{ mA}$ e $7,0 \text{ mA}$. Verificamos através do espectro medido que abaixo de 1 Hz o ruído de menor intensidade era proveniente da alimentação de $5,0 \text{ mA}$. Para este caso, a leitura do analisador de espectro em 1 Hz era de aproximadamente $0,63 \mu\text{T}$ (veja a linha de base na figura 2.19).

3. CONSTRUÇÃO DO MAGNETÔMETRO A BAIXAS TEMPERATURAS

Um magnetômetro a baixas temperaturas é formado por um conjunto de equipamentos usados para medir o momento magnético de uma amostra em função de temperatura, desde a temperatura ambiente até poucos Kelvin.

Os componentes básicos de um magnetômetro a baixas temperaturas são:

- Sistema de criogenia;
- Fonte de corrente e eletroímã;
- Sistema para leitura de campo magnético;
- Sistema para movimentação e leitura da posição da amostra;

Foram criados diversos programas em LabVIEW que integram os vários sistemas mencionados acima, incluindo um modelo teórico para calcular o momento magnético para cada campo aplicado e temperatura.

O funcionamento básico de um magnetômetro a baixas temperaturas pode ser descrito da seguinte forma: a amostra e o sensor de campo magnético se encontram em um sistema fechado onde a temperatura é controlada. Fora deste sistema há uma fonte de corrente que alimenta o eletroímã à temperatura ambiente, produzindo um campo magnético na região onde se encontra a amostra. A amostra é magnetizada e, por sua vez, produz um campo induzido. O sensor lê este campo e através da utilização de um modelo teórico, o momento magnético da amostra pode ser calculado.

3.1. Magnetômetro Hall a Baixa Temperatura

Foram utilizados os seguintes instrumentos no magnetômetro construído (Figura 3.1): As fontes de correntes programáveis Agilent modelos 6654A e E3634A e Keithley modelo 6220; um nanovoltímetro Keithley modelo 2182A; um atuador Zaber modelo TLA60A; um eletroímã da marca GMW modelo 3470; uma unidade de refrigeração a água da marca Mecalor modelo Minichiller; um

criorefrigerador da marca ARS modelo DE-202; um controlador de temperatura da marca LakeShore modelo 325; uma bomba de vácuo JB modelo 1009; um cilindro de gás hélio; um medidor de pressão JB modelo DV-22N e o sensor de efeito Hall modelo HG-166A.

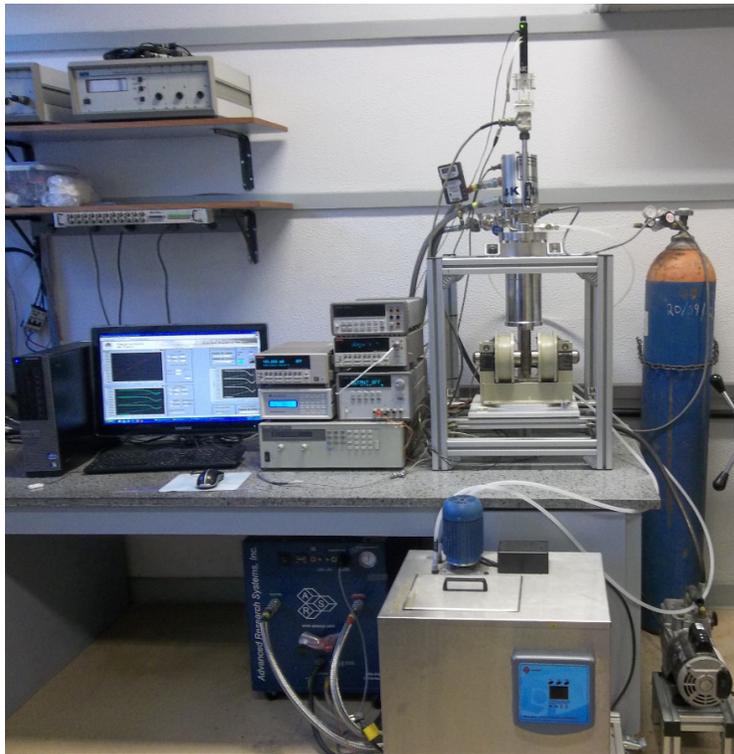


Figura 3.1: Magnetômetro Hall a baixa temperatura.

O magnetômetro de efeito Hall a baixas temperaturas é comandado por programas em LabVIEW que realizam a comunicação entre o computador e os equipamentos utilizando uma interface GPIB (alguns comentários dos comandos do programa elaborado estão no Apêndice B). Um dos programas tem a função de obter uma curva de magnetização completa da amostra para diferentes temperaturas. O programa lê arquivos texto (os limites desse arquivo são determinados pelo programador) com valores de temperaturas nas quais as medidas serão realizadas, enviando comandos para o controlador de temperatura.

Depois de estabelecer a temperatura no criorefrigerador, o programa envia um comando para uma fonte de corrente gerar numa bobina de calibração um pequeno campo magnético conhecido. A bobina de calibração assim como o eletroímã, foram calibrados em T/A, utilizando o gaussímetro F.W. Bell modelo 5080. Em seguida, o programa lê um arquivo texto com os valores dos campos

magnéticos desejados para levantar a curva de magnetização da amostra naquela temperatura. Estes valores são transformados em valores de corrente no próprio software, através da relação entre a corrente elétrica aplicada pela fonte e o campo magnético gerado pelo eletroímã. Logo após, ele envia comandos para a fonte de corrente gerar a corrente necessária para o eletroímã produzir o campo magnético desejado na direção perpendicular ao eixo de sensibilidade do sensor Hall (Figura 3.2). O programa então inicia o deslocamento da amostra, que percorre uma pequena distância numa direção perpendicular ao campo gerado pelo eletroímã, na região delimitada pelo diâmetro dos polos.

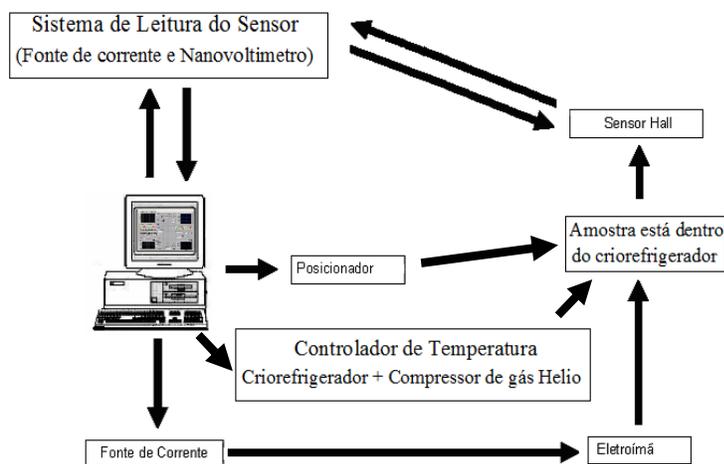


Figura 3.2: Diagrama de Bloco do Magnetômetro Hall a Baixa Temperatura.

Assim, na presença do campo magnético, a amostra é magnetizada e produz um campo induzido, detectado pelo sensor de efeito Hall, que fornece a leitura do campo induzido para cada posição da amostra (Figura 3.3). Os valores dos fluxos induzidos e as respectivas posições da amostra são utilizados em uma rotina de mínimos quadrados que ajusta os valores de momento magnético em um modelo com a geometria da amostra (este modelo é explicado no Capítulo 4). O modelo fornece o momento magnético para cada valor de campo aplicado e para as diferentes temperaturas.

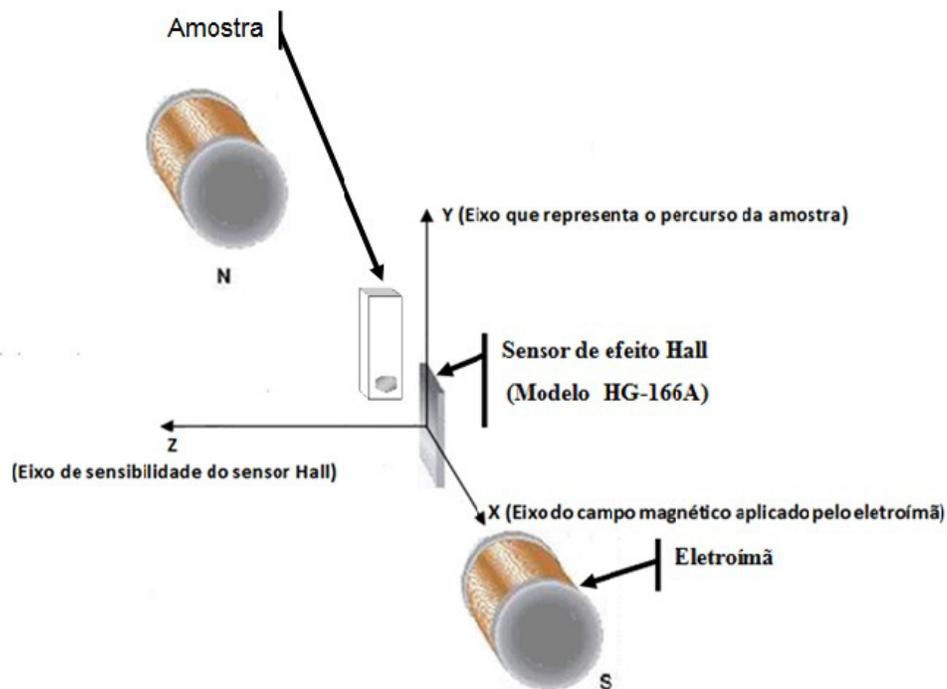


Figura 3.3: Representação da magnetização da amostra e da leitura do campo induzido através do sensor Hall.

3.1.1 Sistema de criogenia

O sistema de criogenia utilizado é composto dos seguintes equipamentos: criorefrigerador de hélio a ciclo fechado, compressor de gás hélio, unidade de refrigeração a água e um controlador de temperatura.

3.1.1.1 Criorefrigerador

Na construção do magnetômetro a baixas temperaturas foi utilizado um criorefrigerador de ciclo fechado com gás hélio, da marca Advanced Research System (ARS) modelo DE-202 (Figura 3.4), que pode atingir temperaturas da ordem de 4 K. A expansão do gás nos diferentes estágios do criorefrigerador produz a refrigeração.

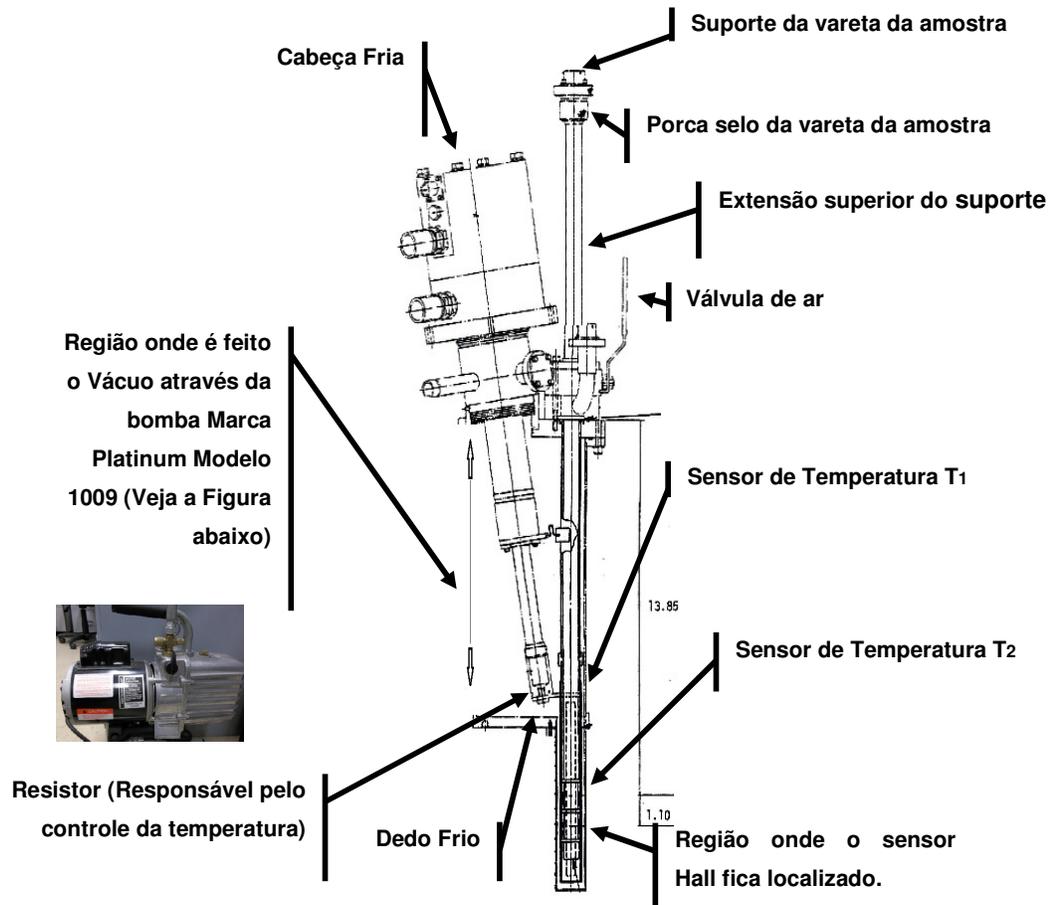


Figura 3.4: Esquema do criorefrigerador utilizado na montagem do magnetômetro a baixa temperatura [Sumitomo Operating Manual].

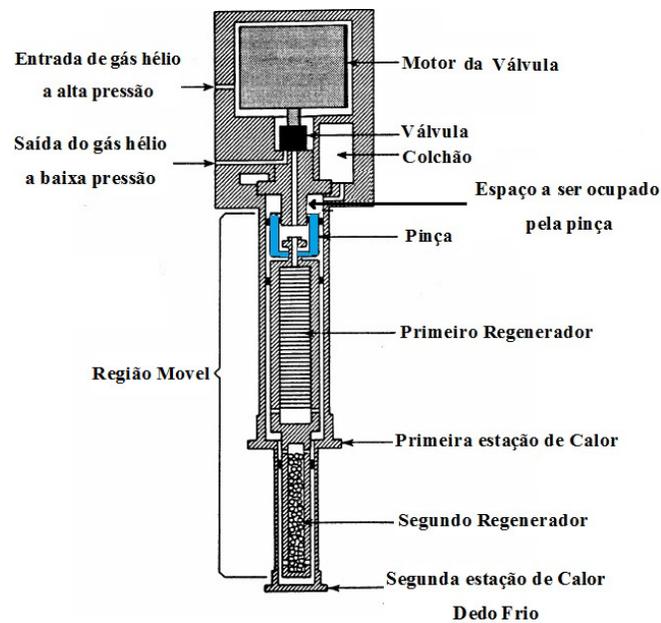


Figura 3.5: Representação detalhada do criorefrigerador [Enss et al., 1980].

O criorefrigerador de ciclo fechado possui duas regiões onde ocorre o resfriamento, localizadas na primeira e segunda estação de calor representada na Figura 3.5. Ele opera baseado no princípio do ciclo de refrigeração de Gifford-McMahon criado em 1960 e tornou-se popular devido a sua simplicidade e alto rendimento [A.R.S. Operating Manual Systems, Modelo DE-202]. O princípio básico de funcionamento está ilustrado nas Figuras 3.6 e 3.7.

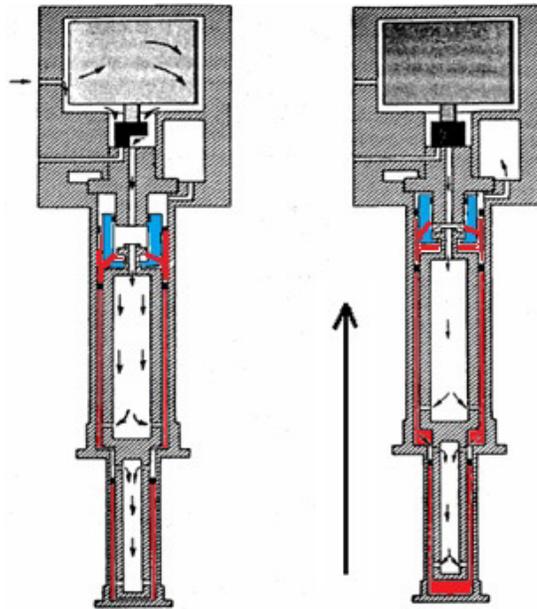


Figura 3.6: Primeiro (Figura da esquerda) e segundo (Figura da direita) estágio de resfriamento do criorefrigerador [Enss et al., 1980].

Primeiramente, na região onde se encontra o motor da válvula, é colocado gás hélio em alta pressão. Como a válvula (em forma de disco em rotação) permite a passagem do gás, ele preenche a região do primeiro e segundo regenerador quase que simultaneamente. Neste primeiro estágio o gás esfria e, como resultado, reduz a pressão nos regeneradores, e mais gás entra através da válvula, de modo que a pressão máxima neste primeiro estágio é estabelecida rapidamente. O regenerador possui um papel central no equipamento resfriando o gás à medida que pressão é reestabelecida e deve ser construído de um material que possua uma baixa condutividade térmica e uma baixa resistência ao fluxo de gás. Já no segundo estágio, a válvula é fechada. O gás realiza trabalho sobre a pinça fazendo com que o conjunto constituído pelos dois regeneradores suba. Permitindo assim a expansão do gás nas regiões da primeira e segunda estação de calor. O resfriamento é obtido pelo fechamento da válvula em alta pressão e a abertura da válvula em baixa pressão (Figura 3.6

e 3.7), que acontece no segundo e terceiro estágio. O gás se expande causando uma redução de temperatura nas duas regiões chamadas de estação de calor.

Para chegar a uma temperatura mínima de 4 K, a região da amostra é circundada por uma região com ligações a uma bomba de vácuo. O vácuo produzido com a bomba deve ser da ordem de 6,6 Pa (50 mTorr). Quando o criorefrigerador começa a resfriar, o próprio dedo frio é capaz de absorver as moléculas de gás remanescentes. Em seguida a bomba de vácuo deve ser desligada. Neste momento o criorefrigerador junto com o compressor de gás funcionam como uma bomba criogênica.

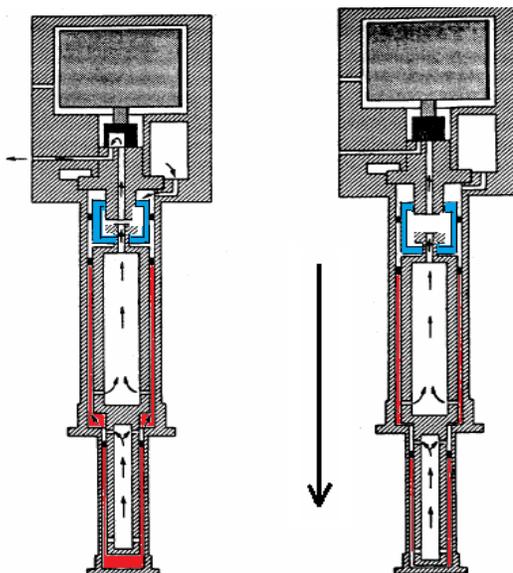


Figura 3.7: Terceiro (Figura da esquerda) e quarto (Figura da direita) estágio de resfriamento da cabeça fria [Sumitomo Operating Manual].

A região onde se encontra o sensor e a amostra leva um tempo (entre 5 e 7 minutos) para atingir a mesma temperatura do dedo frio pois estão separadas por uma distância de 82 mm.

3.1.1.2 Compressor de gás hélio e unidade de refrigeração

Para comprimir o gás hélio com 99,99% de pureza utilizamos um compressor da marca ARS modelo 4HW (Figura 3.8), que comprime o gás a uma pressão de 1862 kPa. Quando ligado, o compressor precisa ser refrigerado a água com uma vazão de $5,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (3,2 litros/min) [A.R.S. Technical Manual, Modelo DE-202]. Então uma unidade de refrigeração adequada

(Mecalor modelo MiniChiller) é essencial para o funcionamento do magnetômetro a baixas temperaturas, pois além do compressor há o eletroímã que também precisa ser refrigerado a água.



Figura 3.8: Compressor de gás hélio.

O MiniChiller opera em circuito fechado com aproximadamente 38 litros de água filtrada. Todo o calor retirado da água somado com o calor gerado pelo compressor precisa ser dissipado. Por conta disso e do ruído sonoro gerado, o equipamento de refrigeração a água foi montado do lado de fora do laboratório (Figura 3.9).



Figura 3.9: MiniChiller utilizado para resfriar o compressor de gás Hélio.

O MiniChiller pode ser operado na faixa de 5°C até 25°C. Com a utilização de uma solução de anticongelante na proporção correta, a temperatura pode ser estendida com pequenas alterações até -5°C. Para a nossa montagem o MiniChiller opera com uma temperatura de saída de 13°C mas, como está do lado de fora do laboratório, troca calor com o ambiente e chega tanto no compressor quanto no eletroímã a 15°C. Na saída do compressor a temperatura sobe para de 32°C [Mecalor Manual, Modelo MiniChiller], abaixo da temperatura máxima exigida para sua operação. Para que isto seja mantido, o MiniChiller precisa estar em um ambiente em que a temperatura não ultrapasse 40°C.

3.1.1.3 Controle de temperatura

O criorefrigerador possui um resistor localizado próximo à região do dedo frio (Figura 3.4). Este, por sua vez, é controlado pelo controlador de temperatura da LakeShore modelo 325, que controla a temperatura através do aquecimento deste resistor, uma vez que o criorefrigerador está sempre resfriado na sua potência máxima. Já a medida da temperatura é realizada por dois sensores do tipo diodo de silício (Modelo DT-670-SD). O primeiro é instalado no dedo frio e é monitorado pelo controlador de temperatura (Sensor A) o segundo foi instalado próximo a região do porta amostra (Figura 3.10), para medir a temperatura da amostra (Sensor B).

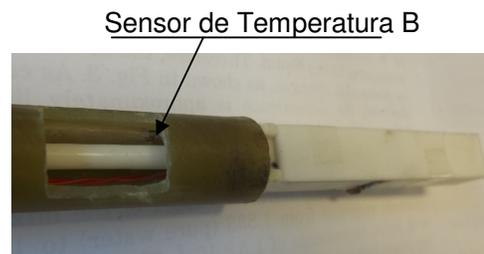


Figura 3.10: Região onde se encontra o sensor B próxima a amostra e ao sensor Hall.

O sensor de temperatura não opera de forma linear, pois apresenta diferentes valores tanto no tempo de resposta quanto na precisão, dependendo da região de temperatura. Exemplo: o tempo de resposta para temperaturas em torno de 26 K é de 10 ms. Para temperaturas mais altas que 70 K, o tempo de resposta é 200 ms. A precisão do sensor para diferentes faixas de temperatura pode ser vista na Tabela 3.1 [DT-670 Operating Manual].

Temperatura (K)	Precisão típica do Sensor (mK)
4.2	±12
10	±12
77	±22
300	±32

Tabela 3.1: Especificações da precisão típica do sensor de temperatura.

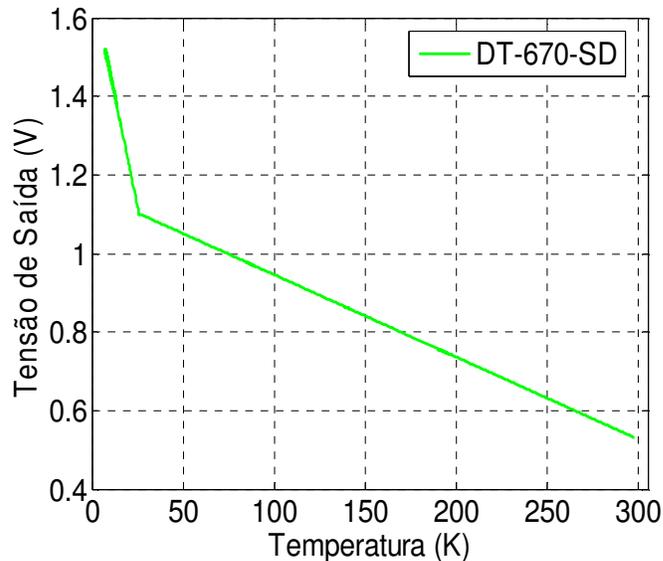


Figura 3.11: Curva de resposta da Temperatura em relação à tensão de saída do sensor de temperatura (diodo de silício DT-670-SD).

