



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DANILO ROBERTO RATKOVSKI

**MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO YIG EM BAIXAS
TEMPERATURAS E ALTOS CAMPOS MAGNÉTICOS**

Recife

2020

DANILO ROBERTO RATKOVSKI

**MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO YIG EM BAIXAS
TEMPERATURAS E ALTOS CAMPOS MAGNÉTICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada e de Materiais

Orientador: Prof. Fernando Luis de Araujo Machado.

Co-Orientador: Prof. Luis Balicas

Recife
2020

Catálogo na fonte
Bibliotecário Cristiano Cosme S. dos Anjos, CRB4-2290

R236m Ratkovski, Danilo Roberto
Medidas de condutividade térmica do YIG em baixas temperaturas e altos campos magnéticos/ Danilo Roberto Ratkovski. – 2020.
144 f.: il., fig., tab.

Orientador: Fernando Luís de Araújo Machado.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Física, Recife, 2020.
Inclui referências e apêndices.

1. Física da Matéria Condensada e de Materiais. 2. Condutividade térmica. 3. Supressão de mágnons. 4. Onda de spins. I. Machado, Fernando Luís de Araújo (orientador). II. Título.

530.41 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 82

DANILO ROBERTO RATKOVSKI

**MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO YIG EM BAIXAS
TEMPERATURAS E ALTOS CAMPOS MAGNÉTICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em: 27/11/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Luis Araujo Machado (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Dr. Luis Balicas (Co-Orientador)
National High Magnetic Field Laboratory - Florida State University

Prof. Dr. Antonio Azevedo da Costa (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Dr. Sergio Machado Rezende (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Dr. Alberto Passos Guimarães Filho (Examinador Externo)
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Prof. Dr. Luiz Carlos Sampaio Lima (Examinador Externo)
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Dedico este trabalho a Deus. Aos meus pais, Claudismar e Iara, que me apoiaram incondicionalmente a ir sempre mais longe e me ensinaram os valores da vida. A minha esposa Gabriela, por seguir ao meu lado durante todo doutorado rindo dos momentos difíceis. Aos meus irmãos, Adriano e Brendha. E aos meus avós, “In Memoriam”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho, em especial:

Aos meus pais, Iara Ap. da S. Ratkovski e Claudismar Ratkovski, pelo apoio durante o todo o doutorado, por estarem sempre buscando me confortar nos momentos de dificuldade e incentivando a continuar nesta jornada.

A minha esposa Gabriela Plautz Ratkovski, por estar ao meu lado nesta caminhada em busca da excelência como pesquisadores, por não me deixar desanimar nos momentos de frustração e pelas intensas conversas em busca de soluções para problemas encontrados durante o desenvolvimento da pesquisa. Aos meus sogros Lindalene L. Plautz e Jorge L. Plautz, por todo o apoio e incentivo durante este período.

Ao professor Fernando Luis de Araujo Machado por ter aceitado me orientar, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, pela confiança, pelos ensinamentos transmitidos e críticas construtivas que proporcionam o meu crescimento como pesquisador, pelos exemplos de profissionalismo, além de sempre apoiar novos desafios.

Ao professor Luis Balicas por aceitar o desafio de me coorientar e dar todo o apoio necessário para a realização da pesquisa descrita nesta tese, além de permitir participar de experimentos fantásticos em altos campos magnéticos e momentos de descontração.

Ao Alimamy Bangura (Ali) pelas conversas durante o desenvolvimento do projeto, por todo o suporte para o desenvolvimento do aparato experimental, ensinamentos sobre sistemas criogênicos e momentos de descontração.

Aos professores do grupo de magnetismo que me proporcionaram adquirir conhecimento mesmo durante um bate papo no magneto-café. A todos os colegas de trabalho que fazem e fizeram parte do grupo, Juan, Laurertan, Obed, Otavio, Pablo e ao Daniel por disponibilizar seu tempo para ensinar programação em Labview.

Ao programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da UFPE e a todos os professores do departamento que contribuíram para minha formação acadêmica. Aos colegas do departamento pelos bons momentos, Allan, Bruna, Romario e Lizeth.

Ao National High Magnetic Field Laboratory por disponibilizar infraestrutura que permitiu a realização deste trabalho e aos alunos do grupo de pesquisa do Prof. Luis Balicas que tiveram paciência com minha desenvoltura com a língua inglesa: Alex, Juan, Katerina, Michael (Yu-Che Chiu), Shirin, Wenkai e os demais amigos que fiz no MagLab.

Aos órgãos de fomento: FACEPE, NHMFL e NSF pelo suporte financeiro à pesquisa desta Tese.

“It always seems impossible until it’s done!” por N. Mandela
(NICHOLLS, 2001, p. 2)

RESUMO

Na presente tese são apresentados detalhes da construção de um aparato experimental para realização de medidas de condutividade térmica (κ) na faixa de temperatura ($1,8 \leq T \leq 300$ K) e aplicando campos magnéticos ($\mu_0 H$) de até 31.4 T. A *probe* para medida de κ foi montada em um criostato de hélio 3 líquido inserido no magneto resistivo da Célula 9 do NHMFL. A automação para controle e aquisição de dados foi realizada utilizando o software LabView. O sistema foi usado para medir κ no isolante ferrimagnético $Y_3Fe_5O_{12}$ (sigla YIG do inglês *yttrium iron garnet*). A aplicação de campos magnéticos intensos permitiu a supressão da contribuição dos mágnons em κ e a medida da contribuição dos fônons (κ_{ph}). Na realidade, a supressão total foi observada apenas para valores de T abaixo de 8 K. A contribuição dos mágnons (κ_m) foi então obtida pela subtração de κ_{ph} da condutividade térmica total κ . Foi observado um máximo em κ_m em torno de 16 K cuja amplitude é cerca de cinco vezes maior do que o obtido aplicando um campo magnético de apenas 7 T e reportado na literatura. A dependência de κ_m com T e $\mu_0 H$ foi descrita utilizando um modelo teórico baseado em ondas de spins e que leva em consideração as contribuições das interações de três e quatro mágnons no cálculo da taxa de relaxação (τ_i^{-1}). O modelo previu a saturação de κ_m em valores de $\mu_0 H$ muito maiores do que os utilizados anteriormente. Os resultados obtidos, além de corrigir o modelo teórico amplamente utilizado até então, são de grande interesse para as áreas de pesquisa em spintrônica e em magnônica.

Palavras-chave: Condutividade Térmica. Supressão de Mágnons. Onda de Spins. YIG.

ABSTRACT

In the present thesis details of the construction of an experimental apparatus are presented for carrying out thermal conductivity measurements (κ) in the temperature range ($1.8 \leq T \leq 300$ K) and applying magnetic fields ($\mu_0 H$) up to 31.4 T. The probe to measure κ it was mounted on a liquid helium 3 cryostat inserted in the resistive magnet of Cell 9 of the NHMFL. The automation for data acquisition and control was performed using the LabView software. The system was used to measure κ in the $Y_3Fe_5O_{12}$ ferrimagnetic insulator (yttrium iron garnet-YIG). The application of intense magnetic fields allowed the suppression of the contribution of magnons κ allowing the isolation of the contribution of the phonons (κ_{ph}). Total suppression was observed only for T values below 8 K. The contribution of the magnons (κ_m) was then obtained by subtracting the contribution of the κ_{ph} from the total thermal conductivity κ . A maximum of κ_m around 16 K was observed, whose amplitude is about five times greater than that obtained by applying a magnetic field of only 7 T and reported in the literature. The dependence of κ_m with T and $\mu_0 H$ was described using a theoretical model based on spin waves and that takes into account the contributions of the interactions of three and four magnons in the calculation of the relaxation rate (τ_i^{-1}). The model predicted a saturation of κ_m at $\mu_0 H$ values much higher than those that had been used previously. The results obtained, in addition to correcting the theoretical model widely used until then, are of great interest for the areas of research in spintronics and magnetics.

Keywords: Thermal Conductivity. Magnon Suppression. Spin Waves. YIG.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – a) Representação da célula unitária com estrutura cúbica de corpo centrado do YIG (granada de ferro e Ítrio – $Y_3Fe_5O_{12}$). b) Representação dos sítios dodecaédricos ocupados pelos íons Y^{3+} , e dos sítios octaédricos e tetraédricos ocupados pelos íons de Fe^{3+} que são responsáveis pela interação *superexchange* $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ com um ângulo de ligação $126,6^\circ$ 27
- Figura 2 – Curvas de magnetização para uma amostra de YIG monocristalino [110] com dimensões $a = 4,7$, $b = 2,0$ e $c = 0,6$ mm para a) 5K e b) 300 K. Para $T=300$ K a magnetização de saturação corresponde a $0,177$ T..... 28
- Figura 3 – Esquema representativo do fluxo de calor em um material de geometria retangular. 29
- Figura 4 – a) Relação de dispersão de sólido monoatômico onde se tem apenas os ramos acústicos, b) relação de dispersão de uma cadeia diatômica onde se tem os ramos acústicos e óticos. E o esquema representativo dos modos vibracionais transversais c) Ótico (TO) e d) Acústico (TA) de movimento dos átomos em uma cadeia diatômica..... 33
- Figura 5 – Representação dos processos do tipo N (esquerda) onde se tem a absorção de dois fônons e a criação de um terceiro fônon com a conservação total de energia. A direita se tem a representação de processos tipo U onde o vetor resultante k é reduzido por vetor de onda $-K_m$ que aponta em direção contrária a k_1 e k_2 37
- Figura 6 – Representação de espalhamento de fônons através do contorno da amostra, adaptado de (KLEMENS, P.G., 1958). 40

Figura 7 –	a) Variação de livre caminho médio dos fônons. b) Condutividade térmica em função da temperatura no qual é representada a participação dos processos de espalhamento. Retirado de (YANG, 2004).	47
Figura 8 –	Representação de uma onda de spin, onde se tem o momento magnético m precessionando em torno da direção do campo magnético H	49
Figura 9 –	a) Relação de dispersão de mágnons em um ferromagnético em uma dimensão com interação entre os vizinhos mais próximos e b) limite pra comprimento de onda longos, isto é, próximo de $k = 0$. Ambos em campo magnético nulo.	51
Figura 10 –	Diagrama dos processos de interação de 3-mágnons. a) representa os processos de confluência onde dois mágnons são aniquilados e um novo mágnon é criado. b) representa o processo de splitting, neste caso um mágnon é aniquilado gerando dois novos mágnons.	59
Figura 11 –	Taxa de relaxação para os processos de confluência e <i>splitting</i> em. função de k_1 . Figura adaptada de (SPARKS e colab., 1961).	61
Figura 12 –	Diagrama dos processos de interação de 4-mágnons. a) Processos de espalhamentos, b) processos de confluência e c) os processos de splitting.	62
Figura 13 –	Representação da relação de dispersão para o YIG na direção [111]. Os pontos pretos são os dados calculados por Harris (HARRIS, 1963), a linha vermelha calculado através da equação (87), e em verde utilizando a relação de dispersão quadrática. Figura adaptado de (REZENDE, S M e colab., 2014).	65
Figura 14 –	Relação de dispersão na sua forma exata e aproximação quadrática em função do vetor de onda normalizado $q=k/k_m$.	66

Figura 15 –	Relação de dispersão quadrática para diversos valores de campo magnético externo aplicado.	67
Figura 16 –	Número de mágnons em função do campo magnético para temperatura de 10K. Neste caso um campo externo de 300kOe é suficiente para reduzir o número de mágnons a zero. Extraído de (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015).....	68
Figura 17 –	Espectro da onda de spin do YIG calculado para a) 1K e b) 300K. As curvas em vermelho representam os modos acústicos e em azul os modos óticos. A linha pontilhada representa $k_b T$ e Σ é a posição de $k [110]$. c) <i>Gap</i> da onda de spin entre os modos óticos e acústicos em $k = 0$ em função da temperatura. Os círculos vermelhos representam os dados calculados em (BARKER; BAUER, 2016) e os círculos azuis os dados experimentais de (PLANT, 1977), a linha sombreada representa $\hbar\omega_m < k_b T$. Retirada de (BARKER; BAUER, 2016)..	69
Figura 18 –	Calor específico calculado para o YIG. Variação do calor específico a) em função do campo magnético, para diferentes temperaturas, e b) C_m em função da temperatura para diferentes intensidades de campo magnético. Dados retirados de (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015).....	70
Figura 19 –	Calor específico de mágnons calculada para campo magnético nulo e para 7 T. É apresentada a diferença $C_m(0) - C_m(H)$ calculada e comparado com dados experimentais medidos por (BOONA; HEREMANS, 2014).	71
Figura 20 –	Taxa de relaxação de 4 mágnons para o YIG calculada (linha pontilhada azul) e ajuste polinomial (linha bordo), retirado de de (REZENDE; RODRÍGUEZ-SUÁREZ; CUNHA e colab., 2014)...	72

Figura 21 –	a) Condutividade térmica de mágnons (κ_m) calculada para campo magnético nulo em função da temperatura. b) κ_m calculado para campo magnético nulo (em azul) e campo magnético aplicado de 7 T (em vermelho). A diferença ajusta-se aos dados experimentais medidos por Boona (BOONA; HEREMANS, 2014), mostrando que os círculos são $\Delta\kappa_m = \kappa_m(0) - \kappa_m(H)$. Figuras adaptadas de (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015).....	74
Figura 22 –	Representação da medida <i>steady-state</i> em que a amostra é posicionada entre uma fonte de calor constante e o banho térmico. a) medida utilizando a técnica absoluta com dois termômetros a uma distância L um do outro, e b) medida com a técnica comparativa, onde se tem uma amostra padrão para a determinação direta da condutividade térmica da amostra. As setas indicam o fluxo de calor na amostra. Figura adaptada de (ZHAO e colab., 2016).	76
Figura 23 –	Representação da montagem experimental para a medida de condutividade térmica através da técnica absoluta onde A) representa o termômetro, B) o aquecedor, C) o banho térmico e L é a distância entre a posição dos termômetros.....	78
Figura 24 –	Perdas de calor por radiação para uma amostra com duas faces de área de 4 mm ² e temperatura 5% acima da temperatura de base na aproximação de corpo negro.	80
Figura 25 –	a) Esquema representativo do circuito para resistência térmica do porta amostra para a condução de calor. Onde o fluxo de calor do aquecedor flui através da amostra até a base fria. b) Para se obter uma boa medida da temperatura é preciso que $R_{link} \ll R_1, R_2, R_3$	81
Figura 26 –	a) Dependência da resistência com a temperatura para o Cernox [®] CX 1030 BG X57034 e b) $ \partial R/\partial T $ para o mesmo sensor.	84

Figura 27 –	a) Dependência da resistência com a temperatura para o Cernox® CX 1030 BG X68324 e b) $ \partial R/\partial T $ para o mesmo sensor.	85
Figura 28 –	Medida de a) resistência elétrica em função da temperatura e b) da resistência elétrica em função do campo magnético aplicado para as temperaturas de 2 K e 50 K. Ambas as medidas foram realizadas em um <i>strain gauge</i> com resistência de $5000 \pm 1\% \Omega$, modelo N5K-06-S5054K-50C/DG/E5.	86
Figura 29 –	Esquema do porta amostras para medida de condutividade térmica. Os componentes estão suspensos em uma fita de Kapton o que proporciona isolamento térmico e estabilidade mecânica.	87
Figura 30 –	Materiais utilizados na construção do porta amostras. 1- Base de prata com elevação central para a amostra e para inserir um termômetro de referência. 2- Hastes de aço inox para suporte. 3- Disco de PEEK para fixação das fitas Kapton. 4- <i>Radiation shield</i> em cobre. 5- <i>Puck</i> para o PPMS. 6- Conectores em PEEK e pinos revestidos com ouro. 7- Adaptador para probes.	88
Figura 31 –	Fotografia à direita (1) um par contorcido de fios de PtW de $25 \mu\text{m}$ de diâmetro e à esquerda (2) um fio de cabelo.	88
Figura 32 –	Fotografia da montagem do termômetro sobre o <i>pad</i> de contatos elétricos e a fita Kapton. No inserte a barra de escala é de 0,5 mm.	89
Figura 33 –	Porta amostras utilizados nas medidas de condutividade térmica sobre um <i>puck</i> de PPMS.	91
Figura 34 –	a) Imagem de um PPMS, b) ilustração da probe com uma bobina supercondutora e detalhe do espaço da amostra indicando as partes que compõem o controle de temperatura e a posição do <i>puck</i> para medidas. Retirado de (DESIGN, [S.d.]; “Family of Instruments”, 2014).	93

Figura 35 –	Representação do criostato utilizado para as medidas em altos campos magnéticos. Onde em a) se tem representado o sistema de ^3He com uma bomba criogênica, sendo I) o <i>sorb</i> , II) o 1Kpot com LHe sendo bombeado constantemente a 1.4K, III) Espaço da amostra ou ^3He <i>pot</i> e IV) o centro do campo magnético do magneto resistivo tipo Bitter. Em b) está representado o esquema da <i>probe</i> de ^3He utilizada na medida onde V) aponta por onde é bombeado externamente o vapor de ^3He , VI) o 1Kpot da <i>probe</i> em contato térmico com o 1Kpot do criostato e VII) o ^3He pot da <i>probe</i> , o qual tem um link térmico com o porta amostras através de uma haste de prata com 5 mm de diâmetro.	95
Figura 36 –	a) Fotografia da <i>probe</i> utilizada na medida de condutividade térmica em campos magnéticos até 31.4 T. b) link térmico entre a base do dedo frio e o porta amostra. I) o 1Kpot, II) ^3He <i>pot</i> e III) porta amostra com o <i>radiation shield</i> .	97
Figura 37 –	Fotografia da célula 9 no NHMFL com o sistema de hélio 3. No detalhe pode-se observar a <i>probe</i> de medida antes de ser inserida no criostato.	98
Figura 38 –	Medida da resistência dos Cernox para diferentes voltagens de excitações em a) 4.2 K e b) 77.8 K.	99
Figura 39 –	Medida de temperatura em função da potência aplicada no aquecedor em uma amostra de YIG. A temperatura de base do PPMS foi mantida constante em 2,1 K.	100
Figura 40 –	Magneto resistência dos Cernox CX-BG 1030 utilizados no porta amostras em função da temperatura para campo magnético até 9T. a) X57034 e b) X68324.	101
Figura 41 –	Fotografia do porta amostras com a amostra posicionada no local para medidas.	103

Figura 42 –	Medida da condutividade térmica em YIG realizada no PPMS. a) apresenta duas medidas de κ_{th} utilizando a pressão de base do PPMS. b) É apresentado duas medidas de condutividade térmica para uma amostra de YIG realizada por (BOONA; HEREMANS, 2014) em campo magnético nulo.	106
Figura 43 –	a) Medida da resistência térmica dada pela equação (103) para temperatura de 8 K variando o campo magnético em <i>steps</i> e no modo contínuo. b) Medida de condutividade térmica em função do campo magnético em 8 K. Onde foi varrido o campo magnético em <i>steps</i> e continuamente obtida pela equação (104)(102).	107
Figura 44 –	Medidas de a) resistência térmica e b) condutividade térmica em YIG em 2.0 K. Em b) é possível observar um decaimento exponencial da condutividade térmica em função do campo magnético aplicado. Nesta temperatura observa-se uma redução de 73% de κ_{th} para o campo magnético aplicado de 9 T, o qual não é suficiente para suprimir toda a contribuição da condutividade térmica de mágnons (κ_m).....	108
Figura 45 –	Representação da condutividade térmica $\kappa_{th}(H)/\kappa_{th}(0)$ a) temperaturas entre 2 e 10 K, b) entre 15 e 55 K.....	109
Figura 46 –	a) Resistência térmica em função da temperatura em YIG. b) condutividade térmica para o YIG para campo nulo e 9 T, mostrando a diferença $\Delta\kappa_m$ entre as curvas.	110
Figura 47 –	a) Medida da condutividade em 2.4 K. É possível observar que para campos magnéticos superiores a 20 T não há variação da condutividade térmica. Em b) é apresentada a medida de condutividade térmica para em 4 K e c) em 8 K realizada até 31,4 T.	111
Figura 48 –	Medida de condutividade térmica para a) 12,0 K e b) 16,0 K e c) 20,0 K, realizada até 31,4 T.....	112

Figura 49 –	Medida de condutividade térmica para a) 35,0 K e b) 45,0 K realizada até 31.4 T.....	113
Figura 50 –	Dependência de κ_m com o campo magnético (H). Componente obtida subtraindo $\kappa_m = \kappa_{Th}(H) - \kappa_{Th}(H_{Max})$	114
Figura 51 –	Dependência de κ_m com $\mu_B H$ utilizando calculo teórico para κ_m dado pela equação (94) (linha vermelha) e ajuste da equação (94) com fator multiplicativo descrito no texto (linha azul) para as temperaturas a) 2,4 K. b) 4,0 K c) 8,0 K, d) 12,0 K e 16,0 K. Para melhor comparação com os dados experimentais, foi somado o valor de κ_{ph} ao valor calculado.....	115
Figura 52 –	Dependência de κ_m com H utilizando cálculo teórico para κ_m dado pela equação (94) (linha vermelha) e ajuste da equação (94) com fator multiplicativo descrito no texto (linha azul) para as temperaturas a) 20,0 K. b) 25,0 K c) 35,0 K e 45,0 K. Para melhor comparação com os dados experimentais, foi somado o valor de κ_{ph} ao valor calculado.....	116
Figura 53 –	Variação de $\Delta\kappa_m$ em função da temperatura experimental e teórico, para diferentes valores de campo magnético. Em a) é apresentado $\Delta\kappa_m$ teórico utilizando a equação (94) e b) é apresentado $\Delta\kappa_m$ teórico utilizando a equação (94) com o ajuste $F(H/T)$	121
Figura 54 –	Calor específico de mágnons em YIG calculado usando teoria de onda de spin usando a equação (91) para temperaturas a) 2,4 K, 4,0 K, 8,0 K, 12,0 K e 16,0 K e b) 20,0 K, 25,0 K, 25,0 K e 45,0 K em função do campo magnético e c) comparação entre os dados de condutividade térmica e os de calor específico de mágnons em função do campo magnético aplicado para 2,4 K.	122
Figura 55 –	Dependência com a temperatura do livre caminho médio. Onde as esferas vermelhas foram obtidos neste trabalho, as estrelas roxas obtidas por (BOONA; HEREMANS, 2014), a linha solida azul calculado por (REZENDE e colab., 2015).....	123

Figura 56 –	a) Estimativa da componente de fônons que contribuem na condutividade térmica total no qual as esferas azuis são os dados medidas de κ_{th} , os diamantes verdes κ_{ph} , a linha tracejada vermelha o ajuste de κ_{ph} em função da temperatura. b) Livre caminho médio de fônons (l_{ph}).....	124
Figura 57 –	Difratograma da amostra de YIG macerada.	137
Figura 58 –	a) Esquema representativo do dedo frio utilizado para as medidas em campos magnéticos máximo de 0,5 T. b) Porta amostra utilizado nas medidas.	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Técnicas de medidas de condutividade térmica mais utilizadas para materiais na forma de bulk e filmes finos.	77
--	----

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
2.1	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ – YTTRIUM IRON GARNET, YIG	26
2.2	CONDUTIVIDADE TÉRMICA (κ)	28
2.2.1	Teoria Cinética Simples	30
2.2.2	Condutividade Térmica da Rede Cristalina	31
2.2.2.1	Interação Fônon - Fônon.	37
2.2.2.2	Espalhamento pela Interface.....	39
2.2.2.3	Imperfeições na Rede Cristalina (Defeitos)	41
2.2.3	Condutividade Térmica Em Isolantes	42
2.2.4	Condução de Calor por Fônons Acústicos	42
2.2.5	Resistência Térmica Intrínseca	46
2.3	CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE MÁGNONS	47
2.3.1	Onda de Spin	48
2.3.2	Processos de interação 3-Mágnon	57
2.3.3	Processos de interação 4-Mágnon	61
2.4	PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MÁGNONS EM YIG	64
2.4.1	Relação de dispersão para o YIG	64
2.4.2	Calor específico de mágnons em YIG	69
2.4.3	Condutividade térmica de mágnons em YIG	71
3	TÉCNICA EXPERIMENTAL	75
3.1	INTRODUÇÃO	75
3.1.1	Radiação	78
3.1.2	Convecção	80
3.1.3	Condução	81
3.2	MONTAGEM EXPERIMENTAL.....	82
3.2.1	Escolha dos Termômetros e Aquecedor	83
3.2.2	Porta amostras	86
3.2.3	Equipamentos Utilizados	91
3.2.3.1	Physical Property Measurement System (PPMS):	92
3.2.3.2	Criostato de ³ He em altos Campos Magnéticos	94

3.2.3.2.1	<i>Criostato de ³He com bomba de adsorção interna e bomba de vácuo externa.....</i>	95
3.2.4	Probe de medida	96
3.2.4.1	Instrumentos de Medida	99
3.2.5	Calibração dos termômetros em Campos Magnéticos.....	100
4	RESULTADOS	103
4.1	MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM BAIXOS E ALTOS CAMPOS MAGNÉTICOS	105
4.2	ANÁLISE DOS DADOS	113
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVA	126
	REFERÊNCIAS	128
	APÊNDICE A - MEDIDA DE RAIO-X DA AMOSTRA DE YIG..	136
	APÊNDICE B - MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA UTILIZANDO O DEDO FRIO EM CAMPO MÁXIMO DE 0,5 T.	137
	APÊNDICE C - PUBLICAÇÃO EM REVISTAS CIENTÍFICAS DURANTE O DOUTORADO.....	139

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos magnéticos estão entre os materiais mais investigados em razão das suas propriedades microestruturais e por apresentarem um grande número de fenômenos magnéticos. Dentre os óxidos magnéticos, as ferritas se destacam pelo número de aplicações, sendo classificadas em três categorias de acordo com os valores da coercividade, denominadas de ferritas moles, duras ou moderadas, com estruturas espinelas, granadas e hexaferritas (BAHADUR, 1992). Devido a estas estruturas, as ferritas podem acomodar uma variedade de cátions em diferentes sítios cristalográficos, permitindo a variação das suas propriedades físico-químicas de uma forma geral. Em sua maioria, os óxidos magnéticos apresentam alta resistência elétrica, fazendo com que sejam apropriados para aplicações em altas frequências com baixas perdas energéticas. Em razão disto, as ferritas magnéticas são utilizadas no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos como em radares, sistemas de telecomunicação, sistemas de medidas RF, deslocadores de fase, filtros ajustáveis e dispositivos não-lineares (ADAM e colab., 2002).

Dentre as ferritas isolantes, a granada de ferro e ítrio (sigla YIG do inglês *yttrium iron garnet*), em particular, tem um papel importante para o desenvolvimento da eletrônica baseada no spin do elétron e na corrente de spin (spintrônica) sendo fortemente influenciada pelas excitações e pela dinâmica de mágnons térmicos (magnônica) (ŽUTIĆ; DERY, 2011). O desenvolvimento da spintrônica foi mais acentuado após a descoberta de que o momento angular do spin podia ser transmitido entre a magnetização de um isolante ferromagnético e os elétrons de condução de uma camada de metal normal, abrindo assim novas perspectivas, em particular, a possibilidade de incorporar materiais como o YIG em dispositivos spintrônicos. Mas de fato, um dos desafios para a aplicações da magnônica está relacionado com o curto tempo de vida das ondas de spin ou mágnons. O curto tempo de vida dos mágnons em materiais ferromagnéticos é causado essencialmente pelo amortecimento da onda de spin (do inglês *damping*) devido as interações entre os mágnons (interação mágnon – mágnon), mágnons e as vibrações das redes cristalinas (interação mágnon - fônon) e a interação dos mágnons com os elétrons de condução (interação elétron – mágnon), que resultam na redução na amplitude e na energia ao longo da propagação das ondas de spins (PURNAMA e colab., 2019).

Devido ao valor reduzido do *damping* no YIG, ele é um material muito utilizado em aplicações em diversos dispositivos de micro-ondas, incluindo geradores de micro-ondas com alto fator Q e filtros de *narrow-band*, em magneto-óptica linear e não-linear (DEMIDOV e

colab., 2008; DZYAPKO e colab., 2013; SCHNEIDER e colab., 2010), e na investigação de efeitos básicos como tunelamento de onda de spin (HANSEN e colab., 2007).

Por muitas décadas, o YIG foi considerado um protótipo de material para estudos básicos de fenômenos de ondas de spins. Porém, ganhou mais atenção nos últimos anos devido suas características marcantes associadas ao efeito Hall de spin (KAJIWARA e colab., 2010). Ao longo da evolução da spintrônica surgiu uma área de pesquisa denominada caloritrônica de spin voltada para o estudo de fenômenos de não-equilíbrio associados a spins, cargas elétricas, entropia e transporte de energia, principalmente em estruturas e dispositivos magnéticos (BAUER e colab., 2012). Alguns destes efeitos estão relacionados com a geração de corrente de spin através da aplicação de um gradiente de temperatura, a exemplo dos efeitos Seebeck (SSE) (BAUER e colab., 2012; UCHIDA e colab., 2010) e Peltier (SPE) de spins (FLIPSE e colab., 2014), assim como os processos inversos (ISSE e ISPE) correspondentes.

Com os avanços na caloritrônica surgiram desafios como, por exemplo, determinar a dependência com a temperatura das propriedades termodinâmicas associadas aos mágnons térmicos responsáveis pelo SSE em estruturas contendo YIG (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015). Entretanto, devido ao transporte de calor ser dominado por fônons para temperaturas (T) superiores as 5 K, existem muitas dificuldades para isolar apenas as contribuições dos mágnons. Medidas do calor específico e da condutividade térmica foram realizadas no YIG para temperaturas menores que 5 K e aplicando campo magnético de até 4 T com o intuito de determinar a taxa de relaxação e o livre caminho médio dos mágnons. Entretanto, para esses valores de T e $\mu_0 H$ não é possível abrir um *gap* na relação de dispersão dos mágnons de forma a suprimir a contribuição dos mágnons. Foi verificado também que os dados obtidos diferiam muito daqueles esperados utilizando modelos teóricos existentes à época (DOUGLASS, 1963; WALTON e colab., 1973). Após 4 décadas, Boona and Heremans usaram campos magnéticos ($\mu_0 H$) de até 7 T acreditando que para esse valor de $\mu_0 H$ a contribuição de mágnons estaria suprimida (BOONA; HEREMANS, 2014). Entretanto, pouco tempo após, Rezende e Ortiz sugeriram que a interpretação dada para as medidas realizadas em campos de até 7 T estava equivocada. Para isto, foram calculadas, utilizando teoria de onda de spin (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015) as variações nas propriedades termodinâmicas do YIG produzidas pela aplicação de campos magnéticos intensos. O modelo então foi ajustado aos dados experimentais indicando a necessidade de se aplicar um campo magnético em torno de 30 T para que houvesse uma redução da ordem de 10% do valor da condutividade térmica medida a campo nulo e em $T = 10$ K.

Diante da divergência na interpretação existente das propriedades térmicas de mágnons em YIG, desenvolvemos um aparato experimental para medidas de condutividade térmica em YIG em baixas temperaturas e para valores de $\mu_0 H$ de até 31,4 T. Para esse valor de $\mu_0 H$ aplicado foi possível separar a contribuição de mágnons da de fônons bem como a determinação de parâmetros importantes para o YIG como o livre caminho médio e o tempo de vida dos mágnons térmicos.

A tese está organizada da seguinte forma. Na parte apresentada acima foi feita uma apresentação e uma contextualização da motivação principal do presente trabalho. No segundo capítulo fazemos uma breve introdução das propriedades do isolante ferrimagnético YIG e, em seguida, foi feita uma descrição teórica da condutividade térmica através da teoria cinética. Apresentamos o desenvolvimento teórico da condutividade térmica da rede cristalina e os processos de espalhamento que envolvem o transporte de calor nos materiais, dando ênfase aos materiais isolantes e há obtenção dos termos da resistência térmica intrínseca. Além disso, foi apresentada uma revisão da formulação da teórica da condução de calor por mágnons, iniciando com a obtenção da relação de dispersão para mágnons baseada na segunda quantização e nas interações entre eles. Por fim, é apresentada a expressão teórica para condutividade térmica em YIG.

Já no terceiro capítulo apresentamos o desenvolvimento do aparato experimental para realização de medida de condutividade térmica. Neste capítulo, são apresentados os materiais e métodos para a construção do porta amostras o qual pode ser adaptado para uso em dois sistemas distintos. O primeiro é um Sistema de Medição de Propriedade Física (sigla PPMS, do inglês *Physical Property Measurement System*) e o segundo em um dedo frio de um refrigerador de hélio 3 líquido (^3LHe) inserido em um magneto resistivo com campo máximo de 31.4 T. Também é apresentada a metodologia adotada para calibração de termômetros em altos campos magnéticos e a conversão da resistência elétrica dos termômetros $R(T,H)$ em temperatura em tempo real.

No quarto capítulo apresentamos as medidas da condutividade térmica para temperatura fixa e variando o campo magnético aplicado. Inicialmente serão apresentadas as medidas realizadas no PPMS com campo magnético externo máximo de 9 T onde através das quais fica evidenciada a necessidade de se aplicar valores de campos magnéticos acima desse valor. Em seguida os dados obtidos no sistema de hélio 3 com o magneto resistivo de 31.4 T. Por fim, será realizada uma análise dos dados experimentais utilizando a teoria de onda de spin para a condutividade térmica.

Finalmente, as conclusões e algumas perspectivas de trabalhos serão apresentadas no quinto e último capítulo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

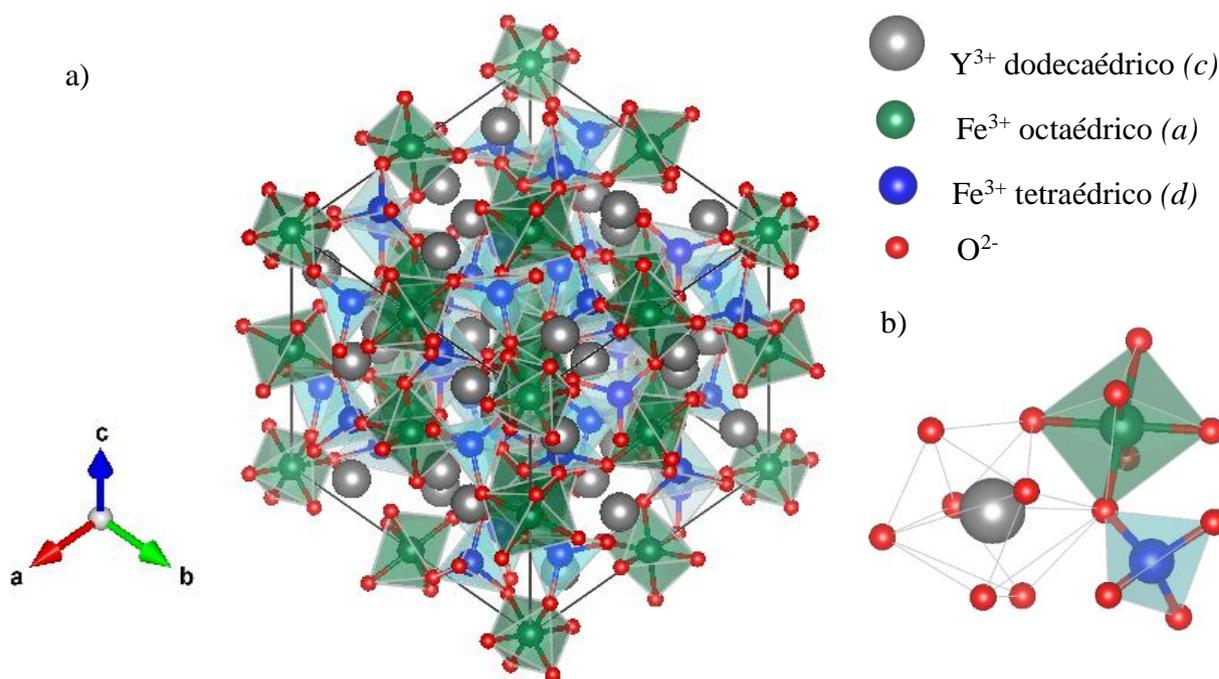
Neste capítulo será dada uma breve introdução sobre as propriedades estruturais e magnéticas da granada de ítrio e ferro (YIG). Na sequência será feita uma descrição teórica da condutividade térmica, iniciando pela teoria cinética simples. Em seguida, será apresentada a condutividade térmica por fônons na rede cristalina. Serão abordados ainda os principais mecanismos de espalhamento de fônons que atuam com uma resistência térmica intrínseca, e a dependência com a temperatura correspondente. Por fim será apresentado o modelo para a condutividade térmica de mágnons, baseado em processos de espalhamentos por três e quatro mágnons e a aplicação do modelo para o isolante ferrimagnético YIG.

2.1 $Y_3Fe_5O_{12}$ – YTTRIUM IRON GARNET, YIG

O YIG foi descoberto em 1956 por Félix Bertaut e Francis Forrat como um protótipo de granadas magnéticas de fórmula geral $A_3B_5O_{12}$ e fórmula específica $Y_3Fe_5O_{12}$ (BERTAUT; FORRAT, 1956). Devido suas excelentes propriedades dinâmicas, o YIG despertou imediatamente um grande interesse da comunidade científica (SPARKS e colab., 1961) e foi descrita como “a mosca das frutas do magnetismo” por Kittel (WIGEN e colab., 1990).

O YIG apresenta estrutura cristalina de simetria cúbica de corpo centrado (sigla bcc do inglês *body-centered cubic*, (Figura 1 a)) com parâmetro de rede igual a $12.376 \pm 0.004 \text{ \AA}$ e densidade de massa de 5.17 g/cm^3 em temperatura ambiente. A célula unitária do YIG possuiu oito unidades de fórmula química somando no total 160 íons, dentre os quais estão distribuídos em três sub-redes cristalinas da seguinte forma: 24 íons de Y^{3+} ocupam os sítios dodecaédricos (c), 16 íons de Fe^{3+} ocupam os sítios octaédricos (a) e 24 íons de Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos (d). Na Figura 1 b), observa-se que os vértices destas sub-redes são ocupados por íons de oxigênio (O^{2-}), somando um total de 96 íons (GILLES; GELLER, 1958; MALLMANN e colab., 2013). Um difratograma de raio-X foi obtido usando pedaços da amostra cristalina, devidamente macerados, tendo sido observado que todos os picos difração são compatíveis com o padrão correspondente de uma amostra de YIG. O difratograma é apresentado na figura A-1 do apêndice A.

Figura 1– a) Representação da célula unitária com estrutura cúbica de corpo centrado do YIG (granada de ferro e Ítrio – $Y_3Fe_5O_{12}$). b) Representação dos sítios dodecaédricos ocupados pelos íons Y^{3+} , e dos sítios octaédricos e tetraédricos ocupados pelos íons de Fe^{3+} que são responsáveis pela interação *superexchange* $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ com um ângulo de ligação $126,6^\circ$.



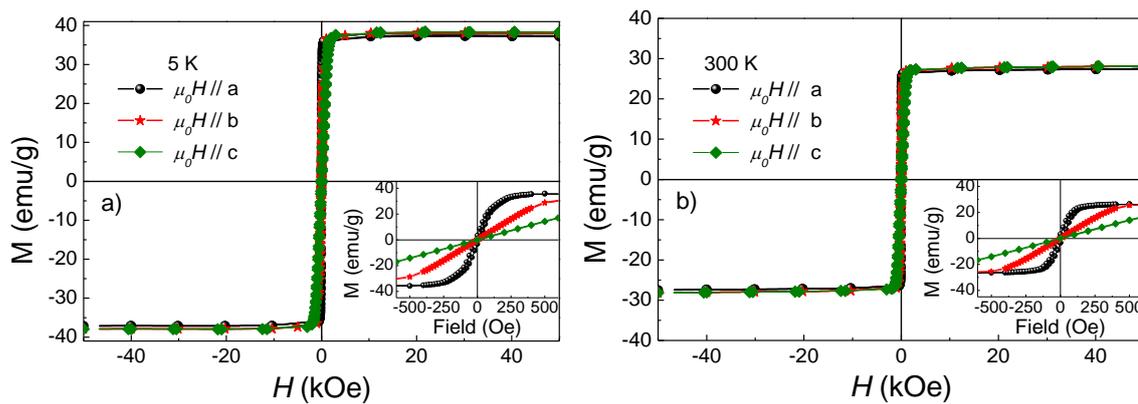
Fonte: Autoria própria (2020)

Os dois íons metálicos, Fe^{3+} e o Y^{3+} , presentes nos sítios cristalográficos são trivalentes, o que faz com que o YIG seja excepcionalmente adequado para estudos magnéticos. No entanto, como o Y^{3+} não possui momento magnético permanente, a presença da magnetização no YIG ocorre devido a interação de super-troca (do inglês *superexchange*) entre os íons Fe^{3+} do sítio *a* e os íons Fe^{3+} do sítio *d*. Por outro lado, a teoria de Néel mostrou que a magnitude da interação de *superexchange* entre dois íons magnéticos depende fortemente do ângulo entre $M - O^{2-} - M$, onde *M* representa o íon magnético, de acordo com a teoria de Néel. Neste sentido para que a interação seja máxima é necessário que o ângulo entre os íons seja de 180° e mínima em torno de 90° . No YIG, a ligação $Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$ tem ângulo máximo de $126,6^\circ$, resultando em um alinhamento antiparalelo entre os momentos dos íons de ferro (WU, 2010).