Este sensor possui duas sensibilidades em regiões diferentes de temperatura (Figura 3.11). A primeira faixa está localizada na região de temperatura que varia aproximadamente de 7.4 K a 26 K com uma sensibilidade de -22.5 mV/K. Já a segunda faixa está localizada entre 26 K a 298 K com uma sensibilidade de -2.2 mV/K. O sensor pode ser utilizado para medir temperaturas que estão na faixa de 1.4 K a 500 K.

O controle de temperatura é realizado pelo programa LabVIEW que comanda o controlador de temperatura LakeShore, utiliza o sensor que está localizado no dedo frio.



Figura 3.12: Configuração da tela do controlador de Temperatura (Marca LakeShore - modelo 325) [LakeShore User Manual, modelo 325].

O display do controlador de temperatura possui quatro locais de leitura (Figura 3.12). Da esquerda para a direita *A* indica a leitura do sensor de temperatura localizado no dedo frio, o *B* indica a temperatura localizada na região do porta amostra (estes valores de temperaturas podem ser mostrados

tanto em kelvin como em graus Celsius). O traço abaixo do *A* indica que a temperatura do sensor *A* está sendo utilizada como parâmetro para o controle de temperatura. De cima para baixo, *S* significa o valor desejado de temperatura. O quarto local representado na figura 3.9 como 36% Low indica o percentual da potência total que está sendo fornecida para o resistor no criorefrigerador (os principais comandos utilizados para a programação do controlador estão no Apêndice B).

A operação do controlador de temperatura, partindo do sinal do sensor, pode ser ilustrada basicamente através da figura 3.13. Neste diagrama, uma dada temperatura desejada, (representada na figura como “ajuste variável”) é comparado com o sinal do sensor. Quando a temperatura do sensor ultrapassa a temperatura desejada, a diferença dos sinais é amplificada pelo controlador resultando em um aquecimento.

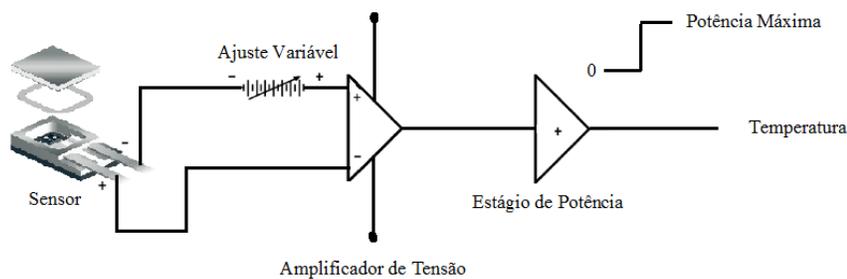


Figura 3.13: Diagrama de blocos que representa basicamente a operação do controlador de temperatura da marca LakeShore modelo 325.

O controlador de temperatura possui duas opções de resistência de aquecimento ($25\ \Omega$ e $50\ \Omega$). Existem três escalas de potência que são respectivamente 100 mW a 500 mW, 1 W a 5 W, e 10 W e 50 W. A resistência de $50\ \Omega$ pode ser utilizada para temperaturas da faixa de 10 K a 298 K (Figura 3.14a). Para um ajuste mais fino da temperatura, a resistência de $25\ \Omega$ é a mais indicada, mas só pode ser utilizada para temperaturas de 10 K a 100 K.

Para a obtenção das curvas de magnetização em função da temperatura, a resistência de $50\ \Omega$ é utilizada pelo programa de controle de temperatura. Mas para a obtenção de uma curva ZFC-FC o programa trabalha com as duas resistências, dependendo da temperatura desejada.

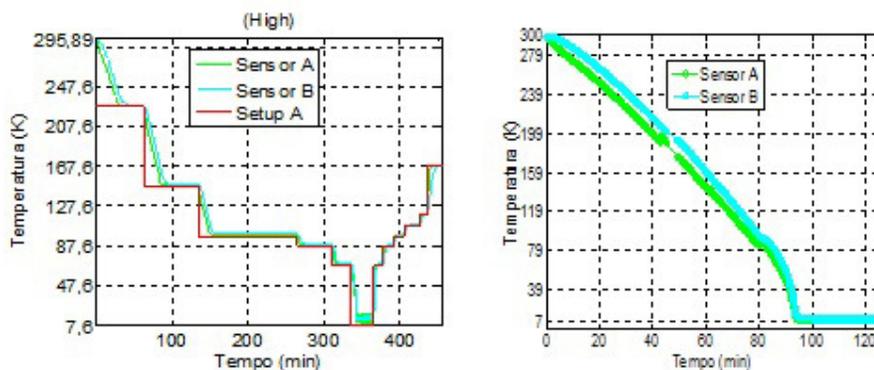


Figura 3.14a: Estudo da variação da temperatura. Setup A é a temperatura desejada.

Figura 3.14b: Estudo do tempo que leva o criorefrigerador para chega a 8 K.

3.1.2 Fonte de corrente e eletroímã

Para aplicar um campo magnético na amostra foi utilizado um eletroímã da marca GMW modelo 3470 (Figura 3.15). Este eletroímã possui dois polos de diâmetro de 45 mm e cada polo possui duas faces de diâmetros 40 mm e 20 mm. A região do polo junto à face por onde a amostra passa não tem qualquer tipo de abertura ou furo.

As bobinas do eletroímã, ligadas em série, possuem uma resistência máxima de até 8,8 ohm (25°C). Elas estão ligadas a uma unidade de refrigeração a água e possuem uma potência máxima 0,22 kW, o que corresponde a uma tensão máxima 44 V para a corrente máxima de 5 A. Um campo magnético máximo de aproximadamente 0,3 T é obtido [GMW User Manual] usando pólos de 40 mm de diâmetro, separados por 35 mm de forma a acomodar a cauda do criorefrigerador onde se encontra o porta-amostra. As especificações do eletroímã são dadas pela Tabela 3.2.

Modelo	Pólo Diâmetro	Pólo Face	Corrente Máximo(Ar)	Corrente Máximo(Água)	Campo Máximo(Ar)	Campo Máximo(Água)
3470	45 mm	40 mm	3,5 A	5,0 A	0,22 T	0,32 T

Tabela 3.2: Especificações do Eletroímã.

Esse eletroímã é alimentado por uma fonte programável (tensão e corrente) da marca Agilent modelo 6654A. Foi utilizado somente o modo corrente

para gerar corrente contínua. Esta fonte tem a capacidade de fornecer saídas positivas de corrente de até 9 A na sua menor escala, com passos de 3 mA [Agilent Manual, Model 6654A]. Foi utilizado o limite de 5 A para garantir uma margem de segurança na operação do eletroímã.

A fonte possui uma interface GPIB, que permite o controle através do programa LabVIEW. Outra característica é a possibilidade de predeterminar limites para a corrente, o que dá mais segurança ao sistema. As especificações da fonte estão na Tabela 3.3.

Modelo	Potência Saída(W)	Saída Máx. Corrente (A)	Saída Máx. Voltagem(V)	Tamanho do passo mínimo
6654A	400	9	60	3 mA

Tabela 3.3: Especificações da Fonte.

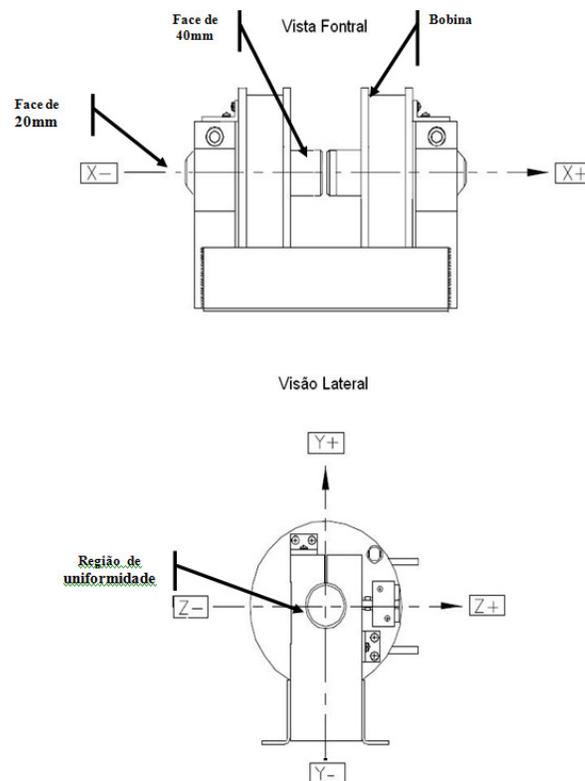


Figura 3.15: Figura do eletroímã da marca GMW modelo 3470 [GMW User Manual].

Utilizamos o gaussímetro F. W. Bell modelo 5080 (Figura 3.16) para obtermos a curva de calibração em T/A que relaciona campo magnético na região entre os polos do eletroímã e corrente aplicada pela fonte (Figura 3.17). Esta curva de calibração será utilizada no programa de controle em LabVIEW.

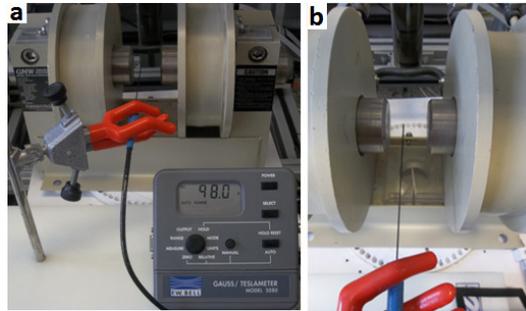


Figura 3.16: Figura 3.16a representa o processo de calibração do eletroímã utilizando o sensor de efeito Hall modelo 5080. Figura 3.16b ampliação da figura 3.16a representa a região onde o sensor Hall está efetuando a medida.

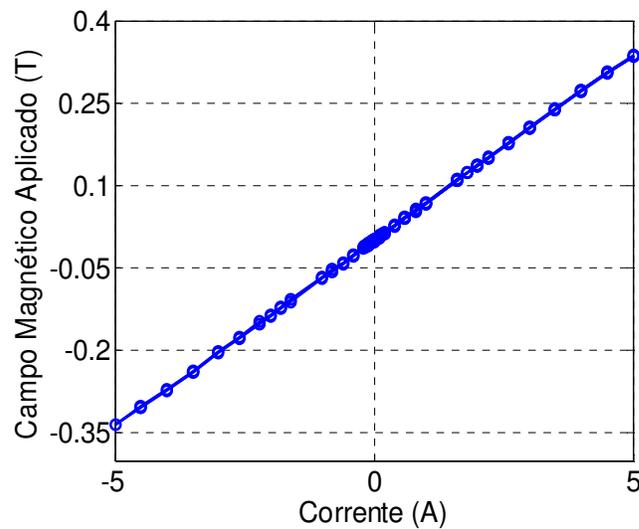


Figura 3.17: Campo aplicado em função da corrente na fonte, gerado na região utilizada para movimentação da amostra. Os pontos significam a medida já o traço uma interpolação necessária para obtenção do campo magnético para qualquer valor de corrente.

3.1.3 Sistema de leitura do campo magnético

Para a leitura do campo magnético detectado pelo sensor Hall, vários sistemas foram utilizados. No primeiro sistema, foi aplicada uma corrente de 5 mA ao sensor de efeito Hall (modelo HG-166A), através de uma fonte de corrente programável (Keithley modelo 6220). Essa fonte possui uma precisão de 0.05% e resolução de 100 nA quando aplica correntes na faixa de 2 mA até 10 mA [Keithley User Manual, Model: 6220]. A resposta do sensor a esta corrente foi lida através de um nanovoltímetro. O nanovoltímetro

utilizado (Keithley modelo 2182A) é de alto desempenho com até $7\frac{1}{2}$ dígitos. Ele possui dois canais de leitura com faixas diferentes. O canal 1, que foi utilizado para a medição na escala de 100 mV, tem a resolução de 10 nV. Ele é capaz de ler tensões contínuas e alternadas em uma faixa de 3 Hz a 500 Hz [Keithley User Manual, Model: 2182A]. A fonte de corrente e o nanovoltímetro foram utilizados de forma integrada em um sistema chamado de *Delta Mode*, que opera através da comunicação entre os dois equipamentos usando uma conexão RS-232 e um sinal de *trigger*. A fonte de corrente aplica uma onda quadrada de amplitude previamente definida (± 5 mA) com uma frequência de 100 Hz. A fonte de corrente envia para o nanovoltímetro através do *trigger* a informação do instante de tempo em que o sinal está sendo aplicado por ela ao sensor (Figura 3.18). O nanovoltímetro estando com esta informação lê os sinais de tensão no sensor em diversos ciclos consecutivos, calcula a média e envia o resultado para a fonte de corrente através da conexão RS-232 que envia esta informação para o computador via GPIB.

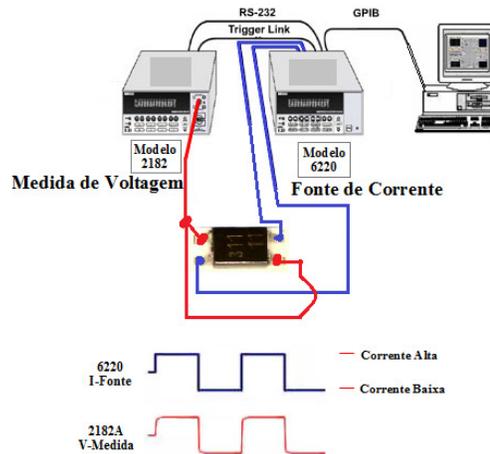


Figura 3.18: Diagrama que representa sistema integrado de leitura Delta Mode.

Outro sistema de medida do campo magnético no sensor Hall foi testado utilizando uma fonte de corrente (Keithley modelo 6221) e um *lock-in* (Stanford Research Systems modelo SR830). A fonte de corrente aplica no sensor uma corrente alternada de amplitude previamente definida (± 5 mA), com uma frequência de 100 Hz. A fonte de corrente envia para o *lock-in*, através de um sinal de *trigger* esta informação e a leitura é feita em fase pelo *lock-in*. A saída do *lock-in* é lida por um conversor AD.

Finalmente testamos um sistema mais simples, que consiste de apenas um multímetro de $6\frac{1}{2}$ dígitos da marca Agilent (modelo 34401A) [Agilent User

Manual, Model: 34401A]. Utilizamos o modo para medição de resistência a quatro fios na escala de 1 k Ω onde uma corrente contínua de 1 mA é aplicada e a leitura da tensão é feita nos terminais apropriados (Figura 3.19). A resolução nesta escala é de 0,0025%. O multímetro fornece a leitura em ohms, que é transformada em tensão pelo programa. A comunicação entre o equipamento e o computador é via GPIB.

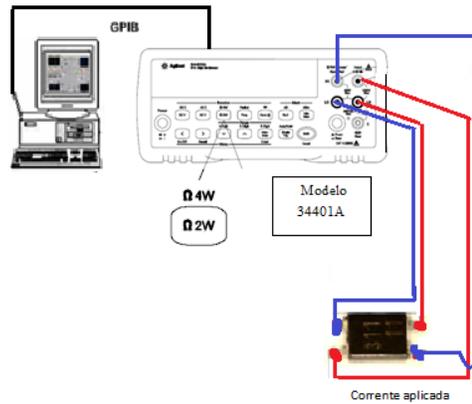


Figura 3.19: Diagrama que representa sistema de leitura utilizando somente um multímetro.

Realizamos medições com cada sistema utilizando uma esfera de níquel 99% de pureza e aplicando um campo magnético de 21 mT. Os resultados com os três sistemas de medida podem ser vistos na Figura 3.20, e revela que o sistema utilizando o *lock-in* é o menos ruidoso. O desempenho do sistema *Delta Mode* pode ser melhorado utilizando uma média para cada ponto medido. Utilizando a média de 25 leituras o resultado torna-se semelhante ao do *lock-in*.

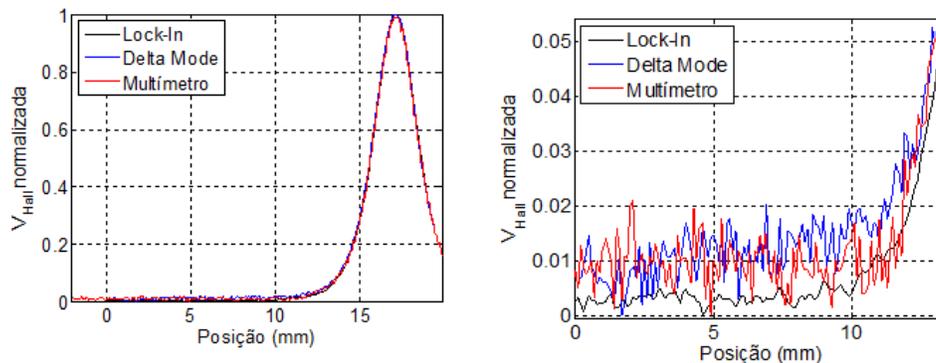


Figura 3.20: Resultado que compara os o sistema integrado (Delta Mode), o sistema com o lock-in e o multímetro Agilent.

3.1.4 Sistema para movimentação e leitura da posição da amostra

O sistema para movimentação e leitura da posição da amostra foi realizado pelo atuador Zaber (Figura 3.21). A resolução do atuador corresponde ao menor passo possível que ele pode se mover. Conforme pode ser observado na tabela 3.7, a resolução para o T-LA60A é de $0,1\mu\text{m}$ [Zaber User Manual].



Figura 3.21: Sistema para movimentação e leitura da posição da amostra utilizando um posicionador Zaber modelo T_LA60A.

As especificações do posicionador estão na tabela 3.4.

Modelo	Faixa	Resolução	Repetibilidade	Carga Máxima	Velocidade Máxima
T-LA60	60 mm	$0.1\mu\text{m}$	$\sim 0.3\mu\text{m}$	2 Kg	4 mm/s

Tabela 3.4: Especificações do posicionador.

A região onde definimos o percurso de análise das amostras deve ter um campo magnético o mais uniforme possível. Portanto, para verificar esta condição, usamos um sensor de efeito Hall da Melexis modelo MLX 90215, cuja sensibilidade é de 140 mV/mT . O sensor foi adaptado no mesmo local onde são analisadas as amostras. Na Figura 3.22 temos uma medida da uniformidade de dois pólos, um de 40 mm e outro de 20 mm de diâmetro. Como podemos observar as regiões de uniformidade não são as mesmas. O pólo de 40 mm

possui uma região uniforme de aproximadamente 30 mm, já no pólo de 20 mm a região é de aproximadamente 12 mm.

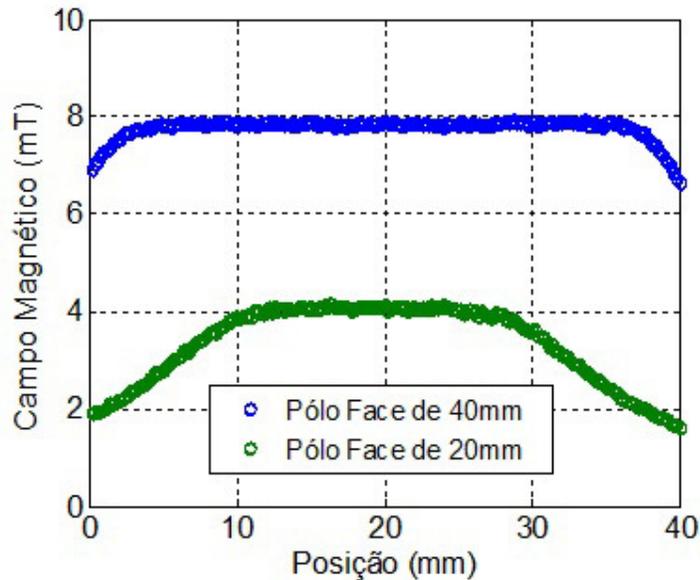


Figura 3.22: Gráfico da Posição versus Campo Magnético.

3.1.5 Procedimento de medida

A escolha dos materiais para a confecção do suporte é de extrema importância para o bom funcionamento do equipamento. Chamamos de suporte a estrutura de movimentação e sustentação da amostra (Figura 3.23). Ele é composto de: um tubo de fibra de vidro G-10 (11 cm); uma vareta de PVC (74 cm); um porta amostra de MACOR (45 mm) e um trilho de MACOR (5 cm). A amostra é colocada dentro do porta amostra numa cavidade cilíndrica de 3 mm de diâmetro e 3 mm de comprimento. Utilizamos ainda uma caixa para as conexões elétricas entre os equipamentos e o sensor Hall.

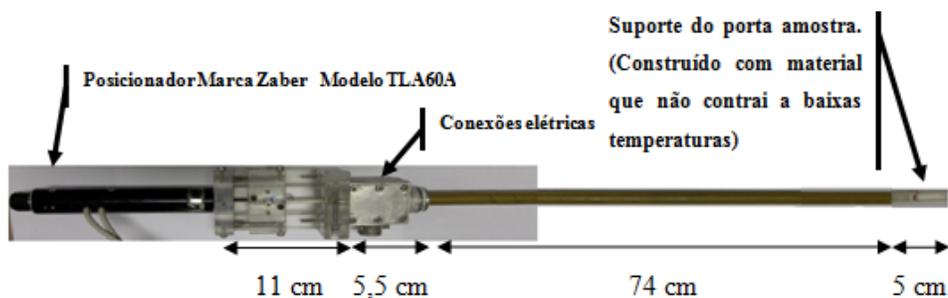


Figura 3.23: Vareta do sistema amostra e sensor.

Na figura 3.24 temos uma ampliação da imagem do sistema de movimentação da amostra. É possível ver o sensor de efeito Hall, o porta amostra e a trilha.

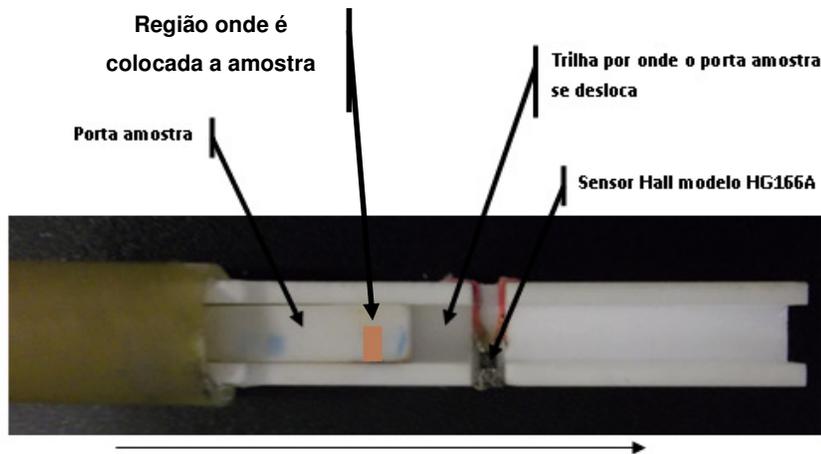


Figura 3.24: Sistema de excursão da amostra. A direção do percurso (eixo y) está representado pela seta.

O suporte é introduzido no criorefrigerador na região que chamamos de *suporte da vareta da amostra* (Figura 3.4), girando-o de forma que ele fique na posição de mínima intensidade possível em relação ao campo magnético produzido pelo eletroímã no eixo x. O eixo z é o eixo de sensibilidade do sensor. Com ajuda de uma plataforma giratória, que fica em baixo do eletroímã construída de PVC e um micrômetro, o ajuste fino desta posição pode ser alcançado (Figura 3.25). A cauda do criorefrigerador determina o espaço de mínimo de 35 mm entre os pólos do eletroímã, o que reduz em muito o campo máximo aplicado (Veja a Tabela 3.2).

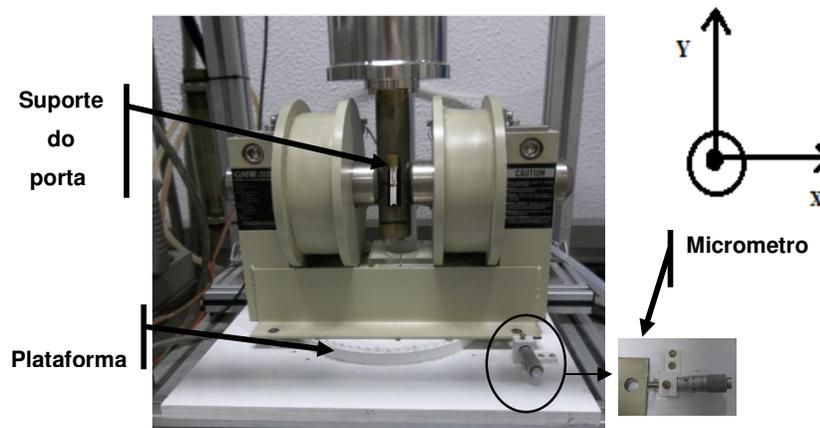


Figura 3.25: Sistema completo de alinhamento indicando a posição do suporte do porta amostra.

Deslocando a amostra ao longo do eixo y , obtemos B_z com apenas uma região de máximo em todo o percurso da amostra na região de uniformidade dos pólos.

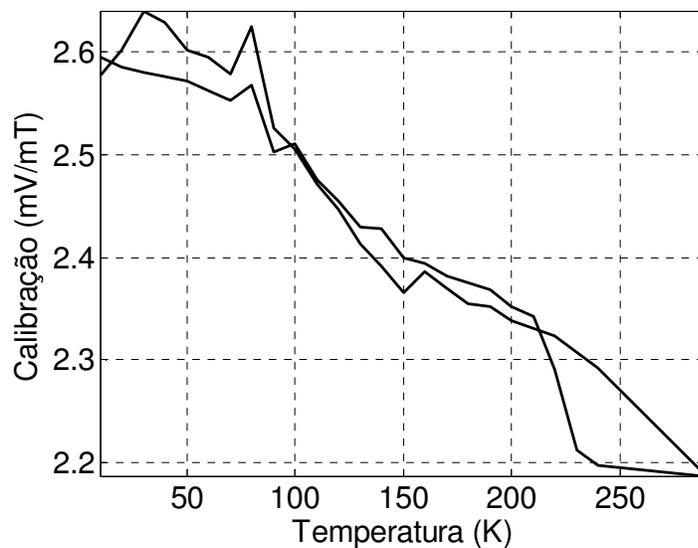


Figura 3.26: Temperatura com relação ao ganho do sensor Hall.

Como mencionado anteriormente, a calibração do sensor depende da temperatura (Figura 3.26) e deve ser feita antes de cada medição. Para isto, foi instalada uma bobina calibradora na parte de traz do eletroímã (Figura 3.27) que é acionada pelo programa LabVIEW antes de cada medição de forma a obter a sensibilidade do sensor para cada temperatura. O campo aplicado por esta bobina é pequeno (Figura 3.28) pois não deve interferir na medida da amostra.

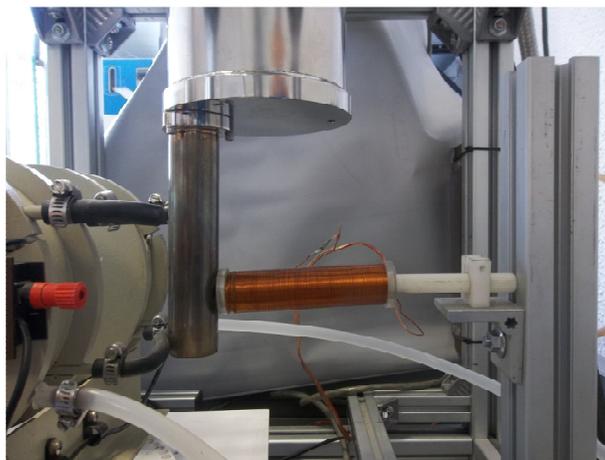


Figura 3.27: Bobina utilizada para calibrar o sensor em qualquer temperatura.

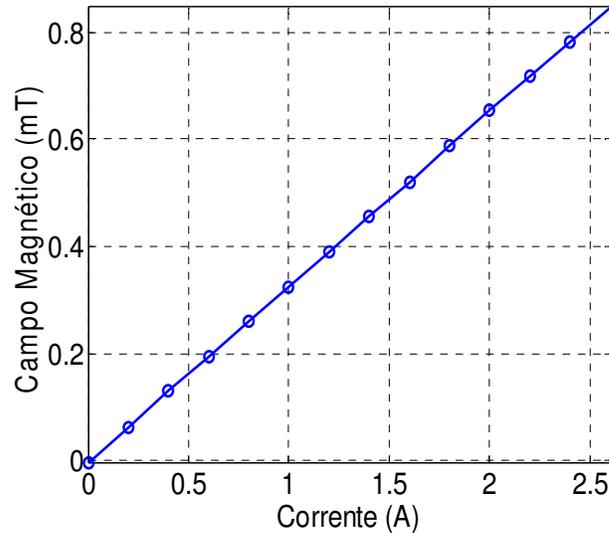


Figura 3.28: Campo magnético aplicado pela bobina versus corrente. Os pontos significam a medida, já o traço uma interpolação necessária para obtenção do campo magnético para qualquer valor de corrente.

3.1.6 Procedimento de medida do Magnetômetro

Para levantar uma curva de magnetização a baixas temperaturas, realizamos o seguinte procedimento:

- Calibrar o nanovoltímetro juntamente com a fonte de corrente Keithley modelo 6220 de precisão. Os equipamentos devem estar ligados 2 h antes da calibração;
- Realizar vácuo na região especificada pela figura 3.4 no criorefrigerador. O vácuo não deve ultrapassar 50m Torr. Veja o detalhe do medidor de vácuo instalado no criorefrigerador (Figura 3.29).
- Ajustar com o micrômetro a direção do campo aplicado pelo eletroímã para que a leitura do sensor seja a mínima possível;
- Desmagnetizar os polos e a amostra utilizando o eletroímã (Apêndice C);
- Posicionar a amostra na região apropriada (Apêndice B).
- Purgar com gás hélio o ar que está na região da amostra durante 1 minuto;
- Ligar a unidade de resfriamento com uma temperatura de 15°C;
- Utilizando o programa LabVIEW, baixar a temperatura para o valor desejado com ajuda do controlador de temperatura (Apêndice B);

- Uma vez atingida a temperatura desejada, medir a amostra (Apêndice B).
- Os valores de campo magnético induzido na amostra, para cada campo aplicado e para cada temperatura são ajustados em um modelo para obtenção do valor da magnetização.



Figura 3.29: Medidor de vácuo adaptado ao criorefrigerador.

4. CALIBRAÇÃO

A caracterização magnética de uma amostra a baixa temperatura se dá através da obtenção do seu momento magnético em função do campo magnético aplicado a ela para cada temperatura. Para obtenção do valor do momento magnético da amostra, é necessário um modelo teórico, o qual deve ser adequado às suas características geométricas. Utilizamos para a calibração do magnetômetro construído, uma esfera de níquel com 99% de pureza e 3 mm de diâmetro [Goodfellow, 2012]. O resultado obtido para a magnetização em um determinado campo aplicado foi comparado com o valor obtido utilizando a mesma esfera em dois magnetômetros comerciais. Neste caso utilizamos um modelo de um dipolo magnético, localizado no centro da esfera, que coincide com o centro do porta amostra. Antes de obtermos o valor da magnetização, utilizamos a dependência espacial do dipolo magnético para encontramos a distância entre o centro do porta amostra e o centro do sensor Hall. Isto foi necessário já que na nossa montagem, estas distâncias não podem ser ajustadas mecanicamente. Finalmente, quando a cavidade for preenchida por partículas magnéticas, utilizaremos o modelo de um cilindro de corrente para encontramos o momento magnético da amostra. Os programas de ajuste foram escritos na linguagem de programação MatLab. A listagem comentada do programa se encontra no apêndice D.

4.1 Modelo Utilizado na Calibração

O modelo proposto para a calibração da esfera de níquel é de um dipolo magnético, localizado na origem do sistema de coordenadas com momento magnético m_x apontando para o eixo x na direção positiva. A uma distância $\vec{r}(x, y, z) = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$, encontra-se o centro do elemento sensor (Figura 4.1).

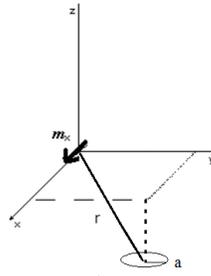


Figura 4.1: Dipolo localizado na origem a uma distância r do sensor de raio a .

A equação que representa o campo magnético produzido pelo dipolo magnético pontual é dada por:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3(\vec{m}\vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{m}}{r^3} \right] \quad 1$$

De acordo com a Figura 4.1 o momento magnético a ser medido está na direção do eixo x : $\vec{m} = m_x \hat{i}$.

Simplificando a eq. (1), a equação utilizada na construção deste modelo é:

$$B_z(x, y, z) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[3 \frac{(m_x x)z}{[(x)^2 + (y)^2 + (z)^2]^{5/2}} \right] \quad 2$$

O fluxo magnético através de uma área πa^2 devido à componente z do campo magnético de um dipolo é dado por [Griffiths, 1999]:

$$\Phi_z = \frac{\mu_0}{4\pi} \iint \left[\frac{3(m_x x)z}{[(x)^2 + (y)^2 + (z)^2]^{5/2}} \right] dx dy \quad 3$$

Onde x , y e z representam a posição do sensor em relação ao dipolo. O dipolo está localizado justamente na região entre os pólos do eletroímã, representando assim a esfera a ser analisada.

A esfera é deslocada na direção de y (negativo), a maior intensidade do campo magnético ocorre quando a amostra está passando pelo sensor, fora do seu centro. De acordo com a equação 2 os valores desconhecidos são x , y , z e

m_x . O valor de y_{max} pode ser descoberto através da região de máxima intensidade do campo magnético lido pelo sensor.

A solução do fluxo através da equação 3 utilizando o programa MATLAB para o cálculo das integrais é demorada. Uma forma eficiente de calcular o fluxo através da equação 3 é usando o princípio da reciprocidade, veja a Figura 4.2.

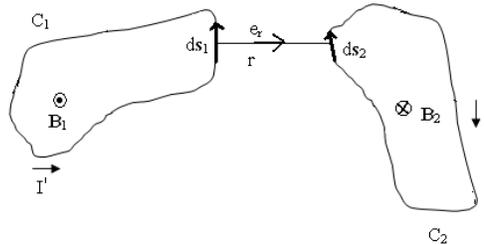


Figura 4.2: Dois circuitos C_1 e C_2 por onde percorrem respectivamente correntes elétricas I' e I .

Consideramos dois circuitos 1 e 2 a uma distância r um do outro, tendo o vácuo como meio. O fluxo magnético Φ_{21} é o fluxo através de C_2 (curva que delimita a superfície 2), produzido por pela corrente I' no circuito 1. O fluxo magnético Φ_{12} é o fluxo através de C_1 , produzido pela corrente I no circuito 2. Como temos uma única indutância mútua entre os dois circuitos, o fluxo Φ_{21} dividido por I' é igual ao fluxo Φ_{12} dividido por I . Podemos escrever então que [Jiles, 1991; Reitz, 1982; Cullity et al., 2008; Davis, 1962]:

$$\frac{\Phi_{21}}{I'} = \frac{\Phi_{12}}{I} \quad 4$$

ou

$$\frac{\Phi_{21}}{I'} = \left(\int_{S_1} \vec{B}_2 \cdot d\vec{S}_1 \right) / I \quad 5$$

sendo S_1 a área delimitada por C_1 . Supondo que S_1 seja pequena, podemos fazer uma aproximação de que o campo é uniforme em toda a área S_1 .

$$\frac{\Phi_{21}}{I'} = \frac{B_2 S_1}{I} \quad 6$$

Extrapolando a aproximação, fazendo $S_1 \rightarrow 0$ chegamos no circuito equivalente de um dipolo magnético de momento m_1 perpendicular à área S_1 .

$$\Phi_{21} = \frac{B_2 m_1}{I} \quad 7$$

A equação 7 é o princípio da reciprocidade no qual um fluxo magnético produzido por um momento magnético m_1 em uma área S_2 é igual a um campo magnético \vec{B}_2 gerado por uma espira de área S_2 percorrida por uma corrente unitária e multiplicado pelo momento magnético m_1 . Então, vamos substituir a forma de calcular o fluxo no sensor explicado anteriormente pela utilização do teorema da reciprocidade, veja a figura abaixo.

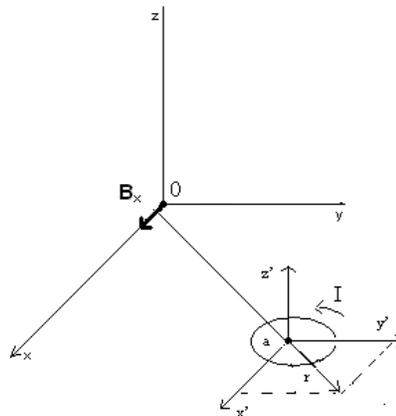


Figura 4.3: O sensor agora é representado por uma espira de raio a que é percorrida por uma corrente unitária I o campo magnético produzido por esta espira agora é analisado na origem onde se encontra o dipolo magnético.

Sendo assim podemos substituir o cálculo das integrais por expressões mais simples [Van Bladel, 1964]. Para r dado por:

$$r' = (x'^2 + y'^2)^{1/2}$$

O campo radial $\vec{B}_{r'}$ pode ser representado por:

$$\vec{B}_{r'} = \left(\vec{B}_{x'}^2 + \vec{B}_{y'}^2 \right)^{1/2}$$

$$B_{r'}(x', y', z') = \frac{\mu_0 I}{2\pi} \frac{z'}{r' \left[(a+r')^2 + z'^2 \right]^{1/2}} \left[-K + \frac{a^2 + r'^2 + z'^2}{(a-r')^2 + z'^2} E \right] \quad 8$$

Sendo que [Davis, 1962; Van Bladel, 1964]:

$$k^2 = \frac{4ar'}{(a+r')^2 + z'^2}$$

$$K = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{(1 - k^2 \text{sen}^2 \theta)^{1/2}} \quad 9$$

$$E = \int_0^{\pi/2} (1 - k^2 \text{sen}^2 \theta)^{1/2} d\theta \quad 10$$

K e E são integrais elípticas completas de primeira e segunda ordem.

$$B_x = B_{r'} \frac{x'}{r'} \quad 11$$

$$B_{zm} = \frac{B_x m_{x'}}{I \pi a^2} \quad 12$$

Onde B_{zm} representa o campo magnético médio na posição do dipolo e I uma corrente unitária.

4.2 Processo de Calibração

O processo de calibração do magnetômetro Hall a baixas temperaturas consiste em primeiramente obter a distância entre o centro do porta amostra e o centro do sensor Hall. Estes valores, uma vez encontrados, serão utilizados na obtenção do momento magnético desejado. Os valores das posições não se alteram mesmo em baixas temperaturas, pois o material utilizado para fabricação do porta amostra (MACOR) sofre contrações desprezíveis.

Os valores de x e z utilizados no modelo (Apêndice D) representam respectivamente a distância horizontal do centro do sensor ao centro da amostra e a distância vertical do centro do sensor ao centro da amostra (Figura 4.4).

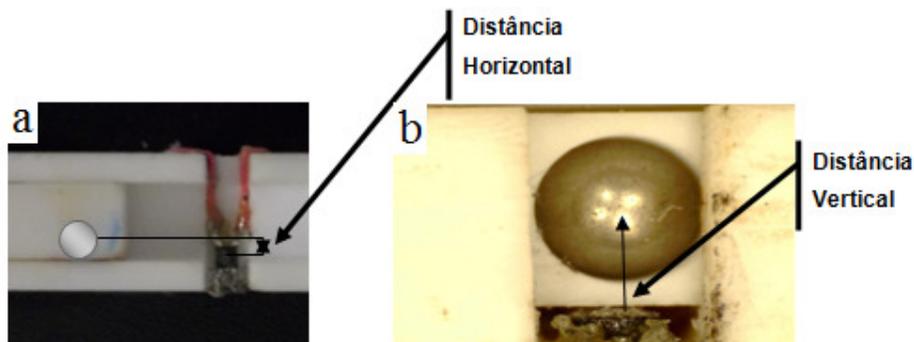


Figura 4.4: a) Foto da cavidade cilíndrica no porta amostra e b) distâncias horizontal e vertical do centro do sensor ao centro do porta amostra que contem a esfera de níquel.

Para encontrarmos os valores de x e z , utilizamos um porta amostra com duas esferas de níquel 99% de pureza de mesma massa igual a 126×10^{-6} Kg. Elas estão a uma distância de 22,5 mm uma em relação a outra (distância mínima necessária para que o campo magnético induzido da primeira esfera não influencie no campo da segunda esfera, veja a Figura 4.5 e a Figura 4.6). Elas estão colocadas em posições diferentes tanto em x quanto em z em relação ao centro do sensor.

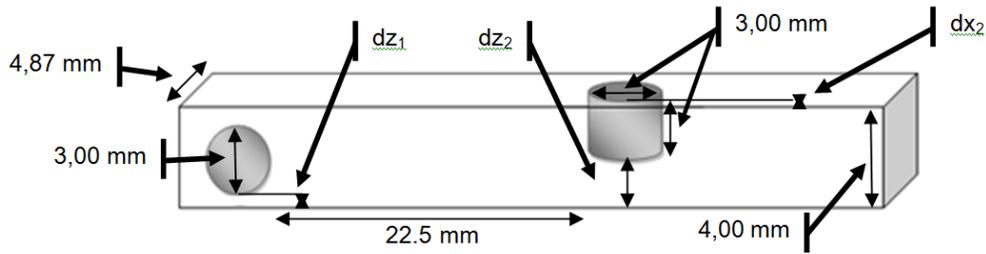


Figura 4.5: Porta amostra utilizado na calibração.

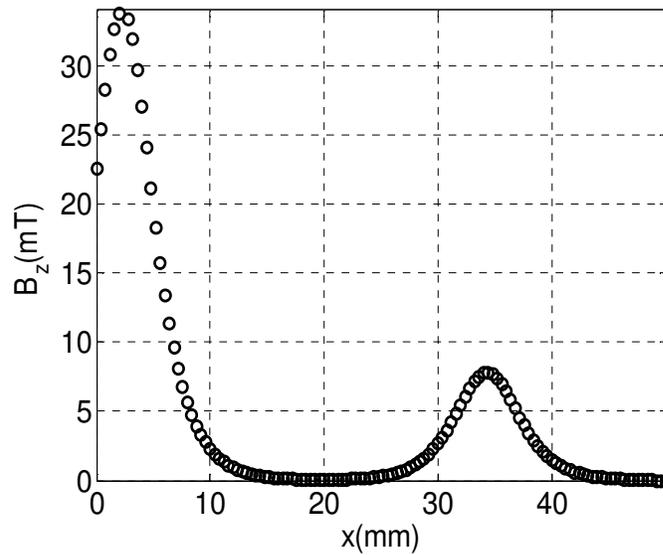


Figura 4.6: Gráfico que representa a medida do campo magnético induzido das duas esferas de níquel na presença de um campo magnético aplicado de 0,3 T.

Como o valor da magnetização a ser encontrado independe da dependência espacial do campo induzido nas esferas, podemos normalizar os campos magnéticos medidos (Figura 4.7) e nos preocuparmos somente com as distâncias relativas entre as esferas e o sensor. Se medirmos com precisão os valores de dz_1 , dz_2 e dx_2 , teremos um sistema de duas equações correspondentes às duas medidas, e duas variáveis que são as distâncias x e z .

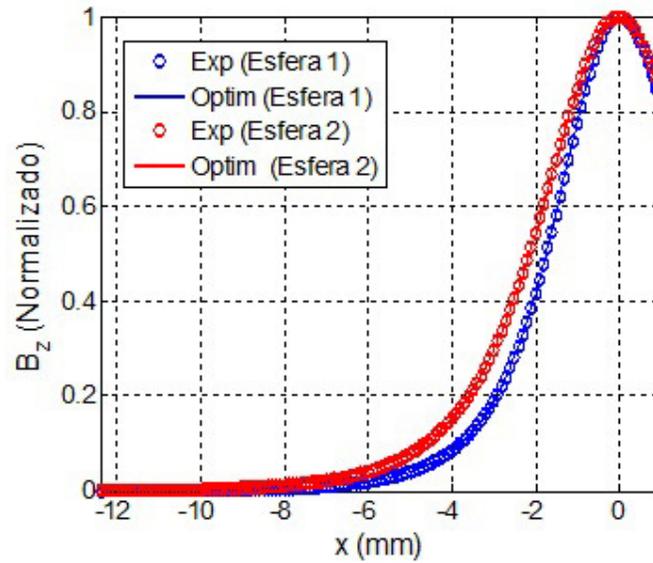


Figura 4.7: Gráfico que representa o ajuste da sub-rotina normalizada, utilizando o princípio da reciprocidade, para encontrar $x = 1,63$ mm e $z = 3,02$ mm.

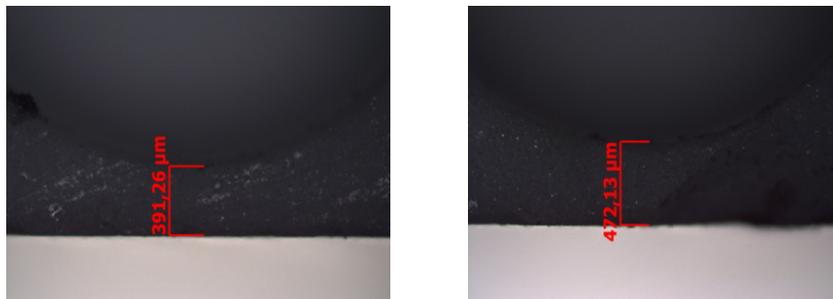


Figura 4.8: Da esquerda para a direita, figuras que representam a medida realizada no microscópio óptico das distâncias dz_1 e dx_2 respectivamente.

Analisando este porta amostra em um microscópio óptico podemos encontrar com precisão os valores de dz_1 e dx_2 (Figura 4.8) e com um micrômetro obtemos dz_2 .

Uma vez obtidas às distâncias relativas, desnormalizamos as medidas e achamos o valor do momento magnético desejado (Figura 4.9).

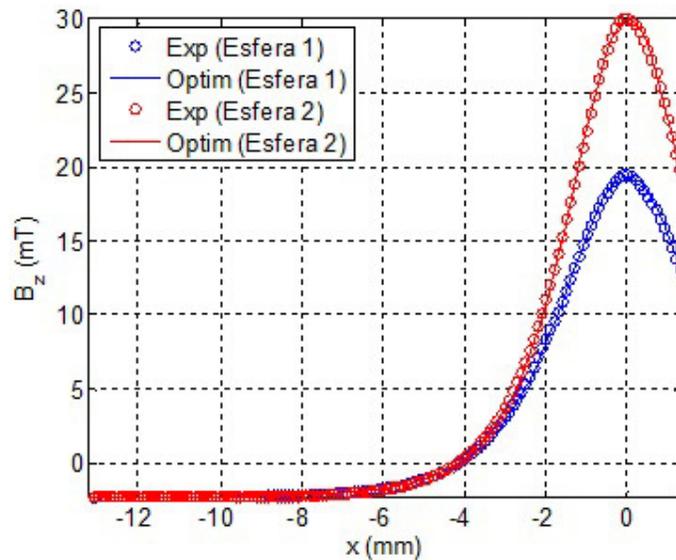


Figura 4.9: Gráfico que representa o resultado do ajuste do modelo utilizando os valores de x e z encontrados no gráfico 4.2. Neste gráfico foi aplicado um campo magnético de 0,24 T. Encontramos um valor de magnetização de $55,4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para 0,3 T.