Sabendo que cada íon de Fe^{3+} tem momento magnético de $5,0$ magneton de Bohr (μ_B), uma célula unitária do YIG tem um momento magnético líquido de $40 \mu_B$, correspondendo a uma magnetização de saturação $4\pi M_s$ entre $0,173$ e $0,178$ T (WU, 2010). Na Figura 2 a) e b)

são mostradas curvas de magnetização de uma amostra de YIG monocristalino [110] com dimensões 4,7 x 2,0 x 0,6 mm em 5 K e 300 K, respectivamente. É observado que a magnetização a campo magnético máximo aplicado corresponde a 0,177 T em 300 K.

Figura 2 – Curvas de magnetização para uma amostra de YIG monocristalino [110] com dimensões $a = 4,7$, $b = 2,0$ e $c = 0,6$ mm para a) 5K e b) 300 K. Para $T = 300$ K a magnetização de saturação corresponde a 0,177 T.



Medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas por M. Gilleo (GILLEO; GELLER, 1958) e E. Anderson (ANDERSON, 1964), nas quais obtiveram que a magnetização de saturação do YIG em 0 K de 37,90 emu/g e em 292 K possui valor de 27,40 emu/g. Os autores também realizaram medidas de magnetização em altas temperaturas determinando que a temperatura de Curie (T_C) para o YIG é em torno de 559 K.

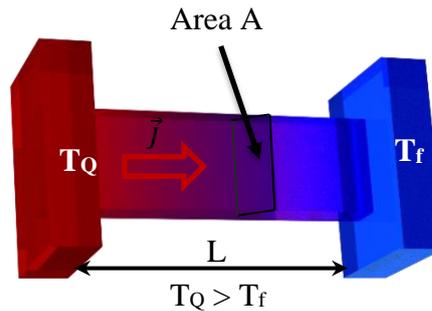
Mesmo após seis décadas desde a primeira síntese do YIG, ainda se faz necessário a caracterização das propriedades térmicas deste material. Isto se deve à rápida expansão do campo da caloritrônica de spin, o qual é um campo voltado para fenômenos de não equilíbrio térmico, ou seja, na presença de um gradiente de temperatura, a exemplo dos efeitos Seebeck e Peltier de spins. A seguir será apresentada a formulação teórica da condutividade térmica iniciando pela rede cristalina e, em seguida, para a condução de calor por ondas de spin.

2.2 CONDUTIVIDADE TÉRMICA (κ)

A condutividade térmica de um material é definida como a capacidade de um material em conduzir calor, que em outras palavras é o fluxo de calor \dot{Q} transmitido através de um comprimento “ L ” normal à área “ A ” da seção transversal, sobre uma diferença de temperatura constante ($\Delta T = T_Q - T_f$) como representado na Figura 3.

De forma geral, em materiais sólidos a energia térmica pode ser transmitida através de portadores de cargas (elétrons ou buracos), fônons, radiação, ondas de spins e outras excitações elementares. Nos metais o calor é transportado principalmente através de elétrons e buracos, enquanto em isolantes os fônons dominam o transporte térmico.

Figura 3 – Esquema representativo do fluxo de calor em um material de geométrica retangular.



Fonte: Autoria própria (2020)

Como o transporte de calor em um material pode ocorrer por diferentes vias, a condutividade térmica total (κ) pode ser expressa pela soma de todas as condutividades presentes:

$$\kappa = \sum_i \kappa_i = \kappa_{ph} + \kappa_m + \kappa_e + \dots \quad (1)$$

onde o índice i denota o mecanismo responsável pela condução de calor. A condutividade térmica pode variar várias ordens de magnitude, desde valores pequenos de aproximadamente 0,0015 W/m.K para aero géis e até valores altos como ~ 2000 W/m.K para o diamante e ~ 3000 W/m.K para o grafeno *single layer*, sendo fortemente dependente da temperatura. Esta grande variação de valores e dependência com a temperatura pode ser atribuída à presença de defeitos ou imperfeições na rede cristalina, concentração de portadores de carga, interações entre os portadores de carga e fônons, onda de spin, entre outros.

Esta grande variedade de processos de interação faz com que a condutividade térmica seja uma área interessante de estudo. E para melhor entender como o calor é transmitido no material, diversos modelos foram e ainda estão sendo desenvolvidos na tentativa de explicar a dependência da condutividade térmica com parâmetros externos como temperatura e campo magnético. A seguir serão apresentados alguns dos modelos para a condutividade térmica,

partindo de teoria cinética simples até modelos mais complexos como o da condutividade térmica através de ondas de spin.

2.2.1 Teoria Cinética Simples

Na teoria cinética simples a condutividade térmica é o coeficiente de proporcionalidade κ definido com respeito ao fluxo de calor (quantidade de calor que flui através da área transversal por unidade de tempo e área) com o gradiente de temperatura no material como a seguir:

$$\vec{j} = -\kappa \vec{\nabla}T \quad (2)$$

onde \vec{j} é o fluxo de calor e T a temperatura

Sabendo que a taxa de variação de energia para partículas viajando com velocidade \vec{v} e capacidade calorífica c de cada partícula em um sistema de gases na presença de um gradiente de temperatura ($\vec{\nabla}T$) é dada por $\partial E / \partial t = c\vec{v} \cdot \vec{\nabla}T$. E como a distância média que uma partícula viaja antes de ser espalhada é $v\tau$, onde τ é o tempo de relaxação, podemos escrever a média total de fluxo de calor somada sobre todas as partículas como:

$$\vec{j} = -nc\tau \langle v_x^2 \rangle \vec{\nabla}T, \quad (3)$$

aqui n é a concentração de partículas e $\langle \dots \rangle$ denota o valor médio.

No entanto, para se obter o fluxo total de calor no caso tridimensional é preciso utilizar a isotropia da distribuição de velocidades $|v_x^2| = |v_y^2| = |v_z^2| = 1/3 v^2$ para substituir v pela componente v_i do vetor velocidade \vec{v} . Com isso temos que a equação (3) pode ser reescrita como:

$$\vec{j} = -\frac{1}{3} nc\tau v^2 \vec{\nabla}T. \quad (4)$$

Substituindo a equação (4) na equação (2), e sabendo que a capacidade calorífica total (C) é definida por $C = nc$ e o livre caminho médio (l) da partícula dado por $l = v\tau$, a equação (2) é reescrita da seguinte forma (KITTEL, CHARLES, 2004):

$$\kappa = \frac{1}{3} Cvl. \quad (5)$$

Se considerarmos que em sólidos κ pode ser escrito como a soma das contribuições dos mecanismos que contribuem para a condutividade térmica como, por exemplo, elétrons (κ_e), fônons (κ_{ph}) e onda de spin (κ_m), a equação (5) pode ser reescrita como:

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_i C_i v_i l_i \quad (6)$$

Em geral, através da equação (6) é possível obter uma descrição fenomenológica e uma estimativa da ordem de magnitude da condutividade térmica de um material. No entanto, para os parâmetros de transporte de calor fora do equilíbrio, a equação da condutividade térmica não pode ser resolvida exatamente devido aos processos de espalhamento, ou interações, que ocorrem no material e apresentam dependência com temperatura, ou outra forma de excitação.

Desse modo, se faz necessário uma combinação de teoria da perturbação e equações de Boltzmann para os cálculos da teoria dos processos microscópicos que governam o transporte de calor (ASHCROFT; MERMIN, 1976; YANG, 2004). Com o intuito de se ter um entendimento melhor de alguns dos mecanismos de espalhamento que atuam na redução da condutividade térmica em um material serão apresentados nas seções seguintes alguns dos processos envolvidos e para isso se faz necessário a compreensão de como ocorre o transporte de calor pela rede cristalina.

2.2.2 Condutividade Térmica da Rede Cristalina

Em materiais sólidos, as vibrações atômicas propagam-se através da rede cristalina por meio de modos normais de vibração. Quando é aplicado um gradiente de temperatura em um sólido, a energia térmica é transportada por meio de pacotes de onda formados por vários modos normais também denominados de fônons.

Classicamente cada modo normal pode ser pensado como sendo uma onda de distorção dos planos da rede cristalina. Porém, os fônons são na realidade quanta de energia descrita por um Hamiltoniano com uma solução tipo oscilador harmônico que descreve bem os modos normais da vibração da rede cristalina.

Como o fônon pode ser descrito pela superposição de vários osciladores harmônicos com frequência característica ω_i e energia $\hbar\omega_i$, podemos utilizar uma solução *ansatz* para a equação de movimento do oscilador harmônico, do tipo onda plana, dado por $u_r(t) = u_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$, de modo a obter uma relação entre ω_i e o vetor de onda \vec{k} , denominada de relação de dispersão.

Em um caso mais simples, ao considerar um cristal monoatômico (com apenas um átomo em sua célula primitiva) unidimensional de parâmetro de rede a , a solução da equação de movimento do oscilador harmônico apresenta uma relação de dispersão dos fônons $\omega(\vec{k})$ dada por:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{4K/M} |\text{sen}(ka/2)|, \quad (7)$$

onde M é a massa do átomo e K uma constante.

No caso de uma rede cristalina linear diatômica a solução da equação de movimento apresenta duas soluções possíveis:

$$(\omega(\vec{k}))^2 = \frac{K(M_1 + M_2)}{M_1 \cdot M_2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{2(1 - \cos(ka))M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2}} \right]. \quad (8)$$

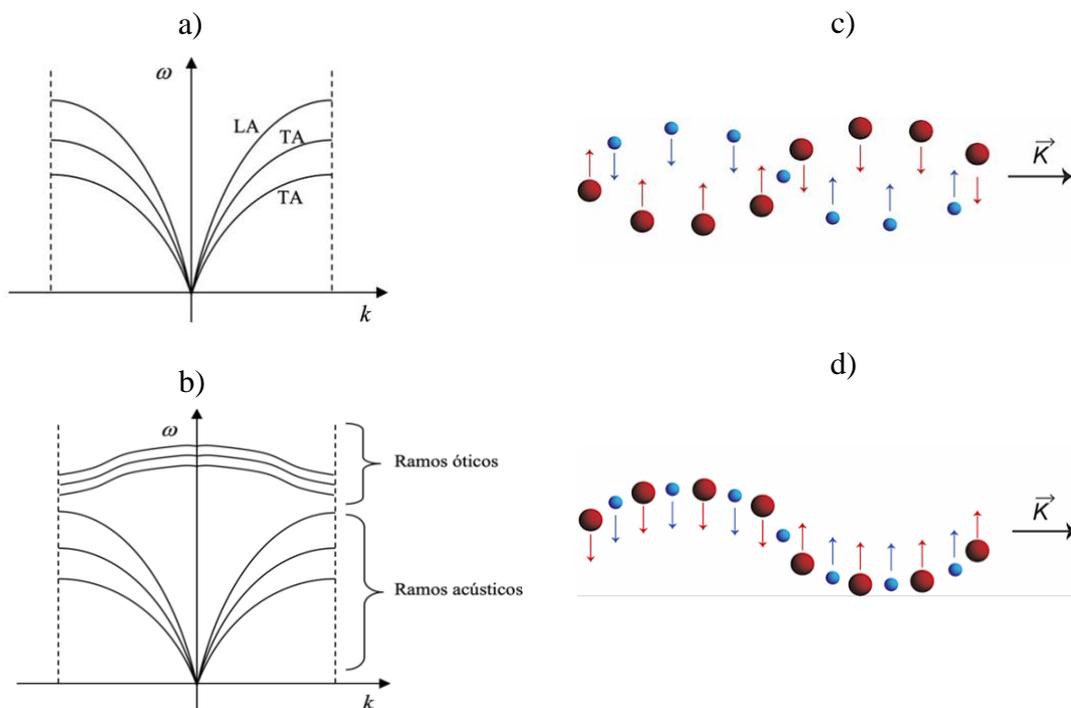
De modo geral, considerando apenas o intervalo dentro da primeira zona de Brillouin ($-\pi/a \leq k \leq \pi/a$), a curva de dispersão de fônons $\omega(\vec{k})$ de sólidos consiste em modos de vibração acústica e modos de vibração óticos. Os modos acústicos de baixa frequência correspondem aos átomos da célula unitária que se movem na mesma fase, enquanto os modos óticos de alta frequência representam átomos oscilando em fases opostas.

Em um sólido tridimensional existem $3n$ modos normais de vibração para cada valor de \vec{k} , onde n é o número de átomos que estão na célula primitiva do cristal, dos quais 3 deles são modos acústicos e $3n-3$ são modos de vibração óticos. Como pode ser observado na Figura 4(a), um sólido tridimensional monoatômico apresenta apenas 3 modos acústicos, enquanto que em

um sólido com base diatômica, representado na Figura 4 (b), apresenta 3 modos acústicos e 3 modos óticos.

Os fônons também são classificados conforme a direção do movimento realizado em relação ao vetor de onda \vec{k} . Nas Figura 4 (c) e (d) são ilustrados os modos vibracionais transversais de movimento dos átomos em uma cadeia diatômica. Neste movimento, a vibração dos átomos acontece em uma direção perpendicular ao vetor de onda \vec{k} dos fônons, por isso são chamados de Modo Transversal Ótico (TO) e Modo Transversal Acústico (TA). Existem ainda os modos longitudinais de vibração, no qual a vibração dos átomos ocorre na mesma direção de \vec{k} . Normalmente fônons óticos por si só não são efetivos no transporte de calor devido a sua pequena velocidade de grupo ($v_g = \partial\omega_{\vec{k}}/\partial k$), mas afetam a condução de calor pois interagem com os fônons acústicos responsáveis pela condução térmica.

Figura 4 – a) Relação de dispersão de sólido monoatômico onde se tem apenas os ramos acústicos, b) relação de dispersão de uma cadeia diatômica onde se tem os ramos acústicos e óticos. E o esquema representativo dos modos vibracionais transversais c) Ótico (TO) e d) Acústico (TA) de movimento dos átomos em uma cadeia diatômica.



No equilíbrio térmico, a média do número de fônons com vetor de onda \vec{k} , ou função de distribuição de fônons ($N_{\vec{k}}$), é descrita pela distribuição de Bose-Einstein:

$$N_{\vec{k}}^0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T}\right) - 1}, \quad (9)$$

onde \hbar é a constante de Plank dividido por 2π e k_B a constante de Boltzmann.

No entanto, para os processos fora do equilíbrio térmico, a função de distribuição de fônons é dada por $\delta N_{\vec{k}} = N_{\vec{k}} - N_{\vec{k}}^0$ e, a equação de Boltzmann assume que os processos de espalhamento tendem a restaurar $N_{\vec{k}}$ para $N_{\vec{k}}^0$ da seguinte forma:

$$\frac{\delta N_{\vec{k}}}{\tau_k} = -(\vec{v}_g \cdot \vec{\nabla} T) \frac{\partial N_{\vec{k}}^0}{\partial T} = -(\vec{v}_g \cdot \vec{\nabla} T) \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T^2} \right) \frac{\exp(\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T) - 1)^2}, \quad (10)$$

com τ_k sendo o tempo de relaxação de espalhamento de fônons.

Como o fluxo de calor é dado pelo produto entre a energia média dos fônons ($\sum_{\vec{k}} \delta N_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}}$) e a velocidade de grupo (\vec{v}_g), tem-se que o fluxo total de calor conduzido por todos os modos dos fônons é $\vec{J} = \sum_{\vec{k}} \delta N_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}} \vec{v}_g$. Desse modo, ao fazer a substituição de $\delta N_{\vec{k}}$, dado pela equação (10), temos:

$$\vec{J} = - \sum_{\vec{k}} \tau_k \hbar\omega_{\vec{k}} \langle v_g^2 \rangle \frac{\partial N_{\vec{k}}^0}{\partial T} \vec{\nabla} T = - \frac{1}{3} \sum_{\vec{k}} \tau_k \hbar\omega_k v_g^2 \frac{\partial N_k^0}{\partial T} \vec{\nabla} T. \quad (11)$$

Substituindo a equação de fluxo de calor (11) na equação da condutividade térmica da teoria cinética (2), tem-se que a condutividade térmica da rede cristalina em sólidos é dada por:

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} \sum_{\vec{k}} \tau_k \hbar\omega_{\vec{k}} v_g^2 \frac{\partial N_{\vec{k}}^0}{\partial T}. \quad (12)$$

A fim de se obter uma expressão que possa ser utilizada mais facilmente para obtenção de parâmetros do material é possível fazer aproximações na equação (12). Para isso se faz uso do modelo de Debye no qual define: 1) uma velocidade média do fônon v que é aproximadamente igual à velocidade do som em sólidos, substituindo v_g ; 2) todos os modos dos fônons são substituídos por três modos acústicos, um longitudinal e dois transversais, sendo

o espectro de fônons descrito pela relação de dispersão $\omega_{\vec{k}} = vk$ e 3) a velocidade dos fônons é a mesma para todas as polarizações (RAZEGHI, 2002; VANDERSANDE; WOOD, 1986).

Nestas aproximações também é considerado que o volume do espaço de k por vetor de onda é igual a $(2\pi)^3/V$. Então para N vetores de onda dentro de uma esfera de raio k_D , é necessário que a igualdade $((2\pi)^3 N)/V = 4\pi k_D^3/3$ seja satisfeita e, a partir dessa igualdade, o número total de modos de fônons distinguíveis pode ser escrito como (HUANG, 1963):

$$3N = \int_0^{\omega_D} f(\omega) d\omega, \quad (13)$$

$$3N = \frac{k_D^3}{2\pi^2} = \int_0^{\omega_D} \frac{3k_D^2}{2\pi^2} dk = \int_0^{\omega_D} f(k) dk, \quad (14)$$

onde ω_D é a frequência de Debye.

Ao substituir o somatório da equação (12) por uma integral, se tem que κ_{ph} pode ser escrita como:

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} \int \tau_q \hbar \omega_{\vec{k}} v_g^2 \frac{\partial N_{\vec{k}}^0}{\partial T} f(k) dk. \quad (15)$$

Substituindo as equações (9) e (14) na equação (15) e aplicando as aproximações do modelo de Debye, temos que:

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{2\pi^2 v} \int_0^{\omega_D} \tau_k \hbar \omega^3 \frac{(\hbar \omega_{\vec{k}}/k_B T^2) \exp(\hbar \omega_{\vec{k}}/k_B T)}{(\exp(\hbar \omega_{\vec{k}}/k_B T) - 1)^2} d\omega. \quad (16)$$

Realizando a substituição $x = \hbar \omega_{\vec{k}}/k_B T$ e utilizando a definição da temperatura de Debye dada por $\theta_D = \hbar \omega_D/k_B$, a equação (16) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\kappa_{ph} = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \frac{k_B^3}{\hbar^3} T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_k \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (17)$$

Das aproximações de Debye temos que o calor específico da rede cristalina é escrito como:

$$C_V(x) = \frac{3k_B}{2\pi^2v^3} \frac{k_B^3}{\hbar^3} T^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (18)$$

E definindo o livre caminho médio (do inglês *mean free path*) dos fônons como $l(x) = v\tau_k$, a expressão para a condutividade térmica (17) da rede cristalina escrita como:

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} \int_0^{\theta_D/T} v^2 \tau_k C_V(x) dx = \frac{1}{3} \int_0^{\theta_D/T} C_V(x) v l(x) dx, \quad (19)$$

sendo esta equação chamada de aproximação de Debye para a condutividade térmica, sendo análoga à fórmula obtida na teoria cinética simples (equação (5)). A equação acima é uma boa aproximação para descrever a condutividade térmica da rede cristalina e tem sido muito utilizada para analisar dados experimentais.

Ao analisar a equação (19) observamos que a condutividade térmica da rede cristalina depende fundamentalmente do calor específico (C_V), da velocidade de propagação e do livre caminho médio (l) associados aos fônons. Por sua vez, l é determinado por fatores como taxa de espalhamento entre fônons e espalhamento dos fônons por impurezas, defeitos e pela superfície do cristal. Nesse caso, a taxa de relaxação total $\tau^{-1}(x)$ é determinada pela soma das taxas de relaxação associadas a cada um dos processos de espalhamento $\tau_i^{-1}(x)$:

$$\tau^{-1}(x) = \sum_i \tau_i^{-1}(x). \quad (20)$$

Estes processos de espalhamento de fônons são classificados em dois tipos dependendo da energia envolvida no processo. O primeiro é chamado de processos normais (do inglês *N-process*) no qual se tem a conservação total dos momentos dos fônons:

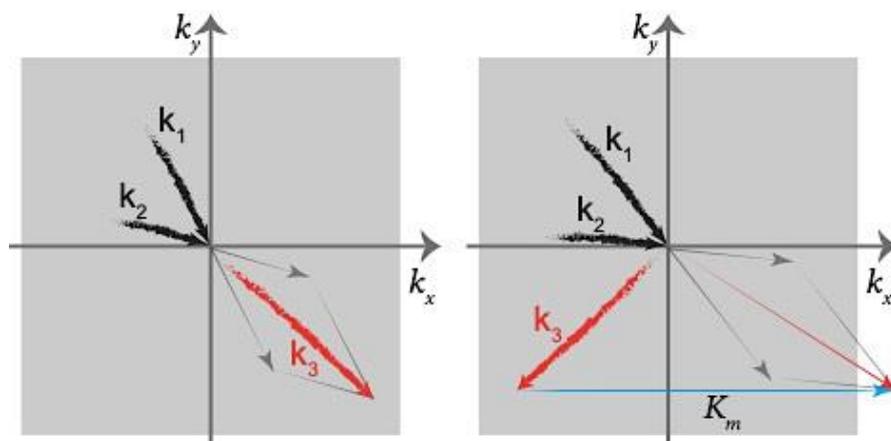
$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 = 0, \quad (21)$$

onde \vec{k}_n representa o momento dos 3 fônons envolvidos no processo de espalhamento. O segundo tipo é chamado de processos tipo U (do alemão *umklapp*) no qual há conservação do momento total dos fônons envolvidos no processo:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 = \vec{K}_m, \quad (22)$$

sendo \vec{K}_m um vetor de onda da rede recíproca.

Figura 5 - Representação dos processos do tipo N (esquerda) onde se tem a absorção de dois fônons e a criação de um terceiro fônion com a conservação total de energia. A direita se tem a representação de processos tipo U onde o vetor resultante \vec{k} é reduzido por vetor de onda $-\vec{K}_m$ que aponta em direção contrária a \vec{k}_1 e \vec{k}_2 .



Fonte: Autoria própria (2020)

Na Figura 5 são representados os processos de espalhamento de fônons que atuam dentro da primeira zona de Brillouin no espaço de fase \vec{k} . Nos processos do tipo N se tem a interação entre dois fônons com momento \vec{k}_1 e \vec{k}_2 gerando um novo fônion com momento \vec{k}_3 que encontra-se dentro da primeira zona de Brillouin, já para os processador do tipo U a interação entre dois fônons com momento \vec{k}_1 e \vec{k}_2 gera um novo fônion com momento \vec{k}_3 que encontra-se fora da primeira zona de Brillouin, podendo ser trazido para um vetor equivalente na primeira zona de Brillouin pela soma de um vetor da rede cristalina $-\vec{K}_m$.

2.2.2.1 Interação Fônion - Fônion.

Quando um fônion encontra outro fônion em um cristal, os dois são espalhados devido à interação entre eles. Esta interação é devido à expansão da energia de interação em termos superiores ao da lei de Hooke, ou seja, termos de terceira ordem ou mesmo superiores. Com esta interação, uma tensão local criada pelas vibrações da rede introduz uma mudança

fracionária no valor local da velocidade do som que então dispersa o fônon (MADELUNG, 1978).

A interação fônon - fônon se torna particularmente importante em altas temperaturas ($T \gg \theta_D$) devido à dependência da taxa de relaxação (τ_i^{-1}) com a T , pois o livre caminho médio l é proporcional a τ_i^{-1} que, por sua vez, é proporcional a T^{-1} . Isso se torna razoável quando considerado que quanto maior a temperatura maior o número de fônons excitados e assim maior o número de colisões (espalhamento) no sólido.

Em altas temperaturas o número total de fônons presentes no cristal é proporcional a T devido ao número de ocupação de fônons em equilíbrio térmico também ser proporcional a T (KLEMENS, P.G., 1958; KLEMENS, Paul Gustav, 1956) como pode ser observado na equação:

$$N_{\vec{k}}^0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T}\right) - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_{\vec{k}}}. \quad (23)$$

Ao analisar a equação (19) na aproximação de altas temperaturas, considerando a Lei de *Dulong e Petit* para o calor específico, na qual C_V é independente da temperatura no limite de altas temperaturas, temos que apenas l apresenta dependência com a temperatura. Então a dependência com a temperatura da condutividade térmica no regime em que $T \gg \theta_D$ é inversamente proporcional a T : $\kappa_{ph} \propto T^{-1}$. No entanto, este resultado obtido para a dependência de κ_{ph} com a temperatura é apenas aproximado quando comparado com o que é obtido experimentalmente. De fato, a dependência encontrada experimentalmente é do tipo lei de potência $\kappa_{ph} \propto T^{-x}$ mas com expoentes x que difere da unidade, sendo valor geralmente entre um e dois. Expoente maior que a unidade pode ser uma indicação de que nem todos os fônons são igualmente eficazes na redução do caminho livre médio.

Já para o limite de temperaturas intermediárias ($T < \theta_D$), apenas fônons com energia a $\hbar\omega_{\vec{k}} \sim k_B T \ll k_B \theta_D$ estão presentes em um número apreciável, tal como:

$$N_{\vec{k}}^0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T}\right) - 1} \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}\right) - 1} \approx e^{-\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}}. \quad (24)$$

Para esta faixa de baixa temperatura os fônons que dominam o transporte de calor são os com menor energia. Porém, quando ocorre a colisão entre os fônons de energia menor com os de energias mais altas se têm os processos de espalhamento tipo U para um dado vetor de onda \vec{k}_i equiparado a $\vec{K}_m/2$. Essa onda possui uma frequência ω_D/α , onde α é um parâmetro que depende da estrutura da zona e da relação de dispersão dos fônons de alta frequência. A probabilidade de encontrar esse fônon diminui exponencialmente com a diminuição da temperatura, de modo que ao substituir (24) em (15), a dependência da condutividade térmica com T é dada por (ASHCROFT; MERMIN, 1976; KLEMENS, Paul Gustav, 1956; VANDERSANDE; WOOD, 1986):

$$\kappa_{ph} \propto \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 e^{-\frac{\theta_D}{\alpha T}}. \quad (25)$$

Com isso, quando a temperatura tende a zero o número de fônons que podem participar da condução de calor também tende a zero.

Para temperaturas muito mais baixas ($T \ll \theta_D$) os fônons presentes possuem $\omega_{\vec{k}} \ll \omega_D$. Neste caso, estão presentes somente as colisões entre fônons de terceira ou quarta ordem em que a energia e o momento total devem ser menores do que $\hbar\omega_D$ e k_D . Para isto ocorrer apenas um pequeno número de fônons participa da condução de calor. Mesmo que a energia seja conservada na colisão a energia total do fônon criado na colisão deve continuar sendo menor que $\hbar\omega_D$. Para que isso ocorra, analisando as equações de conservação total dos momentos (21) e (22), o vetor de onda da rede recíproca \vec{K}_m deve ser zero. Com isso, em temperaturas muito baixas, as colisões com probabilidade apreciável são as quais se tem a conservação total exata de momento total cristalino.

Em temperaturas suficientemente baixas, somente os processos de espalhamento do tipo N ocorrem com uma taxa apreciável, devido os processos tipo U serem excluídos. Quando isso ocorre, o livre caminho médio l na equação (5) deve ser intrínseco e será independente da temperatura. Com isso a dependência com a temperatura para κ será devido ao C_V , que por sua vez é proporcional a T^3 (ASHCROFT; MERMIN, 1976; HOFMANN, 1994).

2.2.2.2 Espalhamento pela Interface

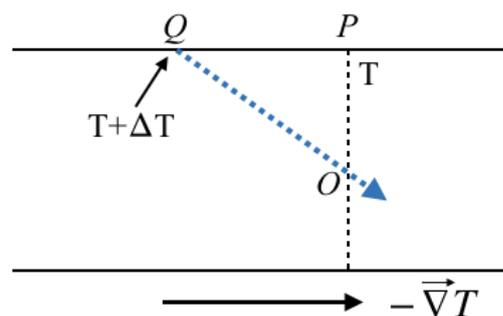
Acredita-se que a interface do cristal contribua para a taxa de espalhamento τ_i^{-1} com uma quantidade na ordem de v/L , onde L é a distância linear mais curta da amostra. Espera-se também que o espalhamento pela interface seja substancialmente independente da frequência dos fônons, considerando que l seja igual a L , então a equação da condutividade térmica (19) pode ser reescrita como:

$$\kappa_E = \frac{1}{3} C_V v L, \quad (26)$$

onde L se torna o efetivo livre caminho médio. Sabemos que para baixas temperaturas $C_V \propto T^3$, então em nessas temperaturas, onde τ_i^{-1} é limitado pela interface, temos que a condutividade térmica é proporcional a $\kappa_E \propto LT^3$ (CASIMIR, 1938; KLEMENS, P.G., 1958).

Na Figura 6 é representado o espalhamento através do contorno de uma amostra. Se considerarmos um cristal em baixa temperatura, onde l_i são maiores que a dimensão linear do cristal, e que os processos de interação e os espalhamentos podem ser negligenciáveis, os fônons são espalhados de uma superfície em direção a outra superfície no lado oposto e este espalhamento é isotrópico.

Figura 6 – Representação de espalhamento de fônons através do contorno da amostra, adaptado de (KLEMENS, P.G., 1958).



No ponto Q se tem uma apropriada distribuição de equilíbrio na respectiva temperatura e a distribuição em O é determinada pelos vários pontos de emissão dos fônons que passam por O . Se há um gradiente de temperatura no cristal, tem-se a temperatura T em P e $T + \Delta T$ em Q , com isso a densidade de fônons com vetor de onda \vec{k} é escrita como $N_{\vec{k}}(\vec{k}, T + \Delta T)$, sendo $\Delta T = d \cdot \vec{\nabla}T$ e d o comprimento PQ . Como os processos de espalhamentos tendem a restaurar a distribuição de equilíbrio, pode-se escrever o desvio dos modos de \vec{k} em O como

$N_{\vec{k}}(\vec{k}, T + d \cdot \overline{\nabla T}) - N_{\vec{k}}(\vec{k}, T)$. Integrando sobre a seção transversal da amostra encontra-se o fluxo de calor por unidade de gradiente de temperatura, e com isso se obtém que a condutividade térmica é independente da frequência dos fônons e da polarização, sendo dependente apenas da geometria do cristal.

2.2.2.3 Imperfeições na Rede Cristalina (Defeitos)

Todo cristal real contém imperfeições na rede cristalina, estas imperfeições podem ser: deslocamentos, impurezas, vacâncias e outras imperfeições mais complexas que podem espalhar os fônons. Estes defeitos destroem a periodicidade perfeita da rede cristalina a qual é a base do conceito de propagação livre na rede. As imperfeições podem ser responsáveis pela mudança da velocidade dos fônons, tanto devido a mudança de massa e densidade ou devido a mudanças nas propriedades elásticas da rede cristalina.

O efeito das delocalizações na condutividade ocorre principalmente a baixas temperaturas, e pode ser considerável devido a um defeito linear o qual envolve muitos átomos arranjados ao longo de uma linha. Se a densidade de átomos deslocados for suficientemente grande, o espalhamento pelos contornos do cristal pode ser negligenciado. E se o mecanismo que predomina são os efeitos de deslocamento, então a condutividade térmica é dada por $\kappa_d \propto T^2/D$, onde D é número de deslocamentos por cm^2 (SPROULL e colab., 1959; VANDERSANDE; WOOD, 1986).

Quando se tem a presença de pequenos defeitos, como átomos de impureza, vacâncias e isótopos, ocorre a dispersão dos fônons por causa de sua diferença de massa em relação aos átomos da rede cristalina. E devido a diferença de tamanho dos átomos ou da diferenças nas constantes de força interatômica se tem uma distorção da estrutura cristalina (campo de deformação). Quanto maior a diferença de massa e maior a densidade de impurezas, maior será a dispersão e menor o livre caminho médio.

Neste caso a taxa de relaxamento (τ_D^{-1}) é proporcional a ω^4 , o que significa que, à medida que a temperatura aumenta os espalhamentos por defeitos se tornam mais importantes. Em baixas temperaturas ($T \ll \theta_D$), os pontos de defeito não têm efeito devido o comprimento de onda dos fônons ser muito maior que o defeitos, porém estes se tornam importantes em temperaturas intermediárias, pois estes defeitos atuam na redução do pico da condutividade térmica em comparação com um cristal puro e a condutividade térmica é proporcional a $\kappa_D \propto T^{-1}$.

2.2.3 Condutividade Térmica Em Isolantes

Em geral, o transporte de calor em um sistema é governado pelo deslocamento de partículas livres que tentam restaurar o equilíbrio termodinâmico na presença de um gradiente de temperatura. O que ocorre em materiais isolantes é que o transporte de calor está concentrado na propagação através de fônons acústicos. Em geral, começamos com o conceito de sólido harmônico perfeito, onde todas as interações são representadas por osciladores harmônicos com uma condutividade térmica infinita. Como em sólidos reais esse não é o caso, pois qualquer material é isolante, busca-se entender a condutividade térmica em termos de mecanismos de resistência térmica.

2.2.4 Condução de Calor por Fônons Acústicos

A aproximação comum para se entender a condutividade térmica de um sólido dielétrico cristalino é baseada na equação de Debye para a transferência de calor, que trata a vibração da rede cristalina como um gás de fônons. Podemos reescrever aqui a equação da condutividade térmica $\kappa_{ph} = 1/3 C_V v l$. Temos que para o caso anisotrópico mais geral, os elementos da condutividade térmica podem ser expressos como uma soma sobre todos os vetores de onda \vec{k} na primeira zona de Brillouin para cada braço de polarização m :

$$\kappa_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{k,m} v_i(k) v_j(k) \tau_j(k) C_m(k). \quad (27)$$

A contribuição dos modos óticos na curva de dispersão da capacidade calorífica, a volume constante (C_V), é aproximada pelo modelo de Einstein para vibrações atômicas isoladas. Considerando que os fônons óticos usualmente não participam da condução de calor, mas podem atenuar o fluxo de calor dos modos acústicos em algumas circunstâncias, especialmente em isolantes mais complexos. Neste caso, a aproximação de Debye da dinâmica cristalina como vibrações coletivas nos dá uma boa estimativa da contribuição dos modos acústicos na condução de calor.

Sabemos que existem os chamados processos tipo N e os processos tipo U. Sendo que processos tipo N não interferem no fluxo do fônon, mas influenciam a transferência de calor indiretamente através de uma alteração na distribuição da frequência do fônon, e os processos

tipo U fornecem o mecanismo de resistência térmica dominante nos sólidos isolantes, nos quais, a soma dos vetores de ondas dos fônons em colisão fica fora da primeira zona de Brillouin e, portanto, o vetor de ondas de fônons resultante se opõe à corrente de fônons, dando origem efetivamente à resistividade térmica.

Callaway (CALLAWAY, 1959) assume que diferentes mecanismos de espalhamento atuam independentemente e introduzem uma taxa total de relaxamento dos fônons, τ_{Tot}^{-1} , como a soma das taxas de espalhamento devido a diversos mecanismos de espalhamento elástico (τ_{Elas}^{-1}) e espalhamento fônon-fônon ($\tau_N^{-1} + \tau_U^{-1}$), para os processos tipo N e U, respectivamente.

Partindo da equação de Boltzmann para distribuição de fônons;

$$\frac{\partial N}{\partial t} - (\vec{v} \cdot \nabla T) \frac{\partial N_{\vec{k}}^0}{\partial T} = 0, \quad (28)$$

onde $\partial N / \partial t$ é a taxa de mudança em N devido as colisões. Como os processos de espalhamento tendem a restaurar $N_{\vec{k}}$ para $N_{\vec{k}}^0$, o primeiro termo pode ser aproximado da seguinte forma:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{N_{\vec{k}}^\lambda - N_{\vec{k}}^N}{\tau_N} + \frac{N_{\vec{k}}^0 - N_{\vec{k}}^U}{\tau_u}, \quad (29)$$

sendo τ_N os tempos de relaxação para todos os processos N e τ_u são os tempos de relaxação para os processos que não conservam momento. $N_{\vec{k}}^0$ é a distribuição de fônons no equilíbrio, $N_{\vec{k}}^U$ a distribuição de fônons que não conservam momento fora do equilíbrio, $N_{\vec{k}}^N$ a distribuição de fônons que participam dos processos tipo N e $N_{\vec{k}}^\lambda$ é a distribuição de fônons em quase-equilíbrio.

No caso dos processos tipo N se a distribuição do fônon desviar do equilíbrio, esses processos tenderão a restaurá-lo não ao equilíbrio verdadeiro $N_{\vec{k}}^0$, mas a uma distribuição de quase-equilíbrio $N_{\vec{k}}^\lambda$, onde λ é determinado pelo momento total, que é conservado. Assim, os processos tipo N não podem restaurar o equilíbrio de uma distribuição anisotrópica devido à conservação de energia e momento, mas se \vec{k} é conservado, $\hbar\omega_{\vec{k}} + \vec{\lambda} \cdot \vec{k}$ também será conservado, então a distribuição $N_{\vec{k}}^\lambda$ para os processos tipo N é a seguir será conservada (KLEMENS, Paul Gustav, 1956):

$$N_{\vec{k}}^{\lambda} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}} - \vec{\lambda} \cdot \vec{k}}{k_B T}\right) - 1} \approx N_{\vec{k}}^0 + \left(\frac{\vec{\lambda} \cdot \vec{k}}{k_B T}\right) \frac{\exp(\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T) - 1)^2}. \quad (30)$$

onde λ é uma constante determinada por $\sum \vec{k} N_{\vec{k}}^{\lambda}$ (momento total) ser igual ao momento total do cristal inicial. Definindo $n_1 = N_{\vec{k}}^i - N_{\vec{k}}^0$, e que $N_{\vec{k}}^u = N_{\vec{k}}^N = N_{\vec{k}}$, a equação de Boltzmann (28) pode ser reescrita como:

$$-(\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T) \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T^2}\right) \frac{\exp(\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T) - 1)^2} + \left(\frac{\vec{\lambda} \cdot \vec{k}}{\tau_N k_B T}\right) \frac{\exp(\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T) - 1)^2} - \left(\frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_u}\right) n_1 = 0. \quad (31)$$

Definindo um tempo de relaxação combinado $\tau_c^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_u^{-1}$, e substituindo n_1 dado pela equação de Boltzmann (10), a equação acima (31) pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T}\right) \frac{e^{\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T} - 1)^2} \left[- \left(\frac{(\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T)}{T}\right) + \left(\frac{\vec{\lambda} \cdot \vec{k}}{\hbar\omega_{\vec{k}} \tau_N}\right) + \left(\frac{\tau_k (\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T)}{\tau_c T}\right) \right] = 0. \quad (32)$$

Como $\vec{\lambda}$ é um vetor constante na mesma direção do gradiente de temperatura, a definição de um parâmetro β com mesma dimensão do tempo de relaxação se faz necessária e facilita o cálculo. Para isso, usando a definição de $\vec{k} = \vec{v} \omega_{\vec{k}}/v^2$ e a equação acima (32), se obtém que $\vec{\lambda} \cdot \vec{k} = -\beta \hbar v^2 (\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T)/T$. Ao substituir $\vec{\lambda} \cdot \vec{k}$ obtido na equação (32), o tempo de relaxação se simplifica a $\tau_k = \tau_c (1 + \beta/\tau_N)$. Com isto a equação para a condutividade térmica dos fônons (17) pode ser reescrita com a correção devida à distribuição $N_{\vec{k}}^{\lambda}$ relacionada com os processos tipo N.