Repetimos o procedimento 10 vezes e as médias encontradas, para este porta amostra, foram $x = 1,63 \text{ mm}$ e $z = 3,02 \text{ mm}$. Lembro que estes valores foram obtidos levando em consideração o fluxo através da área do sensor. Contudo, fizemos o mesmo procedimento calculando somente o campo. Os valores de x e z sofreram alterações desprezíveis (Veja a Tabela 4.1). Para agilizar os cálculos, passamos a utilizar só o campo magnético no sensor.

Sub-rotina	X (mm)	Z (mm)
Dipolo magnético	1,63	3,03
Reciprocidade	1,63	3,02

Tabela 4.1: Comparação das sub-rotinas utilizadas, campo (dipolo magnético) e fluxo (princípio de reciprocidade).

Na literatura, a magnetização de saturação do níquel ocorre aproximadamente em 0,5 T e tem o valor de $55,18 \text{ Am}^2/\text{kg}$ na temperatura ambiente [Crangle et al., 1971; Bozorth, 1993]. Este valor de saturação é para o níquel puro, lembro que o níquel usado no nosso processo de calibração tem pureza de 99%.

A Figura 4.10 compara os resultados da magnetização em função do campo aplicado na mesma esfera de níquel obtidos no magnetômetro construído

no laboratório, no magnetômetro VSM da Quantum Design no CBPF e no magnetômetro VSM da LakeShore na COPPE/UFRJ.

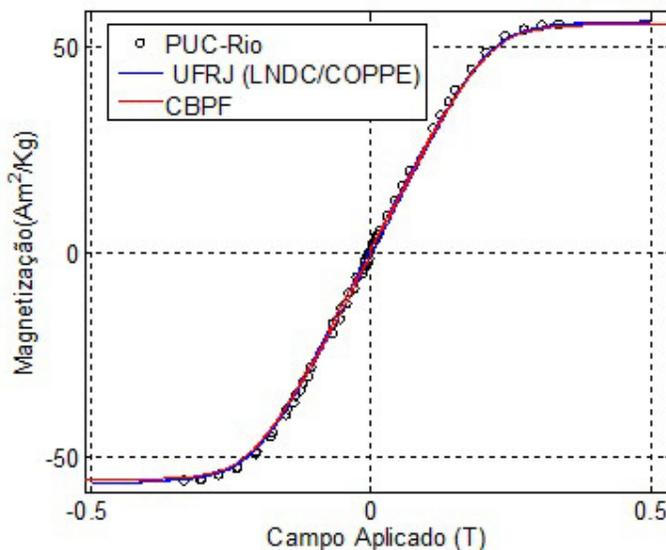


Figura 4.10: Comparação dos dados do magnetômetro construído com os obtidos por dois VSM comerciais (LakeShore e Quantum Design).

Para nosso campo máximo 0,3 T, obtivemos uma magnetização de $55,38 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Para o mesmo campo, o magnetômetro VSM da LakeShore obteve $54,94 \text{ Am}^2/\text{kg}$ e o magnetômetro VSM do Quantum Design $54,42 \text{ Am}^2/\text{kg}$. A diferença nas curvas de magnetização foram de 0,80% em relação ao valor do VSM da LakeShore e 1,8% em relação ao valor obtido no VSM da Quantum Design. Vale ressaltar que o nosso resultado foi obtido de forma independente da medida em outros magnetômetros. Com relação à precisão das medidas, elas foram repetidas cerca de 40 vezes, ao longo de alguns meses, e observamos que o desvio padrão foi de 1,4%.

Medimos também o valor da magnetização da esfera de níquel em baixas temperaturas o resultado pode ser visto na tabela abaixo. Observe à medida que a temperatura baixa a magnetização aumenta um resultado já esperado por conta da diminuição da flutuação térmica [Crangle et al., 1971; Bozorth, 1993; Aldred, 1975].

Temperatura (K)	Magnetização (Am^2/kg)	Campo Aplicado (T)
11,6	58,59	0,3
21,8	58,57	0,3
66,1	58,52	0,3
76,3	58,48	0,3
93,8	58,24	0,3
114	58,08	0,3
144	57,79	0,3
174	57,21	0,3
241	56,42	0,3

Tabela 4.2: Magnetização de uma esfera de níquel 99% de pureza em baixas temperaturas.

Tendo agora este porta amostra calibrado, ou seja, com a distância relativa entre o seu centro e o centro do sensor conhecida, retiramos a esfera de níquel e colocamos as partículas em uma das cavidades cilíndricas do porta amostra (Figura 4.11).



Figura 4.11: Amostra de nanopartículas recobertas, utilizando o método de Stöber, com Teos (veja o capítulo 5) no porta amostra.

Podemos observar na Figura 4.4 que a amostra está bastante próxima do sensor o que impede a utilização do modelo de dipolo.

Para a obtenção do valor do momento magnético da amostra, é necessário utilizarmos um outro modelo teórico, o qual deve ser adequado às suas características geométricas. Por isto fizemos o porta amostra cilíndrico e vamos utilizar como modelo um cilindro de corrente.

Para poder expressar a componente z do campo magnético de um cilindro de corrente que representa a amostra, analisamos primeiro o caso mais simples que é de um anel de corrente localizado no centro das coordenadas cartesianas (Figura 4.12).

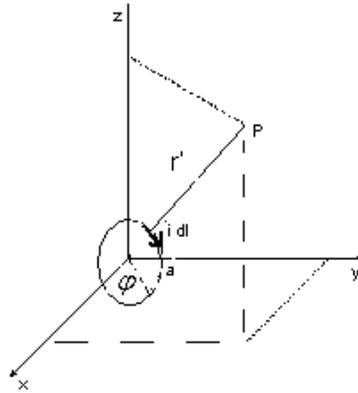


Figura 4.12: Anel de corrente de raio a localizado no centro do sistema de coordenadas.

De acordo com a Lei de Biot Savart temos:

$$\vec{B}(x, y, z) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{I \vec{dl} \times \hat{r}'}{r'^2} \quad 13$$

Onde \vec{r}' e \vec{dl} podem ser dados por:

$$\begin{aligned} \vec{r}' &= x\hat{i} + (y - a \sin\varphi)\hat{j} + (z - a \cos\varphi)\hat{k}, \\ r'^3 &= [x^2 + (y - a \sin\varphi)^2 + (z - a \cos\varphi)^2]^{3/2} \text{ e} \\ \vec{dl} &= a \cos(\varphi) d\varphi \hat{j} - a \sin(\varphi) d\varphi \hat{k} \end{aligned}$$

Substituímos então \vec{r}' e \vec{dl} na equação 13, obtemos os campos magnéticos nas suas três componentes:

$$B_x(x, y, z) = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{a(a - z \sin\varphi - y \cos\varphi)}{r'^3} d\varphi \quad 14$$

$$B_y(x, y, z) = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{xa \cos \varphi}{r^{13}} d\varphi \quad 15$$

$$B_z(x, y, z) = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{xa \cos \varphi}{r^{13}} d\varphi \quad 16$$

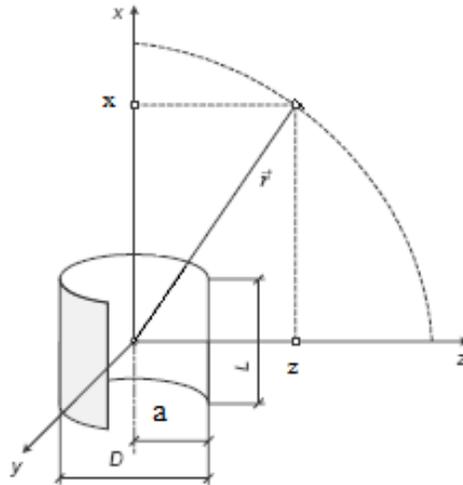


Figura 4.13: Cilindro de raio a e comprimento L , representando a amostra [Paperno et al 2004].

A componente de \vec{B}_z para um cilindro de comprimento L (Figura 4.13) de acordo com a equação 16 é:

$$B_z(x, y, z) = \frac{\mu_0 m}{4\pi} \left[\int_{-L/2}^{L/2} \int_0^{2\pi} \frac{xa \cos \varphi}{r^{13}} d\varphi dx \right] / \pi a^2 \quad 17$$

Como já temos a parte geométrica conhecida precisamos descobrir somente o valor do momento magnético m que ajusta o modelo às medidas experimentais (Figura 4.14).

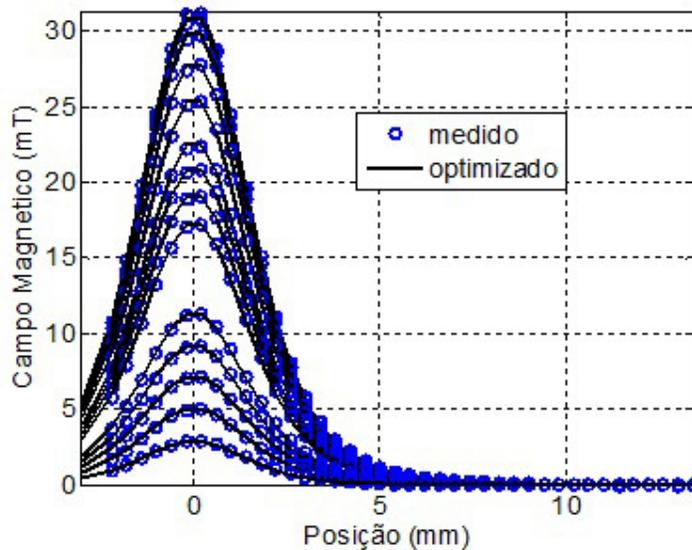


Figura 4.14: Otimização dos dados medidos pelo magnetômetro para vários valores de campo aplicado.

Recapitulando, o processo de calibração para análise de amostras consistiu nos seguintes passos:

- Identificação de cada porta amostra construído. Cada um terá valores específicos para x e z ;
- Colocação de uma amostra de momento magnético conhecido (esferas de níquel com 99% de pureza) no porta amostra;
- Ajuste da curva do campo induzido para obter as distâncias x e z do centro do porta amostra em relação ao centro do sensor. A curva é ajustada quando a amostra estiver a região de 0.3 T (no momento o maior campo magnético possível de ser aplicado na amostra);
- Remoção das esferas de níquel e colocação do material desejado em uma das cavidades do porta amostra para análise. Ajuste das curvas de campo magnético em função da posição para obtenção do momento magnético para cada campo aplicado.

Como exemplo da utilização do modelo cilíndrico, o gráfico abaixo compara os resultados de uma amostra de micropartículas de óxido de ferro (Supermagna RW222) obtido no magnetômetro construído no laboratório com a mesma amostra medida no magnetômetro VSM EG&G modelo 4500 no Instituto de Física da UFRJ e no magnetômetro VSM LakeShore da COPPE/UFRJ que

devido às suas características geométricas, utilizam o modelo de dipolo magnético [MetalCheck, 2012].

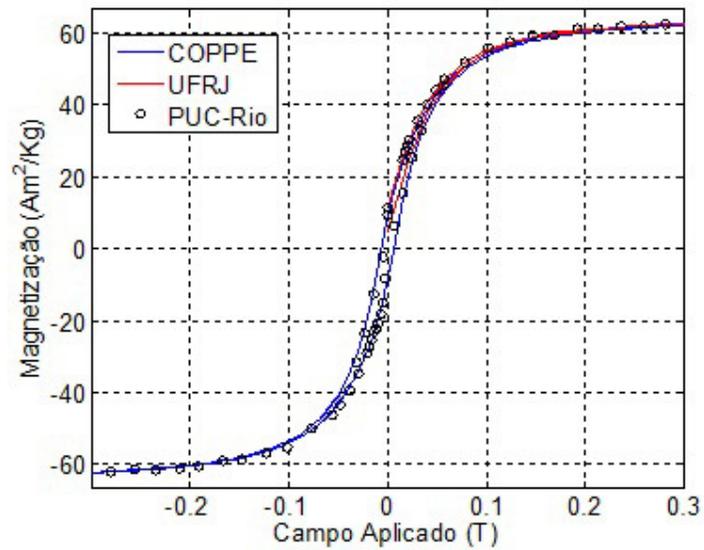


Figura 4.15: Comparação dos dados do magnetômetro sensor Hall utilizando partículas magnéticas e o modelo de cilindro de corrente com os resultados obtidos nos magnetômetros VSM (IF/UFRJ e COPPE/UFRJ).

5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Um das aplicações do magnetômetro é o estudo do comportamento magnético de nanopartículas de óxido de ferro. Neste capítulo apresentaremos os resultados da fabricação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro através do método de co-precipitação e resultados de recobrimento dessas nanopartículas produzidas em nosso laboratório. Serão apresentados alguns resultados de caracterização dessas nanopartículas, curvas de magnetização obtidas no magnetômetro Hall na temperatura ambiente (Apêndice E) e em baixas temperaturas. Juntamente com estes resultados, mostraremos algumas curvas destas mesmas nanopartículas nas condições de ZFC e FC (zero field-cooled e field-cooled).

5.1. Fabricação de Nanopartículas por co-precipitação

Fabricamos nanopartículas magnéticas usando o método de co-precipitação. Este método é rápido e versátil, e permite a obtenção de uma grande variedade de nanopartículas magnéticas apresentando um grande número de vantagens, tais como pequeno tempo de reação, obtenção de partículas com poucas aglomerações, baixos custos, grandes quantidades e ainda nos permite controlar tamanho e distribuição das nanopartículas obtidas, por meio da variação de parâmetros como o pH (Figura 5.1) [Laurent et al., 2008; Vayssières et al., 1998].

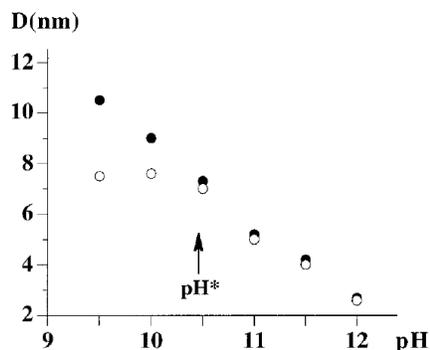


Figura 5.1. Representação do tamanho médio das partículas recém precipitadas (○) e depois de 8 dias (●) em função do pH da solução [Vayssières et al., 1998].

5.1.1. Procedimento

Nanopartículas magnéticas foram preparadas por co-precipitação de íons de Fe^{3+} e Fe^{2+} em solução aquosa na razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$ e introduzidos em meio alcalino onde ocorre a reação [Lu et al., 2007]. Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes, adquiridos de Vetec Química Fina Ltda:

- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cloreto férrico hexahidratado P.A.) PM = 270, N°Cas: 10025-77-1
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sulfato de Ferro II heptahidratado P.A.) PM = 278, N°Cas: 10028-22-5
- NH_4OH (Hidróxido de amônia 28% P.A.) PM = 35, N°Cas: 1336-21-6

Primeiro são preparadas soluções 2 mol.L^{-1} de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1 mol.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, imediatamente antes da reação. Misturam-se iguais volumes dos dois sais de ferro (Fe^{3+} e Fe^{2+}), mantendo-se a proporção molar de 2:1. Depois adicionamos NaNO_3 (0,5 M). O sal tem a função de controlar o tamanho das partículas [Vayssières et al., 1998]. Um volume de 2,5 ml da mistura de sais é injetado em 25 ml de uma solução de hidróxido de amônia (NH_4OH). Foram testadas várias concentrações de NH_4OH , variando de 0,15 a $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$. A precipitação das nanopartículas ocorre em pH alto (pH 11-12). A concentração mais alta deu melhores resultados, já que o excesso de hidróxido de amônia é importante para manter o pH, pois a amônia é consumida durante a reação.

As amostras foram produzidas em atmosfera ambiente e em dois processos de fabricação diferentes: primeiro, a mistura de sais foi colocada na solução de hidróxido de amônia de forma lenta (em gotas) com agitação contínua e o segundo, foi colocada de uma forma abrupta e agitada rapidamente

(Figura 5.2). A uniformidade da solução durante a reação é importante para que o tamanho das partículas seja uniforme, com pequena polidispersão.

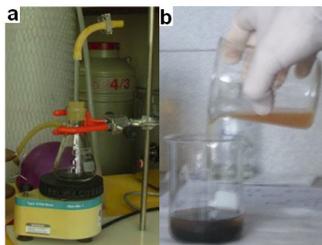


Figura 5.2. Representação de dois processos de misturas: (a) representa o processo de mistura lenta e (b) processo de mistura abrupta.

O precipitado de cor preta (Figura 5.2 b) é recolhido do fundo do recipiente e lavado com água destilada (20 ml) e etanol (20 ml) por 5 vezes alternadamente, mediante um processo de ressuspensão-centrifugação a 2500 rpm para remover a base e os produtos químicos que não tenham reagido. Em seguida, as partículas são separadas magneticamente.

As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de transmissão (MET). A Fig. 5.3 mostra a imagem obtida no MET de partículas preparadas em $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4OH . Nesta amostra a solução de sais de ferro foi adicionada à solução de hidróxido de amônia de forma lenta. A Figura 5.3 (d) revela que a maioria destas nanopartículas está entre 5 e 10 nm.

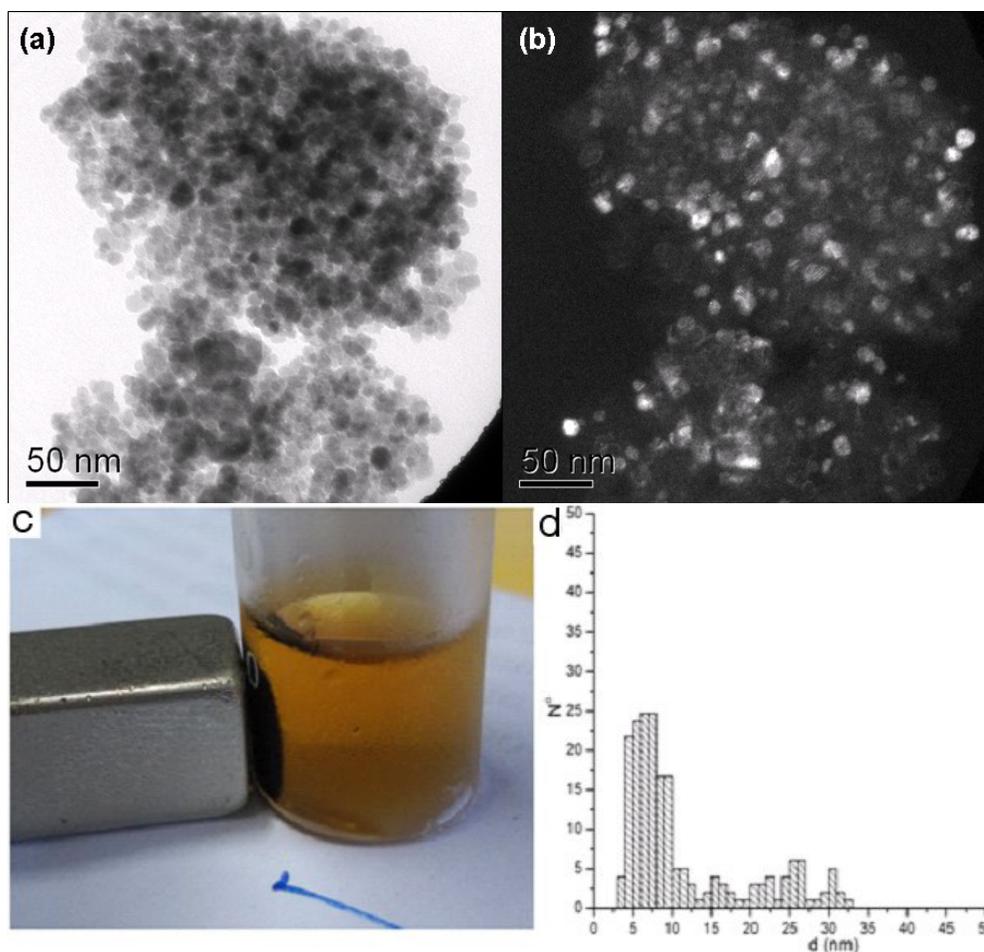


Figura 5.3. (a) e (b) Imagens de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro obtidas no MET. Partículas obtidas com misturas dos sais de ferro adicionadas por gotejamento a hidróxido de amônia 4 mol.L^{-1} , revelando somente nanopartículas de magnetitas. (c) separação magnética; (d) histograma de diâmetros feito a partir das imagens do MET.

Concluiu-se que o pH precisa ser mantido aproximadamente constante durante a reação para que o tamanho das partículas seja uniforme (escolheu-se pH 11). Por isso o volume de hidróxido de amônia tem que ser bem maior que o da mistura de sais e a precipitação deve ser realizada sob agitação.

Esta amostra foi medida no magnetômetro Hall a baixa temperatura (Figuras 5.4 a 5.7). Pode-se observar que, à medida que a temperatura cai, há o surgimento da histerese juntamente com o aumento da magnetização de remanência que varia de $0,4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para temperatura ambiente até $20,2 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para 8 K, juntamente com o aumento do módulo da coercividade que varia de 0,6 mT a 298 K até 25 mT a 8 K.

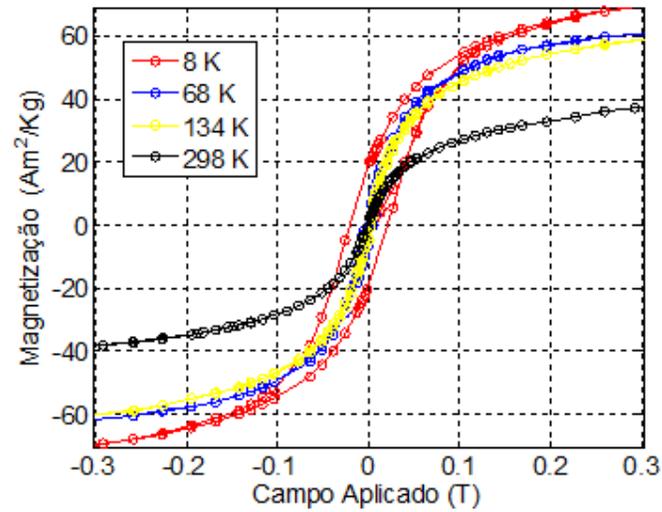


Figura 5.4.: Curvas de magnetização de nanopartículas de magnetita obtidas no magnetômetro Hall a baixas temperaturas.

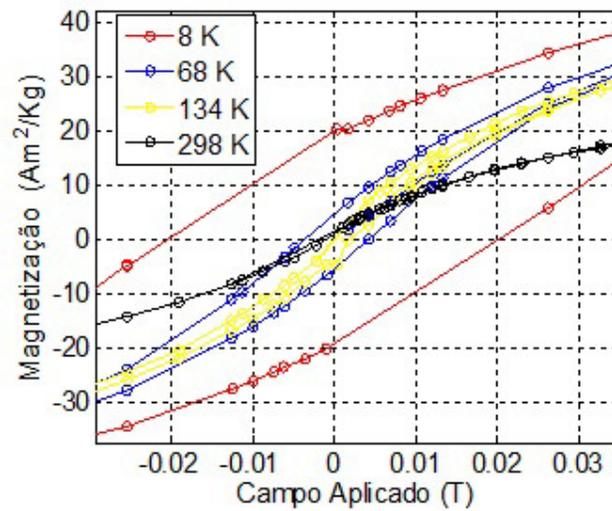


Figura 5.5. Detalhe do gráfico da Fig. 5.4.

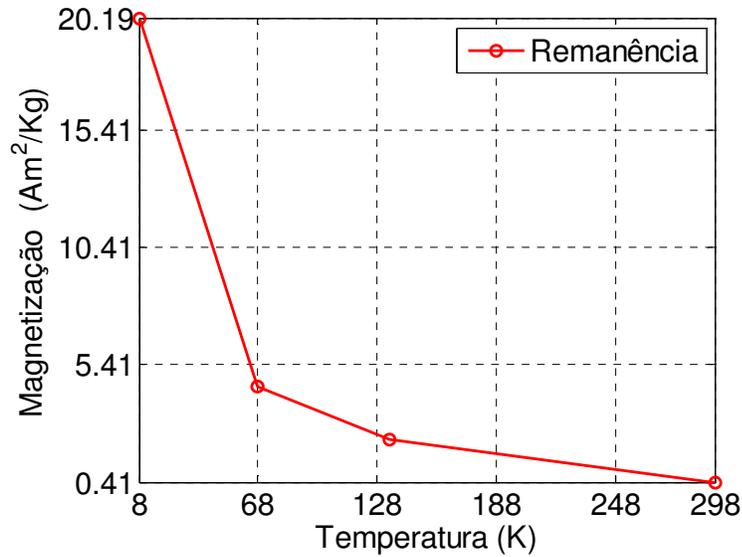


Figura 5.6. Curva de remanência em função da temperatura das nanopartículas de magnetita.

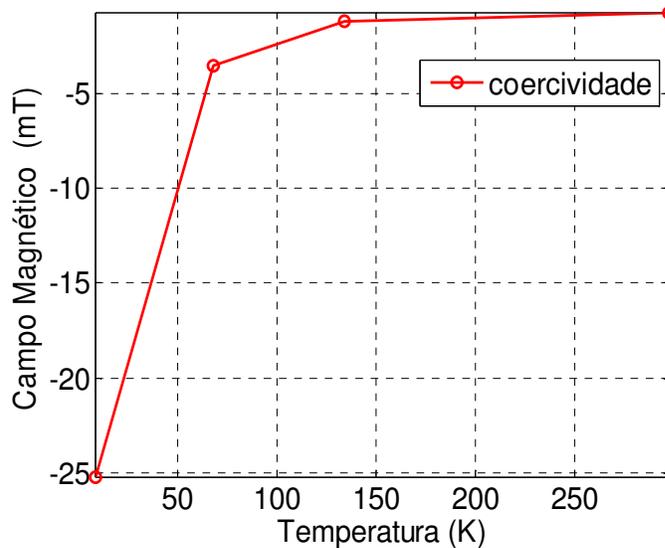


Figura 5.7. Curva da coercividade em função da temperatura das nanopartículas de magnetitas.

Os resultados apresentados nos gráficos das Figs. 5.4 e 5.5 estão coerentes com a teoria de nanopartículas magnéticas, que prevê o bloqueio das partículas com a diminuição da energia térmica. Isso ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de bloqueio, em que a nanopartícula deixa de ser superparamagnética e se comporta como ferromagnética. Observa-se que mesmo em temperatura ambiente a coercividade não é zero, apesar de pequena

(0,72 mT). Isto pode ser atribuído às partículas maiores ou a aglomerados de pequenas partículas.

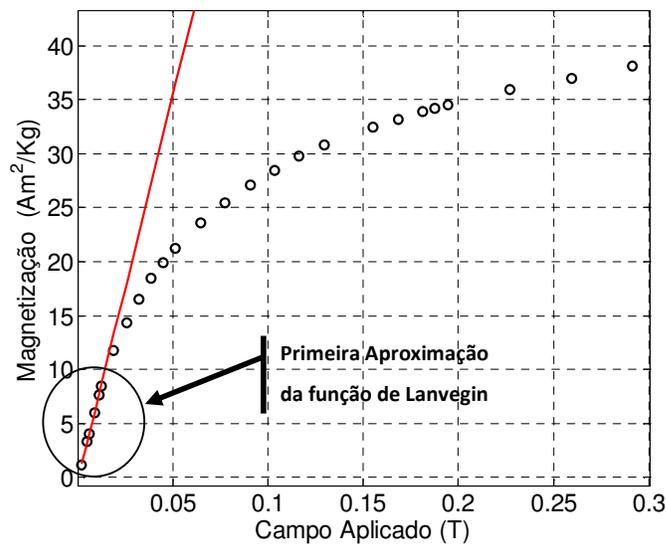


Figura 5.8. Curva virgem das nanopartículas de óxido de ferro juntamente com a primeira aproximação da função de Lanvegin, representada pela reta em vermelho.

Podemos estimar o diâmetro médio das nanopartículas através da curva de Lanvegin, que descreve a relação entre a magnetização em uma dada temperatura e o campo magnético aplicado, pois a teoria clássica do paramagnetismo descreve um conjunto de partículas não interagentes a uma temperatura T , em equilíbrio térmico, cada qual possuindo um momento magnético total $\bar{\mu}$. Através desta teoria, podemos ajustar as curvas de uma amostra superparamagnética com a função de Langevin, e podemos também utilizar o primeiro termo da aproximação da função de Langevin (inclinação da curva de magnetização próxima da origem) para estimar o diâmetro médio da nanopartícula, usando a seguinte equação [Klabunde, 2001]:

$$D_{mag} = \frac{(18k_B T (dM / dH)_0)^{1/3}}{(\rho \pi M_s^2)^{1/3}} \quad 5.1$$

onde k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K), T é a temperatura absoluta (utilizamos $T = 298$ K), $(dM / dH)_0$ é a inclinação da curva de magnetização próxima da origem e ρ é a densidade da partícula e M_s é a magnetização de saturação da amostra. Usamos para o cálculo a densidade da

magnetita, $\rho = 5,1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [Sousa, 2011]. Através das medidas (Figura 5.8) encontramos $(dM/dH)_0 = 731 \text{ Am}^2/\text{kgT}$. A magnetização de saturação M_s foi estimada através da extrapolação da curva de magnetização em função do inverso do campo aplicado ($1/H$) e para $1/H=0$ (obtivemos $M_s = 94,1 \text{ Am}^2/\text{kg}$). Com estas informações o diâmetro médio das nanopartículas ficou em torno de 7,2 nm, o que está coerente com o histograma da Figura 5.3 (d).

No magnetômetro a baixa temperatura que construímos, podemos ainda obter curvas de ZFC-FC destas nanopartículas magnéticas (Figura 5.9). A curva ZFC foi obtida resfriando as partículas sem campo aplicado até 10 K. Depois aplicamos um campo magnético de 8.8 mT na amostra e elevamos a temperatura até 300 K, fazendo a medida de magnetização para cada temperatura. Para curva de FC abaixamos a temperatura de 300 K até 46 K fazendo a medida de magnetização para cada temperatura. Das curvas de ZFC-FC podemos extrair a temperatura de bloqueio, que consiste na transição do estado bloqueado para o desbloqueado. De acordo com o gráfico da Fig. 5.9 [Hansen, 1999], abaixo, a temperatura de bloqueio para a amostra está em torno de 130 K.

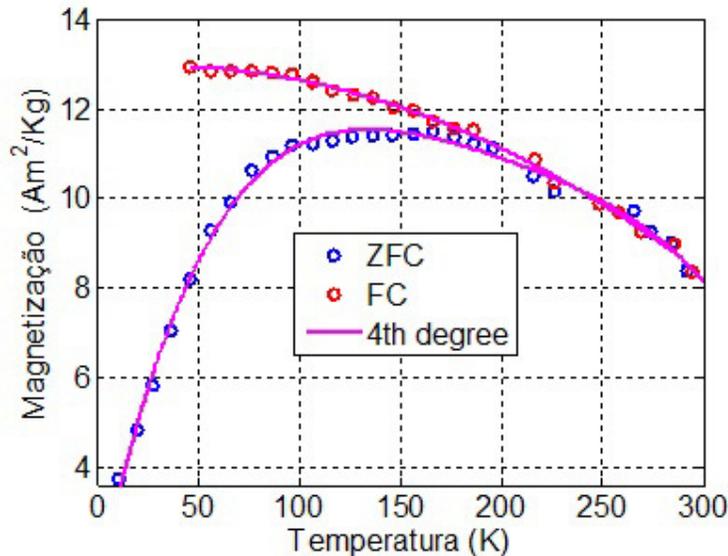


Figura 5.9. Curva de ZFC-FC da amostra de nanopartículas de óxido de ferro.

Com o valor de T_B e utilizando a Equação 1.3 podemos estimar o tamanho médio das nanopartículas. Para $K_a = 2,6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ [Sousa, 2011] obtivemos um tamanho médio de 10 nm.

5.2. Funcionalização das Nanopartículas

Depois de obter as nanopartículas de óxido de ferro, é importante funcionalizá-las recobrando-as com camadas de diferentes tipos de materiais escolhidos de acordo com as diferentes aplicações. Para utilização em ensaios imunológicos, por exemplo, as partículas são ligadas a anticorpos. Em distribuição de fármacos, essas nanopartículas podem ser recobertas com vários surfactantes e polímeros.

Nessa parte do trabalho, estudamos condições adequadas para recobrir nanopartículas de óxido de ferro utilizando diferentes surfactantes. Usamos também o processo sol-gel para recobrimento com sílica. Utilizamos o magnetômetro Hall para comparar o comportamento magnético das partículas antes e após o recobrimento.

5.2.1. Influência da quantidade de material de recobrimento nas curvas de magnetização das nanopartículas

Para investigar o efeito da quantidade de material não magnético que recobre as nanopartículas nas curvas de magnetização, preparamos 3 amostras de nanopartículas magnéticas misturadas em solução aquosa com diferentes proporções do surfactante Pluronic F127 (ver tabela abaixo). Em seguida essas misturas foram secadas e colocadas no porta-amostra para obtenção das curvas de magnetização.

Porcentagem (F127: NP)	Massa das nanopartículas (mg)	Massa de Pluronic F127 (mg)	Massa total no porta-amostra (mg)
0%	30,3	0	21,0
21%	30,2	6,4	19,5
50%	30,1	15,2	21,2
100%	30,3	30,6	19,8

Tabela 5.1: Representação dos valores destas concentrações de nanopartículas e Pluronic F127.

As curvas de magnetização foram feitas numa versão do magnetômetro Hall, que pode aplicar até 1 T na temperatura ambiente (Apêndice E). Na Figura

5.10 temos as curva de magnetização à temperatura ambiente levando-se em conta a massa da amostra no porta-amostra (ver Tabela 5.1).

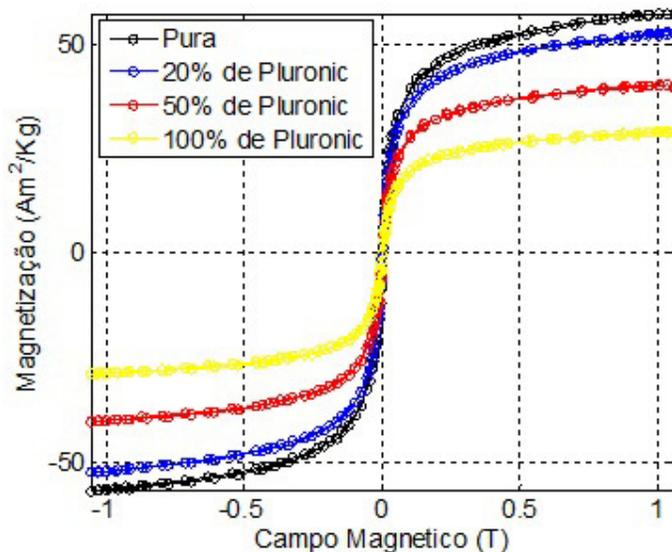


Figura 5.10: Curva de magnetização das nanopartículas, levando em consideração a massa total colocada no porta amostra, à temperatura ambiente, com recobrimento de Pluronic F127 em diferentes porcentagens em relação à massa de óxido de ferro.

Observa-se que a magnetização de saturação diminui quando a porcentagem de Pluronic aumenta. Para verificar se essa diminuição é devida apenas ao acréscimo de material não magnético, apresentamos na Figura 5.11 a magnetização levando-se em conta somente a massa do material magnético. Essa figura e a Tabela 5.2 mostram que a magnetização torna-se a mesma. Conclui-se que a magnetização independe da quantidade de material utilizado para recobrimento e que a espessura do recobrimento não está influenciando a magnetização da amostra. Isto sugere que os momentos magnéticos das partículas não interagem. Em outras palavras, as nanopartículas podem ser consideradas independentes, qualquer que seja a espessura do recobrimento, pelo menos à temperatura ambiente.

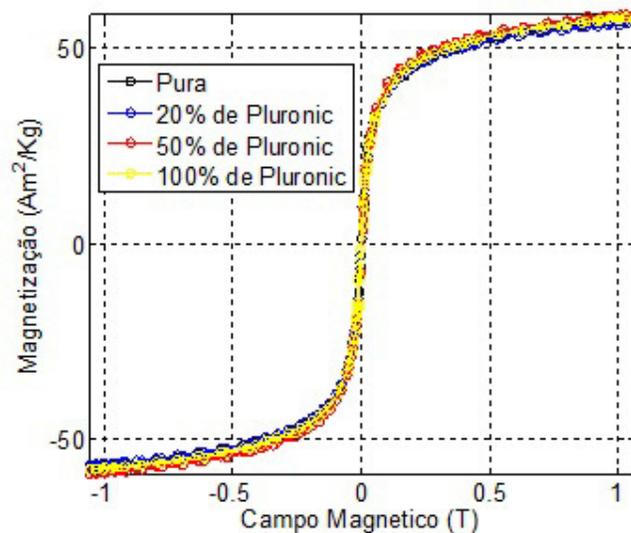


Figura 5.11: Curvas de magnetização das nanopartículas, levando em consideração somente a massa de material magnético no porta amostra, à temperatura ambiente, com recobrimento de Pluronic F127 em percentagens diferentes.

Porcentagem (F127: NP)	Campo Magnético Aplicado (T)	Magnetização ¹ (Am ² /kg)	Magnetização ² (Am ² /kg)
0%	1,03	57,3	57,3
20%	1,03	52,6	57,0
50%	1,03	39,9	58,6
100%	1,03	28,8	58,1

Tabela 5.2: Magnetização das nanopartículas num campo magnético aplicado de 1,03 T. (1) obtida com a massa total no porta-amostra, (2) obtida com a massa do material magnético no porta-amostra.

5.2.2. Recobrimento utilizando o copolímero Pluronic F127 e sílica.

Preparamos o recobrimento de nanopartículas de óxido de ferro utilizando hidrofobização com ácido oléico, um surfactante (co-polímero tribloco PEO-PPO-PEO) Pluronic F127, estabilizando-as em seguida com sílica através de um processo sol-gel utilizando TEOS como precursor [Chen et al., 2009].

Surfactantes são compostos caracterizados pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. As moléculas de surfactante possuem um caráter dual, devido a duas regiões distintas: uma delas apolar, hidrofóbica, e outra polar ou iônica, que interage fortemente com

moléculas de água. Após certa concentração denominada concentração micelar crítica, as moléculas de surfactante numa solução aquosa passam a se agregar sob a forma de micelas (Figura 5.12) [Thünemann et al., 2005]. Os monômeros se organizam em forma aproximadamente esférica, onde todas as porções hidrofóbicas do surfactante estariam voltadas para o centro, formando o núcleo, e os grupamentos hidrofílicos na superfície da esfera, formando a interface com a água (Figura 5.12). A superfície da micela é, portanto, uma região de separação entre o meio aquoso e a região apolar hidrofóbica (caudas hidrocarbonadas), que fica no interior.

Dependendo da natureza do grupo polar da molécula de surfactante (neutro, aniônico, catiônico ou ainda zwitteriônico), a superfície da micela em meio aquoso pode apresentar uma distribuição de carga elétrica.

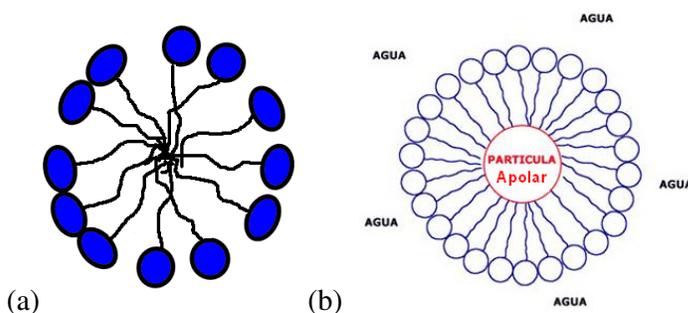


Figura 5.12. (a) Esquema de uma micela. Cada molécula formadora da micela é representada por uma cabeça polar e uma cauda apolar. (b) Esquema de solubilização de uma partícula apolar por moléculas de surfactante.

A Figura 5.12 (b) ilustra como as moléculas de surfactante (detergente) se organizam em volta de um agregado hidrofóbico para solubilizá-lo. Nesse modelo, todas as porções hidrofóbicas do surfactante estariam voltadas para o centro onde estaria a partícula hidrofóbica (de gordura, por exemplo), formando o núcleo, enquanto os grupamentos hidrofílicos se localizariam na superfície da esfera, formando a interface com a água e, desta forma, realizando o recobrimento das partículas.

As nanopartículas de óxido de ferro, no entanto, não têm uma superfície hidrofóbica. Apresentam cargas superficiais e, portanto, são polares.

No processo de recobrimento foram utilizadas as seguintes substâncias:

- Ácido Oléico, PM = 282,47, Sigma-Aldrich, N°Cas: 112-80-1
- Álcool Etílico Absoluto P.A., PM = 46,07, Vetec, N°Cas: 64-17-5
- Pluronic F-127, Sigma-Aldrich N°Cas: 9003-11-6

- Tetraethyl orthosilicate (TEOS) $C_8H_{20}O_4Si$, Sigma-Aldrich, N^oCas: 78-10-4.

Primeiro misturamos as nanopartículas com o ácido oléico para torná-las hidrofóbicas e em seguida colocamos hexano. Depois adicionamos o surfactante Pluronic F127. Em seguida as nanopartículas foram estabilizadas com sílica (TEOS em pH ácido ou básico) (processo esquematizado na Figura 5.13). Utilizamos pH ácido no procedimento para recobrir as partículas com óxido de silício.

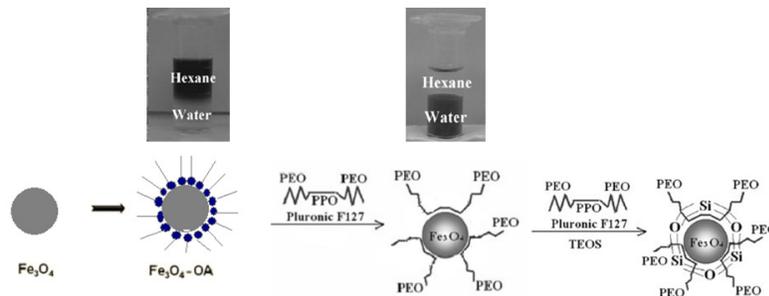


Figura 5.13. Representação do processo de recobrimento utilizando pluronic F127 e TEOS [Liu et al., 2009].

O resultado final deste procedimento pode ser visto na Figura 5.14, que apresenta a imagem das nanopartículas magnéticas, obtida utilizando o microscópio eletrônico de transmissão (MET). O tamanho das partículas foi medido com o programa Gatan Digital Micrograph e o histograma de distribuição de tamanho foi feito no Matlab. Através do histograma estimamos o diâmetro médio destas nanopartículas, que ficou em torno de 9 nm. O rendimento desse processo foi muito baixo, porque as partículas se desfazem em pH baixo.

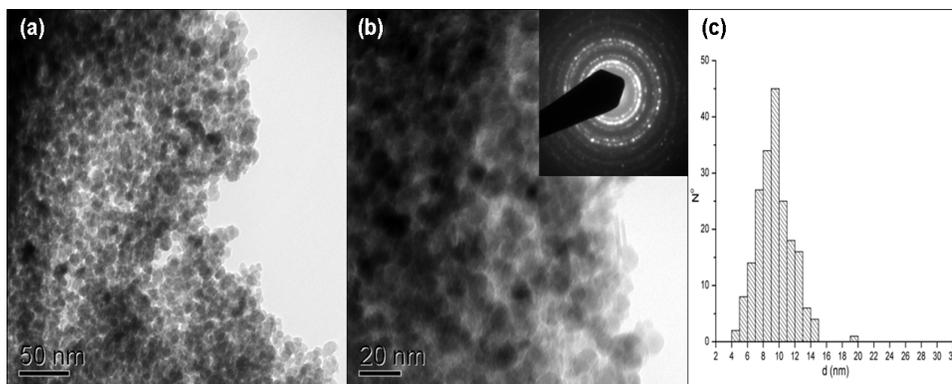


Figura 5.14. (a) e (b) Imagem de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 obtidas no MET.

(c) Distribuição de tamanho das nanopartículas de Fe_3O_4 obtida no Gatan Digital Micrograph.

5.2.3. Recobrimento com sílica utilizando o método de Stöber.

O método de Stöber é um processo de recobrimento que envolve a hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos e sais inorgânicos [Caruana et al., 2012]. Este processo é mais conhecido como sol-gel. O primeiro trabalho relatando um processo de desenvolvimento de nanoesferas de sílica foi publicado por Stöber, W; Fink, A; Bohn, E., em 1968, o qual hoje é conhecido como Método Stöber [Green et al., 2003; Ferreira et al., 2004; Qu et al., 2008; Deng et al., 2009; Nozawa et al., 2005; Costa et al., 2001].

No processo de recobrimento utilizamos o método de Stöber simples (a), usando apenas TEOS como precursor, e outro (b) com pequena modificação, acrescentando DMDEOS para deter o crescimento da camada de sílica.

Foram utilizadas as seguintes substâncias:

- Álcool Etílico Absoluto P.A., Vetec, N°Cas: 64-17-5
- Tetraethyl orthosilicate TEOS, Sigma-Aldrich, N°Cas: 78-10-4
- Hidróxido de amônia 28% P.A. (NH₄OH) PM = 35, Vetec N°Cas: 1336-21-6
- Diethoxydimethylsilan 97% (DMDEOS) (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂ Sigma-Aldrich, N°Cas: 78-62-6

(a) Preparamos o recobrimento de nanopartículas pelo método de Stöber simples da seguinte forma:

1. Pesamos 50 mg de nanopartículas magnéticas e colocamos em um Becker de 25 ml em que havia 5,0 ml de etanol;
2. Colocamos 1,5 ml de água destilada;
3. Adicionamos 150 µl de hidróxido de amônia;
4. A solução foi homogeneizada por 2 minutos;
5. Depois adicionamos 240 µl de TEOS;
6. Em seguida homogeneizou-se por 3h com agitação de 120 rpm;
7. Finalmente foi realizada a separação magnética (Figura 5.17), lavagem com etanol (2x) e secagem.

(b) Para o recobrimento usando o método de Stöber modificado, depois do item 6 foram adicionados 40 µl de DMDEOS deixando-se em agitação de 120 rpm por

24h. Só então foi realizada a separação magnética, lavando-se duas vezes com etanol.