Para se obter o valor de β basta integrar no espaço dos momentos o lado esquerdo e o termo relacionado aos processos tipo N do lado direito da equação (29) e igualando a zero pois nestes processos a taxa de variação do momento total é zero. Substituindo equações de

distribuição de número de fônons dado por (30) e (10) na equação obtida juntamente com as definições $x = \hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T$ e da temperatura de Debye θ_D se tem que:

$$\int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} (\tau_k - \beta) \frac{x^4}{\tau_N} dx = 0. \quad (33)$$

Ao substituir $\tau_k = \tau_c(1 + \beta/\tau_N)$ na equação acima (33) e sabendo que β é uma constante, obtemos:

$$\beta = \frac{\int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \frac{\tau_c}{\tau_N} dx}{\int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \left(1 - \frac{\tau_c}{\tau_N}\right) \frac{x^4}{\tau_N} dx}. \quad (34)$$

Com o valor encontrado de β , a condutividade térmica total κ_{ph} que é dada pela soma dos processos tipo U e os processos tipo N, e pode ser escrita como a soma de duas partes κ_I e κ_{II} .

$$\kappa_I = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \frac{k_B^3}{\hbar^3} T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_c \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (35)$$

e

$$\kappa_{II} = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \frac{k_B^3}{\hbar^3} T^3 \frac{\left(\int_0^{\theta_D/T} \frac{\tau_c}{\tau_N} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx\right)^2}{\int_0^{\theta_D/T} \frac{\tau_c}{\tau_N \tau_U} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx}. \quad (36)$$

Ao analisar os tempos de relaxação, quando os processos do tipo U não estão presentes, $\tau_U \rightarrow \infty$ e $\tau_c = \tau_N$, então κ_{II} tem maior contribuição na condutividade térmica devido seu denominador tender a zero, resultando em uma condutividade térmica infinita. Isto está de acordo com o conceito de condutividade térmica infinita para um cristal harmônico ideal. Quando os processos do tipo U são os dominantes, $\tau_N \gg \tau_U$ e $\tau_c \approx \tau_U$, neste caso κ_I será o termo dominante. E quando os processos tipo N são os dominantes, $\tau_U \gg \tau_N$ e $\tau_c \approx \tau_N$, neste caso κ_{II} é o termo predominante na condutividade térmica.

2.2.5 Resistência Térmica Intrínseca

Os processos de espalhamento atuam como resistências térmicas na condução de calor, pois quando não ocorre colisões entre fônons, o livre cominho médio será infinito, e por consequência, um cristal harmônico perfeito terá uma condutividade térmica infinita (BRÜESCH, 1982). Cada processo resistivo contribui de forma somatória da taxa de relaxação τ^{-1} , equivalente a:

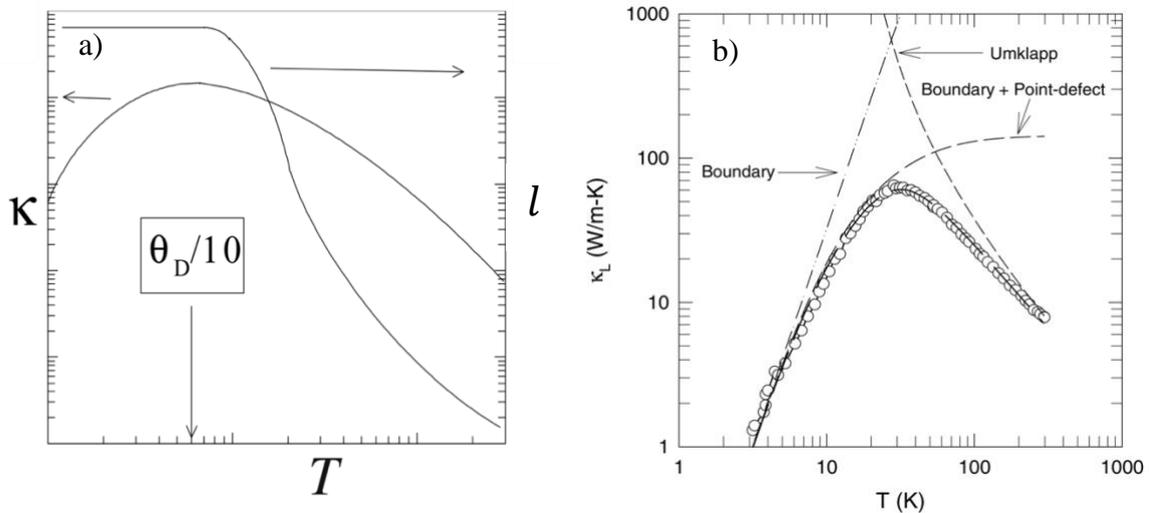
$$\tau_k^{-1} = A\omega^4 + (B_1 e^{-\theta/\alpha T} + B_2)\omega^2 T^3 + v/L, \quad (37)$$

onde o termo $A\omega^4$ é devido a espalhamento por pontos de defeitos, o termo $B_1 e^{-\theta/\alpha T} \omega^2 T^3$ inclui os processos tipo U , o termo $B_2 \omega^2 T^3$ representa os processos tipo N e v/L representa os espalhamentos pela superfície. Ao substituir cada termo de τ^{-1} na equação da condutividade térmica (17) e utilizando a aproximação de que $R_{T_i} = A_i/\kappa_i$, onde A_i é uma constante. Com isto, se tem a resistência térmica total em função da temperatura composta pelo somatório da resistência de cada processo de espalhamento dado por:

$$R_T(T) = AT^{-3} + BT + DT^{-3}e^{-\theta/\alpha T}, \quad (38)$$

sendo que o primeiro termo vem da interface, o segundo das imperfeições, e o terceiro termo dos processos do tipo U .

Figura 7 – a) Variação de livre caminho médio dos fônons. b) Condutividade térmica em função da temperatura no qual é representada a participação dos processos de espalhamento. Retirado de (YANG, 2004).



Na Figura 7 a) é representado a dependência do livre caminho médio l , onde para uma determinada temperatura, passa a possuir o mesmo valor do comprimento da menor dimensão linear do cristal. E na Figura 7 b) é representado como os processos de espalhamento, descritos nas seções anteriores, contribuem na condutividade térmica da rede cristalina de um material em função da temperatura.

Em materiais isolantes não magnéticos, a condutividade térmica por fônons é suficiente para descrever teoricamente o comportamento em função da temperatura. Porém, neste trabalho estamos interessados na utilização de um material isolante magnético e buscamos uma interpretação para a dependência com o campo magnético da condutividade térmica. Neste caso se faz necessário introduzir o transporte de calor através da onda de spin. Nas seções a seguir será apresentada a definição de onda de spin, o desenvolvimento para a obtenção da condutividade térmica referente à contribuição magnética, além dos processos de condução de calor e de interação que atuam no amortecimento da onda de spin. Por fim será apresentado um modelo teórico proposto para descrever a condutividade térmica de mágnons no ferrimagnético isolante YIG.

2.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE MÁGNONS

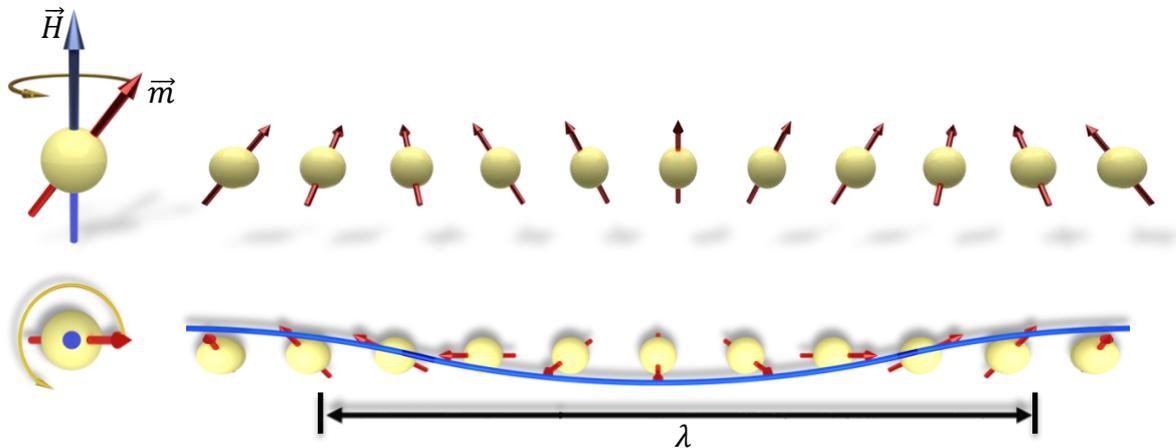
As propriedades térmicas dos mágnons dependem fundamentalmente da frequência do vetor de onda de mágnons, velocidade de propagação e tempo de vida da onda. Os dois

primeiros são obtidos diretamente através da relação de dispersão da onda de spin, que foi calculada para o YIG por A. B. Harris (HARRIS, 1963) e mais tarde medida sobre a zona de Brillouin por espalhamento inelástico de nêutrons (PLANT, 1977; PRINCEP e colab., 2017) e o último pode ser obtido através das taxas de relaxação que participam dos processos de espalhamento das ondas de spin. Com isto, a seguir será introduzida a descrição de onda de spin com a obtenção da relação de dispersão, na sequência o formalismo teórico das propriedades térmicas utilizando ondas de spin, mostrando os principais mecanismos de espalhamento e por fim as propriedades térmicas relacionadas ao YIG.

2.3.1 Onda de Spin

Em um material ferromagnético a $T = 0$ K, o estado fundamental de uma cadeia de spins tem projeção máxima paralela ao campo magnético aplicado, isto deve-se ao fato de que o torque ($\vec{\tau} = g\mu_B\vec{S} \times \vec{H}$) que o campo magnético (H) exerce sobre o momento magnético ($\vec{m} = g\mu_B\vec{S}$) associado ao spin é nulo nesta posição, e este estado corresponde ao estado de menor energia. À medida que se tem o aumento da temperatura essa projeção é reduzida e o spin é desviado da posição de equilíbrio, passando a precessionar em torno do campo H (como mostrado na Figura 8. Este movimento é resultado do torque que atua sobre o spin ser perpendicular ao plano SH (plano formado entre o vetor \vec{S} e o vetor \vec{H}) quando o spin está desviado da direção de H . Este torque altera o momento angular que resulta em uma rotação do plano SH em relação a \vec{H} , o que é equivalente a se ter uma precessão de \vec{S} em torno de \vec{H} .

Figura 8 – Representação de uma onda de spin, onde se tem o momento magnético \vec{m} precessionando em torno da direção do campo magnético \vec{H} .



Fonte: Autoria própria (2020)

Como em sistemas ferromagnéticos os spins vizinhos estão acoplados através de uma interação de troca, o desvio se propaga de um spin para outro, fazendo com que se tenham precessão coletivas em torno da posição. A essa propagação coletiva do desvio do spin é dada o nome de onda de spin.

Considerando apenas a energia de troca, dado pelo termo de interação de Heisenberg, e o termo de energia Zeeman entre os primeiros vizinhos, podemos escrever o hamiltoniano que descreve este sistema como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -2J \sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1} - \mu_B \sum_j \vec{H} \cdot \vec{S}_j, \quad (39)$$

onde J é a integral de troca, H o campo magnético externo, \hat{S}_i o momento angular de spin e μ_B o magnéton de Bohr. Buscando encontrar uma relação entre $\vec{\omega}_m$ e o vetor de onda \vec{k}_m , é conveniente utilizar os operadores de spin $S^\pm = \hat{S}_i^x \pm i\hat{S}_i^y$, e a equação de movimento para um operador $\hat{A}(t)$, na representação de Heisenberg, dada por $i\hbar \frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + [\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}]$. Como não é considerado o termo de anisotropia no hamiltoniano na equação acima (39), a escolha do operador para encontrar a solução da equação de movimento é arbitrária. Para obter a solução da equação de movimento utiliza-se a aproximação em que os spins da componente S_i^z são substituídos por sua média térmica ($S_i^z \rightarrow \langle S_z \rangle = S$), também é utilizado que $\sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j =$

$S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z$ e as relações de comutação do momento angular de spin, para então, obter a equação de movimento escrita como:

$$\pm i\hbar \frac{dS_i^\pm}{dt} = \pm g\mu_B H S_i^\pm \pm S \sum_j J_{ij} (S_i^\pm - S_j^\pm). \quad (40)$$

Assumindo uma solução *ansatz* de onda plana, como foi usada para os fônons, do tipo $S_i^\pm \propto e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega t)}$ e que os íons das sub-redes magnéticas interagem apenas com os vizinhos mais próximos em uma cadeia linear na direção x obtemos que:

$$\hbar\omega_m = g\mu_B H + 4SJ(1 - \cos(\vec{k}\cdot\vec{a})). \quad (41)$$

Este resultado é mostrado na Figura 9 a), já na Figura 9 b) é mostrado $\hbar\omega_m$ para o limite de comprimentos de ondas (λ) longos (com $k = 2\pi/\lambda$), como $ka \ll 1$ é utilizada a identidade trigonométrica $(1 - \cos(ka)) = 2\sin^2(ka/2) \approx \frac{1}{2}(ka)^2$, tem-se então a relação de dispersão quadrática e isotrópica em torno de $k = 0$:

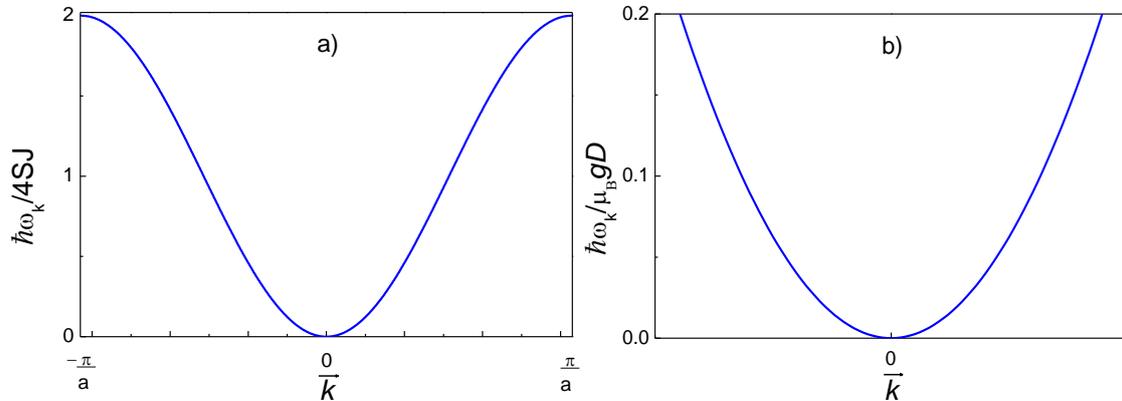
$$\omega_{\vec{m}} = \gamma(H + Dk^2), \quad (42)$$

onde γ é a constante giromagnética ($\gamma = g\mu_B/\hbar$) e D o fator de rigidez da onda de spin $D = 2Jsa^2$. Para campo magnético nulo a relação de dispersão é igual a $\omega_{\vec{m}} = \gamma(1 - \cos(ka))$, e para comprimentos de onda longos assume a forma quadrática, $\omega_{\vec{m}} = \gamma Dk^2$.

Por outro ponto de vista, Holstein e Primakoff (HOLSTEIN; PRIMAKOFF, 1940) introduziram uma técnica muito útil que formaliza o comportamento de oscilador harmônico, esta aproximação foi baseada na expansão dos operadores de spin em termos dos operadores de criação (\hat{a}^\dagger) e aniquilação (\hat{a}) do oscilador harmônico. Se considerarmos um operador S_i^- atuando em um estado $|S, M_S\rangle$:

$$S_i^- |S, M_S\rangle = \sqrt{(S + M_S)(S - M_S + 1)} |S, M_S - 1\rangle. \quad (43)$$

Figura 9 – a) Relação de dispersão de mágnons em um ferromagnético em uma dimensão com interação entre os vizinhos mais próximos e b) limite pra comprimento de onda longos, isto é, próximo de $\vec{k} = 0$. Ambos em campo magnético nulo.



Podemos introduzir o operador de desvio de spin $\hat{n}_i = S - S_i^z$, com número quântico $n_i = S - M_S$, então o operador S_i^- ao operar no estado $|\hat{n}_i\rangle$ se torna:

$$S_i^- |\hat{n}_i\rangle = \sqrt{2S} \sqrt{\hat{n}_i + 1} \sqrt{1 - \frac{\hat{n}_i}{2S}} |\hat{n}_i + 1\rangle. \quad (44)$$

Como sabemos, para um estado $|n\rangle$, os operadores de \hat{a}^\dagger e \hat{a} atuam da seguinte forma: $\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$ e $\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$. Entretanto, Holstein e Primakoff fizeram a seguinte associação para os operadores de levantamento (S_i^+) e abaixamento (S_i^-) de spins com os operadores de \hat{a}^\dagger e \hat{a} :

$$S_i^- = \sqrt{2S} \hat{a}_i^\dagger f_i(S), \quad (45)$$

$$S_i^+ = \sqrt{2S} f_i(S) \hat{a}_i, \quad (46)$$

$$S_i^z = S + \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad (47)$$

onde $f_i(S) \equiv \sqrt{1 - (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i / 2S)}$ e faz com que a transformação não seja linear, mas satisfazem as relações de comutação, $[\hat{S}_k, \hat{S}_{k'}^\dagger] = \delta_{k,k'}$, e $[\hat{S}_k, \hat{S}_{k'}] = 0$ e $[\hat{S}_k^\dagger, \hat{S}_{k'}^\dagger] = 0$. Por conveniência,

é necessário fazer uma transformação dos operadores \hat{a}^\dagger e \hat{a} para operadores de criação \hat{b}_k^\dagger e aniquilação \hat{b}_k de mágnons através de transformadas de Fourier:

$$\hat{b}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_j} \hat{a}_j, \quad (48)$$

$$\hat{b}_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_j} \hat{a}_j^\dagger, \quad (49)$$

sendo N é o número de células primitivas na rede cristalina, e temos a transformação inversa dada por:

$$\hat{a}_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_j} \hat{b}_k \quad (50)$$

e

$$\hat{a}_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_j} \hat{b}_k^\dagger. \quad (51)$$

Os operadores \hat{b}_k^\dagger e \hat{b}_k satisfazem as relações de comutação para bósons, $[\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}^\dagger] = \delta_{k,k'}$, e $[\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}] = 0$ e $[\hat{b}_k^\dagger, \hat{b}_{k'}^\dagger] = 0$. Como o objetivo é obter expressões para os operadores de spin, substitui-se os operadores \hat{b}_k e \hat{b}_k^\dagger dado pelas equações (48) e (49) nas expansões das equações dos operadores de spins dado pelas equações (45), (46) e (47), e usando a aproximação binomial $(1+x)^\alpha \approx 1 + \alpha x$, obtém-se os operadores de spin escritos como:

$$S_i^+ = \sqrt{\frac{2S}{N}} \left[\sum_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_i} \hat{b}_k - \frac{1}{4SN} \sum_{k,k',k''} e^{i(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}'') \cdot \vec{x}_i} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_{k'} \hat{b}_{k''} + \dots \right], \quad (52)$$

$$S_i^- = \sqrt{\frac{2S}{N}} \left[\sum_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_i} \hat{b}_k^\dagger - \frac{1}{4SN} \sum_{k,k',k''} e^{i(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}'') \cdot \vec{x}_i} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_{k'}^\dagger \hat{b}_{k''} + \dots \right], \quad (53)$$

$$S_i^z = \hat{S} - \frac{1}{N} \sum_{k,k',k''} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{x}_i} \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}'} . \quad (54)$$

Após encontrar as expressões que relacionam os operadores de spin com os operadores de mágnons, podemos reescrever o hamiltoniano considerando apenas a energia Zeeman e a energia de troca dada pela equação (39) como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\mu_B H N S - 2JNzS^2 + \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{S}\right) \quad (55)$$

sendo z o número de primeiros vizinhos, $\hat{\mathcal{H}}_1 = -JZ \sum_{ij} \sum_{\delta} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} (\hat{b}_j \hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_i) + qJS \sum_i \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + 2\mu_B H \sum_i \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i$ é o termo que contém a relação de dispersão de mágnons, e $\hat{\mathcal{H}}_2 = -(J/4) \sum_{ij} (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j^\dagger (\hat{b}_i - \hat{b}_j)^2 + (\hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_j^\dagger) \hat{b}_j \hat{b}_i)$ e ordem superiores os termos de interação mágnon-mágnon que serão vistos posteriormente.

Em baixas temperaturas podemos ignorar os termos de ordens superiores devido ao número de mágnons excitados ser muito menor que o número total de spins na rede. Então, mantem-se apenas o estado fundamental e os termos quadráticos em relação aos operadores de mágnons e as interações com os primeiros vizinhos, temos que:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = -JZ \sum_{\vec{k}} \left[\gamma_{\vec{k}} \hat{b}_{\vec{k}} \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger + \gamma_{\vec{k}} \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}} - 2\hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}} \right] + 2\mu_B H \sum_{\vec{k}} \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}} , \quad (56)$$

onde $\gamma_{\vec{k}} = \sum_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}_i}$. Podemos rescrever a equação acima (56) da seguinte forma:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \sum_{\vec{k}} [2JS(1 - \gamma_{\vec{k}}) + 2\mu_B H] \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}} . \quad (57)$$

Como o hamiltoniano para um sistema de osciladores harmônicos independentes tem a forma $\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}}$ e comparando com (57), temos que:

$$\hbar \omega_{\vec{k}} = 2JS(1 - \gamma_{\vec{k}}) + 2\mu_B H . \quad (58)$$

Para uma rede cúbica simples $\gamma_{\vec{k}} = (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))/3$. Supondo que o espaço é isotrópico e em uma dimensão com parâmetro de rede “ a ”, temos que $\gamma_{\vec{k}} \equiv \gamma_k = \frac{1}{2}(e^{ika} + e^{-ika}) = \cos(ka)$, com isso

$$\hbar\omega_k = -4JS(1 - \cos(ka)) + 2\mu_B H. \quad (59)$$

Sabe-se que a energia de um mágnon é quantizada com valor $\hbar\omega_m$ e a energia total de um sistema é dada pela soma do número de mágnons em equilíbrio térmico, para uma temperatura T , multiplicado pela energia, $(\sum_k \bar{n}_m \hbar\omega_m)$, onde \bar{n}_m é o número de mágnons em equilíbrio térmico em uma temperatura T dado pela distribuição de Bose-Einstein. Com isso pode-se obter o calor específico dos mágnons por unidade de volume dado pela equação $C_m = V^{-1} (\partial/\partial T) \sum_k \bar{n}_m \hbar\omega_m$, onde a soma, que faz sobre a primeira zona de Brillouin (KITTEL, CHARLES, 2004). A soma sobre todos os vetores de onda k pode ser substituída por uma integral, tendo assim C_m dado por:

$$C_m(x) = \frac{k_B}{2\pi^2} \int_0^{k_m} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} k^2 dk, \quad (60)$$

na qual foi assumido uma superfície esférica de energia da zona de Brillouin de raio k_m e utilizada a substituição de $x = \hbar\omega_m/k_B T$. Em baixas temperaturas apenas mágnons com baixa energia são excitados termicamente, neste caso, a aproximação quadrática da relação de dispersão ($\omega_{\vec{m}} = \gamma D k^2$) pode ser utilizada, e o calor específico (60) para campo magnético nulo é reescrito da forma:

$$C_m(x) = \frac{k_B}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\gamma D \hbar} \right)^{3/2} \int_0^{x_m} \frac{x^{5/2} e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (61)$$

Em baixas temperaturas o número de mágnons que participam no transporte de calor tende a zero e $x_m \rightarrow \infty$, com isto, a integral acima (61) tem a solução analítica dada por:

$$C_m = \frac{k_B}{4\pi^2} \left(\frac{k_B}{\gamma D \hbar} \right)^{3/2} \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) (T)^{3/2}, \quad (62)$$

sendo $\Gamma(x)$ a função gama, que tem a solução do tipo $\int_0^\infty e^{-x} t^{x-1} dx = \Gamma(x)$ e $\zeta(x)$ é a função zeta de Riemann dada por $\sum_1^\infty b^{-s} = \zeta(x)$. A dependência com a temperatura obtida nas equações acima (61) e (62) é esperada para o calor específico de mágnons em baixas temperaturas (KITTEL, CHARLES, 2004).

Para obter a condutividade térmica de mágnons (κ_m) é utilizado o método análogo ao que foi desenvolvido para fônons. Neste caso, o gradiente de temperatura $\vec{\nabla}T$ aplicado em um material ferromagnético cria uma distribuição de mágnons fora do equilíbrio δn_m , dado pela aproximação de Boltzmann (10) ($\delta n_m = -\tau_m \vec{v}_m \partial \delta n_m / \partial T$). Esta distribuição fora do equilíbrio gera um fluxo de calor dado por $\vec{j}_m = \sum_k \delta n_m \hbar \omega_m \vec{v}_m$, aqui \vec{v}_m é a velocidade de grupo de mágnons. Substituindo os valores para a condução de calor para mágnons na equação de fluxo de calor (2), se tem $\kappa_m = \frac{1}{3} \sum_{\vec{k}} \tau_m \hbar \omega_m v_m^2 \frac{\partial \bar{n}_m}{\partial T}$. Ao substituir o somatório por uma integral e utilizando a mesma troca de variável para encontrar $C_m(x)$, obtemos κ_m dado por:

$$\kappa_m(x) = \frac{k_B}{6\pi^2} \int_0^{k_m} \tau_m v_m^2 \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} k^2 dk. \quad (63)$$

Ao fazer uso da relação de dispersão quadrática, que implica na velocidade de grupo $v_m = \partial \omega_m / \partial k = 2\gamma Dk$, e assumindo que o τ_m é independente da temperatura e do vetor de onda k , temos que κ_m nesta aproximação é escrito como:

$$\kappa_m(x) = \frac{k_B}{3\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^{5/2} \frac{\tau_m}{\gamma D^{1/2}} \int_0^{x_m} \frac{x^{7/2} e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (64)$$

No limite de baixas temperaturas, onde $x_m \rightarrow \infty$, a integral (64) tem a solução analítica dada por:

$$\kappa_m = \frac{k_B}{3\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^{5/2} \frac{\tau_m}{(\gamma D)^{1/2}} \Gamma\left(\frac{9}{2}\right) \zeta\left(\frac{7}{2}\right) (T)^{5/2}. \quad (65)$$

Este é um resultado conhecido para a condutividade térmica de mágnons em baixa temperaturas (YELON; BERGER, 1972), porém tem sido empregada para obter as propriedades térmicas em temperatura ambiente com divergência não desprezível dos valores experimentais.

Para obter resultados mais precisos das propriedades térmicas em temperatura elevadas se faz necessário melhorar os cálculos das propriedades da onda de spin. Para isso, são necessárias as seguintes considerações: 1) Manter o limite finito superior de integração sobre a zona de Brillouin; 2) usar uma aproximação melhor para a relação de dispersão de mágnons em toda a zona de Brillouin; 3) considerar o tempo de vida do mágnon depende do número de ondas e da temperatura.

Para melhorar os cálculos Rezende e colaboradores (REZENDE; RODRÍGUEZ-SUÁREZ; CUNHA e colab., 2014; REZENDE; RODRÍGUEZ-SUÁREZ; LOPEZ ORTIZ e colab., 2014; REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015) sugerem utilizar a relação de dispersão que possui valor máximo igual a ω_{ZB} na borda da zona de Brillouin e o número de onda normalizado, $q = k/k_m$, onde é considerado uma superfície de energia esférica de raio k_m . Nesta aproximação k_m é obtido igualando o volume da esfera ao volume da célula na rede recíproca, isto é, $4\pi k_m^3/3 = (2\pi/a)^3$, onde a é o parâmetro de rede do cristal. Com estas aproximações temos a relação de dispersão reescrita como:

$$\omega_k = \gamma H + \omega_{ZB} \left(1 - \cos\left(\frac{\pi k}{2k_m}\right)\right). \quad (66)$$

Em baixas temperaturas, onde mágnons com pequenos números de onda predominam, esta relação de dispersão é aproximada da forma quadrática, com $\omega_k = \gamma H + \omega_{ZB}(1 - \cos(\pi k/2k_m)) \approx \gamma H + \omega_{ZB}2^{-1}(\pi k/2k_m)^2 \equiv \gamma(H + D_S k^2)$, onde $D_S = \omega_{ZB}\pi^2/8\gamma k_m^2$ é o parâmetro de troca (WHITE, Robert M., 2006). Substituindo esta relação de dispersão na equação de calor específico de mágnons (60), onde também foi utilizado $q \equiv k/k_m$, se tem que:

$$C_m(x) = \frac{k_B k_m^3}{4\pi^2} \left(\frac{8\gamma k_B T}{\hbar \omega_{ZB} \pi^2}\right)^{3/2} \int_0^1 \frac{x^{5/2} e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (67)$$

e a condutividade térmica dada pela equação (63), onde usamos a velocidade de grupo dada por $v_m = \partial\omega_k/\partial k = \omega_{ZB}(\pi/2k_m)\text{sen}(\pi k/2k_m)$, temos assim:

$$\kappa_m(x) = \frac{k_B \omega_{ZB} k_m}{6\pi^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_{ZB}}\right)^{5/2} \int_0^1 \tau_m \text{sen}\left(\left(\frac{k_B T x}{\hbar \omega_{ZB}}\right)^{1/2}\right) \frac{x^{3/2} e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (68)$$

Como sabemos que o tempo de vida é um fator importante nas propriedades de transporte térmico, sendo que seu inverso, a taxa de relaxação $\tau_i^{-1}(x)$, faz parte do cálculo da condutividade térmica. Neste caso trataremos a taxa de relaxação dada por dois termos, um independente da temperatura e o segundo sendo dependente do vetor de onda e da temperatura. Como visto na seção 2.2.2 a taxa de relaxação é dada por $\tau_i^{-1}(x) = \sum_i \tau_i^{-1}(x)$ e, assim como para fônons, os processos de espalhamento mágnon-mágnon estão presentes neste somatório. Por isso, aqui é importante introduzir os processos de interação de 3-mágnons e 4-mágnons os quais serão utilizados posteriormente.

2.3.2 Processos de interação 3-Mágnon

De forma geral os processos de espalhamento de 3-mágnons são divididos em duas categorias: espalhamento de 3-mágnons por confluência, onde dois mágnons com vetor de onda \vec{k}_1 e \vec{k}_2 interagem e formam um novo vetor de onda \vec{k}_3 conservando o momento total, como observado na Figura 10 a); e processos de espalhamento de 3-mágnons por splitting, onde se tem um mágnon com vetor de onda \vec{k}_1 que decai em dois novos mágnons com vetor de onda \vec{k}_2 e \vec{k}_3 representado na Figura 10 b).

Ao expandir $\hat{\mathcal{H}}$ em operadores de mágnons, encontramos que tanto a interação de troca como a Zeeman não contribuem ao Hamiltoniano de terceira ordem. Isto significa que apenas a contribuição da interação dipolar está presente em $\hat{\mathcal{H}}_{3M}$. Com isto o hamiltoniano que descreve esta interação de 3-mágnons em que o momento total é conservado é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}_{3M} = \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3} C_{1,2,3}^{(3M)} \hat{b}_{\vec{k}_3}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}_2}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}_1} \delta(\vec{k}_3 - \vec{k}_2 - \vec{k}_1) + C.C \quad (69)$$

onde $C_{1,2,3}^{(3M)}$ são os coeficientes que fornecem a intensidade da interação de 3-mágnons dado por $C_{1,2,3}^{(3M)} = -4\sqrt{2NS}g^2\mu_B^2 \cos(\theta_{\vec{k}})\text{sen}(\theta_{\vec{k}})\exp(i\phi_{\vec{k}})$ e $C.C$ é o complexo conjugado.

Schlömann (SCHLÖMANN, 1961) analisou o problema em detalhes e considerou dois estados, um inicial $|n_i\rangle$ e um final $|n_f\rangle$, com elementos não nulos de matriz $\langle n_f | \hat{\mathcal{H}}_{3M} | n_i \rangle$, dados por:

$$\begin{aligned}
& \langle n_1 + 1, n_2 - 1, n_3 - 1 | \hat{\mathcal{H}}_{3M} | n_1, n_2, n_3 \rangle \\
& = [(n_1 + 1) n_2 n_3]^{\frac{1}{2}} \left(C_{23,1}^{(3M)} + C_{32,1}^{(3M)} \right),
\end{aligned} \tag{70}$$

que representam os processos 3-mágnons por confluência, e

$$\begin{aligned}
& \langle n_1 - 1, n_2 + 1, n_3 + 1 | \hat{\mathcal{H}}_{3M} | n_1, n_2, n_3 \rangle \\
& = [n_1 (n_2 + 1) (n_3 + 1)]^{\frac{1}{2}} \left(C_{1,23}^{(3M)} + C_{1,32}^{(3M)} \right),
\end{aligned} \tag{71}$$

que representa os processos *splitting* de 3-mágnons.

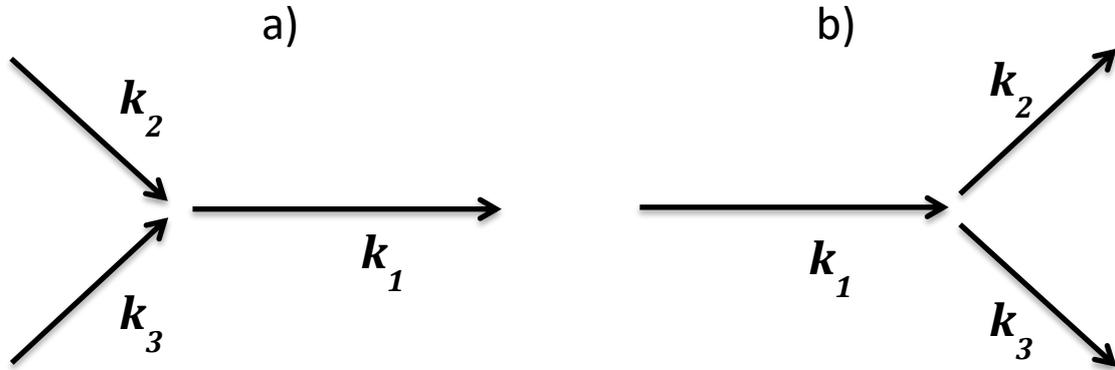
Utilizando teoria de perturbação e assumindo que a ocupação de mágnons tem um pequeno desvio do valor de equilíbrio dado por $n_k = \bar{n}_k + \Delta n_k$, com $|\Delta n_k| \ll \bar{n}_k$. Igualando $\bar{n}_k + \Delta n_k$ a zero temos que o único termo não nulo envolve Δn_k , em que Δn_k é o inverso do tempo de relaxação τ_k para um magnon com vetor de onda \vec{k}_n . Com isso pode-se separar o tempo de relação em dois termos, sendo o primeiro o termo de confluência (τ_{1C}) e o segundo o termo de *splitting* (τ_{1S}) escritos da seguinte forma:

$$\frac{1}{\tau_{1C}} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \sum_{2,3} |C_{23,1}^{(3M)} + C_{32,1}^{(3M)}|^2 (\bar{n}_2 - \bar{n}_3) \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3) \tag{72}$$

e

$$\frac{1}{\tau_{1S}} = \left(\frac{\pi}{\hbar} \right) \sum_{2,3} |C_{23,1}^{(3M)} + C_{32,1}^{(3M)}|^2 (1 + \bar{n}_2 + \bar{n}_3) \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3). \tag{73}$$

Figura 10 – Diagrama dos processos de interação de 3-mágnons. a) representa os processos de confluência onde dois mágnons são aniquilados e um novo mágnon é criado. b) representa o processo de *splitting*, neste caso um mágnon é aniquilado gerando dois novos mágnons.



Fonte: Autoria própria (2020)

Um meio de se obter relaxação de mágnons térmicos é através da média sobre a distribuição de equilíbrio \bar{n}_1 , isto é, $\langle \tau^{-1} \rangle = \sum_1 (\bar{n}_1 / \tau_1) / \sum_1 \bar{n}_1$. Substituindo os somatórios por integrais, Akhiezer (AKHIEZER e colab., 1960, 1961) obteve uma expressão para uma rede cristalina cúbica para processos de 3-mágnons apenas com interação dipolar nos limites de baixas e altas temperaturas:

$$\langle \tau^{-1} \rangle = \frac{\pi \mu_B^3 a M_0}{5 \hbar^2 \gamma D} k_B^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} F(\eta) \quad (74)$$

sendo $\eta = \mu_B H^e / k_B T$ e $F(\eta)$ uma integral com solução em altas temperaturas e em baixas temperaturas da forma:

$$F(\eta) = \begin{cases} \frac{2}{3\xi(3)} \ln^2 \left(\frac{\mu_B H^e}{k_B T} \right), & \eta \ll 1 \\ 2 \sqrt{\frac{\pi \mu_B H^e}{k_B T}} \exp \left(\frac{\mu_B H^e}{k_B T} \right), & \eta \gg 1 \end{cases} \quad (75)$$

É observado que em regiões de baixo campo efetivo ($H^e = H + \beta M_0$) a taxa de relaxação é proporcional a \sqrt{T} . Já no caso de campos magnéticos intensos a taxa de relaxação cresce exponencialmente (AKHIEZER e colab., 1961; KAGANOV; TSUKERNIK, 1958).

Outros autores buscaram uma descrição mais completa para os processos de interação entre mágnons. Neste contexto, Sparks e colaboradores (SPARKS e colab., 1961) foram os primeiros a realizar o estudo da relaxação de mágnons para os processos de confluência. Para isto foi assumido que os mágnons de interesse são os com pequeno número de onda, isto é, assumindo a relação de dispersão quadrática e que $\hbar\omega_{\vec{m}} \gg \gamma Dk_1^2$. Também é considerando que a energia de troca é muito menor que a energia total $\hbar\omega_{\vec{m}}$ de mágnons e para um vetor de onda \vec{k}_1 , se tem que:

$$\frac{1}{\tau_c} = \left(\frac{16M_0\mu_B^3\pi k_B}{3\hbar^2 D\omega_0} \right) k_1 T \left[1 + \left(\frac{17}{2} \right) \text{sen}^2(\theta_1) - \left(\frac{35}{4} \right) \text{sen}^4(\theta_1) \right] S(H) \quad (76)$$

onde θ_1 é o ângulo entre \vec{k}_1 e o eixo z , e $S(H)$ é a correção de Schlömann (SCHLÖMANN, 1961) que varia entre a unidade para $\theta_1 = 0$ e $H / [(H - 4\pi M_0/3)(H + 8\pi M_0/3)]^{1/2}$ para $\theta_1 = \pi/2$. Este resultado é válido para: a) $8Dk_1^2 \ll \hbar\omega_1$ e b) $k_B T \gg (\hbar\omega_1)^2 / 4Dk_1^2$ (SPARKS e colab., 1961).

Também foram realizados estudos da relaxação de mágnons para um dado vetor de onda \vec{k}_1 para os processos de interação tipo *splitting*. Para isto, considerando um caso particular em que \vec{k}_1 tende a zero e $\theta_1 = \pi/2$, a conservação de energia existe apenas se $\omega_{\vec{k}}$ tem valor, no mínimo, o dobro da menor frequência de spin na presença de um campo magnético externo. A solução para a taxa de relaxação nestes limites é dada por:

$$\frac{1}{\tau_s} = \left(\frac{M_0\mu_B^3\pi k_B}{2\hbar D^2 k_1} \right) T F(\sigma) \quad (77)$$

onde $F(\sigma)$ é uma integral com valor próximo a 1.5 para $\sigma = 0$ e zero para $\sigma = 4\pi M_0/3$.

As características essenciais deste resultado para a taxa de relaxação dos processos do tipo *splitting* são de que apenas os mágnons com $k_1 \geq (2\hbar\omega_1/D)^{1/2}$ estão presentes no processo, com isto, o processo de *splitting* não pode conservar energia e momento para mágnons com vetores de ondas menores que esse valor limite.

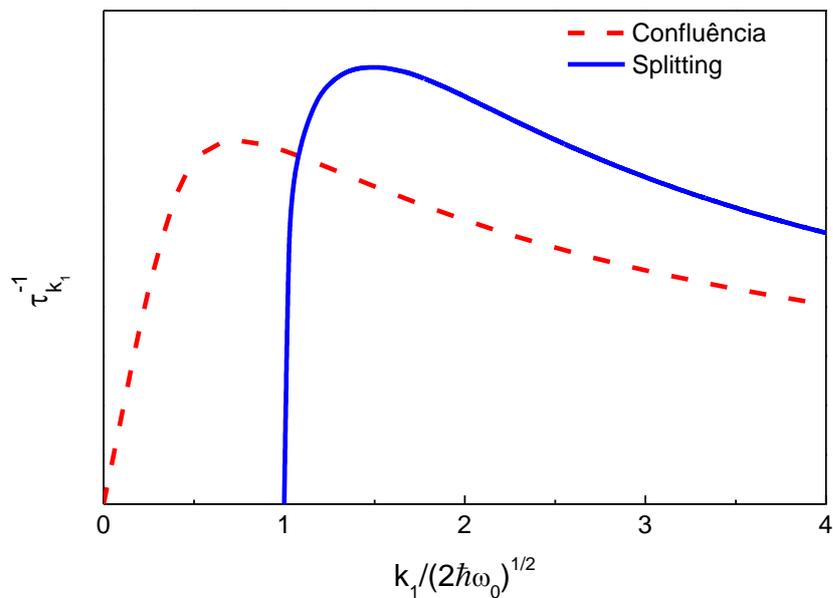
Nos limites em que $Dk_1^2 \gg \chi\hbar\omega_{\vec{m}}$, onde $\chi = 1/4$ para os processos de confluência e $\chi = 2$ para os processos do tipo *splitting*, a taxa de relaxação para mágnons é dada por:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_s} = \left(\frac{M_0 \mu_B^3 \pi k_B}{2 \hbar D^2 k_1} \right) \ln \left(\frac{\omega_1}{\omega_0} \right) \quad (78)$$

onde ω_1 e ω_0 vêm da aproximação de Holstein e Primakoff e $\omega_1/\omega_0 \propto k$.

A Figura 11 apresenta os dois processos de interação 3-magnons, onde observa-se que para vetores de onda \vec{k} pequenos, a taxa de relaxação para os processos de confluência apresenta comportamento linear com k e para vetores de onda suficientemente grandes passa a ter a forma $k^{-1} \ln(k)$ enquanto que para os processos de *splitting* possuem apenas a forma $k^{-1} \ln(k)$ (SPARKS e colab., 1961).

Figura 11 – Taxa de relaxação para os processos de confluência e *splitting* em função de k_1 . Figura adaptada de (SPARKS e colab., 1961).



Outro processo importante de interação envolve os processos de interação da onda de spin são os processos de 4 mágnons, descritos a seguir.

2.3.3 Processos de interação 4-Mágnon

Os processos de interação de 4-mágnons são expressos pelos termos de quarta ordem do hamiltoniano das interações de troca e dipolar, dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}_{4MT} = \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3 \vec{k}_4} C_{3,4;1,2}^{(4Me)} \hat{b}_{\vec{k}_1}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}_2}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}_3} \hat{b}_{\vec{k}_4}, \quad (79)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{4Md} = \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3 \vec{k}_4} & \left[C_{3,4;1,2}^{(4Md)} \hat{b}_{\vec{k}_1}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}_2}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}_3} \hat{b}_{\vec{k}_4} \right. \\ & \left. + \left(C_{2,3,4;1}^{(4Md)} \hat{b}_{\vec{k}_1}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}_2} \hat{b}_{\vec{k}_3} \hat{b}_{\vec{k}_4} + C.C \right) \right], \end{aligned} \quad (80)$$

onde os índices $4MT$ e $4Md$, são os termos de interação de troca e dipolar, respectivamente.

Os parâmetros $C_{i,j;l,t}^{(4M*)}$ são descritos por:

$$C_{3,4;1,2}^{(4MT)} = D \left(\frac{g\mu_B}{4M_0V} \right) \left[2(\vec{k}_2 - \vec{k}_4)^2 - k_1^2 - k_4^2 \right] \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4), \quad (81)$$

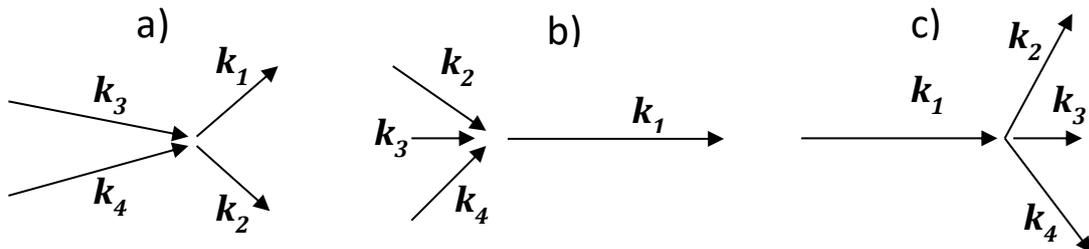
$$\begin{aligned} C_{3,4;1,2}^{(4Md)} = \left(\frac{\pi g^2 \mu_B^2}{2V} \right) & \left[\left(\frac{k_1^Z}{k_1} \right)^2 + \left(\frac{k_4^Z}{k_4} \right)^2 + 4 \frac{(k_2^Z - k_4^Z)^2}{(k_2 - k_4)^2} - \frac{3L}{2\pi} \right] \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 \\ & - \vec{k}_3 - \vec{k}_4), \end{aligned} \quad (82)$$

e

$$C_{2,3,4;1}^{(4Md)} = \left(\frac{-g^2 \mu_B^2}{8V} \right) \left[L^{YY} - L^{XX} + 2iL^{XY} - \left(\frac{k_2^-}{k_4} \right)^2 \right] \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_4). \quad (83)$$

Nos processos por 4-mágnons existem três possibilidades de interação mágnon-mágnon como representado na Figura 12, sendo: o espalhamento de troca, onde se tem a colisão elástica de mágnons com conservação total de momento e energia; processo de confluência, onde 3 mágnons decaem para um; e *splitting*, onde um mágnon decai, gerando três novos mágnons.

Figura 12 – Diagrama dos processos de interação de 4-mágnons. a) Processos de espalhamentos, b) processos de confluência e c) os processos de *splitting*.



Fonte: Autoria própria (2020)

Analisando o Hamiltoniano que representa as interações de 4-mágnons, como realizado para os processos de 3-mágnons, através dos elementos não nulos da matriz $\langle n_f | \widehat{\mathcal{H}}_{4M} | n_i \rangle$ é possível obter os termos de relaxação de cada contribuição. Para o termo de espalhamento de troca, Dyson (DYSON, 1956) obteve $\tau^{-1} = ((g\mu_B/M_0)^2 (\vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2)^2 (D/4\pi\hbar) |\vec{k}_1 - \vec{k}_2|)$ e em seguida Sparks e Kittel (PINCUS e colab., 1961; SPARKS; KITTEL, 1960) encontraram, para um vetor de onda \vec{k} com uma distribuição de mágnons em equilíbrio térmico, a taxa de relaxação sendo:

$$\frac{1}{\tau_{4t}} = \varsigma \left(\frac{5}{2} \right) \left(\frac{g\mu_B}{4M_0} \right) \frac{D}{\hbar} \left(\frac{k_B T}{4\pi D} \right)^{5/2} k_1^3. \quad (84)$$

Os processos de confluência, nos quais se tem a aniquilação de mágnons e a criação de um mágnon, referente a interação dipolar foi primeiramente calculado por Kasuya (KASUYA, T.; LECRAW, 1961; KASUYA, Tadao, 1954) onde obteve a taxa de relaxação para estas interações proporcionais a T^2 em $k_1 = 0$. Uma solução obtida por Pincus e colaboradores (PINCUS e colab., 1961) para a taxa de relaxação de mágnons, também para $k_1 = 0$, é dada por:

$$\frac{1}{\tau_{4c}} = \left(\frac{28\mu_B^4}{15\hbar\pi D^3} \right) (k_B T)^2, \quad (85)$$

Similarmente, para o processo de espalhamento dipolar há a mesma dependência com a temperatura, frequência e é da mesma ordem de magnitude que a taxa de relaxação encontrada acima. Com isso a contribuição dos processos dipolar de 4 mágnons é duas vezes o valor obtido em (85). Outro resultado importante para a interação de 4-mágnons foi obtido por Rezende e White (REZENDE; WHITE, 1976), onde é considerada a aproximação $\hbar\omega_{\vec{m}} \gg k_B T$ obtendo a taxa de relaxação dada por:

$$\frac{1}{\tau_4} = \left(\frac{2H^e}{(2\pi)^3} \right) (a^3 NC)^2 \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v)^6} I^{(4)}(T) \quad (86)$$

onde $I^{(4)}(T)$ é uma integral com valor igual a 4 no limite em que $\hbar\omega_{\vec{m}} \gg k_B T$ e para o limite $\hbar\omega_{\vec{m}} \ll k_B T$ é igual a $(1/2)(\hbar k_i/k_B T)^2$.

2.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MÁGNONS EM YIG

Diversos autores buscam ajustes teóricos para as propriedades térmicas do YIG com a finalidade de se obter aproximações que representem as propriedades físicas observadas, em temperatura ambiente, quando a amostra é submetida a um gradiente de temperatura. Deste modo, se faz necessário o estudo das propriedades térmicas em baixas temperaturas e na presença de campo magnético aplicado, para que tenha a descrição das interações presentes no transporte de calor.

2.4.1 Relação de dispersão para o YIG

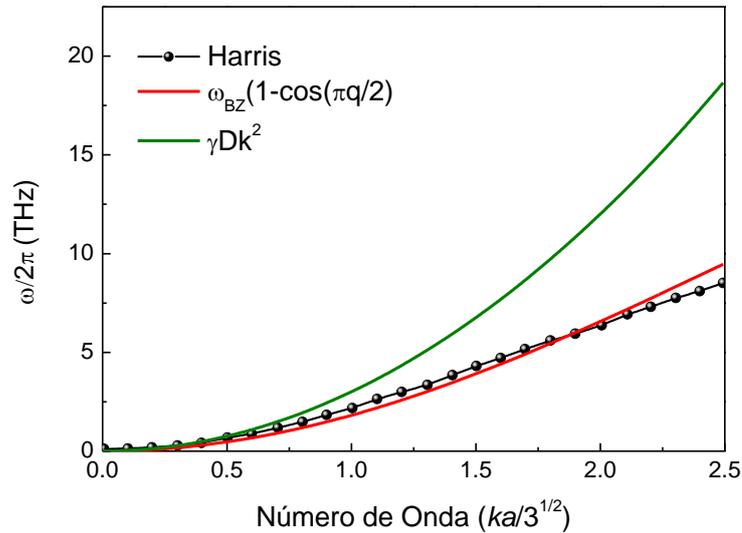
Para iniciar este estudo é necessário partir de uma relação de dispersão de mágnons apropriada, para isso fazemos uso da relação de dispersão sugerida por Rezende e colaboradores dada pela equação (66) reescrita aqui para valores de campo magnético nulo como:

$$\omega_k = \omega_{ZB} \left(1 - \cos\left(\frac{\pi k}{2k_m}\right) \right). \quad (87)$$

Para validação desta relação de dispersão se faz necessário comparar com valores calculados por A. Harris (HARRIS, 1963) para o YIG. Em seus estudos, Harris deduziu valores para as integrais de troca a partir de medidas de magnetização e da contribuição magnética ao calor específico em baixas temperaturas. Com isso, obteve os modos normais da onda de spin resolvendo equações semiclássicas de movimento, as quais dão origem a um conjunto de n equações lineares simultâneas, onde n é o número de íons na célula unitária.

Na Figura 13 é mostrado que a relação de dispersão exata, dada pela equação (87), descreve melhor a relação de dispersão sobre toda a zona de Brillouin em comparação com a relação de dispersão quadrática para temperatura ambiente. Nas relações de dispersão calculadas por Harris, a escolha das interações de troca entre os vizinhos próximos faz com que a frequência de contorno da zona de Brillouin (ω_{ZB}) varie entre 6,5 e 9,5 THz em temperatura ambiente. Como $\omega_{ZB} = D8\gamma k_m^2/\pi^2$, é possível observar que o único fator ajustável é o número de onda máximo da zona de Brillouin k_m .

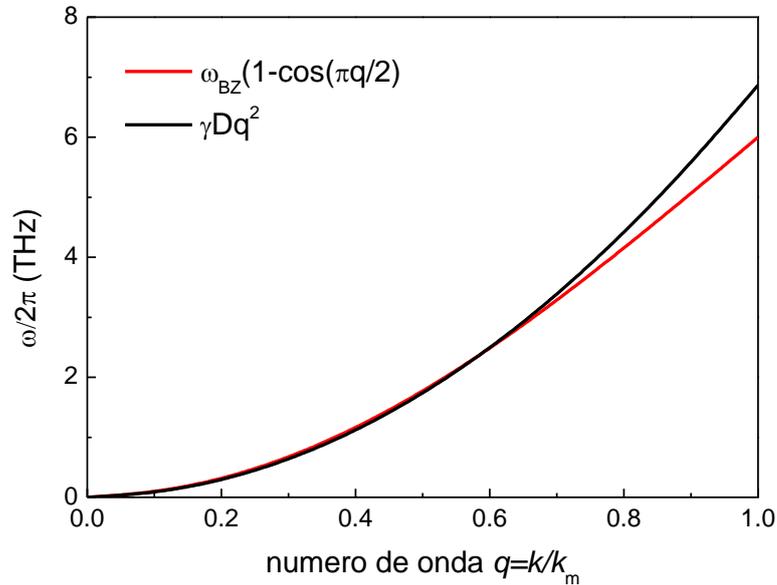
Figura 13 – Representação da relação de dispersão para o YIG na direção [111]. Os pontos pretos são os dados calculados por Harris (HARRIS, 1963), a linha vermelha calculado através da equação (87), e em verde utilizando a relação de dispersão quadrática. Figura adaptado de (REZENDE; RODRÍGUEZ-SUÁREZ; LOPEZ ORTIZ e colab., 2014).



Um modo de obter k_m é através da aproximação esférica para a energia, isto é, $k_m = (3/4\pi)^{1/3} 2\pi/a \approx 3,90/a$. Para o YIG tem-se que $a = 1,23 \times 10^{-7} \text{ cm}$, obtendo assim $k_m \approx 3,15 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$. No entanto, a zona de Brillouin não é completamente esférica, então pode-se utilizar um parâmetro α para que k_m seja ajustado aos valores experimentais, com isso temos que $k_m = 3,90\alpha/a$. Contudo, em baixas temperaturas este fator não é importante devido os mágnons com \vec{k} grande não contribuírem para as propriedades térmicas. Pode-se também considerar um número de onda no contorno da zona de Brillouin na direção cristalográfica [111], dado por $2,5\sqrt{3}/a$, retirado de (HARRIS, 1963), então k_m é um parâmetro ajustável no range de $2,03 \times 10^7 < k_m < 3,52 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$, dependendo da orientação cristalográfica.

A relação de dispersão exata, dada pela equação (87), é apropriada para descrever a relação de dispersão para o YIG como mostrado na Figura 13. Ao realizar a comparação entre a relação de dispersão quadrática e a exata, representado na Figura 14, observa-se que a aproximação quadrática apresenta o mesmo comportamento que a relação de dispersão apresentada por Rezende, até o número de onda $q = k/k_m = 0,6$. Para esta aproximação foi utilizado $\omega_{ZB}/2\pi = 6 \text{ THz}$, o vetor de onda máximo dado por $k_m = 2,54 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 28 \text{ GHz/T}$ e $D = 4,0 \times 10^{-13} \text{ T} \cdot \text{cm}^2$ (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015) (estes parâmetros são extraídos de resultados experimentais de calor específico em baixa temperatura).

Figura 14 – Relação de dispersão na sua forma exata e aproximação quadrática em função do vetor de onda normalizado $q=k/k_m$.



Como a relação de dispersão apresenta uma dependência linear com o campo magnético ($\mu_B H$) devido ao termo de energia Zeeman (γH), ao aplicar um campo magnético externo é criado um *gap* de frequência na dispersão de mágnons em $k = 0$ de 28 GHz/1T, que em unidades de energia é equivalente a 0,12 meV/1T.

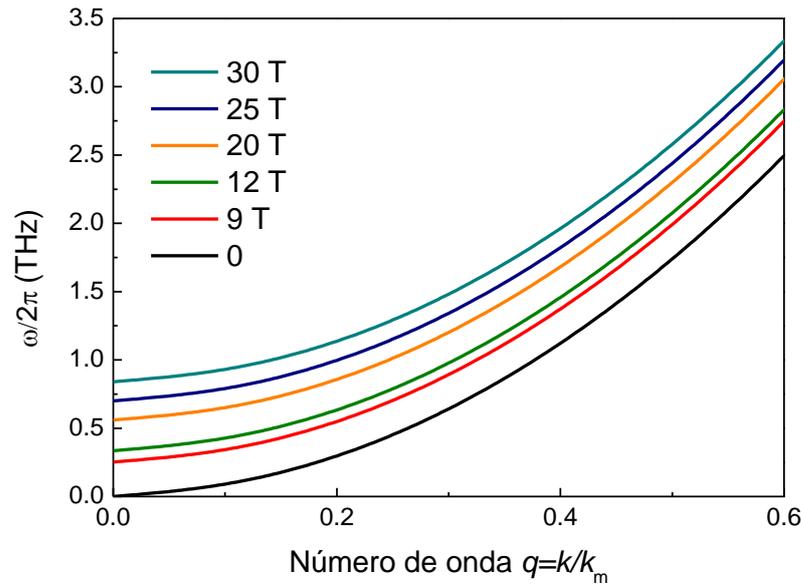
O *gap* criado pela aplicação do campo magnético externo está representado na Figura 15 para diversos valores $\mu_B H$. Este aumento da frequência em $k = 0$ criado pelo $\mu_B H$ externo reduz o número de mágnons térmicos N_q dado pela distribuição de Bose-Einstein:

$$N_q = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_m}{k_B T}\right) - 1} = \frac{1}{2\pi^3} \int \frac{d^3 k}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_m}{k_B T}\right) - 1}. \quad (88)$$

Utilizando a relação de dispersão na presença de H , temos que $k^2 = (\omega_q - \gamma H)/\gamma D$, utilizando a troca de variável $x = \hbar\omega_{BZ}/k_B T$ e definindo uma variável x_0 , dependente de H , dado por $x_0 \equiv \hbar\gamma H/k_B T$, com isto k^2 é reescrito como $k^2 = (x - x_0)k_B T/\hbar\gamma D$ e $dk = dx (k_B T)^{1/2}/2(\gamma\hbar D(x - x_0))^{1/2}$, então o número de mágnons térmicos N_q é reescrito como:

$$\bar{N}_q = \frac{1}{2\pi^3} \left(\frac{k_B T}{\gamma \hbar D} \right)^{3/2} \int_{x_0}^{x_{ZB}} \frac{(x - x_0)^{1/2}}{(e^x - 1)} dx. \quad (89)$$

Figura 15 – Relação de dispersão quadrática para diversos valores de campo magnético externo aplicado.

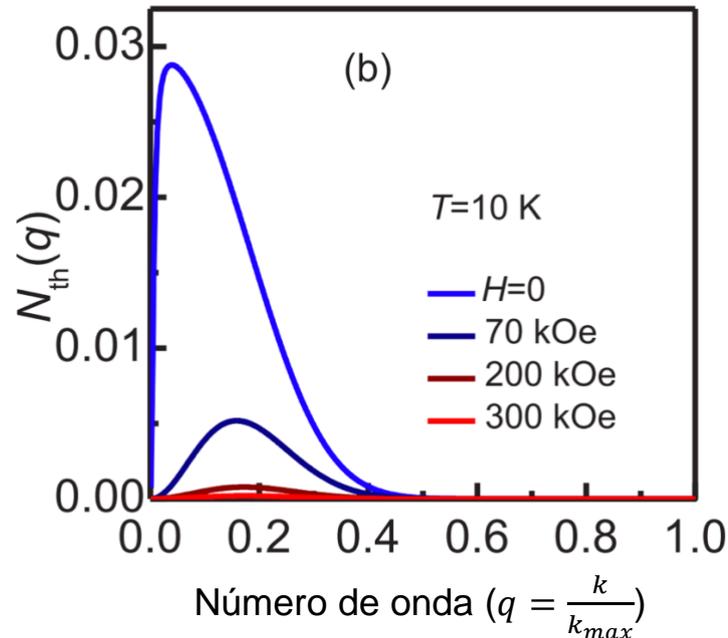


Para $H = 0$ e baixas temperaturas, se reduz a:

$$\bar{N}_q = \frac{1}{2\pi^3} \left(\frac{k_B T}{\gamma \hbar D} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{(e^x - 1)} dx = \frac{1}{8\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\gamma \hbar D} \right)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \quad (90)$$

Ao aplicar um campo magnético suficientemente grande é possível, em uma temperatura qualquer, suprimir toda a contribuição dos mágnons nas propriedades térmicas que passa a ser dominada por fônons. Este resultado é melhor representado na Figura 16, onde a densidade de mágnons térmicos reduz drasticamente dependendo da intensidade de campo magnético aplicado.

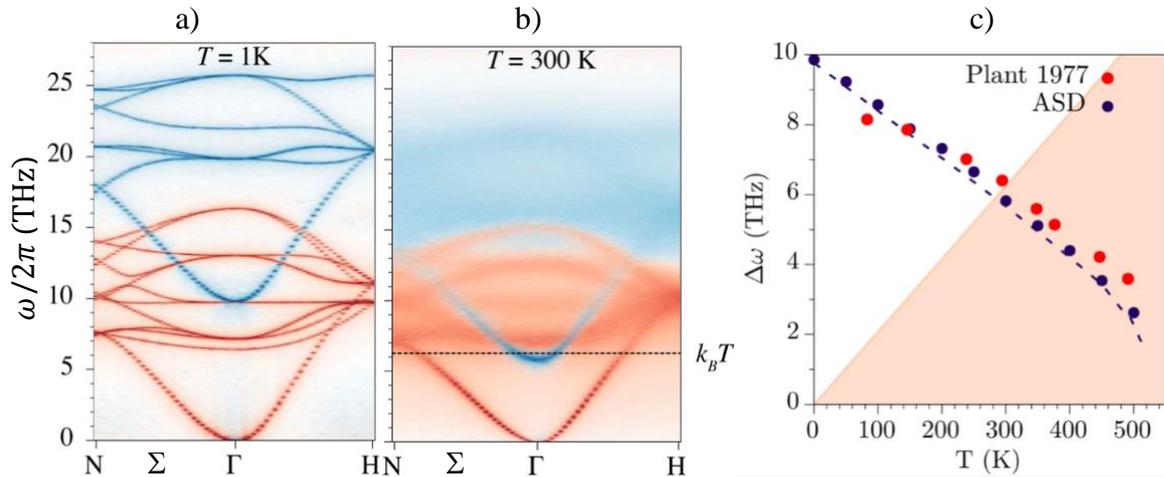
Figura 16 – Número de mágnons em função do campo magnético para temperatura de 10 K. Neste caso um campo externo de 300 kOe é suficiente para reduzir o número de mágnons a zero. Extraído de (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015).



Para temperaturas muito abaixo da temperatura ambiente apenas os modos acústicos estão significativamente ocupados devido à existência de um *gap* de energia entre os modos acústicos e óticos dependente da temperatura, como pode ser observado na Figura 17 a) e b). Este *gap* foi medido através de espalhamento de nêutrons por Plant (PLANT, 1977) e recentemente por A.J. Princep e colaboradores (PRINCEP e colab., 2017). Além disto, é possível observar que a relação de dispersão quadrática, ou parabólica como descrita por muitos autores, é suficiente para descrever as propriedades térmicas no YIG.

Além disso, para baixas temperaturas o número de mágnons térmicos é pequeno e as interações são muito fracas. Conforme a temperatura é incrementada o número de mágnons térmicos também aumenta e os modos de onda de spin com energia menor que $\hbar\omega_m = k_B T$ estarão completamente ocupados e para temperaturas próximas a de ambiente já é possível a ocupação dos modos óticos, Figura 17 b), (BARKER; BAUER, 2019, 2016). No entanto, a ocupação dos modos de onda de spin por mágnons com energia acima $k_B T$ não é importante para propriedades próximas do equilíbrio.

Figura 17 – Espectro da onda de spin do YIG calculado para a) 1K e b) 300K. As curvas em vermelho representam os modos acústicos e em azul os modos óticos. A linha pontilhada representa $k_B T$ e Σ é a posição de $\vec{k} \parallel [110]$. c) *Gap* da onda de spin entre os modos óticos e acústicos em $k = 0$ em função da temperatura. Os círculos vermelhos representam os dados calculados em (BARKER; BAUER, 2016) e os círculos azuis os dados experimentais de (PLANT, 1977), a linha sombreada representa $\hbar\omega_m < k_B T$. Retirada de (BARKER; BAUER, 2016).



Com isto, utilizando uma relação de dispersão apropriada é possível partir para a descrição teórica dos fenômenos de transporte térmicos em YIG, como o calor específico de mágnons (C_m) e a condutividade térmica de mágnons (κ_m). Esta descrição teórica se faz importante para obter parâmetros como o livre caminho médio de mágnons (l_m) e os mecanismos de espalhamento intrínsecos que geram o amortecimento da onda de spin. A seguir serão apresentadas a propriedades térmicas dos mágnons presentes no isolante ferrimagnético YIG.

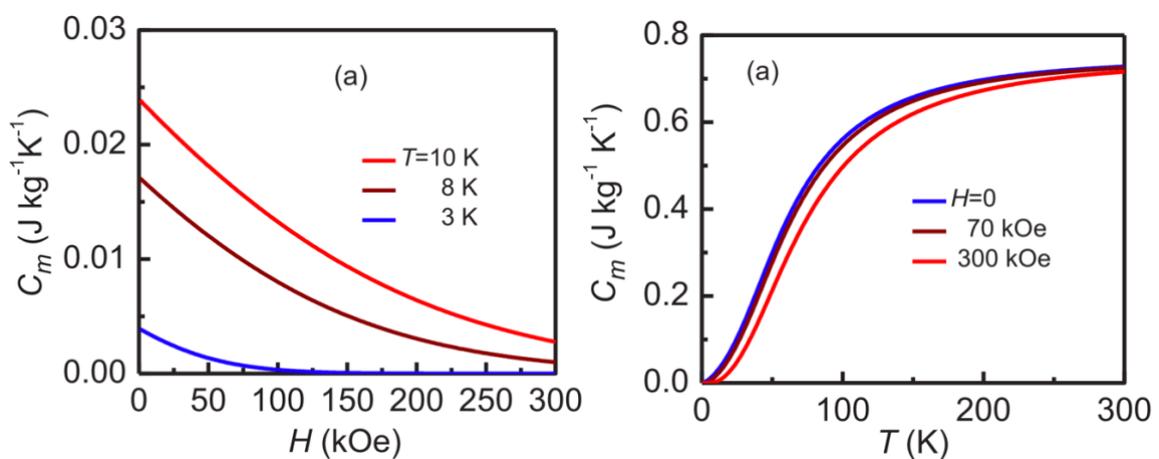
2.4.2 Calor específico de mágnons em YIG

O calor específico de mágnons em YIG é dada pela equação (60). Para temperaturas abaixo de 50 K, que em frequência equivale a 1,04 THz, a contribuição de mágnons térmicos com número de onda acima de $q = 0,6$ é muito pequena, então é possível utilizar a aproximação da relação de dispersão quadrática para os cálculos. Realizando a integração sobre a zona de Brillouin e utilizando $x = \hbar\omega_q/k_B T$, sendo que x depende explicitamente do campo externo aplicado por meio de ω_q e também da temperatura, temos que para campo não nulo e baixas temperaturas o calor específico é dado por:

$$C_m(x) = \frac{k_B}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\gamma D \hbar} \right)^{3/2} \int_{x_0}^{x_{BZ}} \frac{x^2 (x - x_0)^{1/2} e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (91)$$

onde x_0 foi definido nas seções anteriores.

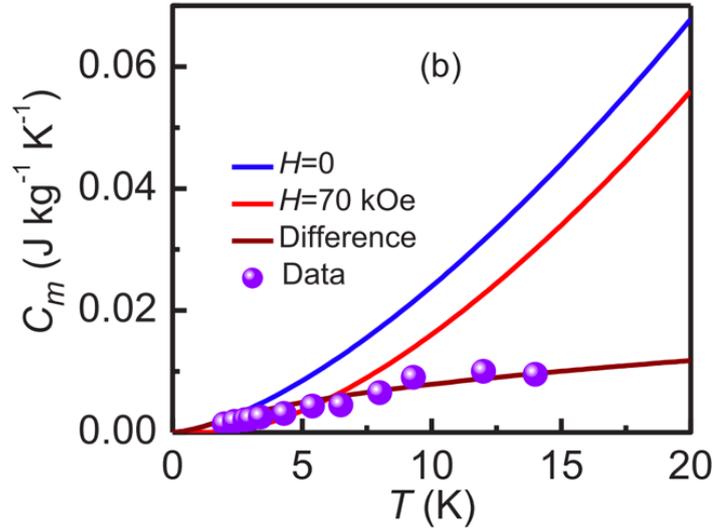
Figura 18 – Calor específico calculado para o YIG. Variação do calor específico a) em função do campo magnético, para diferentes temperaturas, e b) C_m em função da temperatura para diferentes intensidades de campo magnético. Dados retirados de (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015).



O comportamento do calor específico de mágnons, descrito pela equação (91), está representado nas Figura 18 a) e b) em função do campo magnético aplicado e em função da temperatura, respectivamente. Para temperatura de 3 K é necessário aplicar um campo magnético de no mínimo 22 T para que a C_m vá a zero. Já para temperatura de 8 K e acima o campo magnético de 30 T não é suficiente para suprimir toda a contribuição dos mágnons no calor específico.

Utilizando os dados teóricos é possível obter a diferença do calor específico a campo nulo e para com campo magnético externo aplicado. Como é mostrado na Figura 19, se tem um bom ajuste entre a diferença ($C_m(0) - C_m(H)$) do modelo teórico sugerido por Rezende e o medido experimentalmente por S. Boona (BOONA; HEREMANS, 2014) entre campo nulo e campo aplicado de 7 T.

Figura 19 – Calor específico de mágnons calculada para campo magnético nulo e para 7 T. É apresentada a diferença $C_m(0) - C_m(H)$ calculada e comparado com dados experimentais medidos por (BOONA; HEREMANS, 2014).



Partido do bom ajuste da teoria com os dados experimentais para C_m , utilizando os valores de $\gamma = 28 \text{ GHz/T}$ e $D = 4,0 \times 10^{-17} \text{ T} \cdot \text{m}^2$, e utilizando a mesma relação de dispersão adequada é possível obter uma descrição teórica para a condutividade térmica de mágnons no YIG.

2.4.3 Condutividade térmica de mágnons em YIG

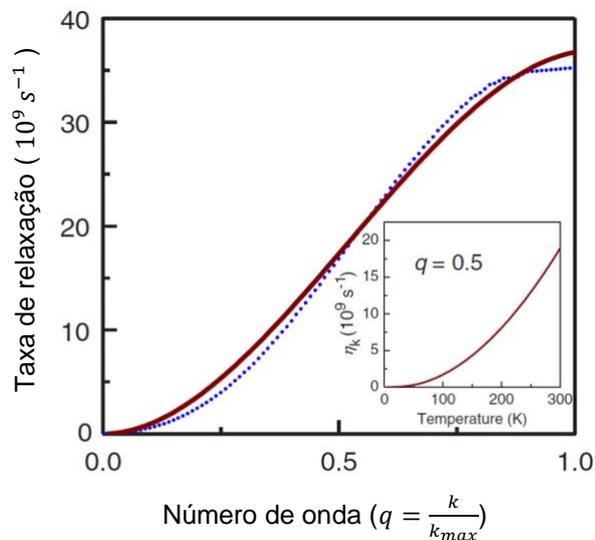
Partindo da equação da condutividade térmica (68), reescrita aqui utilizando a relação de dispersão quadrática na presença de campo magnético e de que $k_m = \pi(\omega_{ZB}/8\gamma D)^{1/2}$:

$$\kappa_m(x) = \frac{k_B}{3\pi^2 (\gamma D)^{1/2}} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^{5/2} \int_{x_0}^{x_{BZ}} \tau_m \frac{x^2 (x - x_0)^{3/2} e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (92)$$

Como visto nas seções anteriores, a taxa de relaxação de mágnons é dada pela soma dos processos de espalhamentos que estão presentes no processo. Com isso o tempo de vida de mágnon pode ser escrita como $\tau_m = \tau_0/\eta_k$, onde τ_0 é o tempo de vida de mágnons para $k = 0$ e $T = 0$ devido a impurezas e outras imperfeições, e η_k é o tempo de relaxação.

A taxa de relaxação tem sido investigada para pequenos números de onda de mágnons no YIG tanto teórica quando experimentalmente. A exemplo disso, medidas detalhadas foram realizadas para $k < 10^6 \text{ cm}^{-1}$ usando a técnica de bombeamento paramétrico de micro-ondas (REZENDE; DE AGUIAR, 1990). Também foi obtido que em monocristais, a taxa de relaxação varia linearmente com k entre $10^6 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ em temperatura ambiente, e ao se estudar a dependência com a temperatura, os dados são bem explicados pelos processos de 3 mágnons descritos acima, onde $\tau_{3m}^{-1} \propto kT$. Contudo, os mágnons que mais contribuem para as integrais que aparecem nas propriedades de transporte têm números de onda maiores e suas taxas de relaxação não foram investigadas em detalhes. Alguns experimentos de micro-ondas com frequências altas indicam que os processos de 4 mágnons dominam a relaxação para $k > 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Estes processos de 4 mágnons para o YIG foram calculados por Rezende e colaboradores (REZENDE; RODRÍGUEZ-SUÁREZ; CUNHA e colab., 2014) utilizando um hamiltoniano com o termo de interação de troca, considerando a aniquilação de dois mágnons e a criação de dois novos mágnons, no qual obtiveram a curva pontilhada em azul da Figura 20. Também foi calculada a taxa de relaxação para um valor de k fixo no meio da zona de Brillouin que apresenta uma dependência com a temperatura de $T^{2.2}$ como mostrado na inserção da Figura 20. Após o cálculo da taxa de relaxação de 4 mágnons foi realizado um ajuste polinomial no qual obteve $\tau_{4m}^{-1} = (10.2 q^2 - 6.5q^3) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

Figura 20 – Taxa de relaxação de 4 mágnons para o YIG calculada (linha pontilhada azul) e ajuste polinomial (linha bordo), retirado de (REZENDE; RODRÍGUEZ-SUÁREZ; CUNHA e colab., 2014).



Considerando a taxa de relaxação no meio da zona de Brillouin, isto é $q = 0.5$, a dependência com a temperatura das taxas de relaxação de 3 e 4 mágnons obtida é dada por:

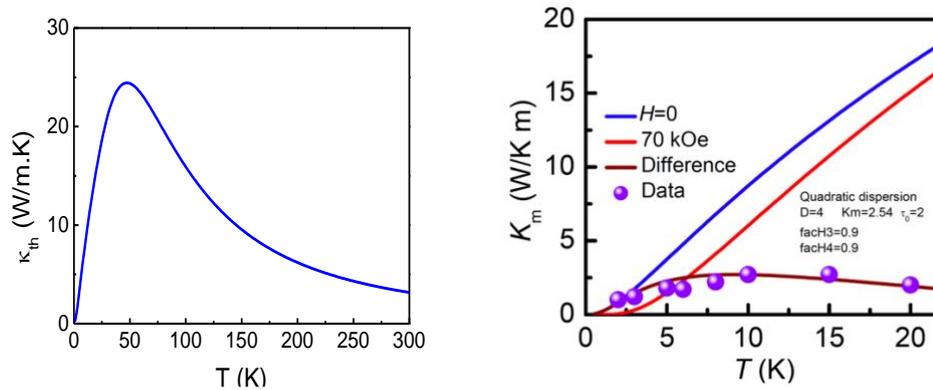
$$\eta_k = \eta_0 \left[1 + c_{H3} 7.5 \times 10^2 q \left(\frac{T}{300} \right) + c_{H4} (7.6 q^2 - 4.9 q^3) \times 10^3 \left(\frac{T}{300} \right)^2 \right], \quad (93)$$

onde c_{H3} e c_{H4} são constantes introduzidas para considerar a redução do amortecimento da onda de spin devido ao campo magnético aplicado. Estas constantes são determinadas ajustando a curva teórica com os dados experimentais. Sendo c_{H4} obtido através do ajuste de duas funções exponenciais para taxa de relaxação calculada numericamente para $0,2 \leq q \leq 0,4$ e para $10 < T < 20$ K com valor igual a $c_{H4} = 0,2 + 0,38e^{-0,3\mu_0 H} + 0,41e^{-0,01\mu_0 H}$ (RATKOVSKI e colab., 2020). Após a obtenção da taxa de relaxação se tem a condutividade térmica para o YIG escrita como:

$$\kappa_m(x) = \frac{k_B}{3\pi^2 (\gamma D)^{1/2}} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^{5/2} \int_{x_0}^{x_{BZ}} \frac{x^2 (x - x_0)^{3/2} e^x}{\eta_k (e^x - 1)^2} dx. \quad (94)$$

Com isto Rezende e López Ortiz (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015) obtiveram uma descrição teórica para o comportamento da condutividade térmica de mágnons κ_m em função da temperatura, como mostrado na Figura 21 a), observa-se que κ_m apresenta um máximo próximo de 45 K com valor de aproximadamente 25 W/m.K. Além disso, os autores compararam seus cálculos com os valores obtidos experimentalmente por S. Boona (BOONA; HEREMANS, 2014). É observado na Figura 21 b) que há um bom ajuste entre os dados calculados e os dados experimentais ao comparar a diferença $\Delta\kappa_m = \kappa_m(0) - \kappa_m(7 T)$, indicando que $\mu_B H = 7$ T não é suficiente para suprimir toda a contribuição de mágnons na condutividade térmica. Rezende sugere que para que haja a redução de 90% na condutividade térmica do YIG em 10 K é necessário se aplicar um campo magnético externo de 30 T.

Figura 21 – a) Condutividade térmica de mágnons (κ_m) calculada para campo magnético nulo em função da temperatura. b) κ_m calculado para campo magnético nulo (em azul) e campo magnético aplicado de 7 T (em vermelho). A diferença ajusta-se aos dados experimentais medidos por Boona (BOONA; HEREMANS, 2014), mostrando que os círculos são $\Delta\kappa_m = \kappa_m(0) - \kappa_m(H)$. Figuras adaptadas de (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015).



Para que seja possível demonstrar que a descrição teórica sugerida, para condutividade térmica do YIG, é a mais apropriada para descrever κ_m é necessário realizar medidas aplicando campo magnético externo maiores que 7 T. Para isto se faz necessário utilizar aparato experimental com alta sensibilidade e reprodutibilidade bem como de uma estrutura apta a gerar campo magnético de até 30 T.

Para a realização das medidas de condutividade térmica em campo magnético superior a 7 T, foi necessário desenvolver de um porta amostras, com a utilização de materiais apropriados, e uma *probe* de medida. A seguir será apresentada a técnica experimental e os desafios encontrados no processo de construção da *probe* de medida e do porta amostras, utilizado nas medidas de condutividade térmica, e a técnica utilizada para a calibração dos termômetros.

3 TÉCNICA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas algumas das técnicas existentes para a medida de condutividade térmica, assim como a metodologia empregada para construção de porta amostra para a realização da medida de condutividade térmica em YIG em campos magnéticos baixos (de até 9 T) e em altos campos (de até 31.4 T), realizadas no Laboratório Nacional de Altos Campos Magnéticos (do inglês National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL)) em Tallahassee – Flórida, USA.