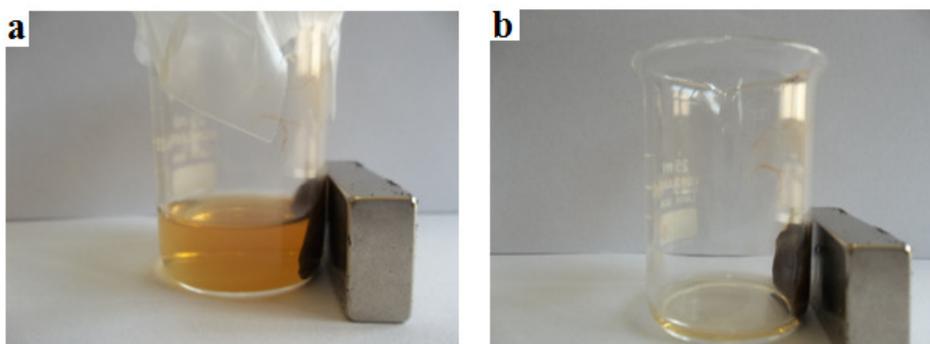


Figura 5.15: (a) separação magnética das nanopartículas (b) retirada do solvente.

O resultado final do procedimento (a) pode ser visto na Figura 5.16, que apresenta a imagem das nanopartículas magnéticas (produzidas através da mistura dos sais de ferro com hidróxido de amônia a 4 M). A imagem foi obtida utilizando o microscópio eletrônico de varredura.

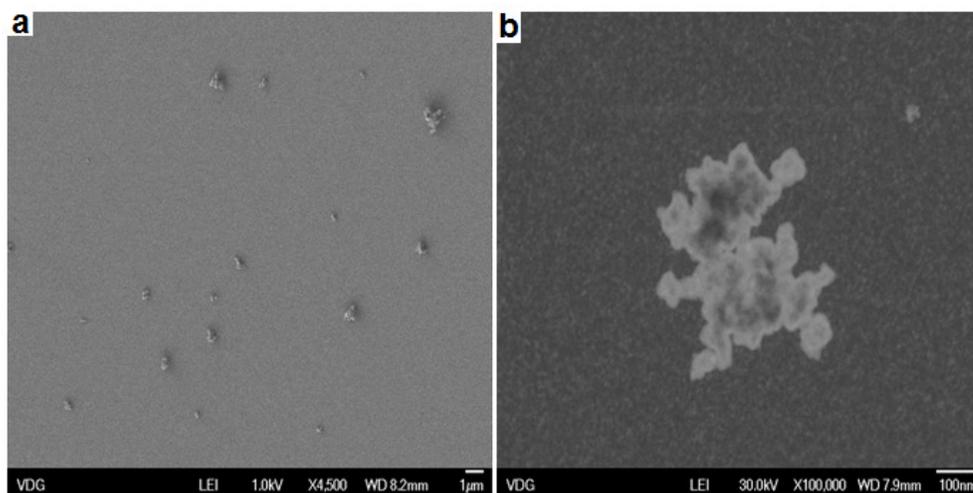


Figura 5.16. (a) imagem obtida através de microcopia eletrônica de varredura de amostra produzida por coprecipitação dos sais de ferro com hidróxido de amônia e recobertas utilizando o método de Stöber. (b) aumento maior (10 000 x).

A curva de magnetização destas nanopartículas recobertas foi obtida no magnetômetro à temperatura ambiente e comparada à sua curva de magnetização sem o recobrimento (Figura 5.17). Observamos que a magnetização diminuiu após o recobrimento.

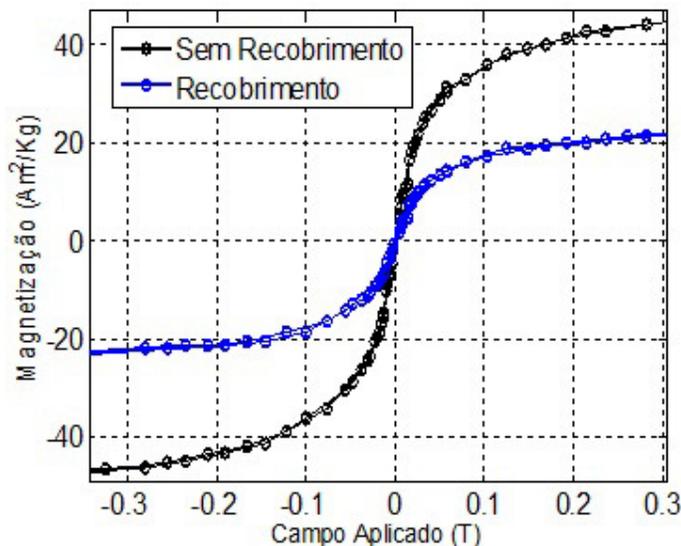


Figura 5.17: Curvas de magnetização das nanopartículas à temperatura ambiente, sem recobrimento e com recobrimento de sílica utilizando o método de Stöber. (massa de 14,4 mg de nanopartículas não recobertas e de 7,3 mg de nanopartículas recobertas).

Para o mesmo campo magnético aplicado, de 0,3 T, temos magnetização de 44,3 Am²/kg para as partículas sem recobrimento. Já com o recobrimento, a magnetização foi de 21,5 Am²/kg. Como a magnetização depende apenas do material magnético e não do recobrimento (resultado da Seção 5.2.1), é possível calcular a quantidade de material que recobriu as partículas. A massa de material magnético corresponde a $(21,5/44,3 = 48,5\%)$. Com isto podemos concluir que a massa de material que recobriu as nanopartículas é aproximadamente igual à do material magnético (1,06 vezes).

As curvas de magnetização dessa amostra em diferentes temperaturas foram obtidas no magnetômetro Hall a baixa temperatura (Figuras 5.18 e 5.19). Pode-se observar que à medida que a temperatura cai há o surgimento de histerese juntamente com o aumento da magnetização de remanência que varia de 0,35 Am²/kg para temperatura ambiente até 7,7 Am²/kg para 10 K, juntamente com o aumento do módulo da coercividade que varia de 0,62 mT a 298 K até 16 mT a 10 K.

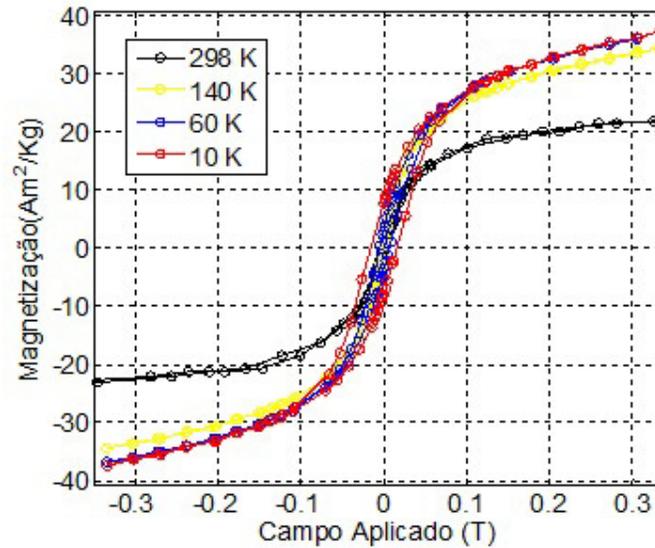


Figura 5.18: Curvas de magnetização de nanopartículas de magnetita recobertas através do método (a) de Stöber, obtidas no magnetômetro Hall a baixas temperaturas.

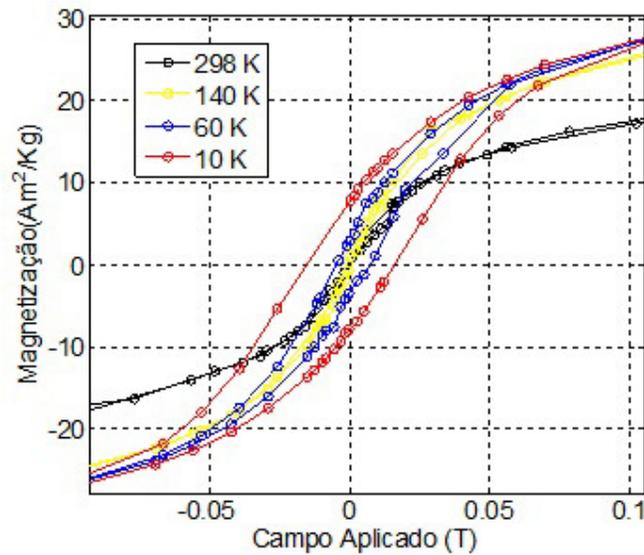


Figura 5.19: Detalhe do gráfico da Fig. 5.18.

Esse comportamento da magnetização está coerente com a teoria de nanopartículas magnéticas que prevê o bloqueio das partículas com a diminuição da energia térmica, o que ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de bloqueio, em que a nanopartícula recoberta deixa de ser superparamagnética e passa a ter um comportamento ferromagnético. Observa-se que mesmo em temperatura ambiente a coercividade não é zero. Isto pode

ser atribuído às nanopartículas maiores ou aos aglomerados de pequenas nanopartículas recobertas.

A curva ZFC-FC destas nanopartículas recobertas (Figura 5.20) foi obtida aplicando um campo magnético de 13 mT na amostra desmagnetizada em 10 K e elevando a temperatura até 300 K medindo a magnetização (ZFC). Depois abaixamos a temperatura de 300 K até 65 K com os 13 mT aplicados e medimos a magnetização para cada temperatura (FC). Da curva ZFC-FC pode-se extrair a temperatura de bloqueio (T_B), que consiste na transição do estado bloqueado para o desbloqueado. De acordo com o gráfico abaixo a temperatura de bloqueio para essa amostra está em torno de 130 K.

Apresentamos a seguir os resultados de microscopia eletrônica do recobrimento de nanopartículas utilizando o método de Stöber modificado (b), no qual antes de realizar a separação magnética adicionamos 40 μ l de DMDEOS (dimetildietoxisilano) (Figura 5.21), que possui a função de limitar a expansão do TEOS no recobrimento.

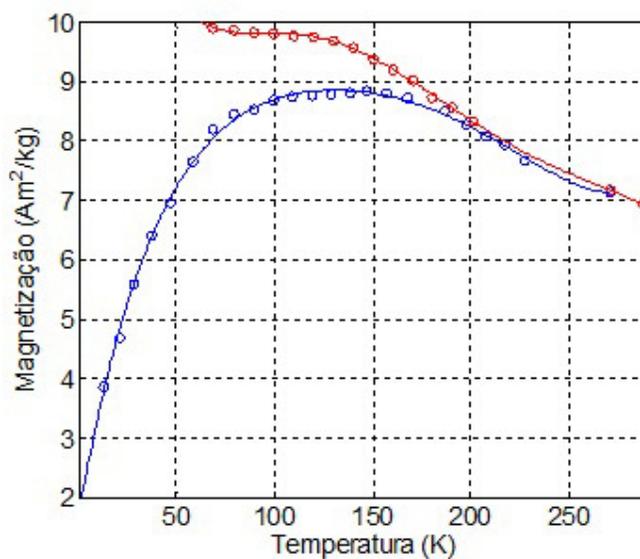


Figura 5.20: Curva de ZFC-FC da amostra de nanopartículas magnéticas de magnetita recobertas utilizando o método de Stöber.

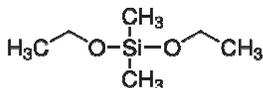


Figura 5.21: Estrutura do DMDEOS.

O resultado final deste procedimento pode ser visto na Figura 5.22, que apresenta a imagem das nanopartículas magnéticas obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV).

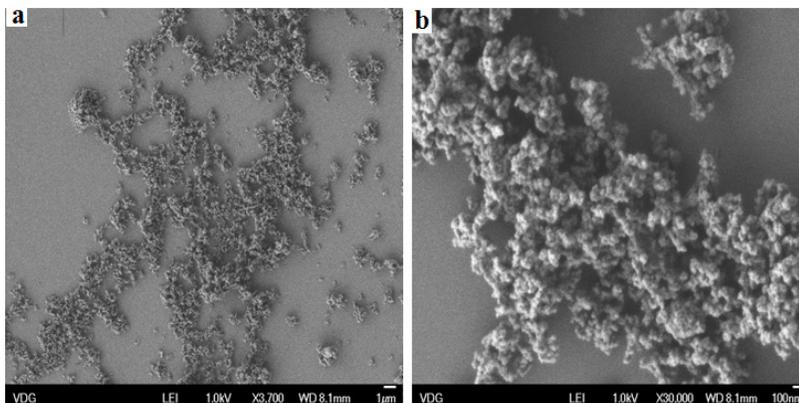


Figura 5.22. (a) e (b) imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de amostra produzida com misturas dos sais de ferro com hidróxido de amônia a 4 M, recobertas com sílica através método de Stöber modificado, com a adição de DMDEOS.

Podemos observar através da Figura 5.22 que as amostras ficaram bastante aglomeradas, mais do que as do procedimento (a). Isto pode ter ocorrido por conta do processo longo depois da adição de DMDEOS que pode ter controlado a expansão do TEOS depois que as partículas já estavam bastante aglomeradas.

6. CONCLUSÃO

Construímos um magnetômetro a baixa temperatura, utilizando um sensor de efeito Hall de baixo custo feito de GaAs. Atualmente, o campo magnético máximo que pode ser aplicado a uma amostra é de 0,3 T e o mínimo de 2 mT. A temperatura da amostra pode variar desde a temperatura ambiente até 6 K. O magnetômetro foi calibrado de forma independente usando duas esferas de níquel com 99% de pureza. Seu desempenho foi comparado ao de magnetômetros de amostra vibrante (VSM) comerciais, apresentando erros menores que 2% na magnetização obtida. Devido à proximidade do sensor Hall à amostra, que tem uma geometria cilíndrica, utilizamos um modelo de um cilindro de corrente para obtenção do seu momento magnético. O magnetômetro se mostrou eficaz na caracterização de nanopartículas magnéticas, obtendo de curvas de magnetização completas e curvas de ZFC-FC, atingindo uma sensibilidade da ordem de 10^{-7} Am² que é função do sensor utilizado.

Como exemplo de aplicação, fabricamos em nosso laboratório nanopartículas magnéticas com núcleo de óxido de ferro. Utilizamos o método de coprecipitação em meio alcalino e recobrimos com surfactantes e sílica, através de processo sol-gel. As propriedades magnéticas das nanopartículas foram obtidas utilizando o magnetômetro construído. As nanopartículas apresentaram comportamento superparamagnético e apresentaram grande potencial para liberação controlada de drogas.

7. APÊNDICES

A. Alinhamento do eixo de sensibilidade dos sensores

Para monitorar o alinhamento perpendicular do campo magnético aplicado pelo eletroímã em relação ao eixo de sensibilidade do sensor foi elaborado um programa LabVIEW (Figura 7.1). Um micrômetro acoplado à base giratória do eletroímã foi utilizado para o ajuste fino. Já o ajuste grosso foi realizado manualmente girando a caixa de conexões elétricas (Veja a figura 3.16 e 3.18 no capítulo 3).

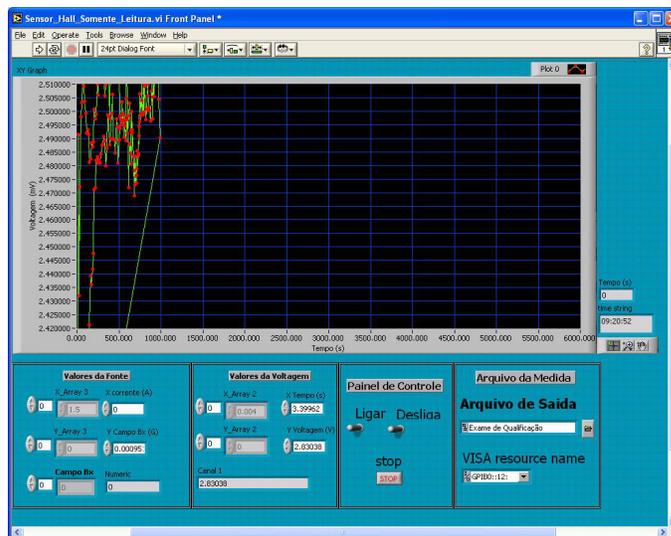


Figura 7.1: Programa em LabVIEW utilizado para analisar a resposta de cada sensor durante o alinhamento.

A Figura 7.2 ilustra o processo de alinhamento do campo do eletroímã numa direção perpendicular ao sensor. Primeiramente é medida a voltagem do sensor utilizado na ausência do campo magnético depois ligamos o eletroímã e ajustamos o micrômetro de forma a tornar a influencia do campo do eletroímã na medida desprezível (Tabela 7.1). Note na Figura 7.2 que nas duas últimas setas à direita não há diferença na leitura do sensor estando o eletroímã ligado ou não. O campo aplicado é de 0,3 T.

Campo do eletroímã Ligado

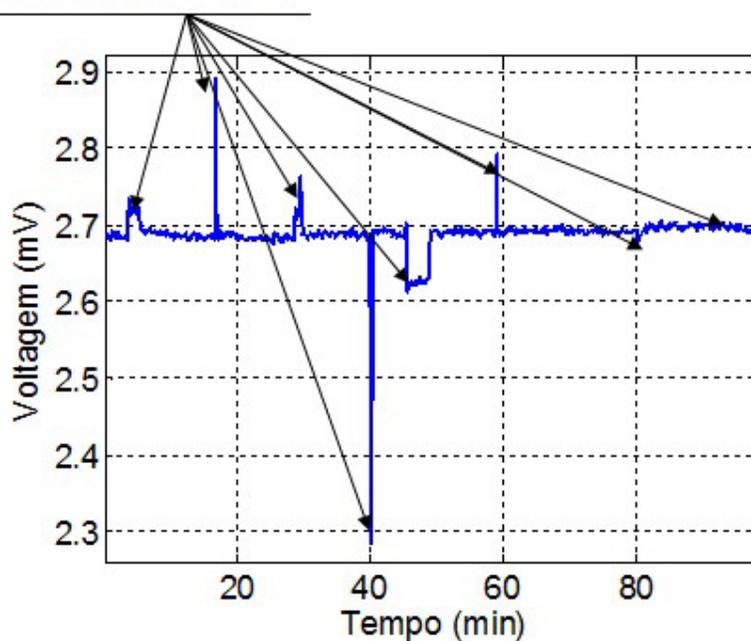


Figura 7.2. Representação do ajuste do campo do eletroímã na direção perpendicular ao eixo de sensibilidade do sensor Hall modelo HG-166A.

Instante de Tempo Desligado (min)	Campo do Eletroímã Desligado (mV)	Instante de Tempo Ligado (min)	Campo do Eletroímã Ligado (mV)
2,42	2,684	3,66	3,612
15,6	2,686	16,7	2,891
28,5	2,681	29,4	2,763
39,0	2,692	40,0	2,285
44,5	2,689	45,9	2,621
58,3	2,690	59,0	2,792
79,3	2,693	80,2	2,678
92,3	2,692	94,86	2,691

Tabela 7.1: Influência do campo magnético no sensor HG-166A.

Para calibrar os sensores utilizamos um par de Helmholtz, desta forma podemos encontrar a relação V/T (Figura 7.3).

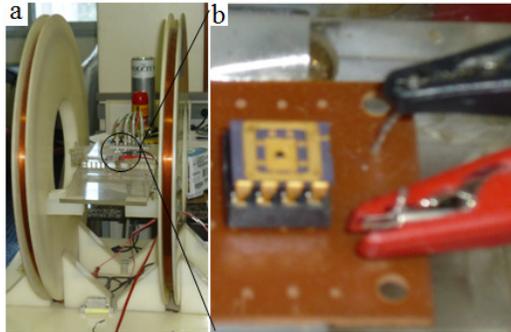


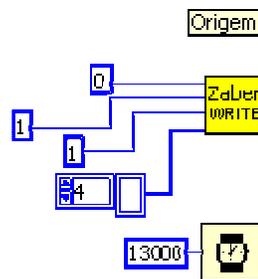
Figura 7.3: Par de Helmholtz utilizado na calibração dos sensores NVE modelo AA002-02, STJ-201 e HG-166A. Figura 7.1b: Uma ampliação da figura 7.1a mostrando uma montagem do STJ-201 na mesma bobina de Helmholtz.

B. Programas em LabVIEW do Magnetômetro a Baixa Temperatura

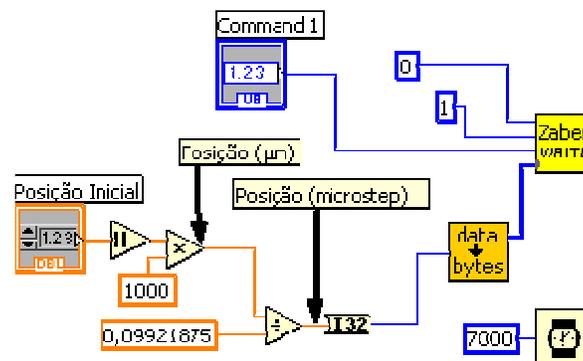
Com o propósito de documentar os procedimentos de controle do programa principal do magnetômetro a baixa temperatura serão feitas breves descrições dos controles dos principais equipamentos escritos em LabVIEW.

1. Selecionar no programa a posição inicial do porta amostra. Esta posição não pode ser menor do que 4 mm quando a medida for feita a temperaturas abaixo de 100 K, pois o porta amostra pode sair do trilho.

- (Zaber WRITE) Numero 0 (Zero) inicializa o posicionador.

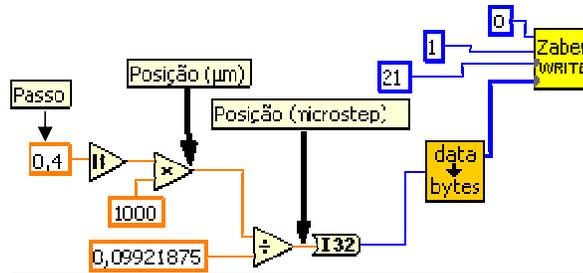


- Coloca a amostra em determinada posição.

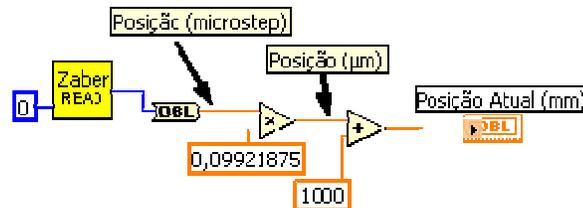


2. Selecionar o passo da medida (significa o intervalo de cada ponto da curva experimental, veja a figura 4.14 no capítulo 4) quando menor for o passo mais tempo a medida pode leva o recomendado é 0,4 mm.

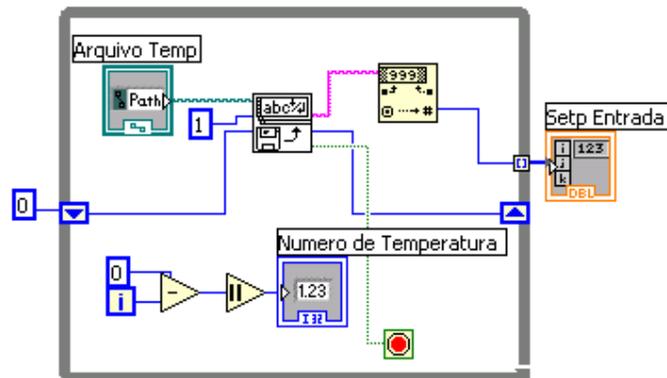
- Comando para deslocamento relativo



- (Zaber READ) utilizado para ler o valor da posição onde se encontra o posicionador naquele instante.