3.1 INTRODUÇÃO

Desde o início da década de 1950, muitos pesquisadores têm dedicado esforços para a caracterização da condutividade térmica e da resistência de contato para materiais na sua forma *bulk*. Durante esse período diversas técnicas para a realização de medidas de condutividade térmica foram desenvolvidas, dividindo-se basicamente em duas categorias: método *steady-state* e o método transiente. No método *steady-state* a medida da condutividade térmica é realizada aplicando uma diferença de temperatura que não varia com o tempo. E o método transiente em que a medida de condutividade é obtida através da relação dos processos de dissipação de energia em função do tempo na amostra. É importante ressaltar que ambas as técnicas apresentam vantagens e desvantagens que dependem das propriedades térmicas do material, dimensões da amostra e o faixa de temperatura em que a medida de condutividade é realizada.

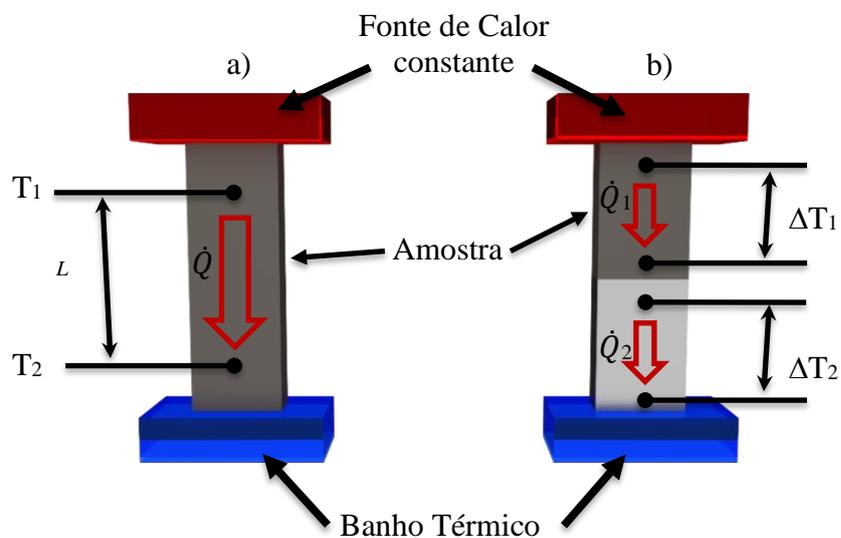
Dentre as técnicas utilizadas no método *steady-state*, destacam-se: a técnica absoluta, a técnica comparativa, o método de fluxo radial, a medida através do plano e a medida no plano. E as principais técnicas utilizadas no método transiente são: potência pulsada, fio quente, fonte de plano transiente, método de laser pulsado para difusão térmica, método 3ω e termorreflexão transitória.

Para materiais na forma de *bulk*, a condutividade térmica é determinada medindo a diferença da temperatura (ΔT) para uma distância sobre um fluxo de calor (\dot{Q}) constante através da amostra. Para estes materiais as técnicas mais utilizadas são as técnicas absoluta e comparativa devido a sua versatilidade, simplicidade e robustez.

A técnica absoluta é usualmente utilizada para amostras com forma retangular ou cilíndrica. Basicamente neste método a amostra é posicionada entre uma fonte de calor e o

banho térmico, como mostrado na Figura 22 a), então a amostra é aquecida por uma fonte de calor com uma potência conhecida constante, e o resultado é uma queda de temperatura ΔT para um determinado comprimento da amostra. Este ΔT é medido por sensores de temperatura após a temperatura lida em cada um deles apresentarem um estado estacionário. Um grande desafio na técnica absoluta é a determinação do fluxo de calor na amostra precisamente. Quando não se tem a precisão necessária para se obter o fluxo de calor através da amostra, a técnica comparativa pode ser aplicada. Neste caso um material com condutividade térmica bem definida é utilizado como referência (Figura 22 b), e então a condutividade térmica do material em estudo é obtida diretamente.

Figura 22 – Representação da medida *steady-state* em que a amostra é posicionada entre uma fonte de calor constante e o banho térmico. a) medida utilizando a técnica absoluta com dois termômetros a uma distância L um do outro, e b) medida com a técnica comparativa, onde se tem uma amostra padrão para a determinação direta da condutividade térmica da amostra. As setas indicam o fluxo de calor na amostra. Figura adaptada de (ZHAO e colab., 2016).



Fonte: Autoria própria (2020)

Em filmes finos, a condutividade térmica de um material é dependente da espessura e da anisotropia. Quando a espessura de um filme fino é menor que o livre caminho médio dos portadores que transportam calor, a condutividade térmica será menor do que no mesmo material na forma de *bulk* e, a capacidade de condução de calor na direção perpendicular (fora do plano) será muito diferente da condução de calor na direção paralela ao plano do filme fino.

Na Tabela 1 é resumido as principais aplicações das técnicas *steady-state* e transiente para a realização de medidas de condutividade térmica em *bulk* e filmes finos.

Tabela 1 – Técnicas de medidas de condutividade térmica mais utilizadas para materiais na forma de *bulk* e filmes finos.

	<i>Bulk</i>	Filmes Finos
<i>Steady-state</i>	Técnica Absoluta; Comparativa; Método de fluxo radial;	Medida Através do Plano; Medida no Plano;
Método Transiente	Fio Quente; Potência Pulsada; Método De Laser Pulsado;	Método 3ω ; Termorreflexão Transitória;

Devido à amostra utilizada para as medidas possuir geometria retangular e as dimensões do local da amostra no equipamento de medidas, optamos pelo emprego da técnica absoluta para realizar as medidas de condutividade térmica.

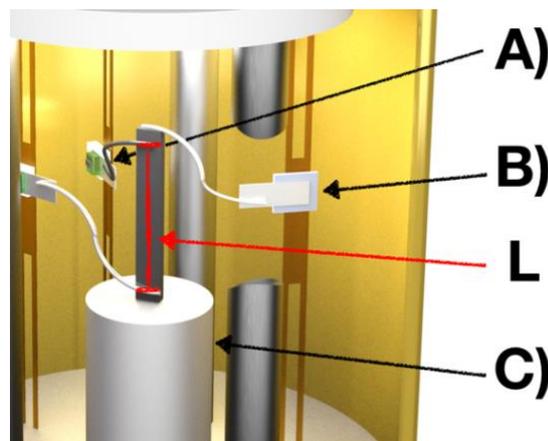
Para a realização da medida, a amostra é posicionada entre um aquecedor e o banho térmico, a temperatura constante, como é mostrado na Figura 23. Nessa configuração a amostra é aquecida, devido ao efeito Joule, por uma potência constante, que por sua vez, gera um gradiente de temperatura na amostra. Conhecendo a potência aplicada no aquecedor, dada pela equação $p = U \cdot i$ (onde i e U são a corrente elétrica aplicada e a tensão medida no aquecedor) e, sabendo que o fluxo de calor que atravessa a amostra é dado pela potência aplicada menos o fluxo de calor perdido para o sistema, é possível obter a condutividade térmica κ através da lei de Fourier da condução de calor:

$$\kappa = \frac{\dot{Q} L}{A \Delta T} \quad (95)$$

$$\dot{Q} = p - \dot{Q}_{loss} \quad (96)$$

onde \dot{Q} é o fluxo de calor que atravessa a amostra, A é a área de seção transversal da amostra, ΔT e L são a diferença de temperatura e distância entre os termômetros, p é a potência aplicada e \dot{Q}_{loss} é o fluxo de calor perdido devido a condução, convecção para o ambiente e radiação.

Figura 23 – Representação da montagem experimental para a medida de condutividade térmica através da técnica absoluta onde A) representa o termômetro, B) o aquecedor, C) o banho térmico e L é a distância entre a posição dos termômetros.



Fonte: Autoria própria (2020)

Um parâmetro importante que deve ser considerado durante o desenvolvimento de um porta amostra adequado, ou na montagem da amostra em um porta amostra comercial, são as perdas de calor que estão envolvidas no processo de medida. Caso seja desprezada a existência de perdas de calor, o valor obtido nas medidas da condutividade térmica pode variar algumas ordens de grandeza dependendo da faixa de temperatura, do material e do equipamento utilizado. A fim de entender melhor como os processos de perda de calor atuam durante a realização da medida, a seguir serão apresentados os conceitos de perdas de calor devido a radiação, convecção para o ambiente e condução.

Os processos de perda de calor possuem diversas fontes e devem ser menores que 2% em um sistema para que este seja considerado eficiente. Para isso é necessário entender como é o funcionamento de cada mecanismo e utilizar ou desenvolver métodos e materiais eficientes para minimizá-los.

3.1.1 Radiação

Uma das formas de perda de calor durante a medida de condutividade térmica pode ocorrer através da radiação. Isto ocorre quando o calor do aquecedor e da amostra é irradiado

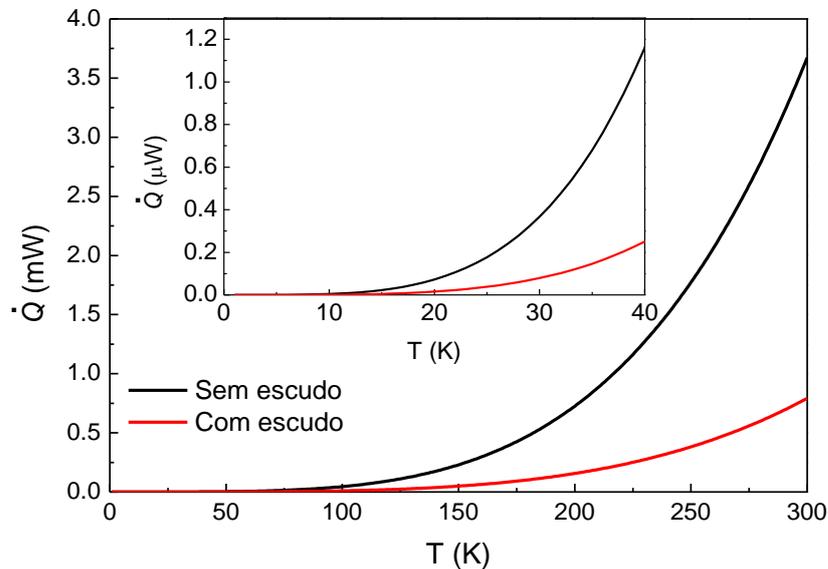
pela superfície. Este comportamento pode ser explicado através da lei de Planck, que afirma que a energia dissipada é proporcional a T^4 e a transferência de calor entre duas placas paralelas no vácuo, com temperaturas distintas (T_1 e T_2) e área superficial A , é dada por:

$$\dot{Q} = \sigma A(T_2^4 - T_1^4) \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_1 \epsilon_2} \quad (97)$$

onde σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$), ϵ_1 e ϵ_2 são a emissividade das placas (WHITE, Guy Kendall; MARTON, 1960). Para um corpo negro, a emissividade é igual a 1,0, para superfícies metálicas a emissividade varia entre 0,01 e 1,0, e para materiais não metálicos a emissividade pode ser aproximada a de corpos negros com seu valor próximo a 0,9. Desse modo, a equação acima (97) pode ser aproximada a $\dot{Q} = \sigma A(T_2^4 - T_1^4)$.

Um método utilizado para minimizar esses efeitos de radiação é a utilização de escudo de radiação (do inglês *radiation shield*) (POPE e colab., 2001), que deve estar em uma temperatura entre a da amostra e a parede do criostato. Estudos mostram que os melhores resultados são obtidos quando o *radiation shield* apresenta o mesmo gradiente de temperatura que a amostra (TALPE e colab., 1991). Para ilustrar como o escudo de radiação minimiza as perdas de calor, na Figura 24 é apresentado \dot{Q} irradiado em função da temperatura para um sistema como o da Figura 22 a), em que a fonte de calor de área superficial de 4 mm^2 atinge uma temperatura 5% acima da temperatura do banho térmico, vale ressaltar que as paredes do criostato estão em temperatura de Hélio líquido. Observa-se que a perda de calor por radiação para a medida sem escudo de radiação é 5 vezes maior em 300 K do que a medida utilizando o escudo.

Figura 24 – Perdas de calor por radiação para uma amostra com duas faces de área de 4 mm² e temperatura 5% acima da temperatura de base na aproximação de corpo negro.



3.1.2 Convecção

Diferente do que ocorre na radiação, na convecção, grande parte do calor gerado pelo aquecedor pode ser perdido através do gás de troca dentro do espaço da amostra. Em sistemas de baixas temperaturas e pressão, onde o livre caminho médio do gás residual é muito maior que o diâmetro do espaço da amostra no criostato, a perda de calor é escrita como (WHITE, Guy Kendall; MARTON, 1960):

$$\dot{Q} = \varpi a P \Delta T \quad (98)$$

onde P é a pressão de gás de troca [mBar], ϖ é uma constante, que apresenta valores de 0,021, 0,044, e 0,012 para as atmosferas de hélio, hidrogênio, e ar respectivamente e, a é o coeficiente de acomodação do gás, que por sua vez apresenta valores que dependem da rugosidade da superfície, sendo igual a 1 para superfícies muito rugosas e de 0,025 para superfícies metálicas polidas.

Considerando duas placas paralelas de área superficial A [m²], o calor conduzido por gás hélio utilizado na maioria dos experimentos em baixa temperatura será dado por (CORRUCCINI, 1959):

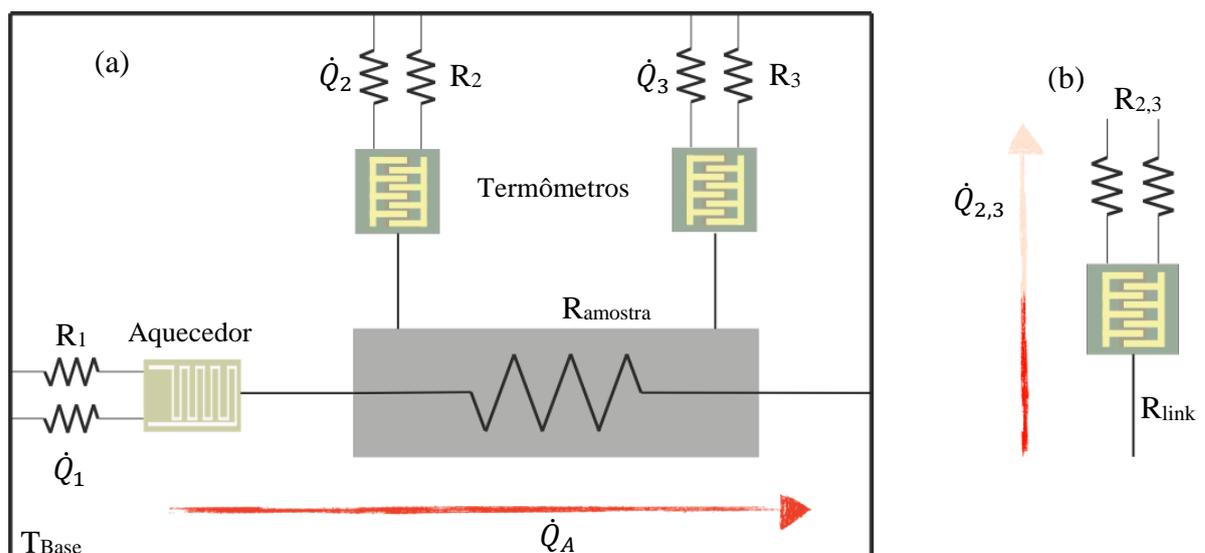
$$\dot{Q} = 0,02 a A P \Delta T \quad (99)$$

Como a perda de calor por convecção é proporcional à pressão de gás de troca, as medidas de condutividade térmica devem ser realizadas em alto vácuo, com pressão menor que 1×10^{-7} mBar e com a utilização de um *radiation shield* para reduzir a diferença de temperatura entre a amostra e a parede interna do criostato, uma vez que geralmente a parede dos criostatos é mantida a temperatura de hélio líquido (4,2 K).

3.1.3 Condução

Outro fator que deve ser considerado na fabricação de um porta amostra adequado para a realização de medidas de condutividade térmica, ou medidas que envolvam a aplicação de um gradiente de temperatura, é a condução de calor que ocorre através dos fios utilizados para os contatos elétricos do aquecedor e dos termômetros, pois parte do calor gerado pelo aquecedor pode ser dissipado para a base do porta amostras onde os fios estão ancorados. Considerando a resistência térmica ($R_T = L/\kappa.A$), o porta amostra pode ser representado por um diagrama de resistências térmicas.

Figura 25 - a) Esquema representativo do circuito para resistência térmica do porta amostra para a condução de calor. Onde o fluxo de calor do aquecedor flui através da amostra até a base fria. b) Para se obter uma boa medida da temperatura é preciso que $R_{link} \ll R_1, R_2, R_3$.



Conforme demonstrado pelas Figura 25 a) e b), o calor aplicado pelo aquecedor flui para a base do porta amostra podendo seguir dois caminhos térmicos distintos. O primeiro ocorre através da amostra (\dot{Q}_A), enquanto o outro percorre através dos fios que aplicam corrente elétrica no aquecedor (\dot{Q}_1). Além disso, também existem outros dois caminhos em que pode haver fluxo de calor, que são os fios utilizados para medição dos termômetros (\dot{Q}_2 e \dot{Q}_3).

Para que o calor flua através da amostra é preciso que a impedância dos fios utilizados para as medidas elétricas seja muito maior do que a da amostra, $\dot{Q}_A \ll \dot{Q}_1, \dot{Q}_2, \dot{Q}_3$. Desse modo, é imprescindível que os termômetros estejam na mesma temperatura do ponto de contato da amostra e que seja possível aplicar o calor sem perdas. Para que isso ocorra, é necessário que a resistência térmica dos fios que conectam a amostra aos componentes de medida (R_{link}) deve ser muito menor que a resistência térmica dos fios das medidas elétricas (R_1, R_2 e R_3).

3.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL

Um dos maiores desafios para a realização de medidas de condutividade térmica através da técnica absoluta é determinar com precisão o calor que flui através da amostra e a diferença de temperatura (ΔT) na amostra. Para garantir que todo o calor gerado pelo aquecedor flua através da amostra, materiais com alta resistência térmica devem ser utilizados, de modo a isolar termicamente os termômetros e o aquecedor presentes no porta amostra.

Basicamente existem dois métodos para medir ΔT com precisão, sendo eles: a utilização de dois termômetros resistivos calibrados em que é medido a temperatura de cada um e, o segundo é utilização de termopares para medir diretamente o gradiente de temperatura. No entanto, os termopares não possuem grande sensibilidade para sistemas em baixas temperaturas, além de não apresentarem reprodutibilidade na presença de campo magnético. Por essa razão, optou-se pela utilização de termômetros resistivos previamente calibrados em função do campo magnético (no range de 0 a 9 T) e um termômetro de referência (previamente calibrado) para calibrar *in-situ* os termômetros até 31,4 T. Para a reprodutibilidade das medidas e minimização de erros o mesmo porta amostra foi utilizado nos dois sistemas.

A seguir serão apresentados os materiais utilizados na construção do porta amostra para a medida de condutividade térmica em altos campos magnéticos assim como a metodologia utilizada para a calibração dos termômetros em função do campo magnético.

3.2.1 Escolha dos Termômetros e Aquecedor

Dependendo da montagem experimental utilizada, diferentes tipos de termômetros podem ser empregados. Para a faixa de temperatura desejada (de 2 a 300 K) foram escolhidos os termômetros resistivos, os quais apresentam uma grande dependência da resistência elétrica com a temperatura, como por exemplo, um aumento considerável da resistência em baixas temperaturas. Ao optar pela escolha de termômetros resistivos pode-se dizer que a medida de temperatura se resume a uma simples medida de resistência. Porém algumas considerações devem ser feitas, tais como:

- Sensibilidade: Para qualquer medida é preciso se obter a menor relação sinal ruído para maximizar a sensibilidade. Em medidas baseadas em termômetros resistivos deve-se escolher aquele que apresente um grande dR/dT . Uma análise mais apropriada mostra que um critério correto é maximizar $\frac{T}{R} \frac{dR}{dT}$ ou $\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$, dependendo do tipo de ruído. Se considerar que a medida de resistência do termômetro é feita com a técnica padrão de baixa frequência com *Lock-in*, a limitação do ruído virá da resolução do equipamento ou do ruído Johnson (PERPELITSA, 2006). Nos dois casos podem ser considerados que o ruído é uma voltagem fixa V_n , exceto quando o ruído Johnson apresenta uma dependência linear com a temperatura.

- Intervalo de Temperatura: Diferentes termômetros podem ser escolhidos dependendo do Intervalo de temperatura que se deseja medir. Para baixas temperaturas a escolha se dá pela resistência do termômetro, pois é muito difícil obter uma medida confiável para valores de resistências maiores que 50 kOhms. Enquanto para altas temperaturas deve-se escolher termômetros com sensibilidade suficiente para realizar a medida desejada.

- Tamanho: A escolha do tamanho dos termômetros deve ser considerada uma vez que é preciso que todos os componentes do porta amostra possuam baixo valor de calor específico. Além disso, ao se usar pequenos componentes o tempo de termalização será reduzido. Outro aspecto importante é que para altas temperaturas as perdas de calor por radiação são minimizadas proporcionalmente com a redução do tamanho dos termômetros, como pode ser visto na equação (97) e na Figura 24.

- Reprodutibilidade: A reprodutibilidade dos termômetros quando submetidos a ciclos térmicos, processo pelo qual os termômetros são submetidos a diversos choques térmicos, é um fator importante. Isso ocorre porque durante o processo de choque térmico ocorre a relaxação e a contração dos parâmetros de rede, aumentando a estabilidade da resistência elétrica dos

termômetros. No nosso caso, os termômetros passaram por choque térmico diversas vezes até que a resistência elétrica em temperatura de ^4He fosse exatamente a mesma.

Considerando estes pontos, os termômetros escolhidos para a realização das medidas de condutividade térmica foram os Cernox[®] modelo CX-1030 por possuírem sensibilidade até temperatura ambiente (“Cernox[®] Specifications”, 2019). Contudo a sensibilidade para a faixa de baixas temperaturas podem ser diferentes dependendo do tipo de encapsulamento usados nos termômetros. Por isso, optou-se pelo uso do chip modelo CX-1030 BG o qual possui fios de ouro soldados diretamente no sensor, facilitando os contatos elétricos e minimizando ruídos. Por não possuírem encapsulamento, o chip possui dimensões de $1,0 \times 0,75 \times 0,3 \text{ mm}^3$ e alta reprodutibilidade sobre ciclos térmicos.

Nas Figura 26 a) e b) e na Figura 27 a) e b) estão apresentados a dependência da resistência com a temperatura a campo nulo e a sensibilidade para os dois sensores escolhidos para compor o porta amostras, o (Cernox X57034) e o (Cernox X68324), respectivamente. Como os Cernox apresentam magnetorresistência que não pode ser negligenciada em temperaturas abaixo de 25 K (BRANDT e colab., 1999) e o método utilizado para a calibração e a conversão de resistência em temperatura em tempo real será tratada em detalhes a abaixo.

Figura 26 – a) Dependência da resistência com a temperatura para o Cernox[®] CX 1030 BG X57034 e b) $|\partial R/\partial T|$ para o mesmo sensor.

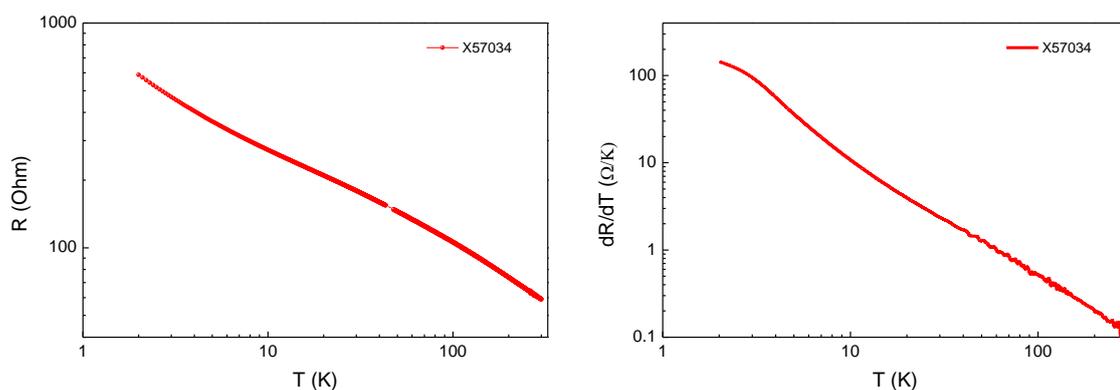
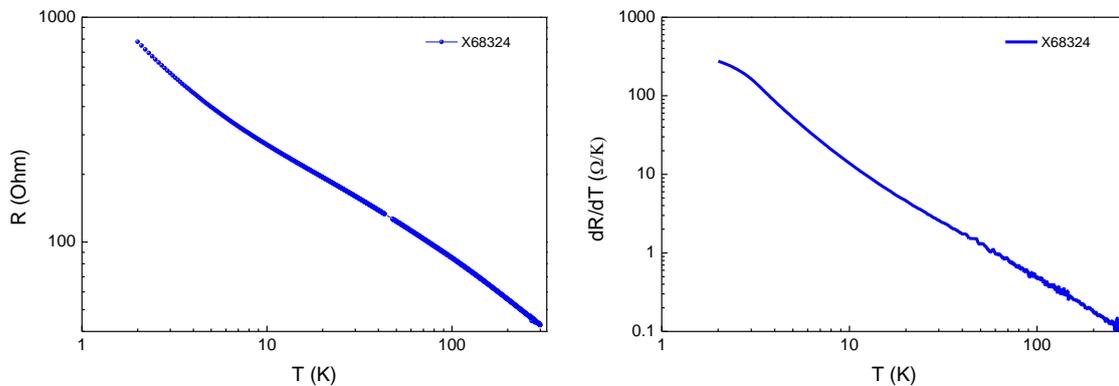


Figura 27 – a) Dependência da resistência com a temperatura para o Cernox® CX 1030 BG X68324 e b) $|\partial R/\partial T|$ para o mesmo sensor.



Para a continuação da montagem do porta amostra, foi necessário escolher o aquecedor a ser utilizado. É importante ressaltar que é através do aquecedor que há a geração do calor que flui através da amostra, responsável pelo gradiente de temperatura que é medido pelos termômetros. Nesse sistema uma corrente I é aplicada no aquecedor, que produz uma taxa de quantidade de calor em função do tempo igual a $\dot{Q} = V \cdot I = R_{aq} I^2$ devido ao efeito Joule. Desse modo, a fim de garantirmos que todo o calor dissipado pelo aquecedor flua através da amostra, algumas considerações devem ser feitas, tais como:

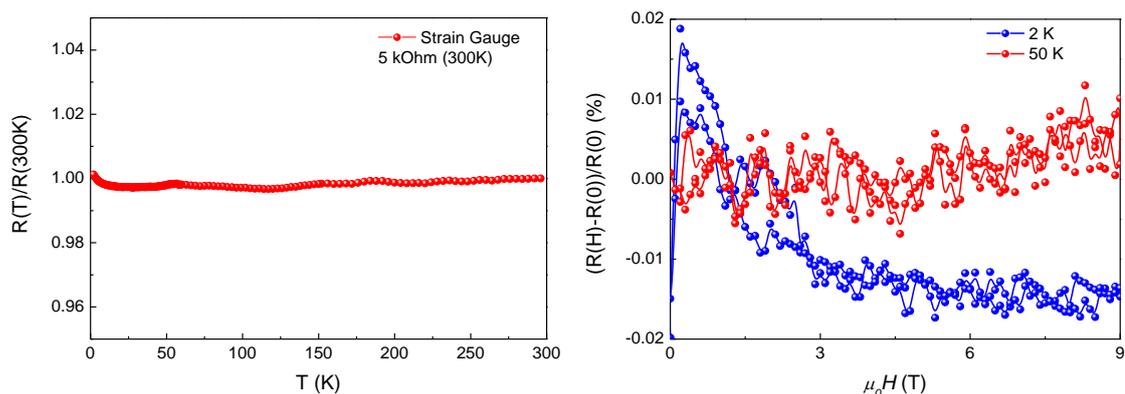
- Valor de Resistência: A escolha do valor da resistência do aquecedor (R_{aq}) é baseada na resistência dos fios que fazem contato elétrico, uma vez que os fios precisam ter alta resistência térmica e elétrica para minimizar as perdas de calor. Como os fios têm uma resistência elétrica elevada, estes também dissipam uma quantidade de calor igual a $\dot{Q} = R_{fio} I^2$, que pode fluir tanto para o porta amostra pelo ponto de ancoramento dos fios quanto através da amostra. Assim, para evitar a indefinição da quantidade de calor que flui através da amostra, deve-se utilizar um aquecedor com $R_{aq} \gg R_{fio}$ para que o calor produzido pelos fios seja desprezível em relação ao calor aplicado na amostra.

- Dependência com a Temperatura e Campo Magnético: Um aquecedor ideal não apresenta dependência com a temperatura nem com o campo magnético, neste caso seria necessário medir apenas a corrente aplicada ou a tensão. Como grande parte dos materiais resistivos apresentam tais dependências, a escolha se dá pelos materiais que apresentem uma pequena variação de seu valor com a temperatura e campo magnético. Com isso, para minimizar os erros durante a medida, tanto a corrente elétrica DC aplicada quanto a tensão elétrica através do aquecedor deve ser medido simultaneamente para se obter \dot{Q} .

- Dimensões: assim como para os termômetros, o aquecedor deve ter seu tamanho reduzido para minimizar o tempo de termalização.

Seguindo os critérios discutidos, o modelo de aquecedor escolhido foi o *strain gauge* com resistência de $5000 \pm 1\% \Omega$, modelo N5K-06-S5054K-50C/DG/E5 da empresa Micro-measurements (“Micro Measurements”, [S.d.]). Para garantir que a resistência do aquecedor seja muito maior que a resistência dos fios que aplicam a corrente, dois *strain gauge* foram conectados em série, resultando em um aquecedor com resistência de 10kOhms. Além disso, o valor de resistência do *strain gauge* apresenta uma pequena dependência com a temperatura e sua magnetoresistência é desprezível como pode ser observado nas Figura 28 a) e b).

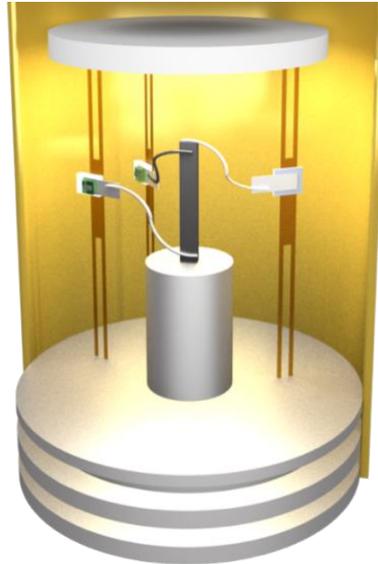
Figura 28 – Medida de a) resistência elétrica em função da temperatura e b) da resistência elétrica em função do campo magnético aplicado para as temperaturas de 2 K e 50 K. Ambas as medidas foram realizadas em um *strain gauge* com resistência de $5000 \pm 1\% \Omega$, modelo N5K-06-S5054K-50C/DG/E5.



3.2.2 Porta amostras

Uma vez definidos os termômetros e o aquecedor a serem utilizados, passamos a desenvolver o projeto para a construção do porta amostras. Para o projeto, optou-se por utilizar um setup experimental como o da Figura 29 que foi desenvolvido com o objetivo de eliminar as possíveis perdas de calor e, que possibilitasse realizar as medidas de condutividade térmica tanto no PPMS como em um criostato com sistema de ^3He .

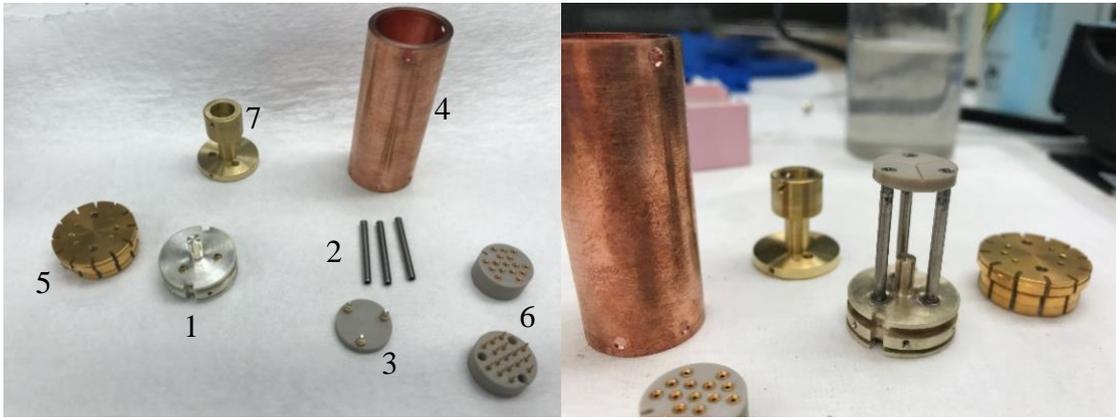
Figura 29 – Esquema do porta amostras para medida de condutividade térmica. Os componentes estão suspensos em uma fita de Kapton o que proporciona isolamento térmico e estabilidade mecânica.



Fonte: Autoria própria (2020)

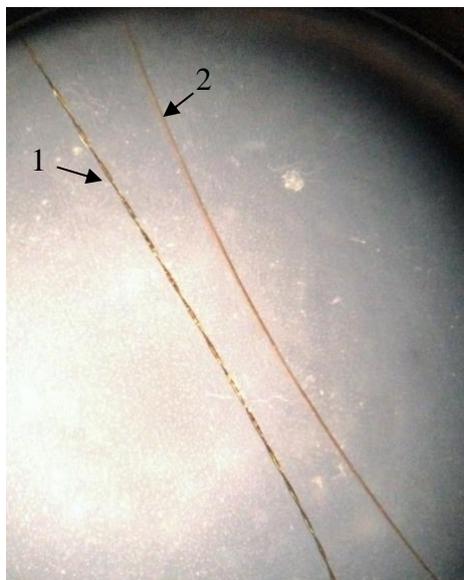
Na Figura 30 são mostrados os materiais utilizados na construção do porta amostras, os quais foram usinados pela oficina mecânica do NHMFL. A utilização de prata como base para o porta amostra se deu devido sua alta condutividade térmica, o que proporciona uma melhor termalização da amostra e o controle de temperatura de base mais sensível (HOFMANN, 1994; SMITH; FICKETT, 1995). Como suporte para suspender os termômetros e o aquecedor foram usadas três hastes de aço inox e uma peça de polímero PEEK (Poli(éter-éter-cetona)), essas peças foram escolhidas devido sua baixa condutividade térmica que auxilia no isolamento térmico dos componentes.

Figura 30 – Materiais utilizados na construção do porta amostras. 1- Base de prata com elevação central para a amostra e para inserir um termômetro de referência. 2- Hastes de aço inox para suporte. 3- Disco de PEEK para fixação das fitas Kapton. 4- *Radiation shield* em cobre. 5- *Puck* para o PPMS. 6- Conectores em PEEK e pinos revestidos com ouro. 7- Adaptador para probes.



Para os contatos elétricos utilizamos fios da liga de platina e tungstênio (PtW, com 92% de Pt e 8 % W), com 25 μm de diâmetro e aproximadamente 2 cm de comprimento na forma de pares contorcidos, conforme observado na Figura 31. O fio de PtW foi escolhido por ser uma liga eletricamente e termicamente resistiva, e possuir baixo valor de calor específico em baixas temperaturas. Além disso, na presença de um campo magnético a liga apresenta maior estabilidade, ou seja, não aumenta drasticamente o valor do calor específico. (HOFMANN, 1994).

Figura 31 – Fotografia à direita (1) um par contorcido de fios de PtW de 25 μm de diâmetro e à esquerda (2) um fio de cabelo.



Fonte: Autoria própria (2020)

Para que os termômetros tivessem um bom contato térmico com a amostra, mas isolados termicamente em relação ao porta amostras, foi utilizada a seguinte montagem:

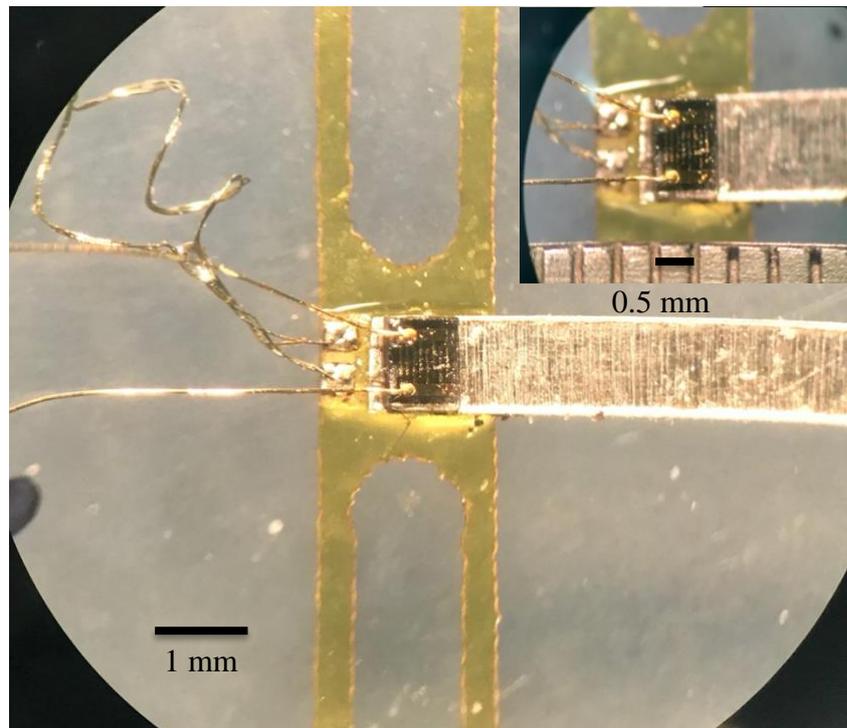
1) Os termômetros foram colados sobre uma folha de prata de 50 μm de espessura, 1 mm de largura (mesma largura que o termômetro) e comprimento de aproximadamente 5 mm.

2) A folha de prata foi colada em um substrato com dois contatos elétricos de cobre (*pads*) com aproximadamente 0,5 mm x 0,25 mm.

3) O substrato foi colado sobre uma fita de Kapton na forma de “H”.

Na Figura 32 é possível observar o resultado da montagem descrita. É importante ressaltar que para colar todas as partes foi utilizado uma camada fina da Stycast[®] 1266 (“LOCTITE stycast 1266: Technical Data Sheet”, 2016), a qual foi deixada em vácuo para retirar as bolhas de ar antes das utilização.

Figura 32 – Fotografia da montagem do termômetro sobre o *pad* de contatos elétricos e a fita Kapton. No inserte a barra de escala é de 0,5 mm.

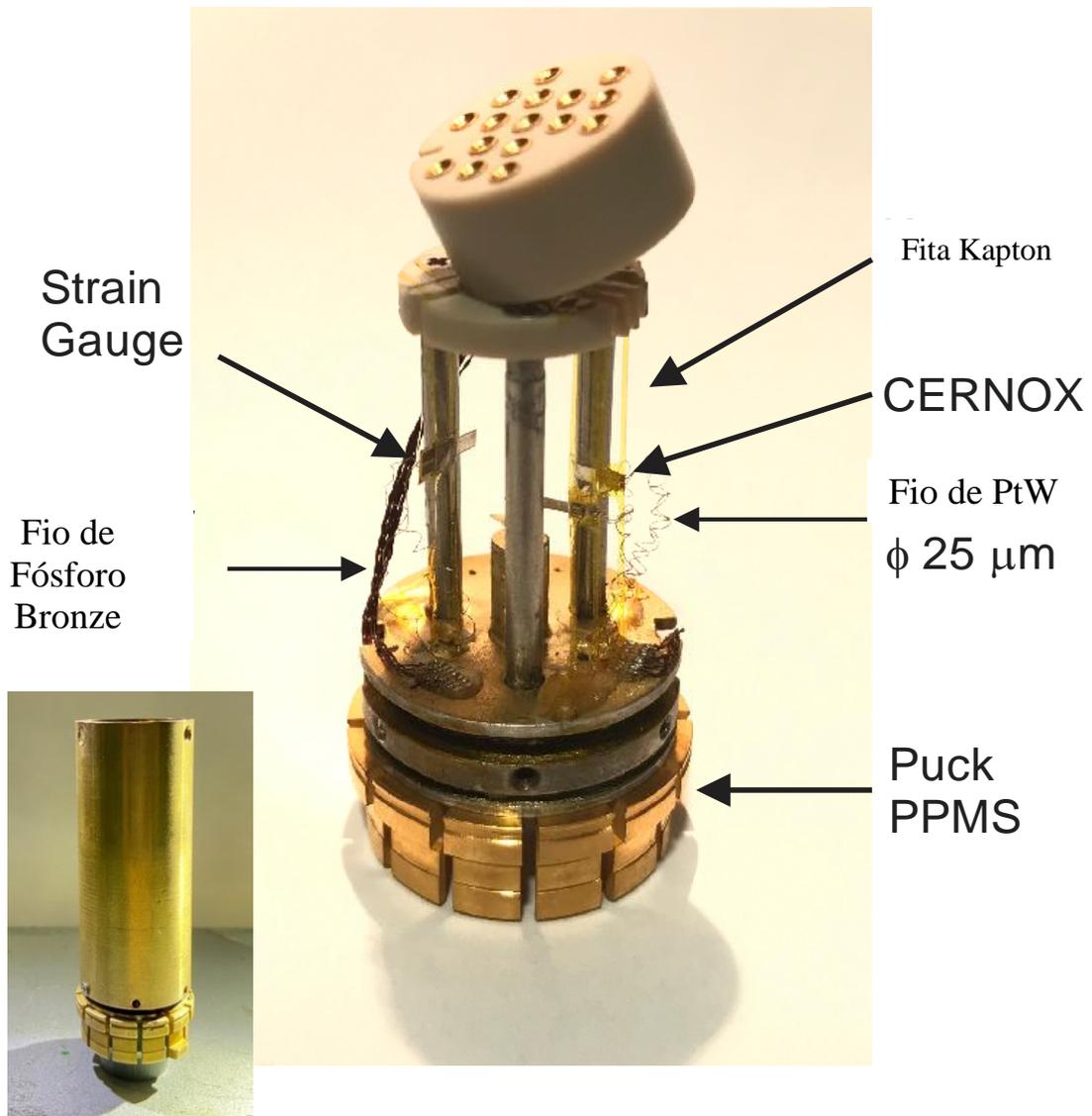


Para a montagem do aquecedor foram utilizados dois resistores em série com o objetivo de garantir que a resistência do aquecedor seja muito maior que a resistência elétrica dos fios utilizados na montagem. Os dois *strain gauges* foram montados um de frente para o outro com uma folha de prata entre eles e então colados na fita de Kapton com Stycast[®] 1266. Este arranjo

foi escolhido de modo que todo o calor produzido pelos resistores fosse dissipado na folha de prata e então transmitido pela amostra.

Ao fim, após a montagem dos termômetros e do aquecedor, as fitas Kapton foram coladas no suporte e na base do porta amostra com Stycast 1266. Na base do porta amostras foram colados dois *pads* para contatos elétricos, onde foram soldados fios de PtW aos fios de fósforo bronze. A Figura 33 apresenta o porta amostras finalizado sobre um *blank puck* de PPMS, e para se ter um bom contato térmico, o *puck* foi parafusado no porta amostras. Como visto no detalhe da Figura 33, foi construído um *radiation shield* em cobre que posteriormente foi metalizado com ouro para evitar oxidação e suavizar a superfície com a finalidade de reduzir perdas de calor por radiação, como descrito na seção 3.1.1.

Figura 33 – Porta amostras utilizados nas medidas de condutividade térmica sobre um *puck* de PPMS.



3.2.3 Equipamentos Utilizados

Para realização das medidas de condutividade térmica foram utilizados dois sistemas diferentes sendo, um *Physical Property Measurement System* (PPMS), da Quantum Design, com uma bobina supercondutora de campo máximo 9 T, com range de temperatura de 1,8 K a 350 K, e uma bomba turbo molecular acoplada. E para as medidas em altos campos magnéticos utilizado um criostato Janis com um sistema de ^3He e um magneto resistivo de bobinas *Bitter* com campo máximo de 31,4 T. Para este sistema foi utilizado uma *probe* dedo frio (do inglês *cold finger*) de ^3He , desenvolvida para as medidas em alto vácuo.

3.2.3.1 Physical Property Measurement System (PPMS):

Para as medidas de condutividade térmica em baixos campos magnéticos, foi utilizado um PPMS modelo 6000 (Figura 34 a) com uma bobina supercondutora de 9 T para controlar a temperatura e o campo magnético. Este sistema apresenta três controles de temperatura no espaço da amostra, sendo um para temperaturas altas e dois para temperaturas baixas. Os termômetros utilizados são um termômetro resistivo de platina (utilizado para temperaturas entre 80 e 350K) e um termômetro com coeficiente negativo de temperatura (para temperaturas entre 1,9 e 100K), montados abaixo dos conectores elétricos. Na Figura 34 b) estão representadas as partes que compõem o controle de temperatura no espaço da amostra.

No PPMS a temperatura que define o método de controle é o ponto de ebulição do ^4He (4,2 K à 1atm). Para temperaturas acima de 4,2 K o sistema resfria o espaço da amostra bombeando vapor de ^4He através do tubo de impedância primário, na base do *cooling annulus* e do lado de fora do espaço da amostra. Na base do espaço da amostra existe um aquecedor que controla a temperatura da amostra e, aquece o vapor de ^4He bombeado. Mesmo quando o espaço da amostra não está sendo resfriado, o sistema mantém um fluxo de hélio de cerca de 6 l/h para manter a temperatura. Em regimes de baixa temperaturas, abaixo de 4,2 K, o modo de controle contínuo de baixa temperatura (CLTC) e o modo *pot-fill* são usados para controlar a temperatura (podendo chegar a 1,9 K). No modo CLTC o gás de ^4He frio é bombeado através do tubo de impedância de fluxo ajustado finamente para restringir o fluxo de gás, enquanto o tubo de impedância primário permanece desligado e, para resfriar o espaço da amostra, o gás é bombeado através do *cooling annulus*. Neste modo há um pré-resfriamento quando a temperatura do espaço da amostra está próximo de 11K, que minimiza os gradientes térmicos no espaço da amostras de modo que se possa manter as temperaturas abaixo de 4,2 K (por tempo indefinido), além de garantir uma transição suave na temperatura de 4,2 K.

Figura 34 – a) Imagem de um PPMS, b) ilustração da probe com a bobina supercondutora e detalhe do espaço da amostra indicando as partes que compõem o controle de temperatura e a posição do *puck* para medidas. Retirado de (DESIGN, [S.d.]; “Family of Instruments”, 2014).



Diferentemente do que ocorre no modo CLTC, no modo *pot-fill* o espaço do *cooling annulus* é preenchido com uma quantidade controlada de hélio líquido (LHe). Quando o sistema se encontra cheio o controle de temperatura é feito através da variação da temperatura de ebulição do ^4He , que por sua vez é controlada através da pressão *cooling annulus*. Por exemplo, para resfriar o espaço da amostra o sistema começa a bombear o gás dentro do *cooling annulus*, reduzindo assim a pressão acima do LHe, e com isso há a redução da temperatura de ebulição. No entanto, para aquecer o espaço da amostra o sistema fecha levemente a válvula por onde o ^4He é bombeado, aumentando a pressão no *cooling annulus* e a temperatura de ebulição. No aquecimento o aquecedor é usado por um curto período para auxiliar o aumento da temperatura.

Além disso, é importante notar que utilizando este modo não é possível realizar experimentos por um longo período devido à quantidade de líquido armazenado.

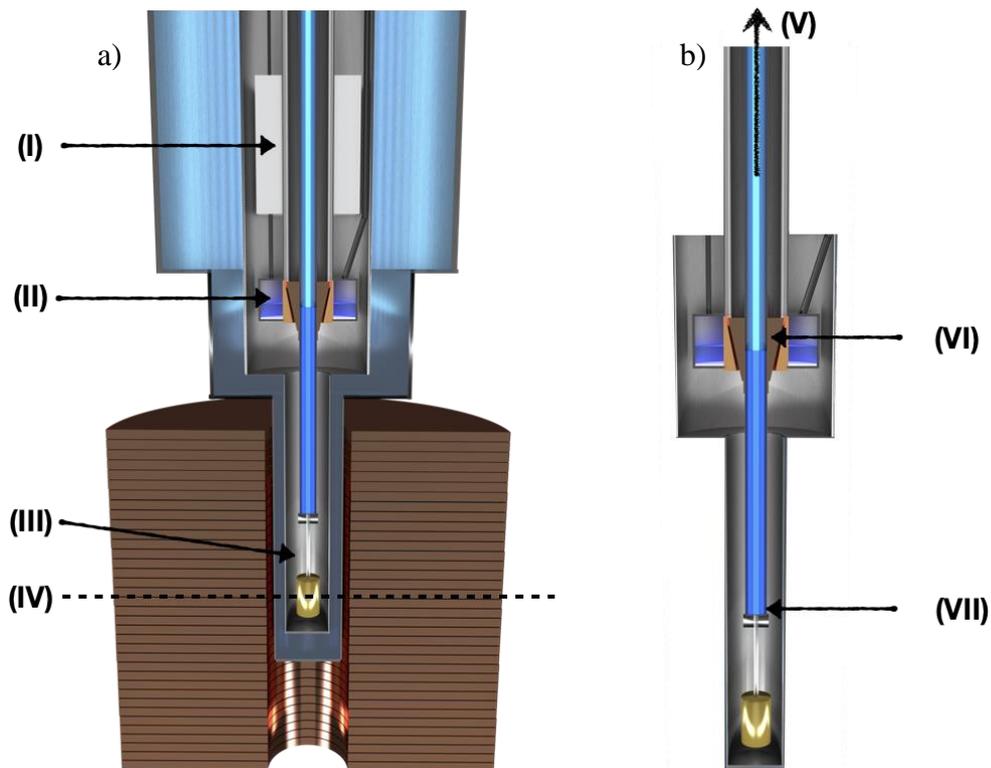
Outro fator importante a ser considerado ao realizar medidas de condutividade térmica no PPMS é que o espaço da amostra é mantido com uma pressão de algumas dezenas de mBar com gás de troca (^4He) o que mantém uma troca de calor entre as paredes do espaço da amostra e a amostra. Com isso se faz necessário a utilização de um bomba turbomolecular para remover o gás de troca mantendo o espaço da amostra em alto vácuo (DESIGN, 2004).

3.2.3.2 Criostato de ^3He em altos Campos Magnéticos

O sistema utilizado para medidas de condutividade para altos campos magnéticos foi um criostato Janis com um inserte de ^3He . Como podemos observar na Figura 35, esse sistema possui um controle de temperatura semelhante ao *pot-fill* existente no PPMS, onde a temperatura é baseada pela pressão do gás, que nesse caso é ^3He . Porém, como não há plantas de liquefação para o isótopo ^3He , que possui temperatura crítica de 3,3 K e é muito mais caro quando comparado com o ^4He , o único método possível para utilizá-lo é em um sistema criogênico de armazenamento fechado do gás.

Para transformar o ^3He da forma gasosa em líquido é necessário um contato térmico entre um reservatório de ^4He (em 1,4 K) e o ^3He . Além disso, é preciso manter a temperatura constante do reservatório e para isso, é necessário um bombeamento contínuo de ^4He com velocidade controlada por uma válvula agulha. Após o ^3He ser condensado no fundo de seu reservatório, pode-se iniciar o bombeamento de modo a reduzir a pressão acima do líquido e com isto reduzir a temperatura crítica do ^3He líquido. Existem dois métodos eficientes para se bombear o ^3He , sendo um com bombas de adsorção internas e o outro com bombas de vácuo externas. No caso, para as medidas de condutividade térmica realizadas neste trabalho foram utilizados os dois métodos, que serão discutidos a seguir.

Figura 35 – Representação do criostato utilizado para as medidas em altos campos magnéticos. Onde em a) se tem representado o sistema de ^3He com uma bomba criogênica, sendo I) o *sorb*, II) o 1Kpot com LHe sendo bombeado constantemente a 1.4K, III) Espaço da amostra ou $^3\text{He pot}$ e IV) o centro do campo magnético do magneto resistivo tipo Bitter. Em b) está representado o esquema da *probe* de ^3He utilizada na medida onde V) aponta por onde é bombeado externamente o vapor de ^3He , VI) o 1Kpot da *probe* em contato térmico com o 1Kpot do criostato e VII) o $^3\text{He pot}$ da probe, o qual tem um link térmico com o porta amostras através de uma haste de prata com 5 mm de diâmetro.



Fonte: Autoria própria (2020)

3.2.3.2.1 Criostato de ^3He com bomba de adsorção interna e bomba de vácuo externa

Para se evitar o uso de bomba de vácuo, bem como os tubos de bombeamento geralmente volumosos, normalmente se opta pela inserção de uma bomba de adsorção a frio dentro do criostato. Desse modo, se mantivermos uma superfície de grande área superficial à uma temperatura baixa, posicionada acima do banho de ^3He ($^3\text{He pot}$), essa superfície bombeará o vapor de hélio, reduzindo a pressão acima do líquido e manterá o ^3He líquido a uma temperatura baixa. Uma bomba criogênica é eficiente quando a pressão acima do líquido é de $\sim 0,2$ mbar, equivalente a uma temperatura no ^3He líquido de aproximadamente 0.3 K.

Como este sistema não é reabastecido constantemente com ^3He , a bomba criogênica (ou *sorb*) irá bombear para seu interior todo o ^3He até o reservatório com o líquido ficar completamente vazio. Quando isto ocorre a temperatura começa subir e basta aquecer o *sorb* para que todo o gás seja expulso de seu interior e condense novamente ao entrar em contato com as paredes frias do criostato, voltando para o ^3He pot. Com isso, o controle de temperatura pode ser feito através do controle da temperatura do *sorb*, o que controla a pressão acima do líquido, e de aquecedores próximos da amostra (HOFMANN, 1994).

Na Figura 35 a) é demonstrada uma representação do sistema ^3He usando no criostato. Neste sistema, o ^4He líquido do criostato atravessa o *sorb* e é depositado em um reservatório, chamado de 1Kpot, que por sua vez é bombeado atingindo uma temperatura de $\sim 1.4\text{K}$. O 1 Kpot está em contato térmico com uma peça de cobre que é utilizada para condensar o ^3He que se depositado no fundo do espaço da amostra (conhecido com ^3He pot). Enquanto espera-se condensar todo o ^3He , que pode levar algumas horas dependendo do sistema utilizado, o *sorb* permanece com temperatura acima de 25K e, após o líquido ser acumulado o aquecedor é desligado e a temperatura do *sorb* começa a reduzir iniciando o bombeamento.

No sistema de ^3He com bomba de vácuo externa, o método de controle de temperatura é semelhante com que os sistemas de bomba criogênica, no entanto o que diferencia é que no lugar do *sorb* se tem uma tubulação que é conectada a uma bomba de vácuo fora do sistema e em temperatura ambiente que irá armazenar o gás em um reservatório. E então a temperatura é controlada através da velocidade de bombeamento do gás.

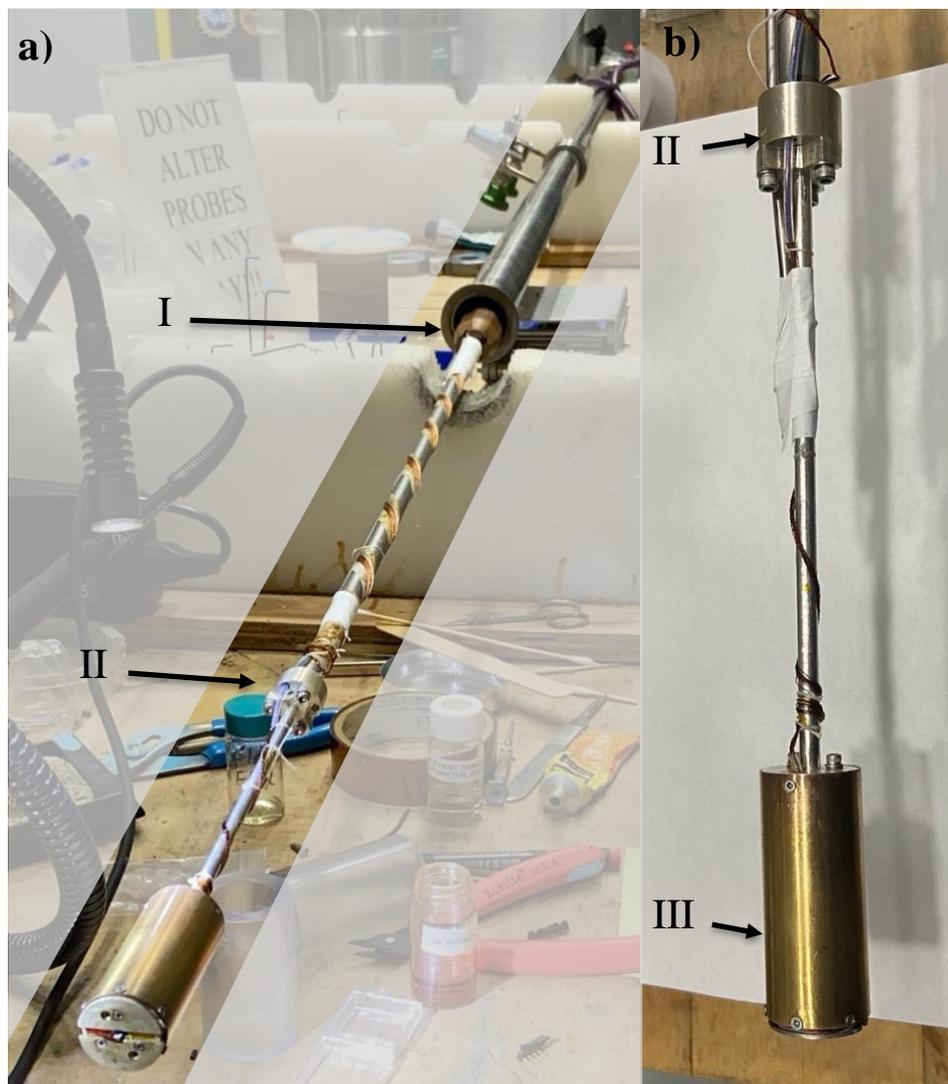
3.2.4 Probe de medida

No sistema de ^3He sabemos que o espaço da amostra contém gás de troca, que é constantemente bombeado pelo *sorb*, e que o experimento de condutividade térmica requer que a medida seja realizada em alto vácuo. Para isto, foi utilizar um baixo volume de ^3He gás, de aproximadamente 5% do volume total de gás (~ 2 litros), para que quando a bomba criogênica iniciasse o bombeamento todo o gás de troca seria adsorvido, não havendo perda de calor por convecção. Esta pequena quantidade de gás de troca se faz necessário para realizar o resfriamento do conjunto, *probe* e porta amostra, quando a *probe* é inserida no criostato.

Como no sistema não há gás de troca para manter a temperatura constante no porta amostras, utilizamos uma *probe* desenvolvida no laboratório NHMFL, na qual, o resfriamento da amostra é realizado por um dedo frio (do inglês *cold finger*) de ^3He ou ^4He . Na Figura 36 a), podemos observar que o 1Kpod da *probe* (I), no qual o gás de ^3He é condensado e então

depositado no ^3He pot (II). E para que ocorra a condensação de ^3He no interior da *probe* é necessário um bom contato térmico entre o 1Kpot do criostato e o 1Kpot da *probe*. Neste sistema, o controle de temperatura do ^3He pot da *probe* é realizado através do bombeamento externo em que é utilizado um sistema de manuseio de gás que contém uma bomba limpa do tipo parafuso e uma bomba turbomolecular para reduzir a pressão de gás no interior do dedo frio.

Figura 36 – a) Fotografia da *probe* utilizada na medida de condutividade térmica em campos magnéticos até 31.4 T. b) link térmico entre a base do dedo frio e o porta amostra. I) o 1Kpot, II) ^3He pot e III) porta amostra com o *radiation shield*.



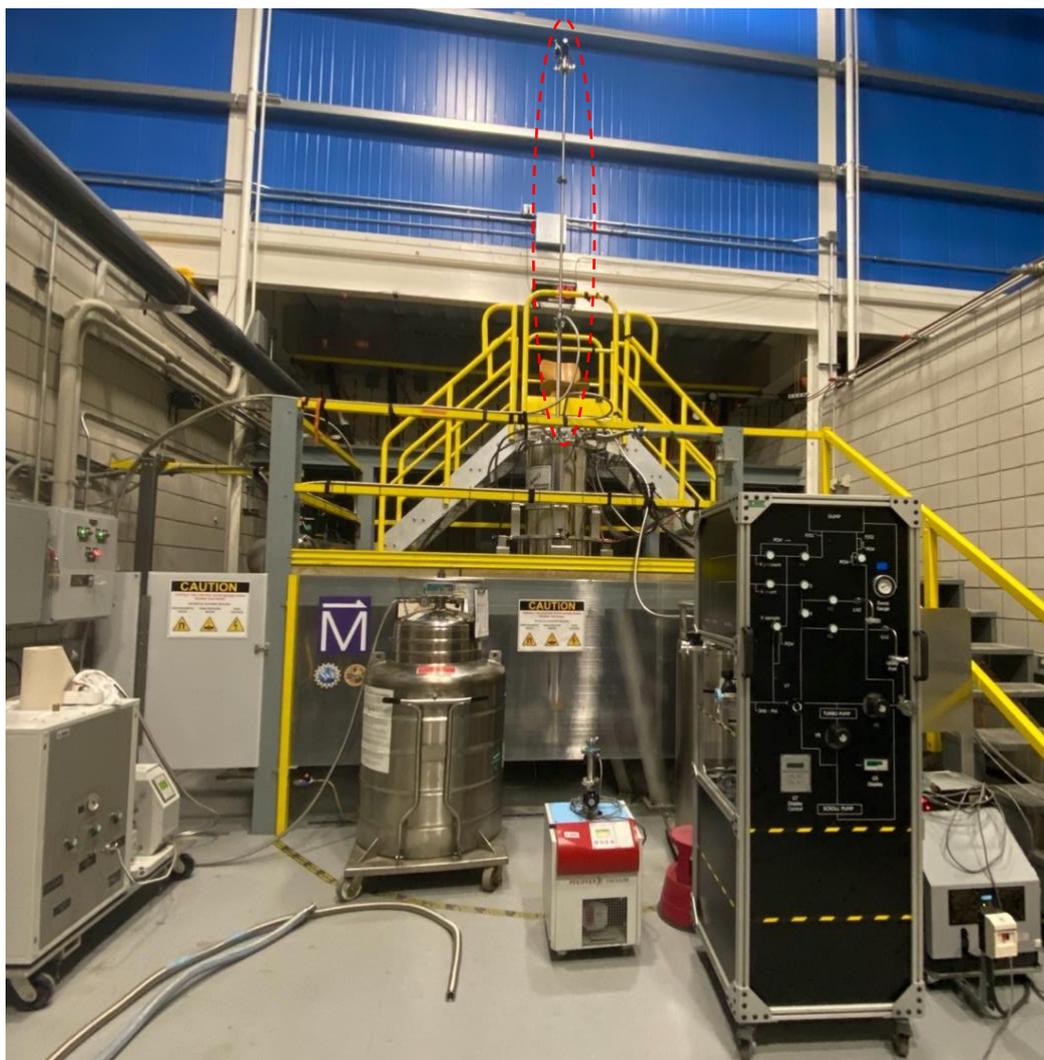
Para o resfriamento do porta amostras, link térmico entre o ^3He pot da *probe* e o porta amostra, foi feito através de uma haste de prata de 5mm de diâmetro como mostra a Figura 36

b), a prata foi utilizada devido a alta condutividade térmica. Neste sistema foi possível realizar medidas na faixa de temperatura de 2 a 45 K.

Para minimizar ruídos durante a realização das medidas, devido a vibrações da fiação utilizada para os contatos elétricos, os fios foram colados em toda a extensão da *probe* sobre papel de seda utilizando verniz GE. O verniz GE possui alta condutividade térmica e é um bom isolante elétrico, o que auxilia para evitar curtos elétricos. No total 16 pares contorcidos de fios de fosforo bronze foram utilizados para as medidas e controle de temperatura da *probe*.

Na Figura 37 é apresentada uma fotografia da célula 9 (do inglês *cell 9*) do NHMFL, na qual foram realizadas as medidas de condutividade térmica em YIG até 31,4 T utilizando um magneto resistivo tipo Bitter (“Magnets from Mini to Mighty”, [S.d.]). No detalhe da Figura 37 é possível observar a *probe* de medida antes de ser inserida no criostato.

Figura 37 – Fotografia da célula 9 no NHMFL com o sistema de hélio 3. No detalhe pode-se observar a *probe* de medida antes de ser inserida no criostato.

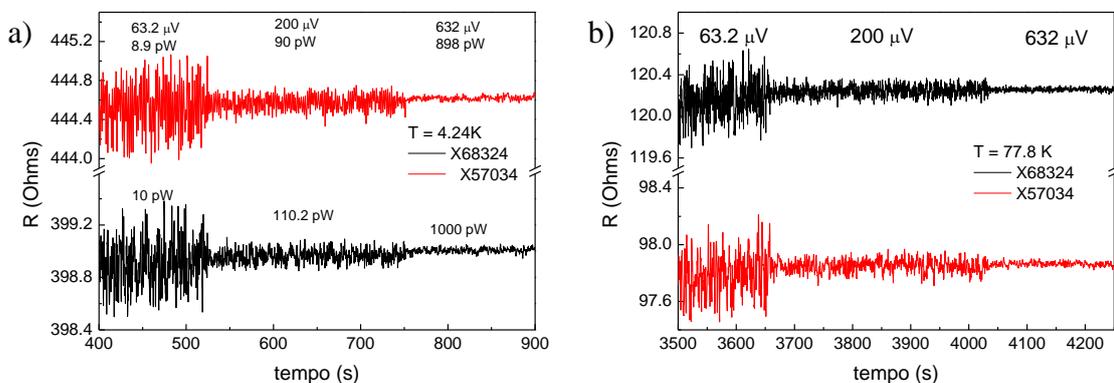


3.2.4.1 Instrumentos de Medida

Para obter o valor da potência aplicada no aquecedor optou-se por utilizar o método de quatro pontas, no qual aplicamos uma corrente elétrica em dois contatos para então medir a voltagem no aquecedor nos outros dois contatos. Para aplicar uma corrente DC no aquecedor foi utilizado uma fonte de corrente Keithley 6221 AC/DC (*Current Source Meter*), que apresenta alta precisão e baixo ruído, e para medir a voltagem foi utilizado um nanovoltímetro Keithley modelo 2182A, que possibilita medir a voltagem com baixo ruído.

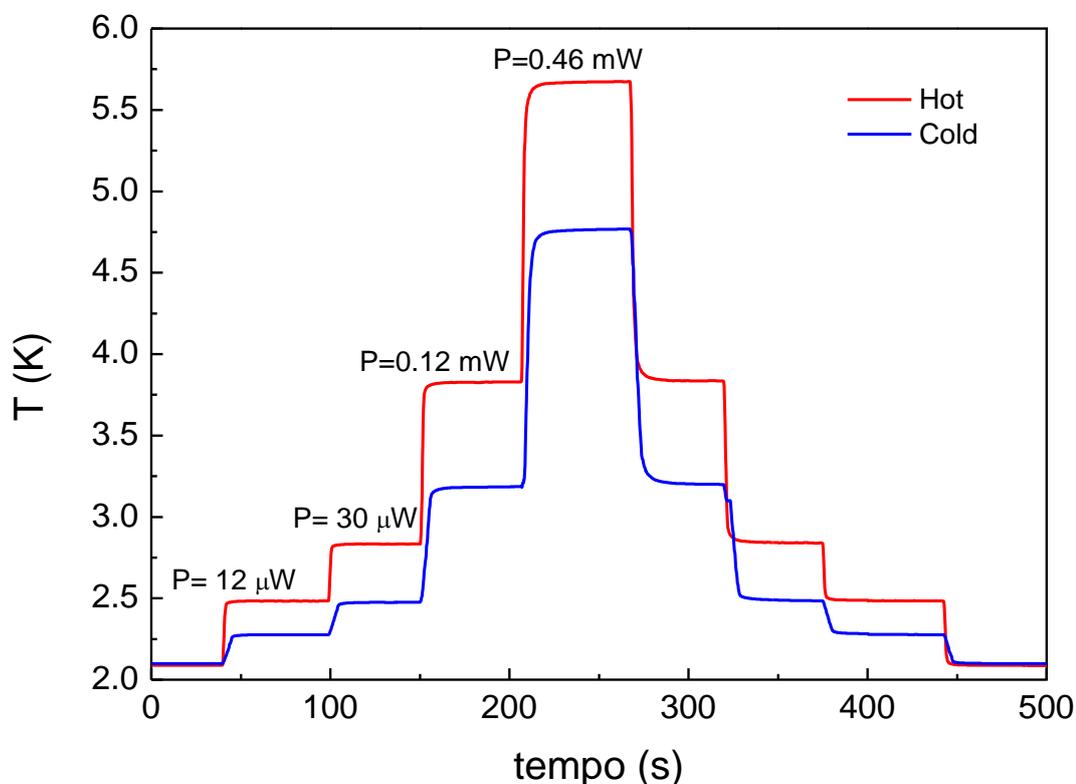
Para as medidas de resistência dos termômetros, foi utilizado o Lake Shore 370 AC *Resistance Bridge* com o amplificador 3716L *Low Resistance Scanner* o qual realiza medidas de resistência AC em 4-pontas com alta precisão com pequenas correntes de excitação. Durante as medidas foram mantidas a excitação no modo voltagem constante, com valor selecionado conforme a faixa de temperatura. Na Figura 38 podemos observar o comportamento da resistência dos Cernox em função da voltagem de excitação, onde o valor da excitação foi variado buscando minimizar o auto-aquecimento dos termômetros.

Figura 38 – Medida da resistência dos Cernox para diferentes voltagens de excitações em a) 4.2 K e b) 77.8 K.



Um exemplo de medidas é apresentado na Figura 39 que representa a variação de temperatura na amostra em função da potência aplicada no aquecedor. Para este teste a temperatura de base do PPMS foi fixada em 2,1K e campo magnético nulo. Isto nos mostra a importância de manter o ΔT menor que 5% do valor da temperatura de base da amostra, uma vez que ao aplicar uma potência elevada a amostra irá aquecer e a temperatura de base poderá variar devido à distância ou à posição do termômetro que mede a temperatura de base.

Figura 39 – Medida de temperatura em função da potência aplicada no aquecedor em uma amostra de YIG. A temperatura de base do PPMS foi mantida constante em 2,1 K.



3.2.5 Calibração dos termômetros em Campos Magnéticos

Os termômetros resistivos escolhidos para compor o porta amostras foram os Cernox modelo 1030 BG que apresentam magnetorresistência não desprezível, principalmente em campos magnéticos altos (BRANDT e colab., 1999) . No entanto, diversos autores acabam desprezando a dependência da resistência dos termômetros com o campo magnético por considerarem “pequena”, desse modo acabam propagando erros experimentais em suas medidas.

Como a nossa montagem experimental tem como objetivo de medir a contribuição da condutividade térmica de mágnons no YIG, a qual é suprimida na presença de campo magnético, caso não fosse realizada a calibração correta dos termômetros a pequena variação de $\kappa(H)$ poderia ser superestimada ou então subestimada devido à medida incorreta do ΔT .

Basicamente a calibração consiste em realizar medidas da resistência em função do campo magnético ($R(H)$) com um termômetro de referência e, pode ser feita de duas maneiras:

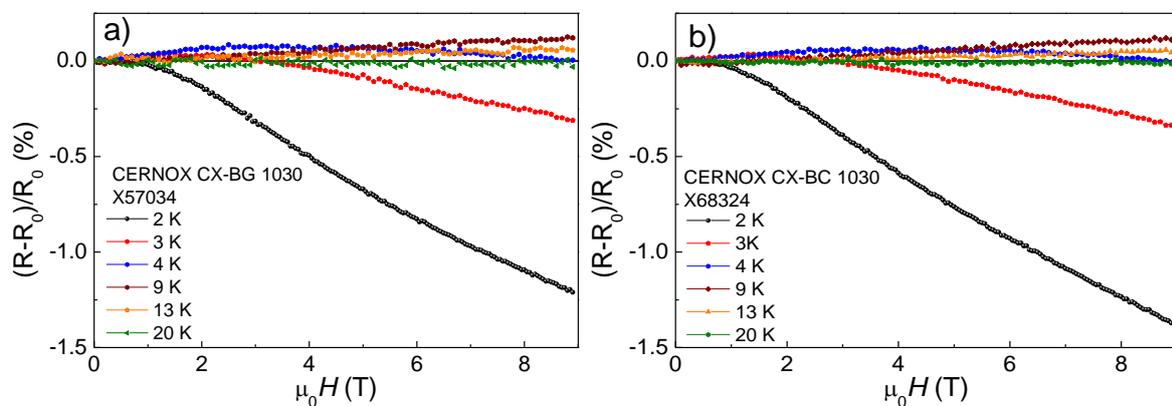
- i) fixando o campo magnético e variando a temperatura no range escolhido;

ii) fixando a temperatura e variando o campo magnético.

Nesse trabalho, optamos em calibrar os termômetros através do método de fixar a temperatura e então medir a resistência em função do campo magnético $R(H)$. Para garantir que a posição dos termômetros em relação ao campo magnético fosse a mesma durante a calibração e durante as medidas, a calibração dos termômetros foi realizada após a finalização do porta amostras.

Na Figura 40 são apresentadas as medidas realizadas no PPMS variando o campo magnético até o campo máximo de 9 T com passo de 0,1 T dos termômetros Cernox CX-BG 1030 números de série X57034 e X68324. Foram realizadas medidas até 25 K, garantindo que para temperaturas superiores a 20 K a magnetorresistência fosse desprezível. Observa-se que para temperaturas abaixo de 13 K a magneto resistência é mais acentuada, sendo necessário um maior detalhamento de medidas nesta faixa de temperatura.

Figura 40 – Magneto resistência dos Cernox CX-BG 1030 utilizados no porta amostras em função da temperatura para campo magnético até 9T. a) X57034 e b) X68324.



Após a obtenção dos dados de calibração, a temperatura em função da resistência é convertida através de uma simples combinação linear dada por:

$$\log(R) = \sum_{n=0}^N a_n [\log(T)]^n \quad (100)$$

ou em termos da combinação linear de polinômios de Chebyshev dada por:

$$t_n(x) \equiv \cos(n \arccos(x)) \quad (101)$$

onde $t_0(x) = 1$, $t_1(x) = x$, $t_2(x) = -1 + 2x^2$, $t_{n+1}(x) = 2xt_n(x) - t_{n-1}(x)$ e $x = \log(T)$. Combinando a equação (101) com a (100) se tem uma função da resistência e a temperatura através dos polinômios de Chebyshev para um valor de campo fixo. Para obter o valor da temperatura para um dado $R(T, H)$, é necessária uma equação que relacione as duas variáveis tal como:

$$\log(R) = \sum_{n=0}^N c_n(H)t_n(x) \quad (102)$$

onde $c_n(H)$ são os coeficientes com dependência magnética e independentes da temperatura e $t_n(x)$ são coeficientes independentes do campo magnético. Este método para conversão de resistência em temperatura na presença de campo magnético foi proposto por Nathanael Fortune e colaboradores (FORTUNE e colab., 2000).

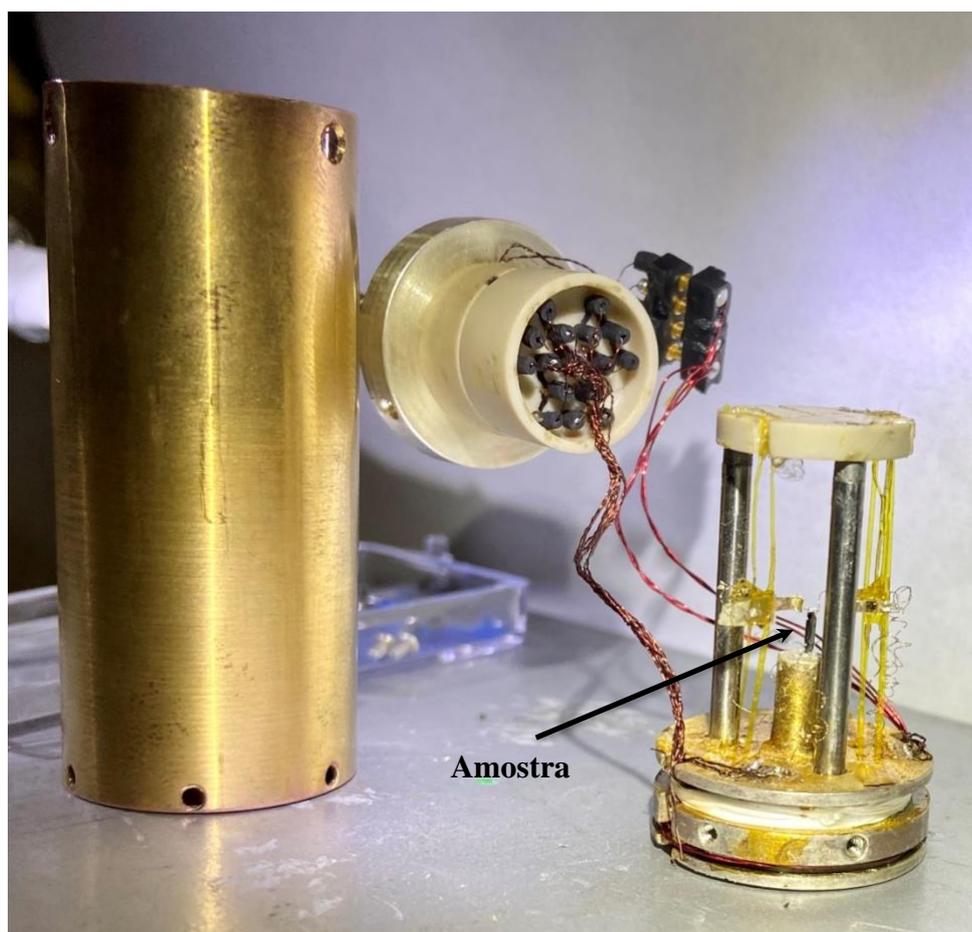
Através de ajustes da equação (102) nas curvas de resistência em função da temperatura, para cada valor de campo magnético fixo, se obtêm os índices c_n em função de H . E com estes índices a campo fixo é possível, com a interpolação dos índices c_n , obtendo o valor de T para cada valor de R medido. Tendo em vista este método foi construído um programa em Labview no qual se faz a leitura do valor de campo magnético, então realiza uma interpolação dos valores de resistência para este valor de campo, obtendo uma curva R vs T e por fim com a leitura do valor de resistência do termômetro se obtêm a T através de um interpolação desta curva. Além disso realizadas suavizações para minimizar os erros na interpolação.

A calibração *insitu* tem em vista o mesmo método para converter a resistência em temperatura, o que diferencia é que geralmente se realiza a medida com a potência desligada e em seguida se realiza a medida com a potência ligada, assim ao fim das medidas é necessário converter as medidas com potência através dos dados das medidas sem potência aplicada.

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das medidas de condutividade térmica medidas em campos baixos (de 0 a 9 T) e em altos campos magnéticos (até 31,4 T), realizadas no PPMS e no magneto resistivo do tipo Bitter, respectivamente. Desse modo, para garantir que não houvesse divergência entre as medidas realizadas, optou-se por utilizar o mesmo porta amostras e os mesmos equipamentos de medidas. Uma fotografia do porta amostras, com a amostra posicionada é apresentado na Figura 41. A amostra utilizada foi de YIG monocristalino com orientação preferencial [110] obtida comercialmente pela Airtron-Litton Ind., que foi cortada e polida obtendo as dimensões de $4.0 \times 0.85 \times 0.48 \text{ mm}^3$.

Figura 41 – Fotografia do porta amostras com a amostra posicionada no local para medidas.



Para a realização das medidas é necessário se ter um excelente contato térmico entre os termômetros, o aquecedor e a amostra, de modo a eliminar a resistência de contato. Para isto, foram utilizados fios de prata para contatos térmicos entre os termômetro e aquecedor com a

amostras, com diâmetro de 0,1 mm, colados com epóxi de prata H20E (Epotek (SHEET, 2014)). A distância entre o ponto de medida dos termômetros na amostra foi de 3,0 mm, o mesmo epóxi foi utilizado para a fixação da amostra no porta amostras. A escolha da epóxi H20E foi devido sua alta condutividade térmica e alta resistência mecânica.