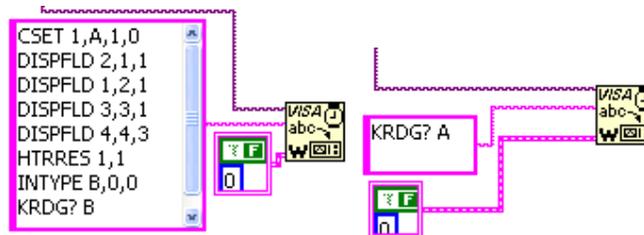
3. Selecionar a posição final do porta amostra na medida. A posição final nunca pode ser maior do que 55 mm para qualquer que seja a temperatura analisada;
4. Selecionar o arquivo de temperatura que deseja trabalhar;



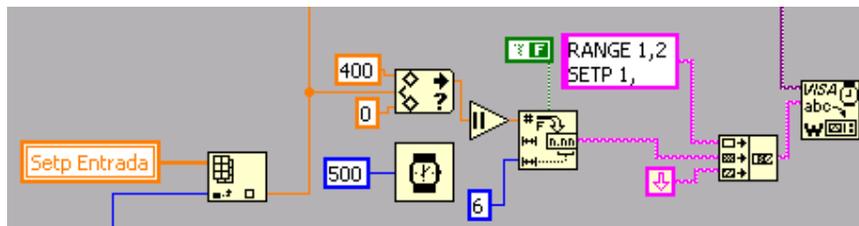
Configuração inicial do controlador de temperatura, utilizando os seguintes comandos;

- CSET selecionando primeiro ajuste (loop 1 ou 2) em seguida o sensor que será utilizado como parâmetro para o controle de temperatura (A ou B) especificando a unidades da temperatura de setpoint (1 = kelvin, 2 = Celsius, 3 = Sensor unitário);
- DISPFLD Comando que seleciona as posições de leituras dos sensores A, B, setpoint e o percentual da potência total que está sendo fornecida para o resistor no criorefrigerador bem como o tipo de aquecimento (Low ou High);

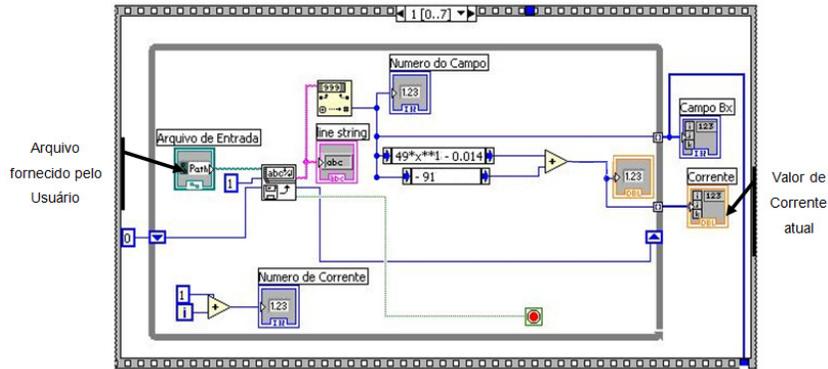
- HTRRES Comando que defini a configuração do ajuste (loop 1 ou 2) e a resistência a ser utilizada (1=25Ω ou 2=50Ω);
- INTYPE Comando que define a configuração do sensor A ou B. Primeiro temos que especificar qual sensor esta sendo configurado A ou B, depois o tipo do sensor o nosso é feito de diodo de silício (0 = Silicon diode) depois especificar a compensação de entrada onde 0 = desligado e 1 = ligado;
- KRDBG? Comando que realiza a leitura;



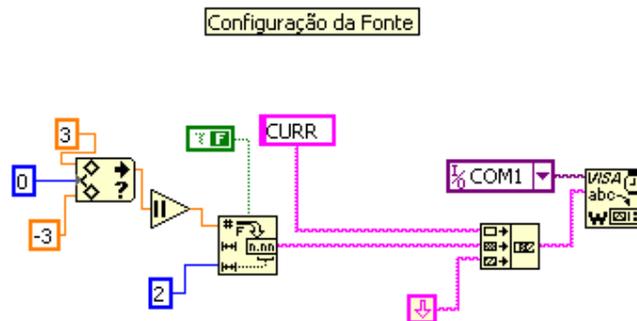
- RANGE 1,2 Comando que seleciona qual tipo de aquecedor pretendemos utilizar. Primeiro o ajuste (loop 1 ou 2) depois o tipo de aquecedor para o loop 1 temos as opções 0 = Off, 1 = Low (2.5 W), 2 = High (25 W). Para o loop 2 temos 0= Off, 1 = On.



5. Selecionar o arquivo (.SEQ) com os valores de campo magnético a serem aplicados na amostra (Veja a figura 3.17 do capítulo 3).



6. Selecionar o arquivo de corrente (.SEQ) que alimentará a bobina de calibração do sensor Hall. Os valores de corrente são fixos para qualquer que seja o valor de temperatura desejado.

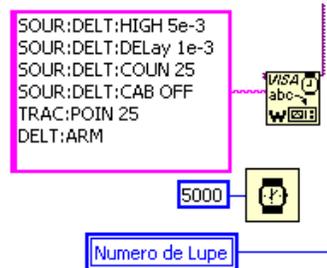


7. Selecionar o arquivo que contará o resultado das medidas. Este arquivo contém 9 colunas. A 1ª col.: valor de corrente aplicado ao eletroímã, 2ª col.: instante de tempo das medidas, 3ª col.: hora da medida, 4ª col.: posição do porta amostra, 5ª col.: voltagem de saída do sensor, 6ª col.: temperatura do sensor A, 7ª col.: temperatura do sensor B, 8ª col.: temperatura solicitada e a 9ª col.: ganho do sensor Hall.

Configuração de leitura da KEITHLEY modelo 6220:

- SOUR:DELT:HIGH Comando que determina a amplitude de corrente;

- SOUR:DELTA:DELAY Comando que determina o tempo necessário para realizar a medida;
- SOUR:DELTA:COUN Comando que determina o numero de pontos;
- DELTA:ARM Comando que arma a função delta mode.



8. Painel de controle

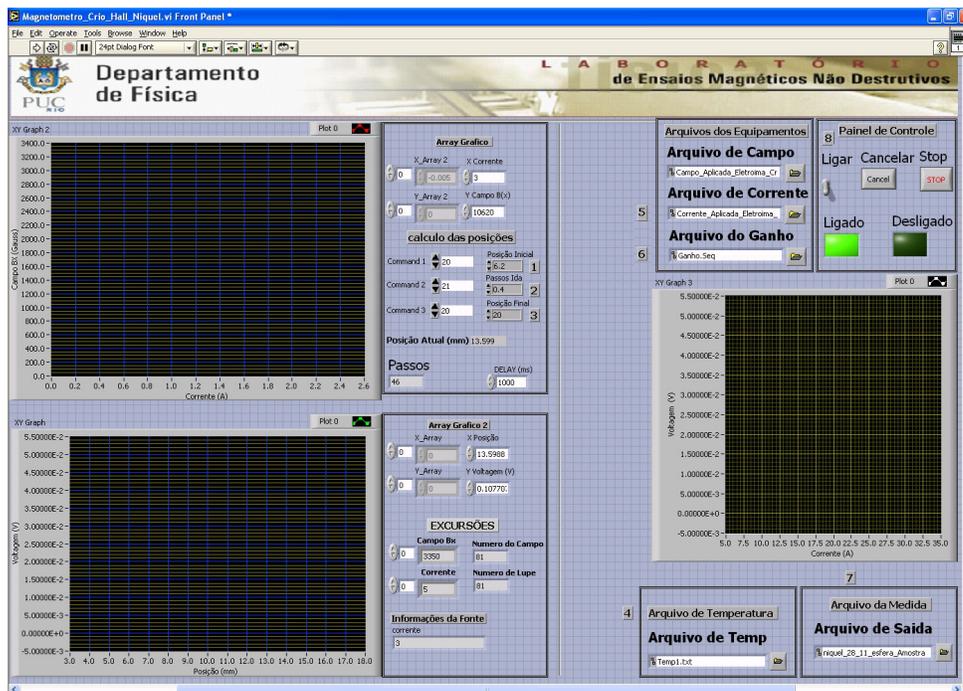


Figura 7.4: Painel de comando do programa.

C. Desmagnetização do Eletroímã e do Material

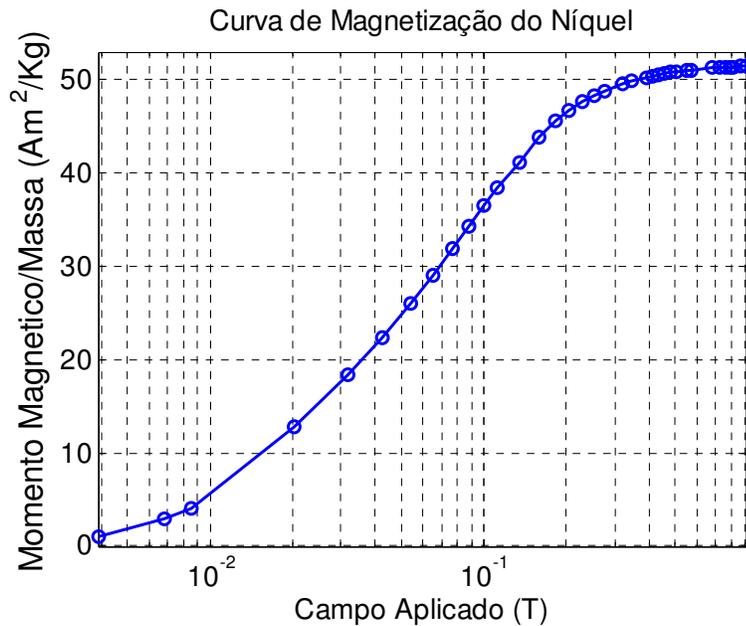


Figura 7.5: Primeira magnetização.

Essa curva é normalmente chamada na literatura de curva de primeira magnetização (Figura 7.4). Para fazer uma caracterização magnética tomando como base a curva de primeira magnetização torna-se necessário que este material juntamente com o eletroímã esteja desmagnetizado. O método mais simples de fazer uma desmagnetização é obrigar o material a percorrer varias vezes um ciclo, no caso deste material ser ferromagnético este ciclo é chamado de histerese, alternando assim o sinal do campo aplicado e reduzindo o valor do mesmo em cada inversão. Desse modo, podemos estabelecer no material a condição para o qual o campo aplicado e o campo induzido sejam zero. Foi usando este método, que desenvolvemos um programa de LabVIEW, que solicita um arquivo de entrada no formato texto com a sequência dos valores de campo a serem aplicados.

Abaixo se encontra o procedimento utilizado:

- Colocar a amostra aproximadamente na metade do percurso de uniformidade dos polos;
- Selecionar o arquivo de entrada (Figura 7.5);
- Selecionar o arquivo de saída, que conterà as correntes aplicadas, o campo real, e campo solicitado (Figura 7.5);

- Ajustar o tempo de cada intervalo entre a mudança da corrente;
- Ajustar os limites da corrente.

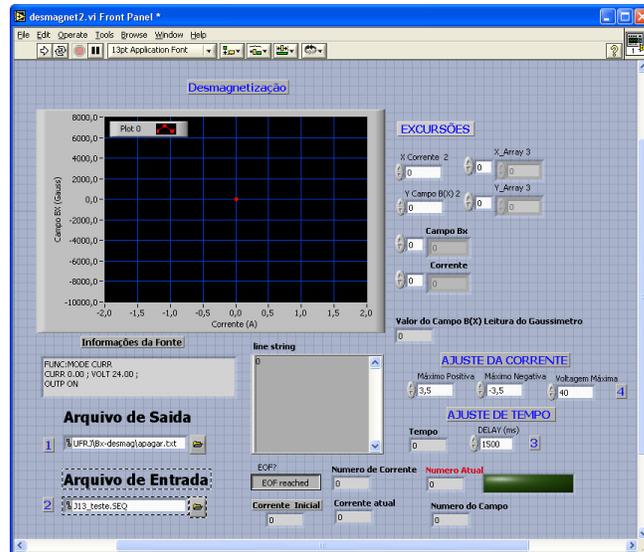


Figura 7.6: Painel de controle do programa em LabVIEW.

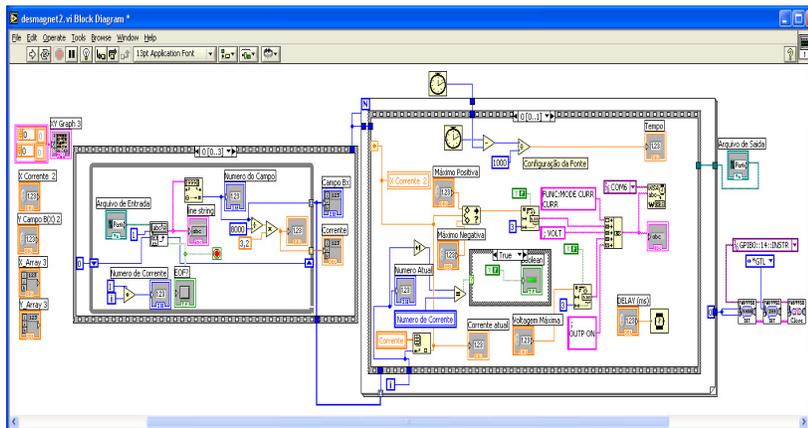


Figura 7.7: Diagrama dos comandos do programa em LabVIEW.

D. Funções em MatLab

Este apêndice apresenta o algoritmo e os códigos em MatLab usados para o procedimento de calibração do magnetômetro Hall com as esferas de níquel. O programa principal necessita de um arquivo texto com a medidas.

Inicialmente o programa acha o numero de medidas separando este arquivo através dos valores de corrente que representa o campo magnético aplicado pelo eletroímã tanto da primeira esfera quanto da segunda esfera. Em seguida calcula o intervalo das curvas de magnetização obtendo o numero de campo magnético aplicado pelo eletroímã durante a medida. Depois acha o valor máximo ou mínimo de campo magnético da amostra para levar em conta o campo do eletroímã sem as esferas. Em seguida encontra a posição de y_{max} .

Normaliza o campo magnético das esferas para eliminar o momento magnético ficado somente com as variáveis x e z .

Após obtidos os valores de x e z utilizamos outro programa (fun_vanbladel_2esferas_momento), mas a diferença é que os parâmetros iniciais já são conhecidos e a única variável a ser descoberta é o momento magnético.

7.D.1. Programa que obtém a posição das esferas

```
%%%%%%%%%%
clear
format long

% Le medida experimental
% 1a col corrente em A
% 2a col percurso no eixo y em mm
% 3a col voltagem no sensor
% 4a col campo aplicado pelo eletroímã
% 5a col numeração das medidas,
% 6a col voltagem de resposta do sensor diretamente da Keithley.

% Primeira esfera
e = load ('niquel_28_11_esfera_Amostral.txt');
I = e(:,1);
y = e(:,2);
B = e(:,3)*1000/1.82; % transforma em mV e em mT
H = e(:,4);

% obtem o numero de medidas para cada valor de campo
k = 1;
while (I(k)==I(k+1)) k = k + 1; end
```

```

n = k;

% escolhe qual a medida pelo valor de i e transpoe y
i = 1;
y1 = y(1+(i-1)*n : i*n)';
% transpoe para um vetor linha
Be = B(1+(i-1)*n : i*n)';
% guarda o numero de medidas
n1 = n;

% interpola com spline para dy=0.1 mm (medida original dy=0.4)
ye1 = y1(1):0.4/4:y1(n1);
Be1 = spline(y1,Be,ye1);
Be1 = (Be1 - min(Be1)); % força o zero em Bmin e transforma em mT

% acerta o y zero com o Bmax e transforma para metro
Bmax = max (Be1);
im = find (Bmax==Be1);

% troca o sinal por causa do porta amostra usado no crio
ye1 = -(ye1 - ye1(im))/1000;

% guarda o numero do sinal interpolado
n1 = length(Be1);

% Segunda esfera
e = load ('niquel_28_11_esfera_Amostra2.txt');
I = e(:,1);
y = e(:,2);
B = e(:,3)*1000/1.82; % transforma em mV e mT
H = e(:,4);

% obtem o numero de medidas para cada valor de campo
k = 1;
while (I(k)==I(k+1)) k = k + 1; end
n = k;

% escolhe qual a medida pelo valor de i
i = 1;
y2 = y(1+(i-1)*n : i*n)';

% transpoe para um vetor linha
Be = B(1+(i-1)*n : i*n)';
% guarda o numero de medidas
n2 = n;

% interpola com spline para dy=0.1mm
ye2 = y2(1):0.4/4:y2(n2);
Be2 = spline(y2,Be,ye2);
Be2 = (Be2 - min(Be2)); % força o zero em Bmin

% acerta o y zero com o Bmax e transforma para metro
% transpoe para um vetor linha
Bmax = max (Be2);
im = find (Bmax==Be2);
ye2 = (ye2 - ye2(im))/1000;

% guarda o numero do sinal interpolado
n2 = length(Be2);

% acerta as duas medidas para o mesmo numero de pontos e mesmo y

```

```

Be1 = Be1(2:n1);
ye1 = ye1(2:n1);
Be2 = Be2(6:n2);
ye2 = ye2(6:n2);

%figure(10); plot(ye1,Be1,ye2,Be2)
%legend('1','2')
%return
% Chama a rotina de otimização de mínimos quadrados

% Parametros iniciais
x0 = 2.0e-3;
z0 = 2.8e-3;
p0 = [x0 z0];
% Monta os vetores dos 2 sinais
ye = [ye1 ye2];
Be = [Be1/max(Be1) Be2/max(Be2)];

%figure(11); plot(ye,Be)

options = optimset('MaxFunEvals',500,'TolFun',1.0e-18,'TolX',1.0e-12);
po=
lsqcurvefit('fun_vanbladel_2esferas_Ncrio',p0,ye,Be,[],[],options)
;
po*1000;
Nu=po*1000
% Mostra resultado com os parametros otimizados po
Bo = fun_vanbladel_2esferas_Ncrio (po,ye);
n = length(ye);
Bo1 = Bo(1:n/2);
Bo2 = Bo(n/2+1:n);

figure (13)
plot(ye1*1000,Be1/max(Be1),'ob',ye1*1000,Bo1,'-
b',ye2*1000,Be2/max(Be2),'or',ye2*1000,Bo2,'-r','linewidth',[2])
set(gca,'FontSize',14)
ylabel('B_x (Normalizado)','FontSize',16);
xlabel('x (mm)','FontSize',16);
legend ('Exp (Esfera 1)','Optim (Esfera 1)','Exp (Esfera
2)','Optim (Esfera 2)',2)
grid on
axis tight

e1=sqrt(sum(Be1/max(Be1)-Bo1).^2)/(n/2)
e2=sqrt(sum(Be2/max(Be1)-Bo2).^2)/(n/2)

```

%%%

7.D.2. Primeira Função Dipolo (fun_vanbladel_2esferas_Ncrio)

%%%

```

function Bo= fun_vanbladel_2esferas_Ncrio(p,yf)
% x distancia lateral movel do sensor ao centro do loop
% y altura do sensor em relação ao centro do loop
% z distancia lateral fixa do sensor ao centro do loop

format long
n = length(yf);
x = p(1);

```

```

z = p(2);
% distancia percorrida pela 1 esfera
y = yf(1:n/2);
% distancia entre as esferas
d = 0.762e-3;
% raio do sensor Hall em metros
a = 0.15e-3;
area = pi * a^2;

% van Bladel Bx esfera 1
r = sqrt(x.^2 + y.^2);
auxn = 4*a.*r;
auxd = (a+r).^2+z^2;
k = (auxn./auxd);
[K, E] = ellipke(k);
auxr = -K + (a^2 + r.^2 + z^2).*E ./ ((a-r).^2 + z^2);
Br = 2e-7*z.*auxr./(r.*sqrt((a+r).^2+z^2)); % Resultado em T/A
Bx1 = x.*Br./r;

% van Bladel Bx esfera 2
% Segunda esfera esta deslocada d em relação a primeira
% no crio o segundo sinal está mais longe devemos somar d
dx = 0.47*1e-3;
z = p(2) + d; % (m)
x = p(1) - dx;% (m)
% utiliza a 2a metade do y
y = yf(n/2+1:n);
r = sqrt(x.^2 + y.^2);
auxn = 4*a.*r;
auxd = (a+r).^2+z^2;
k = (auxn./auxd);
[K, E] = ellipke(k);
auxr = -K + (a^2 + r.^2 + z^2).*E ./ ((a-r).^2 + z^2);
Br = 2e-7*z.*auxr./(r.*sqrt((a+r).^2+z^2)); % Resultado em T/A
Bx2 = x.*Br./r;

Bo = [Bx1/max(Bx1) Bx2/max(Bx2)];
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

7.D.3. Programa que obtém o momento magnético

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clear
format long

%Resultado da esfera de Niquel medida na UFRJ
data = load('MCLOPEZ _19-NOV-2012_Esfera Niquel PUC#1-1.txt');
Camp = data(:,1);
Ma = data(:,2);

% Le medida experimental
% 1a col corrente em A
% 2a col percurso no eixo y em mm
% 3a col campo induzido na amostra em Gauss
% 4a col campo aplicado pelo eletroímã
% 5a col numeração das medidas,
% 6a col voltagem de resposta do sensor diretamente da Keithley.

%-----
e = load ('niquel_28_11_esfera_Amostra1.txt');

```

```

I = e(:,1);
y = e(:,2);
B = e(:,3)*1000/1.82; % transforma em mV e em mT
H = e(:,4);

% obtem o numero de medidas para cada valor de campo
k = 1;
while (I(k)==I(k+1)) k = k + 1; end
n = k;

% escolhe qual a medida pelo valor de i e transpoe y
i = 1;
y1 = y(1+(i-1)*n : i*n)';
% transpoe para um vetor linha
Be = B(1+(i-1)*n : i*n)';
% guarda o numero de medidas
n1 = n;
% interpola com spline para dy=0.1 mm (medida original dy=0.4)
ye1 = y1(1):0.4/4:y1(n1);
Be1 = spline(y1,Be,ye1);
Be1 = (Be1 - min(Be1)); % força o zero em Bmin e transforma em mT
% acerta o y zero com o Bmax e transforma para metro
Bmax = max (Be1);
im = find (Bmax==Be1);
% troca o sinal por causa do porta amostra usado no crio
ye1 = -(ye1 - ye1(im))/1000;
% guarda o numero do sinal interpolado
n1 = length(Be1);

% Segunda esfera
e = load ('niquel_28_11_esfera_Amostra2.txt');
I = e(:,1);
y = e(:,2);
B = e(:,3)*1000/1.82; % transforma em mV e mT
H = e(:,4);
% obtem o numero de medidas para cada valor de campo
k = 1;
while (I(k)==I(k+1)) k = k + 1; end
n = k;

% escolhe qual a medida pelo valor de i
i = 1;
y2 = y(1+(i-1)*n : i*n)';

% transpoe para um vetor linha
Be = B(1+(i-1)*n : i*n)';
% guarda o numero de medidas
n2 = n;
% interpola com spline para dy=0.1mm
ye2 = y2(1):0.4/4:y2(n2);
Be2 = spline(y2,Be,ye2);
Be2 = (Be2 - min(Be2)); % força o zero em Bmin
% acerta o y zero com o Bmax e transforma para metro
% transpoe para um vetor linha
Bmax = max (Be2);
im = find (Bmax==Be2);
ye2 = (ye2 - ye2(im))/1000;
% guarda o numero do sinal interpolado
n2 = length(Be2);

% acerta as duas medidas para o mesmo numero de pontos e mesmo y