Durante a aquisição de dados, são realizadas as medidas das temperaturas nos dois pontos de contato com a amostra e a potência aplicada no aquecedor. Com estas duas grandezas é possível obter a resistência térmica do material através da razão entre a diferença de temperatura (ΔT) medida pelos dois termômetros, e a potência (P) aplicada no aquecedor, dada por:

$$R_{th} = \left(\frac{\Delta T}{P} \right) \quad (103)$$

Com as dimensões da amostra e a distância entre os termômetros, é possível converter a medida de resistência térmica em condutividade térmica, a qual é dada pela distância entre os termômetros (l) dividido pela área de seção transversal da amostra ($w \times t$) e a resistência térmica R_{th} :

$$\kappa_{th} = \left(\frac{l}{w \cdot t} \right) \frac{P}{\Delta T}. \quad (104)$$

Para realizar a aquisição de dados em tempo real durante a medida foram desenvolvidos programas em Labview. Os quais coletam os dados gerados pelos equipamentos, tais como: temperatura de base, valor do campo magnético aplicado, resistência dos termômetros, voltagem no aquecedor; além de realizar a conversão da resistência $R(T, H)$ em temperatura, por meio das tabelas de calibração dos termômetros em função do campo magnético aplicado, e realizam o controle de temperatura do sistema.

Dentre os programas desenvolvidos, um deles foi criado com o objetivo de controlar e adquirir os dados das medidas no PPMS juntamente com equipamentos externos devido o programa e a eletrônica original do PPMS não atender as necessidades da medida. Já, o segundo programa foi desenvolvido para realizar as medidas no magneto com campo magnético máximo de 31,4 T. Este segundo programa se diferencia do utilizado no PPMS por realizar o controle de temperatura no próprio programa.

Após a programação em Labview foi possível iniciar a coleta de dados das medidas de resistência térmica. Esta fase foi dividida em duas etapas: a primeira realizada no PPMS como uma fase de testes, a qual foi necessária para realizar os ajustes nos programas e para definir os parâmetros utilizados durante a medida; a segunda etapa foi realizada utilizando um criostato Janis com inserte de ^3He e uma *probe* contendo um sistema fechado de ^3He do tipo dedo frio e um magneto resistivo de campo magnético máximo 31,4 T.

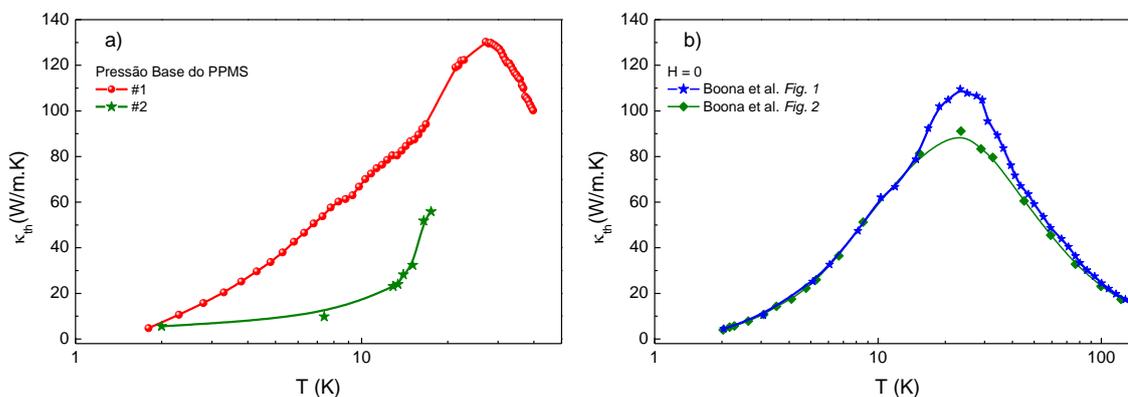
A seguir serão apresentados os resultados obtidos nas duas etapas, iniciando com as medidas realizadas no PPMS com campo magnético máximo de 9 T, apresentando com detalhes as medidas realizadas em baixas temperaturas em função do campo magnético, além de algumas dificuldades encontradas durante as medidas. Na sequência serão apresentadas as medidas realizadas em campo magnético máximo de 31,4 T. E por fim, a análise dos dados será realizada comparando os dados experimentais com a teoria de condutividade térmica de mágnons descrita nas seções anteriores.

4.1 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM BAIXOS E ALTOS CAMPOS MAGNÉTICOS

As medidas em baixos campos magnéticos foram realizadas utilizando um PPMS com uma bobina supercondutora de campo magnético máximo de 9 T. Para o controle de temperatura foi utilizado o modo CLTC, descrito na secção 3.2.3.1, que garante a estabilidade da temperatura durante todo o tempo necessário para a realização das medidas.

Nesta etapa algumas dificuldades foram encontradas para realização das medidas, uma vez que a reprodutibilidade dos resultados não era obtida. Este comportamento foi atribuído ao fato de que a pressão de base do gás de troca não era constante no PPMS, variando toda vez que o sistema era resfriado. Desse modo, as propriedades térmicas da amostra eram afetadas, uma vez que a pressão do gás de troca influencia na perda de calor (conforme descrito na secção 3.1.2). Na Figura 42 a) é possível observar duas medidas realizadas em YIG em função da temperatura com a pressão de base do gás de troca no PPMS, observa-se que os dados representados por esferas vermelhas possuem comportamento diferente do apresentado pelas estrelas verdes. Na Figura 42 b) também são apresentados duas medidas realizadas por S. Boona para uma mesma amostra (BOONA; HEREMANS, 2014), em que se pode observar uma variação do valor máximo obtido de κ_{th} .

Figura 42 – Medida da condutividade térmica em YIG realizada no PPMS. a) apresenta duas medidas de κ_{th} utilizando a pressão de base do PPMS. b) É apresentado duas medidas de condutividade térmica para uma amostra de YIG realizada por Boona (BOONA; HEREMANS, 2014) em campo magnético nulo.



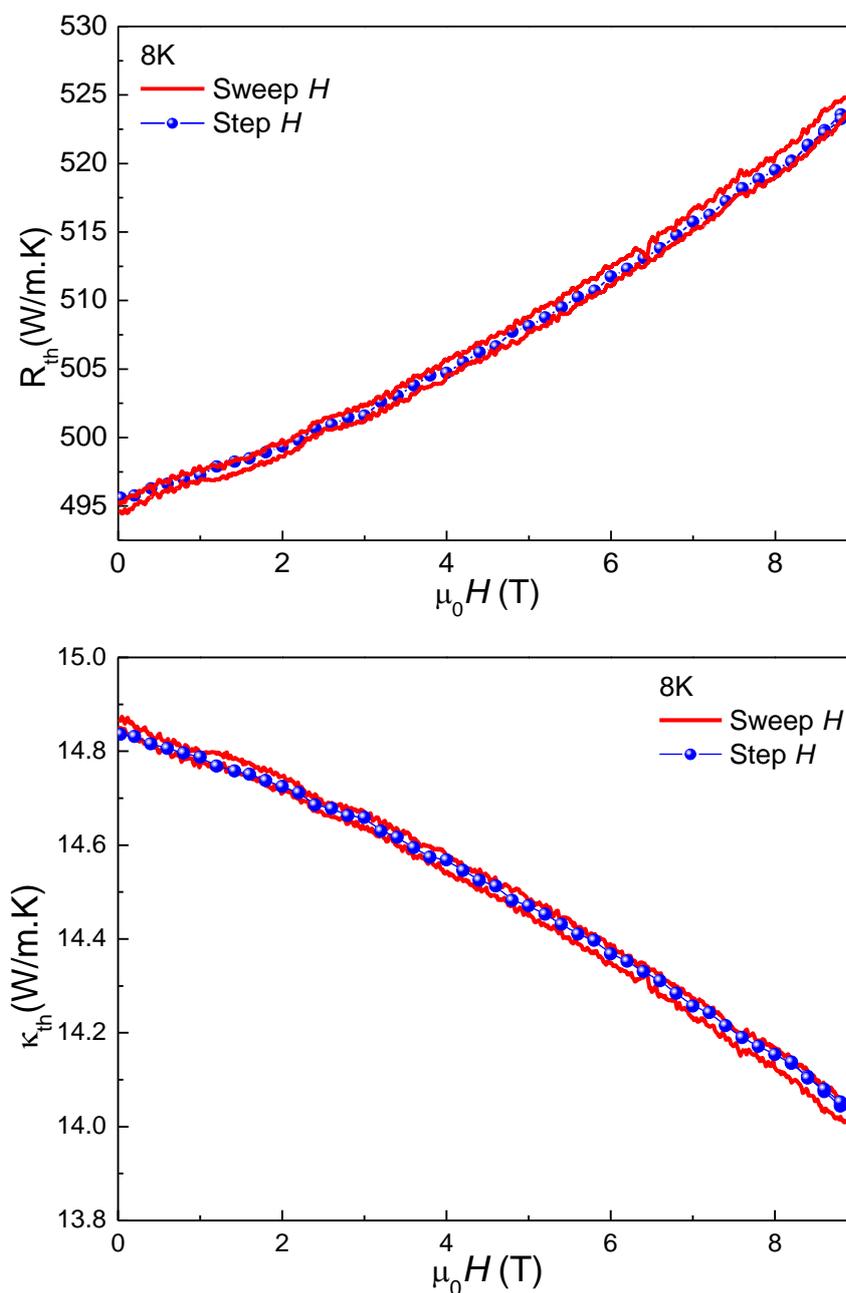
Para contornar este problema, passamos a utilizar uma bomba de vácuo turbomolecular acoplada ao PPMS, a qual foi mantida constantemente acionada. Desse modo, foi possível obter alto vácuo no espaço da amostra removendo o gás de troca.

Diversos ciclos foram realizados utilizando a bomba turbomolecular, nos quais a amostra foi resfriada de 300 K a 1,8 K, realizadas medidas, e então novamente aquecida, até 300 K, para o desligamento da bomba turbomolecular e a realização de purga de gás hélio no espaço da amostra. Com isso, foi possível verificar a reprodutibilidade das medidas de resistividade térmica.

Após ter sido verificada a reprodutibilidade das medidas, foram então realizadas medidas comparativas de R_{th} em função de $\mu_B H$, utilizando os modos *steps* e contínuo. No modo *steps*, o campo magnético foi variado de 0 a 9 T, com intervalo de 2 T. Neste modo o campo magnético permanece fixo até que a medida de resistência térmica seja realizada e então vai para o próximo valor de $\mu_B H$. No modo de medida contínuo, o campo magnético é variado com uma taxa constante de 100 Oe/s (0,6 T/min) e os dados são coletados simultaneamente até atingir o campo magnético máximo.

Nas Figura 43 a) e b) são apresentadas as medidas de R_{th} e a κ_{th} da amostra de YIG em 8 K, respectivamente. Para ambos os modos de medidas, observa-se que os valores obtidos são semelhantes, existindo uma pequena diferença atribuída à variação do campo magnético (dB/dt) durante a medida no modo contínuo.

Figura 43 – a) Medida da resistência térmica dada pela equação (103) para temperatura de 8 K variando o campo magnético em *steps* e no modo contínuo. b) Medida de condutividade térmica em função do campo magnético em 8 K. Onde foi varrido o campo magnético em *steps* e continuamente obtida pela equação (104)(102).

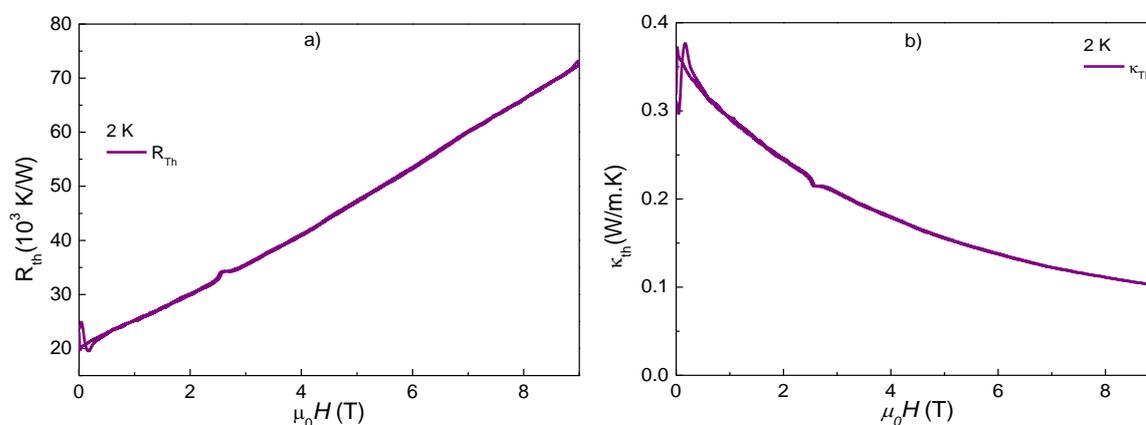


Os resultados observados nas Figura 43 a) e b) são importantes devido ao magneto resistivo utilizado nas medidas em altos campos apresenta melhor eficiência energética no modo contínuo. Neste caso, foi utilizado o mesmo modo e taxa de variação de H para realização das medidas no PPMS. Após escolhido o método utilizado para a variação de H , os dados para

as diferentes temperaturas foram obtidos da seguinte forma: definida a temperatura a ser medida, foi aguardado um intervalo de tempo suficiente para a termalização da amostra, isto é, até que os dois termômetros apresentassem valores estáveis, e então iniciada a coleta de dados em função do campo magnético. Para minimizar possíveis erros na calibração dos termômetros, medidas com a potência aplicada e sem a potência aplicada no aquecedor foram realizadas, para então utilizarmos o valor de diferença de temperatura, dado por $\Delta T = \Delta T(P) - \Delta T(0)$, no cálculo da resistência térmica. Com isto, foi verificado que o valor de $\Delta T(0)$ é na ordem de poucos milikelvins.

Nas Figura 44 a) e b) são apresentados os dados obtidos nas medidas de resistividade e condutividade térmica, respectivamente, para a temperatura de 2,0 K. Como podemos observar, ambas as curvas apresentaram um comportamento exponencial, sendo do tipo crescente para a curva de resistividade em função do campo magnético ($R_{th}(H)$), e decrescente para a curva de condutividade em função do campo magnético ($\kappa_{th}(H)$). Além disso, é observado, na Figura 44 b), uma redução de 73% no valor de κ_{th} com campo magnético aplicado de 9T, evidenciando a necessidade de campo superiores a 9 T para que haja supressão total da componente magnética de κ_{th} .

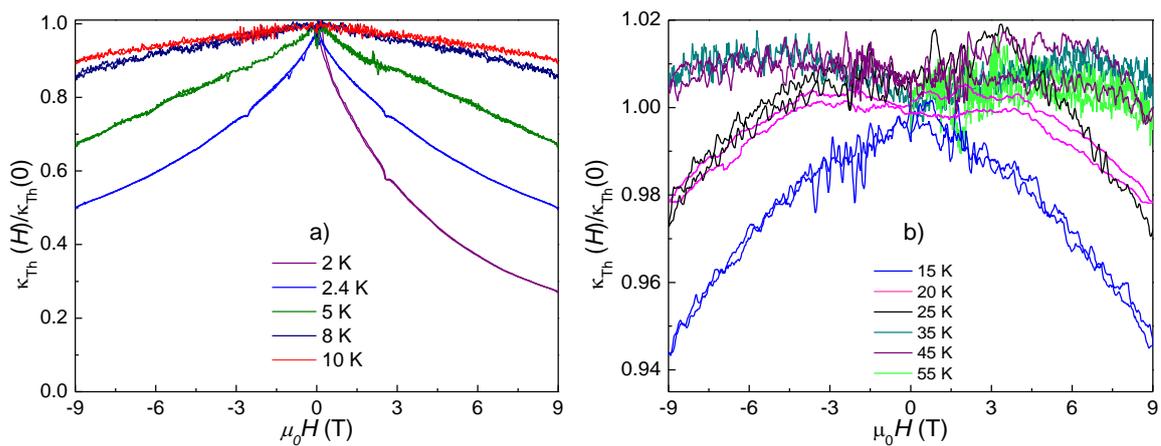
Figura 44 – Medidas de a) resistência térmica e b) condutividade térmica em YIG em 2.0 K. Em b) é possível observar um decaimento exponencial da condutividade térmica em função do campo magnético aplicado. Nesta temperatura observa-se uma redução de 73% de κ_{th} para o campo magnético aplicado de 9 T, o qual não é suficiente para suprimir toda a contribuição da condutividade térmica de mágnons (κ_m).



Medidas de κ_{th} em função do campo magnético foram realizadas para diferentes temperaturas. Para melhor visualização, na Figura 45 a) é apresentado a razão $\kappa_{th}(H)/\kappa_{th}(0)$ para

temperaturas entre 2 e 10 K. Como é observado, nesta faixa de temperatura o decaimento em $\kappa_{th}(H)$ apresenta um comportamento exponencial e conforme há o incremento da temperatura ocorre uma redução do decaimento da κ_{th} para o campo magnético máximo aplicado de 9 T como observado para $T = 10$ K em que a redução de $\kappa_{th}(H)$ é de apenas 10% em campo máximo.

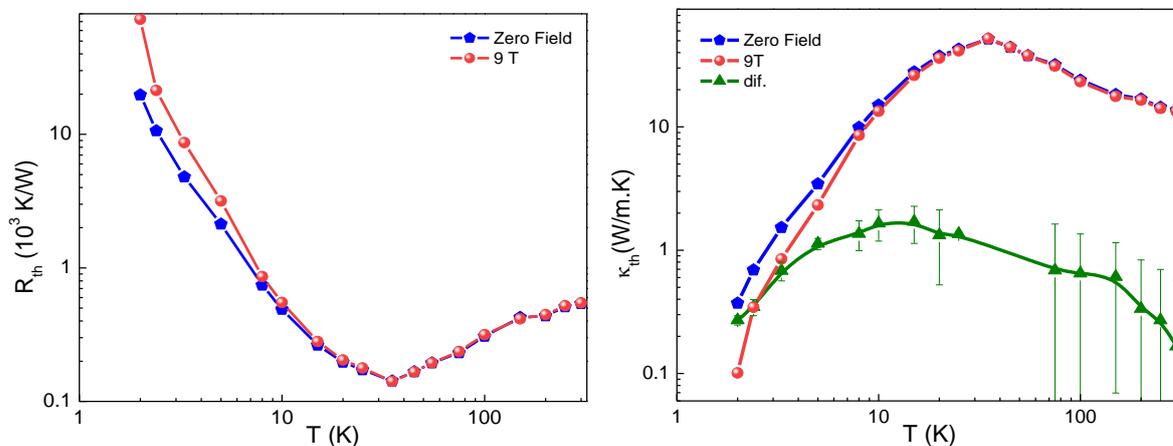
Figura 45 – Representação da condutividade térmica $\kappa_{th}(H)/\kappa_{th}(0)$ a) temperaturas entre 2 e 10 K, b) entre 15 e 55 K.



Para temperaturas acima de 10 K, $\kappa_{th}(H)$ não apresenta um decaimento exponencial. É observado que para as temperaturas de 15 e 20 K, Figura 45 b), há o surgimento de um “ombro” na região de 3 T e para temperaturas acima de 25 K, há um incremento no valor de κ_{th} passando por um máximo em $H = 5$ T e então reduzindo com o aumento da intensidade de $\mu_B H$.

Nas Figura 46 a) e b) são apresentadas as medidas de R_{th} e κ_{th} obtidas para $2,0 \leq T \leq 300$ K para $\mu_B H = 0$ e 9T. É observado que κ_{th} apresenta valor máximo de 51,95 W/m.K próximo à temperatura de 35 K. Na Figura 46 b) é apresentada a diferença entre $\kappa_{Th}(0)$ e $\kappa_{Th}(9T)$, $\Delta \kappa_{Th} = \kappa_{Th}(0) - \kappa_{Th}(H)$, que possui valor máximo de 1,6 W/m.K em $T = 16$ K.

Figura 46 – a) Resistência térmica em função da temperatura em YIG. b) condutividade térmica para o YIG para campo nulo e 9 T, mostrando a diferença $\Delta\kappa_m$ entre as curvas.



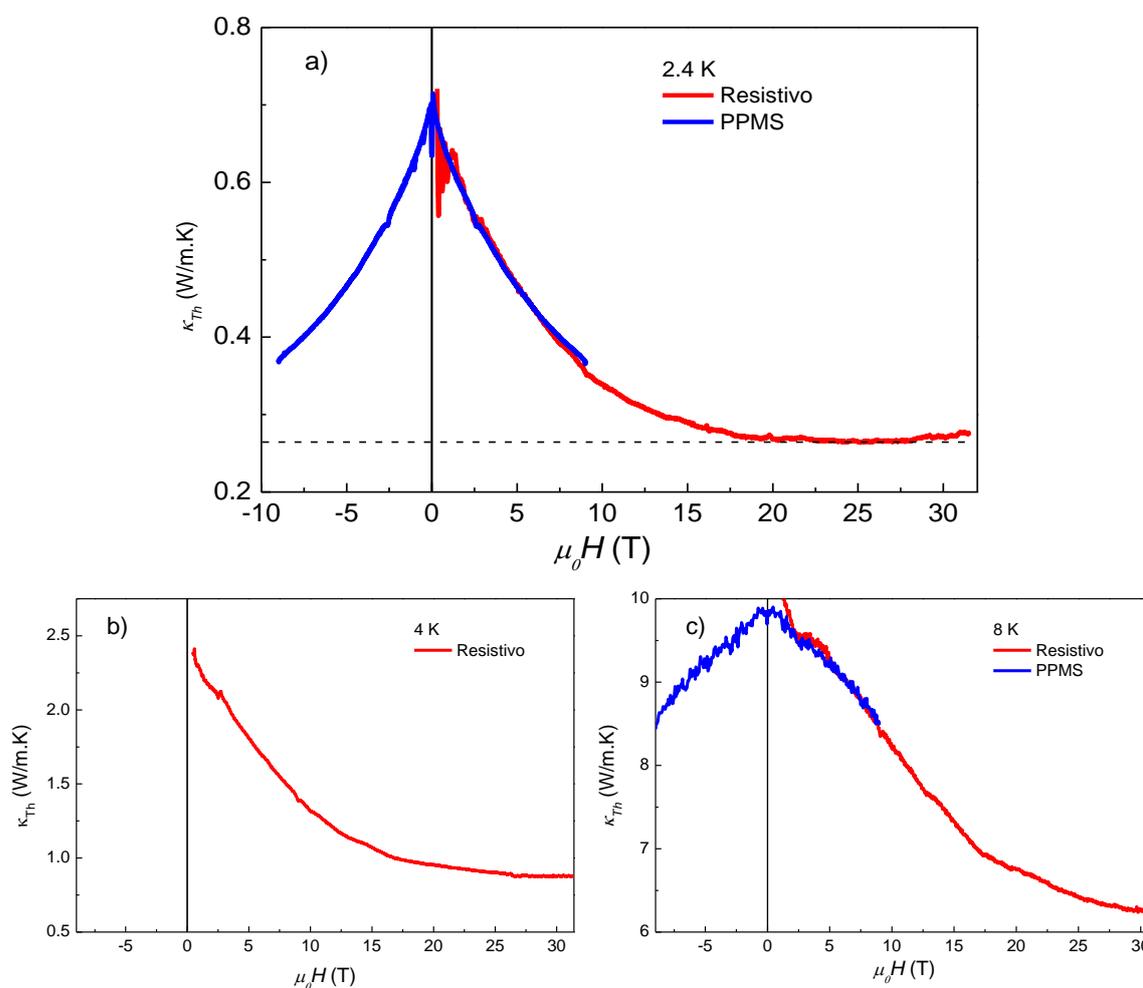
Para a realização das medidas em altos campos magnéticos foi utilizado um criostato Janis com um sistema de ^3He e um magneto resistivo, de campo magnético máximo de 31.4 T. A probe utilizada para a realização da medida é do tipo dedo frio de ^3He . Para o controle de temperatura no porta amostras foi utilizado um LakeShore 370 AC Resistance Bridge, um termômetro de base Cernox modelo CX-AA 1030, previamente calibrado em função do campo magnético e um fio de manganina resistivo de 25 Ohms utilizado como aquecedor, montados na base do porta amostras.

A calibração dos termômetros de medida para esta faixa de campo magnético foi realizada *in situ*, isto é, fixando a temperatura de base e então realizadas as medidas $R(H)$ com o aquecedor desligado. Após a calibração dos termômetros, o aquecedor foi ligado com uma potência adequada para se obter um ΔT de no máximo 5% da temperatura de base, desse modo, após a termalização da amostra, foi possível iniciar as medidas de resistência térmica. O campo magnético na faixa de 3 a 30 T foi variado com uma velocidade constante de 0,6 T/min e para campos magnéticos menores que 3 T e maiores que 30 T, a taxa de variação foi reduzida gradativamente com o intuito de reduzir a variação do campo magnético com o tempo (dB/dt). No entanto, mesmo com velocidade de variação do campo magnético reduzida, ocorre uma mudança abrupta em $\mu_B H = 0$ gerando as oscilações observadas na faixas de campo entre 0 e 5 T, como pode ser observado na Figura 47 a), para as medidas realizadas até 31,4 T. Devido a estas oscilações, as medidas realizadas em campos baixos (PPMS) são fundamentais.

Na Figura 47 a) são apresentados os resultados obtidos da medida de κ_{Th} em função do campo magnético até 31,4 T para temperatura de 2,4 K. Como podemos observar, o

comportamento de κ_{Th} apresenta o mesmo decaimento exponencial observado na medida no PPMS. No entanto, nota-se que para campos magnéticos superiores a 20 T não houve uma variação na κ_{Th} , indicando a supressão total da contribuição dependente do campo magnético da condutividade térmica. Para as temperaturas de 4 e 8 K também podemos observar, nas Figura 47 b) e c), a variação exponencial da condutividade térmica em função do campo magnético. No entanto para essas temperaturas nota-se que a $\kappa(H)$ se torna constante para $\mu_B H$ em aproximadamente 26 e 31 T, respectivamente.

Figura 47 – a) Medida da condutividade em 2.4 K. É possível observar que para campos magnéticos superiores a 20 T não há variação da condutividade térmica. Em b) é apresentada a medida de condutividade térmica para em 4 K e c) em 8 K realizada até 31,4 T.



Na Figura 48 a), b) e c) são apresentadas as medidas de κ_{Th} em função do campo magnético para as temperaturas de 12, 16 e 20 K, respectivamente. É possível observar que κ_{Th} não apresenta uma redução exponencial nesta faixa de H . Além disso, é observado que o campo

magnético de 31,4 T não foi suficiente para suprimir toda a contribuição da componente magnética de κ_{Th} , indicando a necessidade de aplicar campos magnéticos mais intensos para tal supressão. É possível observar na Figura 48 b) e c) que para as temperaturas de 16 em 20 K κ_{Th} passa de um regime constante na região entre 0 e 5 T para um regime de redução aproximadamente linear para campos magnéticos acima de 5 T. Já para as temperaturas de 35 e 45 K, Figura 49 a) e b), é observado um aumento de κ_{Th} com H , passando por um máximo para $\mu_B H \sim 7,5$ T, seguido de uma redução aproximadamente linear com H .

Figura 48 - Medida de condutividade térmica para a) 12,0 K e b) 16,0 K e c) 20,0 K, realizada até 31,4T.

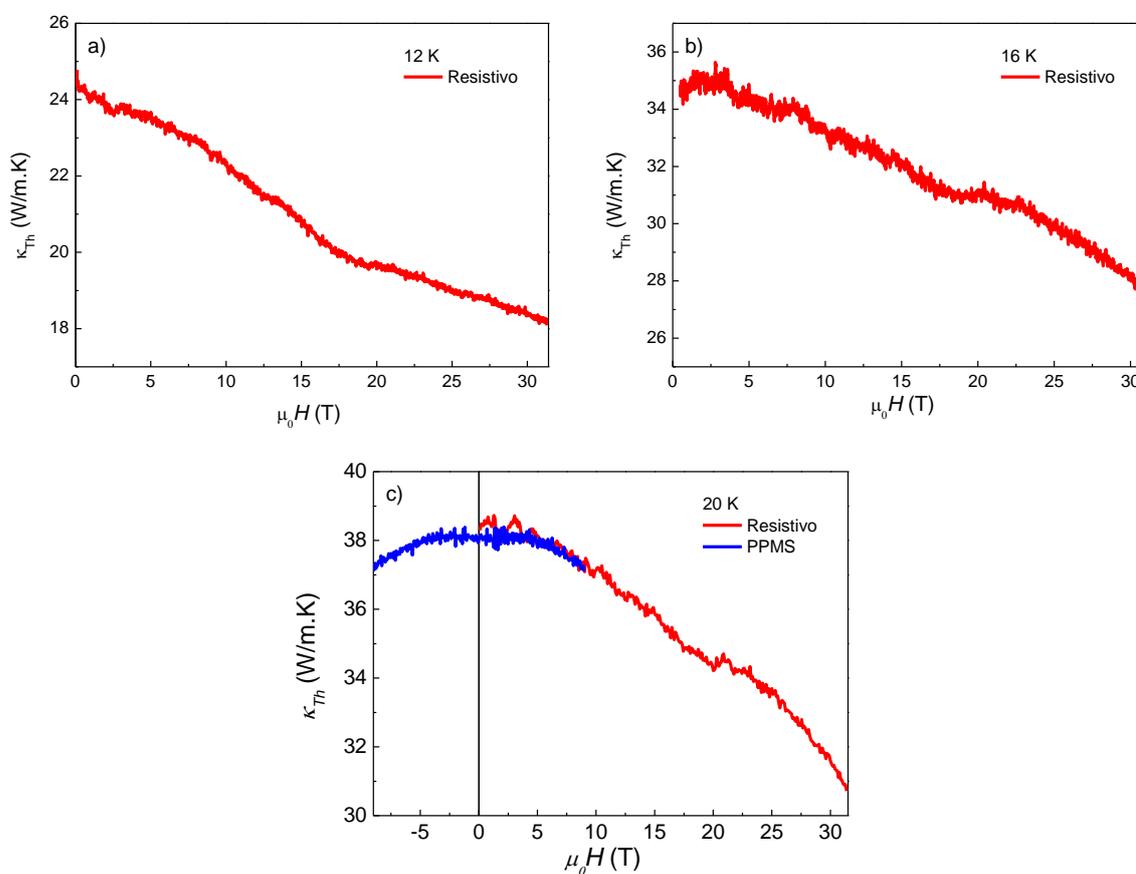
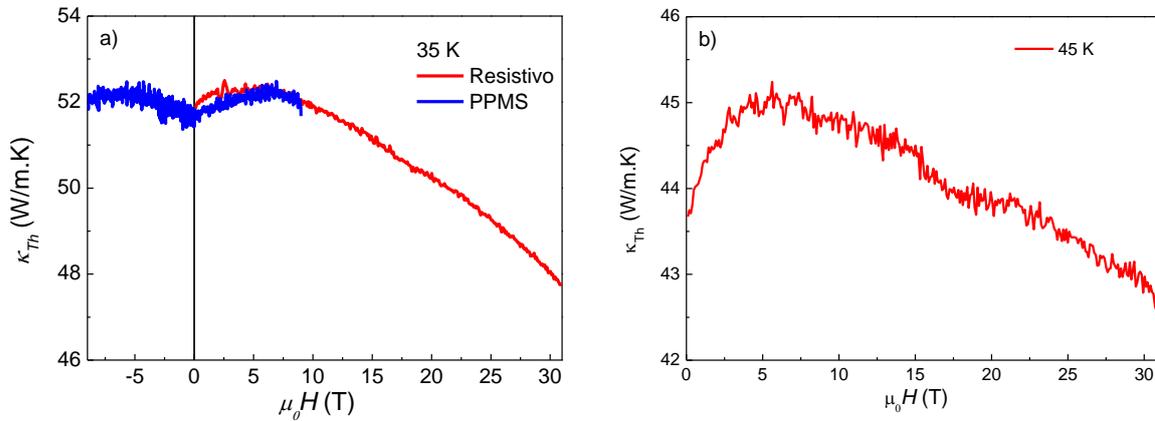


Figura 49 – Medida de condutividade térmica para a) 35,0 K e b) 45,0 K realizada até 31.4 T.



Como neste trabalho estamos interessados na variação de κ_{th} com o campo magnético, a seguir será apresentada a análise dos dados obtidos comparando os dados de κ_{th} experimentais com os obtidos através da teoria de condutividade térmica de mágnons (κ_m) desenvolvida por S. Rezende e L. Ortiz (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015).

4.2 ANÁLISE DOS DADOS

Como discutido nas seções anteriores, a condutividade térmica é dada pela soma das contribuições de cada excitação presente na condução de calor. Como o YIG é um material isolante, podemos separar a κ_{Th} em duas componentes independentes, uma relacionada à contribuição de mágnons (κ_m) e outra relacionada aos fônons (κ_{ph}). Desse modo, podemos reescrever a equação (1) da seguinte forma:

$$\kappa_{th} = \kappa_m + \kappa_{ph}. \quad (105)$$

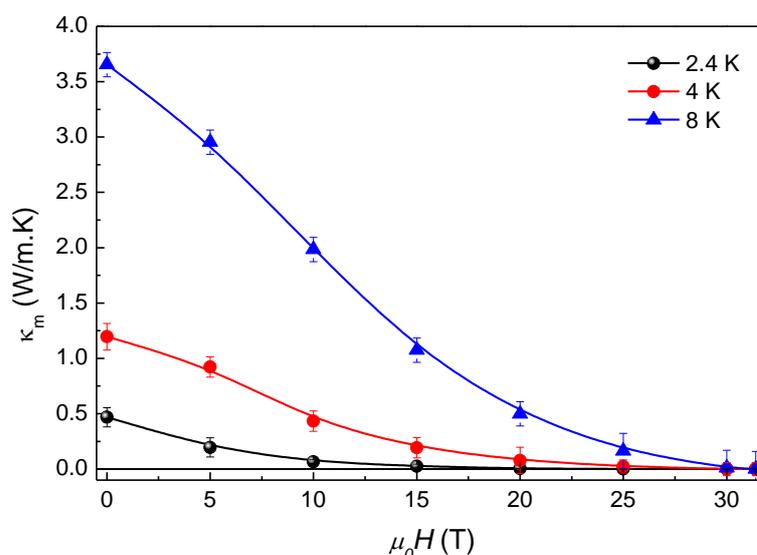
Esta aproximação é muito utilizada por diversos autores (BHANDARI; VERMA, 1966; BOONA; HEREMANS, 2014; COSTA; SAMPAIO, 2019; KUMAR, 1982; PAN e colab., 2013; SANDERS; WALTON, 1977; WALTON e colab., 1973) pois descreve bem o comportamento de κ_{th} do YIG em função da temperatura e na presença de campo magnético aplicado. Da equação (105), como visto nas seções anteriores, observa-se que a componente κ_{ph} é independente do campo magnético e contribui apenas como uma constante na presença de H nas medidas de κ_{th} (WALTON e colab., 1973). Assim, ao fazer a variação $\Delta\kappa_{th} = \kappa_{th}(0) - \kappa_{th}(H)$, a componente final será dada por $\Delta\kappa_m = \kappa_m(0) - \kappa_m(H)$ (COSTA; SAMPAIO, 2019; RATKOVSKI e colab., 2020; REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015). Desse

modo, podemos atribuir que a variação de κ_{th} em função do campo magnético, observada nas Figura 44 – Figura 48, está intrinsicamente relacionada com a redução de κ_m , uma vez que um campo magnético externo abre um *gap* ($\Delta = g\mu_B H$) de 28 GHz/T no espectro de mágnons que faz com que reduza a população de mágnons presentes no transporte de calor. Quando o campo magnético externo é suficiente para satisfazer a relação $g\mu_B H \gg k_b T$, não há a contribuição de κ_m em κ_{th} .

Como foi observado nas medidas, apenas para temperaturas abaixo de 8 K o campo magnético de 31,4 T foi suficiente para suprimir completamente a componente magnética de κ_{th} no YIG, ficando presente apenas a componente κ_{ph} em campo magnético máximo. Com isto, foi possível obter a dependência de κ_m com H experimentalmente, através da subtração $\kappa_{th}(H) - \kappa_{th}(31,4 T)$.

É possível observar, na Figura 50, que κ_m apresenta um decaimento exponencial para temperaturas menores que 8 K. Além disso, para temperaturas abaixo deste valor, o campo magnético necessário para suprimir κ_m é reduzido, isto se deve ao fato de que com a diminuição da temperatura ocorre a redução do número de mágnons presentes no transporte de calor. Devido a isto, κ_m vai a zero para campos magnéticos de aproximadamente 23,30 T, 26,50 T e 31,0 T para 2,4, 4 e 8 K, respectivamente.

Figura 50 – Dependência de κ_m com o campo magnético (H). Componente obtida subtraindo $\kappa_m = \kappa_{Th}(H) - \kappa_{Th}(H_{Max})$.



Para entender o comportamento de κ_m com o campo magnético, foi realizado a comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os dados obtidos através do cálculo

teórico sugerido por Rezende e colaboradores, dado pela equação (94). Esta comparação é apresentada na Figura 51 para temperaturas entre 2,4 e 16 K e na Figura 52 para temperaturas entre 20 e 45 K. Para o ajuste da teoria foram utilizados os parâmetros: $D = 5,4 \times 10^{-17} T \cdot m^2$, $\gamma = 28 \text{ GHz/T}$, $k_m = 2,65 \times 10^7$, $c_{H3} = 0,5$ e o valor da taxa de relaxação, em $k = 0$, $\eta_0 = 1,4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Figura 51 – Dependência de κ_m com $\mu_B H$ utilizando calculo teórico para κ_m dado pela equação (94) (linha vermelha) e ajuste da equação (94) com fator multiplicativo descrito no texto (linha azul) para as temperaturas a) 2,4 K. b) 4,0 K c) 8,0 K, d) 12,0 K e 16,0 K. Para melhor comparação com os dados experimentais, foi somado o valor de κ_{ph} ao valor calculado.