```

```

Be1 = Be1(2:n1);
ye1 = ye1(2:n1);
Be2 = Be2(6:n2);
ye2 = ye2(6:n2);
%figure(10); plot(ye1,Be1,ye2,Be2)
%legend('1','2')
%return
% Chama a rotina de otimização de mínimos quadrados

% Parametros iniciais
x0 = 2.0e-3;
z0 = 2.8e-3;
p0 = [x0 z0];
% Monta os vetores dos 2 sinais
ye = [ye1 ye2];
Be = [Be1 Be2];

options = optimset('MaxFunEvals',200000,'TolFun',1.0e-
10,'TolX',1.0e-10);
po=
lsqcurvefit('fun_vanblad_2esferas_momento',p0,ye,Be,[],[],option
s);
po;

M = po/126e-6

H = H(1:1)/10000;

% Mostra resultado com os parametros otimizadpo

Bo = fun_vanblad_2esferas_momento (po,ye);
n = length(ye);
Bo1 = Bo(1:n/2);
Bo2 = Bo(n/2+1:n);
%
% %salvando os resultados
% sa = [H M];
% save Curva_Magnetiza_Esfera_Niquel_10.txt sa -ascii -APPEND

figure(14)
set(gca,'FontSize',14)
plot(H,M,'ob',Camp/10000,Mo,'-r','linewidth',[2])
ylabel('Magnetização (Am^2/Kg)','FontSize',14);
xlabel('Campo Magnetico (T)','FontSize',14);
legend('exp','optim','inicial',2);
% title(['H = ' num2str(H,'%8.4g') ' T, M = ' num2str(M_o) '
Am^2/kg']);
grid on
axis tight
% e1=sqrt(sum(Be1-Bo1).^2)/(n/2)
% e2=sqrt(sum(Be2-Bo2).^2)/(n/2)
figure (13)
plot(ye1*1000,Be1,'ob',ye1*1000,Bo1,'-
b',ye2*1000,Be2,'or',ye2*1000,Bo2,'-r','linewidth',[2])
ylabel('B_y (mT)','FontSize',14);
xlabel('x (mm)','FontSize',14);
set(gca,'FontSize',14)
legend ('Exp (Esfera 1)','Optim (Esfera 1)','Exp (Esfera
2)','Modelo (Esfera 2)',2)
grid on

```

```
axis tight
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

7.D.4. Primeira Função Dipolo (fun_vanbladel_2esferas_momento)

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
function Bo= fun_vanbladel_2esferas_momento (p,yf)
% x distancia lateral movel do sensor ao centro do loop
% y altura do sensor em relação ao centro do loop
% z distancia lateral fixa do sensor ao centro do loop
% para calcular o fluxo Phi = m B / I em Tm2

format long
n = length(yf);
% calcula o momento
m = p(1);
% distancia percorrida pela 1 esfera
y = yf(1:n/2);

% distancia entre as esferas
% d = 0.4e-3;
% x = 0.00190599;
% z = 0.00278855;

% distancia entre as esferas
% d = 0.5e-3;
% x = 0.0022119;
% z = 0.00259495;

% distancia entre as esferas 1.610797425714910
3.031867246685232
d = 0.5e-3;
x = 0.001600076770956703;
z = 0.002692742111780872;
dx = 0.5e-3;
% raio do sensor Hall em metros
a = 0.15e-3;
area = pi * a^2;

% van Bladel Bx esfera 1
r = sqrt(x.^2 + y.^2);
auxn = 4*a.*r;
auxd = (a+r).^2+z^2;
k = (auxn./auxd);
[K, E] = ellipke(k);
auxr = -K + (a^2 + r.^2 + z^2).*E ./ ((a-r).^2 + z^2);
Br = 2e-7*z.*auxr./(r.*sqrt((a+r).^2+z^2))*1000; % Resultado em
mT/A
Bx1 = x.*Br./r;

% van Bladel Bx esfera 2
% Segunda esfera esta deslocada d em relação a primeira
z = z + d; % (m)
x = x - dx; % (m)
% utiliza a 2a metade do y
y = yf(n/2+1:n);
r = sqrt(x.^2 + y.^2);
auxn = 4*a.*r;
auxd = (a+r).^2+z^2;
k = (auxn./auxd);
```

```
[K, E] = ellipke(k);
auxr = -K + (a^2 + r.^2 + z^2).*E ./ ((a-r).^2 + z^2);
Br = 2e-7*z.*auxr./(r.*sqrt((a+r).^2+z^2))*1000; % Resultado em
mT/A
Bx2 = x.*Br./r;
% calcula o fluxo e divide pela area para obter o campo medio
Bo = m*[Bx1 Bx2]/area;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

Estando o magnetômetro calibrado com os valores de x e z , retiramos a esfera e colocamos as nanopartículas.

Para a obtenção do valor do momento magnético da amostra, é necessário utilizarmos um outro modelo teórico, o qual deve ser adequado às suas características geométricas. Por isto fizemos o porta amostra cilíndrico (`fun_cil_mag_mxBz_B`) e vamos utilizar como modelo um cilindro de corrente com os valores de x e z obtidos através da esfera de níquel 99%. A única variável a ser encontrada neste modelo é o momento magnético.

Esta função está descrito abaixo:

7.D.5. Primeira Função Cilindro (`fun_cil_mag_mxBz_B`)

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function Bcz_o = fun_cil_mag_mxBz_B (p,yd)

D = 2.96e-3;% diâmetro porta amostra em m
L = 3.01e-3; % D * 0.86; % comprimento da bobina em m
area = pi * D^2 /4; % em m2
vol = area * L; % volume em m3
massa = 25.0*1e-6; % em kg
R = D/2; % acha o raio em metros
% atualiza parametroszd
M = p;
mx = M * massa; % momento magnético em Am2
I = mx / area; % em A;
Lamb= I/L; % densidade de corrente transforma em Ampere/metro
pos = load ('posicao_Brrig.txt');
zd = pos;
n = length (yd);
a=0.10*1e-3;
xd = ((L/2-a));
% Para cada posição em y
for i=1:n;
    y = yd(i);
% Integração numérica direta no loop e no comprimento L do
cilindro de corrente
    Fcz = @(phi,x0) (xd-x0)*R*cos(phi)./((xd-x0).^2 + (y-
R*sin(phi)).^2 + (zd-R*cos(phi)).^2).^ (3/2);
    Bcz (i) = 1e-7*Lamb*dblquad(Fcz,0,2*pi,-L/2,L/2)*1e4; %
Resultado em Gauss
end
Bcz_o = Bcz;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

E. Magnetômetro Hall a temperatura ambiente

Foi desenvolvida outra versão do magnetômetro somente para operação à temperatura ambiente [Araújo, 2010]. Neste caso, sem o criorefrigerador, foi possível aproximar os polos até uma distância de 5,3 mm, aumentando assim o campo máximo aplicado até 1,03 T. Este valor foi alcançado com uma corrente de 3 A, que dispensa o uso de refrigeração à água. (Figura 7.7)

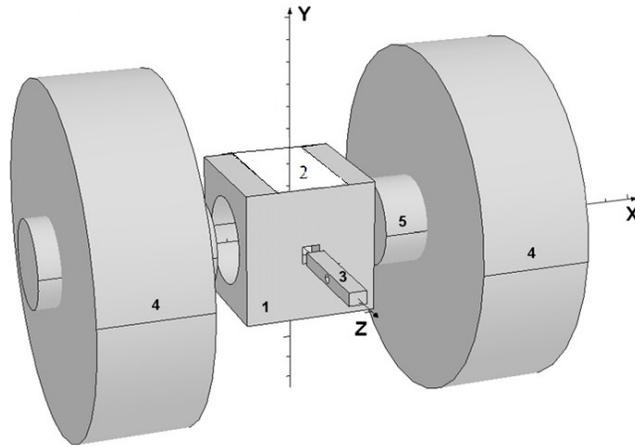


Figura 7.8: Magnetômetro Hall a temperatura ambiente.

Assim como o magnetômetro a baixa temperatura este foi calibrado com as mesmas duas esferas de níquel. Como este magnetômetro opera somente na temperatura ambiente, todos os suportes, trilhas e o porta amostra puderam ser construídos de acrílico

Estão ilustrados na figuras 7.8 detalhes desta montagem.



Figura 7.9: Magnetômetro Hall a temperatura ambiente.

Da mesma forma que foi feito no magnetômetro Hall a baixa temperatura analisamos o porta amostra em um microscópio óptico desta forma podemos encontrar com precisão os valores necessários para obtenção dos valores de x e z (Figura 7.9).

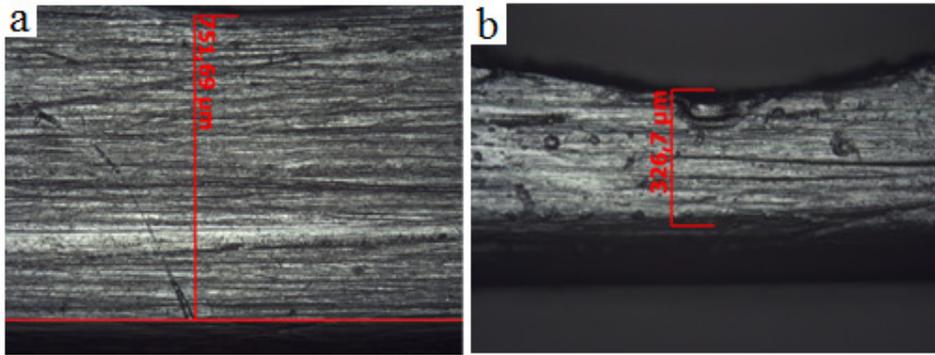


Figura 7.10: Da esquerda para a direita, figuras que representam a medida realizada no microscópio óptico das distâncias dz_1 e dx_2 respectivamente.

A figura 7.10 compara os resultados da magnetização em função do campo aplicado na esfera de níquel obtido no magnetômetro otimizado no laboratório com a mesma esfera medida no magnetômetro VSM da Quantum Design no CBPF e no magnetômetro VSM da LakeShore na COPPE/UFRJ

Para nosso campo máximo 1,03 T, obtivemos uma magnetização da esfera de $56,39 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Para o mesmo campo, o magnetômetro VSM da LakeShore obteve $56,44 \text{ Am}^2/\text{kg}$ e o magnetômetro VSM do Quantum Design $56,17 \text{ Am}^2/\text{kg}$. O erro foi de 0.09% em relação ao valor do VSM da LakeShore e 0.4% em relação ao valor obtido no VSM da Quantum Design. Vale ressaltar que o nosso resultado foi obtido de forma independente da medida em outros magnetômetros. Com relação à precisão das medidas, elas foram repetidas cerca de 60 vezes, ao longo de meses e observamos que a variação da magnetização obtida ficou abaixo de 1.2%.

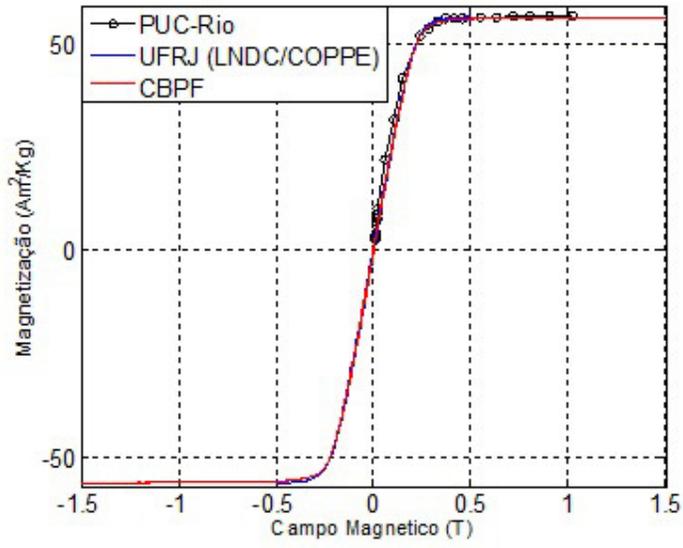


Figura 7.11: Comparação dos dados do magnetômetro com os obtidos por dois VSM comerciais (LakeShore e Quantum Design).

8. REFERÊNCIAS

A.R.S. Operating Manual Systems, Laboratory Cryogenic. Displex Closed Cycle Cryostats. Advanced Research System.

A.R.S. Technical Manual, Advanced Research Systems, Inc. 7476 Industrial Park Way Macungie, PA 18062 USA.

Araújo J. F. D. F., Bruno A. C., Carvalho H. R., Characterization of magnetic nanoparticles by a modular Hall magnetometer, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 322, pag. 2806 – 2809, 2010.

Agilent User Manual, Model: 34401A Multimeter.

Agilent User Manual, Model: 6654A DC Power Supply.

AKM User Manual, Model EQ-430L (Pesquisa realizada em 23/02/2013) (http://www.gmw.com/magnetic_sensors/asahi/documents/eq-430l_e.pdf)

AKM User Manual, Model HG-166A (Pesquisa realizada em 23/02/2013) (http://www.gmw.com/magnetic_sensors/asahi/hall-element.html)

Aldred A. T., Temperature dependence of the magnetization of nickel, **Physical Review B**, vol 11, N° 7, pag 2597-2601, 1975.

Baibich M. N., et al., Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. **Phys. Rev. Lett.**, vol. 61, pag. 2472-2475, 1988.

Barone A., Petero G., **Physics and Applications of the Josephson Effect**, John Wiley & Sons, Inc., 1982.

Binasch G., et al., Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. **Phys. Rev. B.**, vol. 39, pag. 4828-4830, 1989.

Bozorth R. M., **Ferromagnetism**. IEEE Magnetics Society: Piscataway NJ 1993.

Caruana L., Costab A. L., Cassania M. C., Rampazzoc E., Prodic L., Zaccheronic N., Tailored SiO₂ based coatings for dye doped superparamagnetic nanocomposite, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 210, pag. 111-118, 2012.

Chen Z. L., Sun Y., Huang P., Yang X. X. , Zhou X. P., **Nanoscale Res Lett**, vol. 4, pag. 400–408, 2009.

Costa C. A. R., Leite C. A. P., Souza E. F., Galembeck F., Size Effects on the Microchemistry and Plasticity of Stöber Silica Particles: A Study Using EFTEM, FESEM, and AFM-SEPM Microscopies. **Langmuir**, vol. 17, pag. 189-194, 2001.

Crangle J. and Goodman G. M., Proceedings of the Royal Society of London. Series A, **Mathematical and Physical Sciences**, vol.321, N° 1547, pag. 477-491, (Mar. 9, 1971).

Cullity B. D., **Introduction to Magnetic Materials**, First Edition, London, Addison & Wesley Ed., 1972.

Cullity B. D., Graham C. D., **Introduction to Magnetic Materials**, 2^a ed, Wiley-IEEE, 2008.

Davis H. T., **Introduction to nonlinear differential and integral equations**. Dover, New York NY 1962.

Deng T., Zhang Q., Zhang J., Shen X., Zhu K. and Wu J., One-step synthesis of highly monodisperse hybrid silica spheres in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 329, pag. 292–299, 2009.

Dias L. G., Aplicação de Modelos Simples em Fenômenos envolvendo Monocamadas e Micelas, **Tese de Doutorado**, USP, 1999.

DT-670 Operating Manual. LakeShore. Sensors Silicon Diodes. (Pesquisa realizada em 29/10/2012). (<http://www.lakeshore.com/products/cryogenic-temperature-sensors/silicon-diodes/dt-670/pages/Overview.aspx>)

Enss C., e Hunklinger, S., **Low-Temperature Physics**. 1980.

Ferreira Y. K., Nanoesferas de sílica otimização das condições de síntese e estudo de propriedades. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2004. 104f.

Fert A. and Campbell I. A., **J. Phys. F.**, vol. 6, pag. 849, 1976.

Foner S., The Vibrating Sample Magnetometer-Experiences of a Volunteer (Invited), **Journal of Appl. Physics**, Vol.79 n2, April 1996.

Gillies G. T., Ritter R. C., Broaddus W. C., Grady M. S., Howard III M. A. and McNeil R. G., “Magnetic Manipulation Instrumentation for Medical Physics Research,” **Rev. Sci. Instrum.** vol. 65, pag. 533-562, (1994).

GMW User Manual, Model: 3470, 45MM Electromagnet, March 20, 2007.

Goodfellow Cambridge Limited, Nickel (Ni) Sphere, Diameter 3.0mm, Purity 99.0%, Quantity 50 pcs, Net Weight 6.29g. (Pesquisa realizada em 22/10/2012). (<http://www.goodfellow.com/contact-us/>)

Green D. L., Lin J. S., Lam Y. F., Hu M. Z. C., Shaefer D. W. and Harris M. T., Size, volume fraction, and nucleation of Stöber silica nanoparticles, **J. Colloid Interface Sci.**, vol. 266, pag. 346-358, 2003.

Griffiths D. J., **Introduction to electrodynamics**, 3ed, Prentice Hall, Upper Saddle River N J 1999.

Grünberg P., et al., Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. **Physical Review B**, vol. 39, pag. 4828, 1989.

Grüttner C. and Teller J., New types of silica-fortified magnetic nanoparticles as tools for molecular biology applications, **J. Magn. Magn. Mater.**, vol. 194, pag. 8–15, 2007.

Guimarães A. P., **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**, First Edition, Toronto, John Wiley & Sons Ed., 1998.

Guimarães A. P., **Principles of Nanomagnetism**, First Edition, New York, Springer Ed., 2009.

Hansen M. F., Morup S., Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 203, pag. 214 – 216, 1999.

Hempen C. and Karst U., Labeling strategies for bioassays, **Anal. Bioanal. Chem.** vol. 384, pag. 572–583, 2006.

Hergt R., Andrä W., Ambly C. G and Hilger I., Physical Limits of Hyperthermia Using Magnetite Fine Particles, **IEEE Trans. Magn.** vol. 34, pag. 37-45, 1998.

ITO A., SHINKAI, M., HONDA, H., KOBAYASHI, T., Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. **J. Bioscience and Bioeng.** vol 100, pag. 1-11, 2005.

Jakubovics J. P., **Magnetism and magnetic materials**. 2 ed. Institute of Materials, London, 1994

Jiles D., **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**, Second Edition, Chappman & Hall, New York NY, 1991.

Keithley User Manual, Model: 2182A Nanovoltmeter.

Keithley User Manual, Model: 6220 Precision Current Source.

Kim D. K., Zhang Y., Voit W., Rao K. V., Kehr J., Bjelke B. and Muhammed M., **Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications**, *Scripta Materialia*, vol. 44, pag. 1713–1717, 2001.

Klabunde K. J., **Nanoscale materials in chemistry**. Sorensen C. M.: CRC. Cap. 6, Magnetism, pag. 189-221, 2001.

Knobel M. and Goya G. F., Ferramentas magnéticas na escala do átomo. **Scientific American Brasil**, pag.58-66, 2004

Knobel M., Macedo W. A. A., **Física na Escola**, vol.8, n.2, 2007.

LakeShore User's Manual. Model 325 Temperature Controller 23 February 2007.

Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L. V., Muller R. N., Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Review**, vol. 108, pag. 2064-2110, 2008.

Liu Z., Ding J. and Xue J., A new family of biocompatible and stable magnetic nanoparticles: silica cross linked pluronic F127 micelles loaded with iron oxides, **New Journal of Chemistry**, pag. 88-92, 2009.

Lu A. H., Salabas E. L., and Schuth F., Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, **Angew. Chem. Int.**, vol 46, pag. 1222-1244, 2007.

Maximiano F. A., Micelas Mistas De Sulfatantes Zwitteriônicos e Catiônicos: Propriedades Físico-Químicas e Efeito na Cinética de Reação Unimolecular, **Tese de Doutorado**, USP, 2003.

McGuire T. R. and Potter R. I., **IEEE Trans. Magn.** MAG-11, pag. 1018, 1975.

Mecalor Manual do sistema de refrigeração Modelo MiniChiller (Pesquisa realizada em 27/10/2012). (http://www.mecalor.com.br/produtos/agua_gelada/chillers/?gclid=COGslp3q7bACFYuR7QodLgwluA)

MetalChek Materiais para END, Supermagna RW222, Partícula Magnética (Pesquisa realizada em 20/10/2012). (<http://www.metalchek.com.br/produtos/37-particulas-magneticas-supermagna/33-banho-pronto-para-uso-em-aerossol/159-srw-222/o>).

Micro Magnetics User Manual, Model STJ-201 (Pesquisa realizada em 22/02/2013) (http://www.micromagnetics.com/product_page_stj201.html)

Microsense Pesquisa realizada em 23/10/2012.
(<http://www.microsense.net/products-vsm.htm>)

Niazi A., Poddar P. and Rastogi A. K., A precision, low-cost vibrating sample magnetometer, **Current Science**, Technical Notes, vol. 79, pag.1, July 2000.

Nozawa K., et al., Smart Control of Monodisperse Stöber Silica Particles: Effect of Reactant Addition Rate on Growth Process. **Langmuir**, vol 21, pag. 1516-1523, 2005.

NVE User Manual, Modelo AA002-02 (Pesquisa realizada em 21/02/2013) (http://www.nve.com/Downloads/analog_catalog.pdf)

Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K. and Dobson J., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, **J. Phys. D: Appl. Phys.** vol 36. Pag. R167–R181, 2003.

Paperno E., Plotkin A., Cylindrical induction coil to accurately imitate the ideal magnetic dipole, **Sensors and Actuators Physical A** , Vol.112, pag 248-252, 2004.

Qiao H., Advanced E&M, **Giant Magneto-Resistance Effect and Data Storage**, 2008.

Qu R., Wang M., Sun C., Zhang Y., Ji C., Chen H., Meng Y., Yin P., Chemical modification of silica-gel with hydroxyl- or amino-terminated polyamine for adsorption of Au(III). **Applied Surface Science**, vol. 255, pag. 3361-3370, 2008.

Quantum Design PPMS (Magnetometry by means of Hall micro-probes in the Quantum Design PPMS) Pesquisa realizada em (22/02/2013) (<http://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/ppms/1084-701%20Rev.%20A0.pdf>)

Reitz J. R., Milford F. J. and CHRISTY R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**, 3^a ed, Rio de Janeiro, 1982.

Salazar N. O. M., Tese de Doutorado, **Estudos experimental de três sistemas magnéticos de atual interesse**, Universidade Estadual de Campinas, Pag. 145, Outubro de 2000.

Shen W., Schrag B. D., Carter M. J., Xie J., Xu C., Sun S. and Xiao G., Detection of DNA labeled with magnetic nanoparticles using MgO-based magnetic tunnel

junction sensors. **Journal of Applied Physics**, vol.103, pag.07A306-3, feb.(2008).

Shiunkai M., Functional Magnetic Particles for Medical Applications, **J. Biosci. Bioeng.**, vol 94, pag. 606-613, 2002.

Sousa K. C., Síntese e Caracterização de Nanopartículas e Nanocompósitos Magnéticos para Aplicações Biomédicas, **Tese de Doutorado**, apresentada ao Departamento de Química da UFMG, pag-134, 2011.

Stauffer P. R., et al. Observation on the use of ferromagnetic implants for inducing hyperthermia, **IEEE Trans. Biomed. Eng.** Vol. 31, pag. 76-90, 1984.

Sumitomo Operating Manual, Cryogenics of America, Inc. Revision I: June 2007.

Thomson W., **Proceedings of the Royal Society of London**, vol.8 pag.546-550, 1856.

Thünemann A. F., Schütt D., Kaufner L., Pison U., and Möhwald H., Maghemite Nanoparticles Protectively Coated with Poly (ethylene imine) and Poly (ethylene oxide)-block-poly (glutamic acid). **Langmuir**, vol. 22, pag. 2351-2357, December 2005.

Toagawa K., Sanbonsugi H., Lapicki A., Abe M., Member, IEEE, Hiroshi Hamda, and Sandhu A., High-Sensitivity InSb Thin-Film Micro-Hall Sensor Arrays for Simultaneous Multiple Detection of Magnetic Beads for Biomedical Applications **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, vol. 41, pag. 10, 2005.

Van Bladel J., **Electromagnetic fields**. McGraw-Hill, New York, NY 1964.

Vayssières L., Chanéac C., Tronc E., and Jolivet J. P., Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation: An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 205, pag. 205-212, 1998.

Viehmann W., **Rev. Sci. Instrum.** vol. 33, pag. 537, 1962.

Yu C. H., Tam K. Y., Lo C. C. H. and Tsang S. C., "Functionalized Silica Coated Magnetic Nanoparticles With Biological Species for Magnetic Separation," **IEEE Trans. Magn.** vol. 43, pag. 2436-2438, 2007.

Zaber User Manual T-Series Positioning Products, (Covers models T-LAxx, T-HLAxx, T-LSxx, T-LLSxx, T-MMxx, T-SNxx Firmware Versions 2.00 and Up.