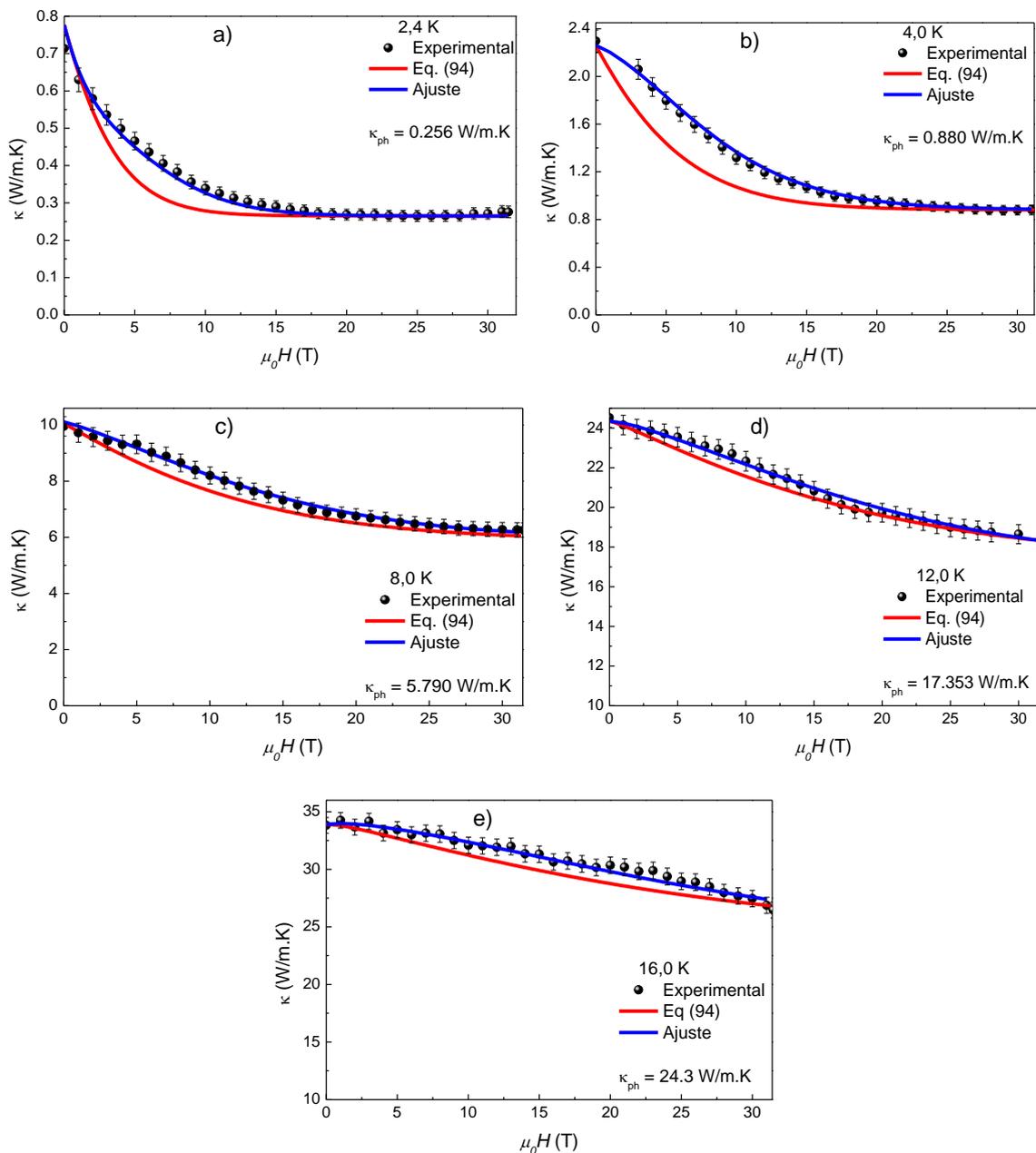
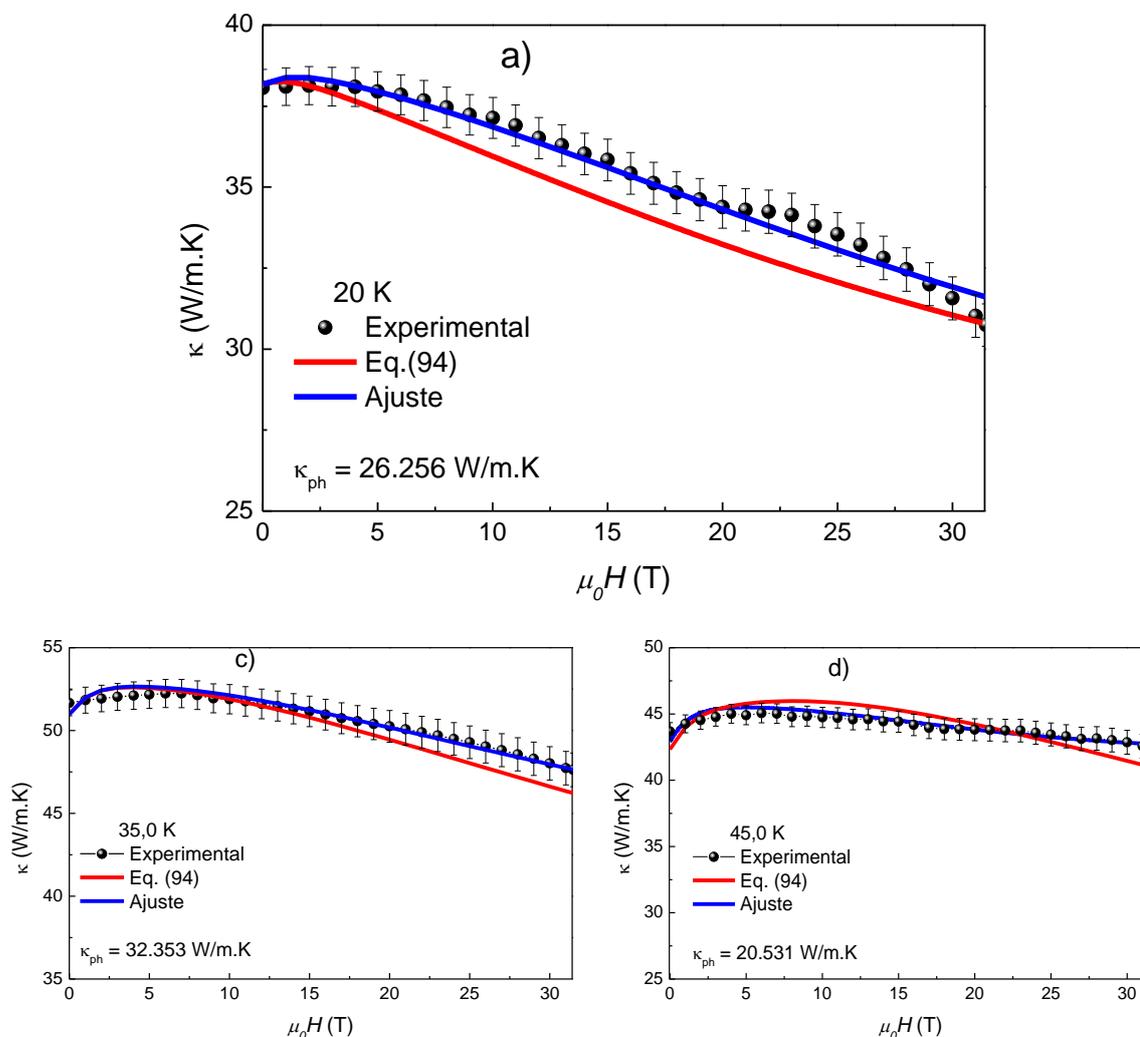


Figura 52 – Dependência de κ_m com H utilizando cálculo teórico para κ_m dado pela equação (94) (linha vermelha) e ajuste da equação (94) com fator multiplicativo descrito no texto (linha azul) para as temperaturas a) 20,0 K. b) 25,0 K c) 35,0 K e 45,0 K. Para melhor comparação com os dados experimentais, foi somado o valor de κ_{ph} ao valor calculado.



É importante ressaltar que o valor da taxa de relaxação é um parâmetro ajustado aos dados experimentais (RATKOVSKI e colab., 2020; REZENDE; RODRÍGUEZ-SUÁREZ; CUNHA e colab., 2014; REZENDE; RODRÍGUEZ-SUÁREZ; LOPEZ ORTIZ e colab., 2014; REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015). Além disso, também foi considerado o limite de longos comprimentos de ondas em baixas temperaturas, assumindo assim uma relação de dispersão quadrática, que é satisfatória para temperaturas até 40 K (CHEREPANOV e colab., 1993; COSTA; SAMPAIO, 2019; KOLOKOLOV e colab., 1984; PRINCEP e colab., 2017).

Para a taxa de relaxação utilizada nos cálculos teóricos foram consideradas as interações de 3-mágnons e 4-mágnons para os processos de espalhamento de mágnon-mágnon. Isto é

aceitável quando o número de ocupação de mágnons é pequeno, o que ocorre para temperaturas menores que a T_c ($T < T_c$). Além disto, os termos de terceira e quarta ordem do hamiltoniano que descreve a dinâmica de mágnons, descritos nas seções 2.3.2 e 2.3.3, são suficientes para descrever as propriedades dinâmicas e cinéticas de mágnons em uma larga faixa de temperatura, entre 0 K e próximo da temperatura de Curie (CHEREPANOV e colab., 1993).

De modo geral, é possível observar que a equação (94) apresenta um bom ajuste com os dados experimentais. Como foi observado nas medidas, existem dois comportamentos distintos da κ_m na faixa de temperatura entre 2,4 e 45 K. Sendo que, para temperaturas abaixo de 10 K observa-se a variação exponencial de κ_m , enquanto para temperaturas acima de 10 K é observado um ‘ombro’ próximo do a $\mu_B H = 3$ T, o qual fica mais evidente para temperaturas acima de 16 K, como visto na Figura 52.

Este comportamento para temperaturas abaixo de 10 K, é previstos pela teoria devido à pequena variação da taxa de relaxação dominada por 3-mágnons, desta forma a condutividade térmica é dominado pela redução da população de mágnons térmicos com o aumento de $\mu_B H$. Já para temperaturas acima de 10 K, onde se tem um aumento de κ_m para campos magnéticos baixos (entre 0 e 7 T), o termo de interação de 4-mágnons se torna importante. Normalmente, em baixas temperaturas, os termos de terceira ordem no hamiltoniano, que dá origem a interações de 3-mágnons, são maiores que os termos de quarta ordem, que descreve as interações 4-mágnons, nas interações mágnon-mágnon devido a pequena amplitude dos mágnons. Contudo, existem duas justificativas para que as interações de 4-mágnon se tornem comparáveis, ou mais intensas, que as interações de 3-mágnons. A primeira é que os processos de 3-mágnons podem ser proibidos devido às condições de conservação de momento e energia para alguns vetores de onda, mas não são proibidos para as interações de 4-mágnons (2 mágnons - 2 mágnons). Deste modo, na região da zona de Brillouin, onde os processos de 3-mágnons são proibidos, deve-se considerar os processos de 4-mágnons. A outra justificativa é que na expansão do hamiltoniano há apenas termos pares das interações de troca devido à simetria, então as interações de troca mais fortes são originadas apenas pelos termos de segunda e quarta ordem da expansão do hamiltoniano (CHEREPANOV e colab., 1993).

Embora se teve um bom ajuste da teoria proposta com os dados experimentais observou-se a necessidade de ajustes. Isto fica evidente para temperaturas abaixo de 8 K, onde o decaimento da κ_m teórico é mais rápido do que o experimental. Devido a isto, ao analisarmos a taxa de relaxação utilizada, foi observado que o termo que não apresenta dependência com o campo magnético e temperatura é a constante η_0 . Então para um melhor ajuste dos dados

teóricos com os dados experimentais utilizamos um fator multiplicativo na equação (94), dado por $F(H/T) = \sum_{j=0}^{\infty} (-bH/T)^j / j!$, sendo b uma constante com valor aproximado 0,275. Os novos dados teóricos foram obtidos realizando a expansão de $F(H/T)$ até segunda ordem em H/T , sendo o resultado mostrado nas Figura 51 e Figura 52 com as curvas solidas em azul.

Como pode ser observado, utilizando o fator multiplicativo foi possível obter um ótimo ajuste da teoria com os dados experimentais na faixa de temperatura e campo magnético medidos. Sendo assim, algumas considerações devem ser feitas devido à este termo multiplicativo, pois como visto nas seções anteriores a taxa de relaxação total é dada pela soma das taxas de relaxação que atuam no processo de amortecimento da onda de spin. Neste caso a nova taxa de relaxação que temos é dada por $\eta_k = \eta_0 F^{-1}(H/T) [1 + c_{H3} 7,5 \times 10^2 q(T/300) + c_{H4} (7,6 q^2 - 4,9 q^3) \times 10^3 (T/300)^2]$.

Partindo do método utilizado para obter a taxa de relaxação, observa-se que foi assumido uma taxa de relaxação dada por um termo independente da temperatura e um termo dependente do número de onda e da temperatura, $\eta_k(T) = \tau_0^{-1} + \tau_k^{-1}(T)$, em que $\tau_k^{-1}(T)$ pode ser representado pela soma de dois termos, um linear e um quadrático em T . Como é sabido o termo linear a T é devido ao termo de 3-mágnons e o termo proporcional a T^2 devido ao termo de 4-mágnons. Esta expressão satisfaz a necessidade de que o amortecimento devido às interações mágnon-mágnon vá a zero quando $k \rightarrow 0$, exceto para as relaxações muito pequenas de 4-mágnons devido às interações dipolares. Contudo, Spencer e LeCraw (LECRAW; SPENCER, 1962) e Kasuya e LeCraw (KASUYA, T.; LECRAW, 1961) mediram a excitação paramétrica de mágnon por bombeamento paralelo em uma ampla faixa de temperatura (~0 a 750 K), neste caso o bombeamento paralelo cria pares de mágnons com vetores de onda opostos e frequências iguais à metade da frequência de bombeamento. Nos experimentos desenvolvidos pelos autores, foi encontrado uma taxa de relaxação dada por $\eta_k(T) = \tau_0^{-1}(T) + \tau_k^{-1}(T)$, em que ambos os termos, τ_0^{-1} e τ_k^{-1} , são dependentes da temperatura. Outro fator importante observado pelos autores é que a aplicação de um campo magnético externo faz com que haja uma variação do número de onda do mágnons, isto é, o vetor de onda k não é constante na presença de campo magnético externo. Então, considerando o que foi observado por Spencer, Kasuya e LeCraw, para que se tenha o termo η_0 constante e $k = 0$, é necessário campo magnético nulo. Isto indica a necessidade da dependência de η_0 com T e H obtida.

Outro fator que deve ser considerado é que o termo de 3-mágnons dado por c_{H3} na taxa de relaxação inicial (93) é uma constante. Entretanto, para ondas de spin com pequena amplitude o amortecimento, na maioria dos casos, é exponencial e apresenta dependência com

H e T (L'VOV, [S.d.]), e como visto na seção 2.3.2, Akhiezer (AKHIEZER e colab., 1960, 1961) obtém que na interação dipolar nos limites de baixas temperaturas os processos de 3-mágnons são proporcionais a um termo exponencial ($\tau_{3m}^{-1} \propto e^{H/T}$). Além disto, deve-se considerar que a interação de 3-mágnons produz alguns termos adicionais na amplitude da interação de 4-mágnons na segunda ordem da teoria de perturbação (CHEREPANOV e colab., 1993). Ao analisar o termo de 4-mágnons, observa-se que a aproximação utilizada para obter a dependência com o campo magnético levou em consideração apenas temperaturas na faixa entre 10 e 20 K e vetor de onda entre $0,2 \leq q \leq 0,4$. Outro ponto observado, é que quando incrementada a dependência com a temperatura das taxas de relaxação de 3-mágnons e 4-mágnons é obtido um melhor ajuste entre os dados experimentais e a formulação teórica (L'VOV, [S.d.]).

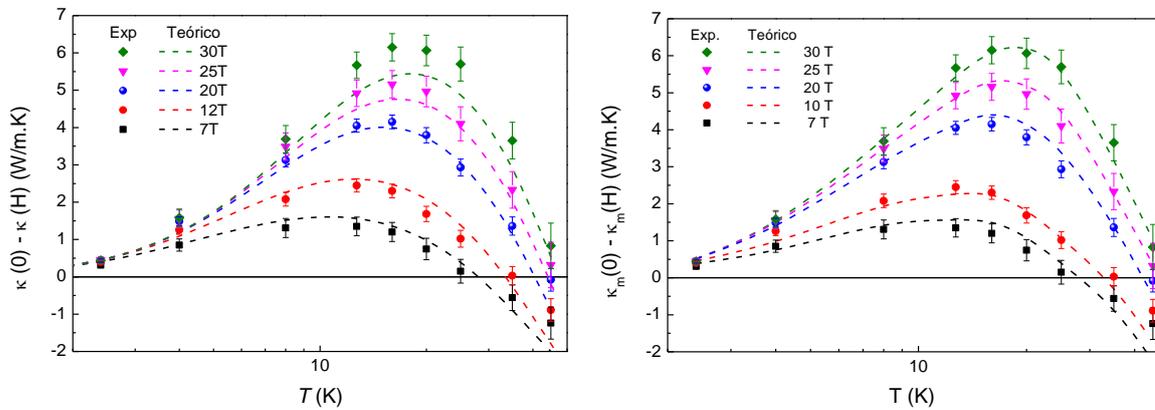
Além disso, deve-se considerar a existência de outras interações que podem ocorrer no transporte de calor por mágnons no YIG e devem ser adicionadas à taxa de relaxação. Dentre as interações possíveis, Abrahams e Kittel (KITTEL, C.; ABRAHAMS, 1953) e Kaganov e Tsukernik (KAGANOV; TSUKERNIK, 1958) deduziram teoricamente que os efeitos magnetoelásticos são importantes em isolantes magnéticos, e então D. Walton e colaboradores (WALTON e colab., 1973) consideraram que a interação mágnon-fônon não é nula e que os modos magnetoelásticos afetam κ_{Th} em campo magnéticos intermediários. Esta interação ocorre quando se tem o cruzamento das frequências de mágnons não perturbados com fônons não perturbadas, que para o YIG ocorre para $\epsilon_0 = v_g^2 \hbar^2 / \gamma D$, que é equivalente a aproximadamente 9 K para $H = 0$. Já para $H \neq 0$, os modos não perturbados se cruzam em dois pontos, um para $\epsilon_1 = \mu_B H$ e o segundo em $\epsilon_2 \cong \epsilon_0$. Ao aumentar a intensidade de H há o aumento de ϵ_1 enquanto ϵ_2 diminui, assim para algum valor de H haverá $\epsilon_2 = \epsilon_0$, então acima deste valor de H não haverá mais a intersecção entre os modos de mágnons e os modos de fônons (WALTON e colab., 1973). Com isto, buscando a dependência com a temperatura, um estudo teórico realizado por S. Streib e colaboradores (STREIB e colab., 2019b) demonstraram que para os diversos tipos de processos mágnon-fônon se tem: $\gamma_{in}^c(\vec{k}) / \gamma_{es}^c(\vec{k}) = \gamma_{in}^{nc}(\vec{k}) / \gamma_{es}^{nc}(\vec{k}) = e^{-\hbar\omega_k / k_b T}$, com γ sendo o tempo de vida, ω_k a relação de dispersão de mágnons e os índices c e nc representam os processos que conservam e não conservam o número de mágnon, respectivamente. No limite de baixas temperaturas $k_b T \ll \hbar\omega_k$ foi obtido a dependência com a temperatura dada por $\tau_{mp}^{-1} \sim e^{\hbar\omega_k / k_b T}$. Outro estudo teórico, realizado por S. Costa e L. Sampaio (COSTA; SAMPAIO, 2019), observou a necessidade da adição de

um termo de interação mágnon-fônon na taxa de relaxação, equação (94), para um melhor ajuste entre os dados teóricos com os experimentais. Neste caso, foi considerado que $\tau_{mp}^{-1} = 2\alpha\omega_k$, sendo α uma constante, e que a dependência τ_{mp}^{-1} com H é dada pela relação de dispersão. Neste estudo foi encontrado um bom ajuste entre a teoria e os dados experimentais de κ_m até então existentes na literatura.

Dito isto, ao se expandir $F(H/T)$ até ordens suficientemente grandes, de modo a obter um caráter exponencial, a taxa de relaxação passa a conter as correções necessárias em seus termos para um melhor ajuste da teoria com os dados experimentais. Entretanto, para que se defina a participação e as dependências das taxas de relaxação com H , T e q de cada mecanismo de espalhamento presente se faz necessário um estudo sistemático considerando todos os termos do hamiltoniano que descreve a dinâmica do sistema. Este estudo em particular não foi o intuito deste trabalho.

Desse modo, com os dados obtidos da variação de κ_{th} em função de H para as várias temperaturas medidas, foi possível obter a variação de κ_m para valores de H selecionados, $\Delta\kappa_m = \kappa_m(0) - \kappa_m(H)$. Os resultados obtidos desta análise são apresentados na Figura 53 a) e b), sendo comparados os dados experimentais com os dados teóricos utilizando a η_k dado por (94) e η_k ajustada com $F(H/T)$, respectivamente. É possível observar que $\Delta\kappa_m$ apresenta um máximo próximo de 13 K para $\mu_B H$ de 7 T, com valor de 1,55 W/m.K. Para valores de campos magnéticos superiores, o máximo observado desloca-se para temperaturas maiores. Para $\mu_B H = 30$ T, foi obtido um valor máximo de 6,24 W/m.K em aproximadamente 20 K, que é 5 vezes maior que o observado por S. Boona para $\mu_B H = 7$ T (BOONA; HEREMANS, 2014).

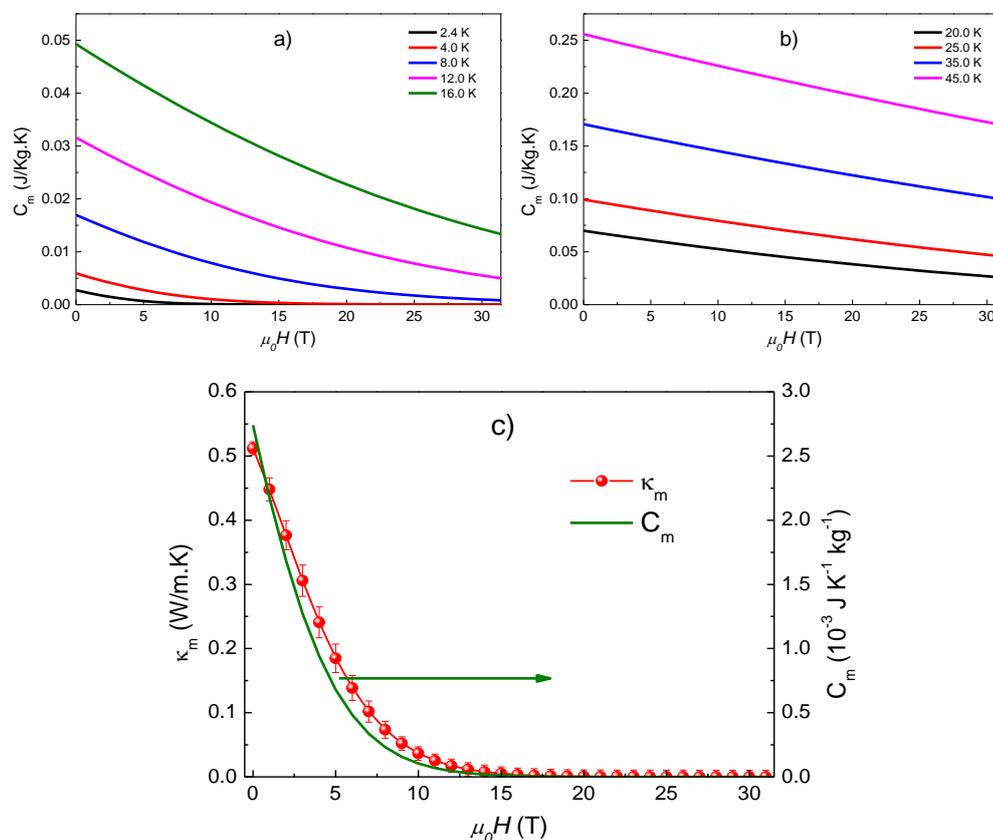
Figura 53 – Variação de $\Delta\kappa_m$ em função da temperatura experimental e teórico, para diferentes valores de campo magnético. Em a) é apresentado $\Delta\kappa_m$ teórico utilizando a equação (94) e b) é apresentado $\Delta\kappa_m$ teórico utilizando a equação (94) com o ajuste $F(H/T)$.



Este comportamento do tipo V invertido de $\Delta\kappa_m$ é devido à dependência com a temperatura da contribuição de mágnons. Pois, em baixas temperatura κ_m cresce com $T^{5/2}$ devido ao aumento da população de mágnons térmicos, e com o aumento da temperatura os processos de relaxação crescem, resultando na diminuição de κ_m em uma dada temperatura.

Um parâmetro importante para aplicações tecnológicas é o valor do livre caminho médio de mágnons (l_m) do YIG que pode ser obtido integrando a equação $l_m = v_g \tau_m$, onde v_g é a velocidade de grupo de mágnons dado por $v_g = \partial\omega_k/\partial k$ e τ_m o tempo de relaxação (REZENDE e colab., 2015), e utilizando a equação (5), $\kappa_m = \frac{1}{3} C_m v_g l_m$ (BOONA; HEREMANS, 2015), onde C_m é a capacidade calorífica de mágnons. Os dados de $C_m(H)$ calculados utilizando a equação (91) estão apresentados na Figura 54 em função de H para várias temperaturas. Neste caso, utilizamos a descrição teórica de capacidade calorífica de mágnons que apresenta um bom ajuste com os dados experimentais em baixas temperaturas (BARKER; BAUER, 2019; REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015). Vale ressaltar que o valores de H em que C_m é totalmente suprimido nos dados teóricos obtidos são os mesmos para obtidos para κ_m experimentalmente em 2,4 K, como pode ser observado na Figura 54 c), e não para $\mu_B H = 7$ T como reportado anteriormente na literatura (BOONA; HEREMANS, 2014, 2015)

Figura 54 – Calor específico de mágnons em YIG calculado usando teoria de onda de spin usando a equação (91) para temperaturas a) 2,4 K, 4,0 K, 8,0 K, 12,0 K e 16,0 K e b) 20,0 K, 25,0 K, 25,0 K e 45,0 K em função do campo magnético e c) comparação entre os dados de condutividade térmica e os de calor específico de mágnons em função do campo magnético aplicado para 2,4 K.



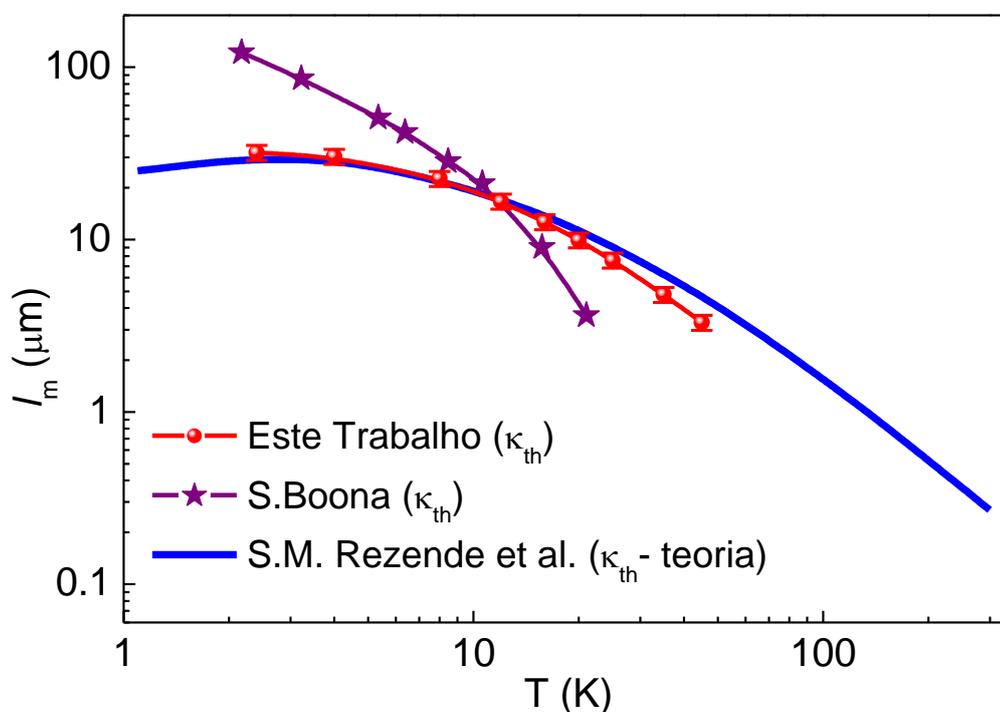
A velocidade de grupo de mágnons no YIG foi obtida assumindo a relação de dispersão quadrática com os mesmos parâmetros utilizado na descrição teórica para κ_m . Obtendo assim valores de v_g entre $3455,4 \text{ cm/s}$ para $T = 2,4 \text{ K}$ e $9974,9 \text{ cm/s}$ para $T = 10 \text{ K}$, valores estes em concordância com os obtidos na literatura (BOONA; HEREMANS, 2014).

Na Figura 55 é apresentado o livre caminho médio (l_m) em função da temperatura comparado com valores obtidos da literatura (BOONA; HEREMANS, 2014; KEHLBERGER e colab., 2015; REZENDE e colab., 2015). Os valores obtidos de l_m em 2,4 K, 20 K e 45 K são $31 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ e $3,3 \mu\text{m}$, respectivamente, sendo estes valores de acordo com o previsto para baixas temperaturas (KEHLBERGER e colab., 2015). Para as temperaturas de 2,4 K e 20 K, o valor encontrado é 1/3 e 2,5 vezes o valor reportado anteriormente por S. Boona (BOONA; HEREMANS, 2014), respectivamente. Os dados obtidos também apresentam um bom acordo com as previsões teóricas reportadas por Rezende e colaboradores (BOONA; HEREMANS, 2014), havendo uma pequena divergência para temperaturas acima de 20 K que pode ser

atribuída à taxa de relaxação utilizado nos cálculos. Outro fator importante é que a dependência com a temperatura l_m encontrada através de κ_m apresenta o mesmo comportamento observado por Chaves-Angel e colaboradores (CHAVEZ-ANGEL e colab., 2017) através de medidas do efeito spin Seebeck (SSE) e valor muito próximo em $T = 45$ K.

Observa-se que este livre caminho médio calculado através de κ_m reflete aquele dos mágnons responsáveis pelo transporte térmico, ou seja, os mágnons que contribuem para a condutividade térmica do YIG.

Figura 55 - Dependência com a temperatura do livre caminho médio. Onde as esferas vermelhas foram obtidos neste trabalho, as estrelas roxas obtidas por S.R. Boona (BOONA; HEREMANS, 2014), a linha solida azul calculado por Rezende (REZENDE e colab., 2015).

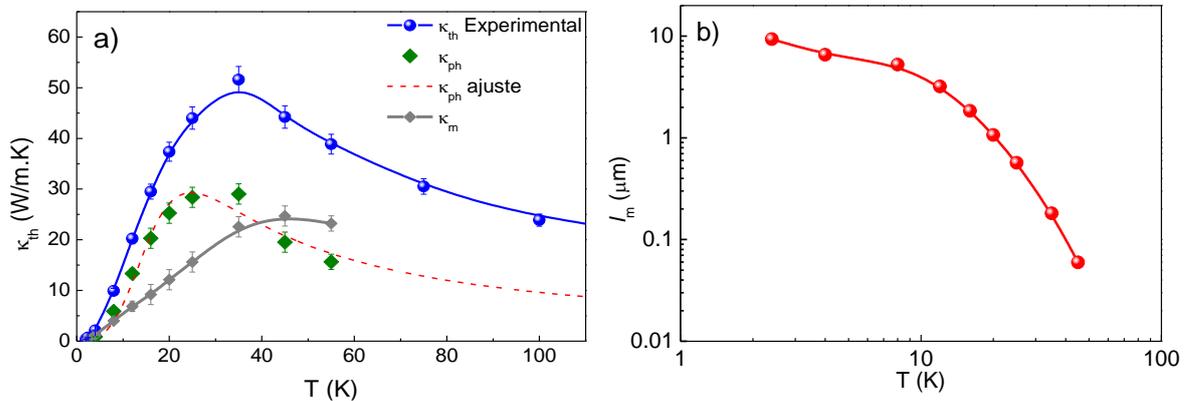


Para analisar o comportamento dos fônons no transporte de calor, em particular a κ_{ph} e dependência com a temperatura do livre caminho dos fônons l_{ph} , podemos utilizar a descrição teórica de κ_m para extrair os valores de κ_{ph} em função da temperatura até 45 K, e utilizando a expressão para a resistência térmica intrínseca de fônons discutida na seção 2.2.5, equação (38), para obter o comportamento de κ_{th} em função da temperatura, rescrita aqui como:

$$\kappa_{ph}(T) = \frac{AT^3}{1 + BT^4 + De\left(\frac{\theta}{\alpha T}\right)}, \quad (106)$$

na qual o termo proporcional T^{-3} é devido à interface, o segundo termo proporcional T é devido às imperfeições na rede cristalina e o terceiro proporcional $T^{-3}e^{(-\theta/\alpha T)}$ é oriundo dos processos tipo U. Nesta aproximação foram considerados apenas espalhamento pela interface e por pontos de defeitos para temperaturas abaixo de 20 K, pois os espalhamentos fonons-fonons são desprezíveis neste range de temperatura (BHANDARI; VERMA, 1966). O ajuste da equação (106) está representado na Figura 56 a) com os valores das constantes obtidos de $A = 27,8 \times 10^{-3}$, $B = 2,89 \times 10^{-5}$, $C = 2,56$ e $\alpha = 1,12 \times 10^{17}$. É possível observar que κ_{ph} obtido apresenta um máximo em 26,0 K com valor de 30,0 W/m.K e então há uma redução do valor de κ_{ph} em função da temperatura, como visto na seção 2.2.2, devido aos processos de espalhamento fônon-fônon.

Figura 56 – a) Estimativa da componente de fônons que contribuem na condutividade térmica total no qual as esferas azuis são os dados medidas de κ_{th} , os diamantes verdes κ_{ph} , a linha tracejada vermelha o ajuste de κ_{ph} em função da temperatura. b) Livre caminho médio de fônons (l_{ph}).



Para ilustrar, na Figura 56 a) é mostrada a diferença entre κ_{th} e κ_{ph} , que resulta em κ_m , em função da temperatura, observa-se que $\kappa_m(T)$ apresenta um máximo com valor de 24,5 W/m.K em 46,0 K, de acordo com a previsão teórica para $H = 0$ (COSTA; SAMPAIO, 2019; REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015). Com κ_{ph} obtido em função da temperatura foi possível obter o livre caminho médio de fônons (l_{ph}), mostrado na Figura 56 b), utilizando a equação (5), $\kappa_{ph} = \frac{1}{3}C_{ph}v_g l_{ph}$. A velocidade de grupo utilizada foi de $v_g = 3,9 \cdot 10^3$ m/s, obtida da

literatura (BOONA; HEREMANS, 2014; KIKKAWA e colab., 2016; MAN e colab., 2017) e o calor específico de fônons (C_{ph}) dado pela subtração do calor específico total (C), medido por S. Boona (BOONA; HEREMANS, 2014), e C_m teórico descrito pela equação (91). Os valores obtidos de l_{ph} em 2 K, 20 K e 45 K de 9,35 μm , 1,06 μm e 59,0 nm, respectivamente, que correspondem a 1/5 dos obtidos anteriormente na literatura (BOONA; HEREMANS, 2014). Esta diferença entre os valores obtidos pode ser atribuído ao valor de κ_{ph} que foi sobrestimado ao subestimar o valor de κ_m .

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVA

O desenvolvimento da pesquisa descrita nesta tese se deu em parceria entre o grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos do departamento de física da UFPE, sob supervisão do Prof. Fernando Luis de Araujo Machado, e o grupo de pesquisa sob supervisão do Prof. Luis Balicas no NHMFL-FSU. Com esta parceria foi possível desenvolver o aparato experimental para realizar medidas de condutividade térmica (κ_{th}) utilizando uma técnica com baixos níveis de ruído e alta reprodutibilidade. Este sistema nos permitiu realizar medidas de κ_{th} em alto vácuo em campos magnéticos e em baixas temperaturas. O conhecimento adquirido durante a construção do aparato experimental resultou no entendimento de sistemas criogênicos que utilizam ^3He e ^4He líquidos, o design e a montagem de porta amostra com componentes de dimensões reduzidas, o desenvolvimento da *probe* usada nas medidas, a automação para coleta de dados além do entendimento da física básica por trás da montagem experimental. Também foi possível através da análise e discussões dos dados entender os fenômenos físicos que envolvem o transporte de calor no isolante ferrimagnético YIG através de ondas de spins.

Em resumo, o desenvolvimento do aparato experimental permitiu realizar medidas de condutividade térmica em YIG em altos campos magnéticos. Sendo que as medidas em baixas temperaturas nos possibilitou separar a contribuição de mágnons (κ_m) e a dos fônons (κ_{ph}), sendo estas as principais contribuições que estão presentes em κ_{th} . Os resultados nos mostraram que há uma redução de cerca de 73% em κ_{th} em $T = 2,4$ K com o campo magnético máximo aplicado. Nesta temperatura, o valor de κ_m determinado experimentalmente foi 0,487 W/m.K em campo magnético nulo, sendo totalmente suprimido com a aplicação de um campo magnético externo igual a 23,30 T. Foi observado que a aplicação de um campo magnético de 31,4 T é suficiente para suprimir completamente a contribuição de mágnons apenas para temperatura abaixo de 8 K. Acima dessa temperatura se faz necessário aplicar campos magnéticos ainda maiores.

Com a utilização de uma teoria desenvolvida recentemente para a condutividade térmica por meio de ondas de spin (REZENDE; LÓPEZ ORTIZ, 2015) foi possível identificar os principais mecanismos responsáveis pela condução de calor no YIG. Mostramos também que o modelo teórico para κ_m reproduz de uma forma geral os dados experimentais. Entretanto, para um ajuste mais fino introduzimos uma correção dependente da temperatura e do campo magnético aplicado na taxa de relaxação. Este fator multiplicativo na taxa de relaxação pode ter origem no mecanismo de 3 mágnons (AKHIEZER e colab., 1960, 1961) bem como para

corrigir a ausência de outros mecanismos de espalhamento como, por exemplo, a interação mágnon-fônon (COSTA; SAMPAIO, 2019; STREIB e colab., 2019a).

Os dados de κ_m em conjunto com valores para a capacidade calorífica de magnon (C_m) permitiram determinar a dependência com a temperatura para o livre caminho médio associado aos mágnons (l_m). Observamos que para $T = 2,4$ K o valor para o livre caminho médio dos mágnons é de $31 \mu\text{m}$ enquanto para $T = 20,0$ K é de $10 \mu\text{m}$, correspondendo, respectivamente, cerca de $1/3$ e $5/2$ os valores reportados anteriormente na literatura, respectivamente.

Os resultados apresentados nesta tese foram publicados no artigo científico intitulado *Thermal transport in yttrium iron garnet at very high magnetic fields*, na revista científica Physical Review B (D.R. Ratkovski, L. Balicas, A. Bangura, F.L.A. Machado, S.M. Rezende, *Thermal transport in yttrium iron garnet at very high magnetic fields*, Phys. Rev. B. 101 (2020) 174442. doi:10.1103/PhysRevB.101.174442).

Como perspectivas futuras, pretendemos realizar medidas de condutividade térmica para temperaturas elevadas, até temperatura ambiente, com a aplicação de campos magnéticos de até $31,4$ T. Além disto, pretendemos realizar medidas de calor específico para a mesma faixa de temperatura e campo magnético aplicado. Estas medidas se fazem importantes para a obtenção do livre caminho médio de mágnons com precisão bem como o seu comportamento em uma faixa bem maior de temperatura. Em segundo plano, pretendemos realizar o estudo teórico da taxa de relaxação que contribui com o amortecimento da onda de spin no YIG identificando o mecanismo para o qual foi necessário incluir a correção na taxa de relaxação de mágnons.

REFERÊNCIAS

- ADAM, J.D. e colab. Ferrite devices and materials. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, v. 50, n. 3, p. 721–737, Mar 2002. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/989957/>>.
- AKHIEZER, A.I.; BAR'YAKHTAR, V.G.; KAGANOV, M.I. Spin waves in ferromagnets and antiferromagnets. I. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, v. 71, n. 8, p. 533–579, 1960. Disponível em: <<http://ufn.ru/ru/articles/1960/8/a/>>.
- AKHIEZER, A I; BAR'YAKHTAR, V G; KAGANOV, Moisei I. SPIN WAVES IN FERROMAGNETS AND ANTIFERROMAGNETS. II INTERACTION OF SPIN WAVES WITH ONE ANOTHER AND WITH LATTICE VIBRATIONS; RELAXATION AND KINETIC PROCESSES. *Soviet Physics Uspekhi*, v. 3, n. 5, p. 661–676, 31 Mai 1961. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1070/PU1961v003n05ABEH003318/pdf>>.
- ANDERSON, Elmer E. Molecular Field Model and the Magnetization of YIG. *Physical Review*, v. 134, n. 6A, p. A1581–A1585, 15 Jun 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.134.A1581>>.
- ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. *Solide State Physics*. Philadelphia: W.B. Saunders Company, 1976.
- BAHADUR, D. Current trends in applications of magnetic ceramic materials. *Bulletin of Materials Science*, v. 15, n. 5, p. 431–439, Ago 1992. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02745292>>.
- BARKER, Joseph; BAUER, Gerrit E. W. Semiquantum thermodynamics of complex ferrimagnets. *Physical Review B*, v. 100, n. 14, p. 140401, 2 Out 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.140401>>.
- BARKER, Joseph; BAUER, Gerrit E.W. Thermal Spin Dynamics of Yttrium Iron Garnet. *Physical Review Letters*, v. 117, n. 21, p. 217201, 14 Nov 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.217201>>.
- BAUER, Gerrit E.W.; SAITOH, Eiji; VAN WEES, Bart J. *Spin caloritronics*. *Nature Materials*. [S.l.]: Nature Publishing Group. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/nmat3301>>. , 23 Mai 2012
- BERTAUT, Félix; FORRAT, Francis. Structure des ferrites ferrimagnetiques des terres rares. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, v. 242, p. 382–383, 1956.
- BHANDARI, C. M.; VERMA, G. S. Scattering of Magnons and Phonons in the Thermal Conductivity of Yttrium Iron Garnet. *Physical Review*, v. 152, n. 2, p. 731–736, 9 Dez 1966. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.152.731>>.
- BOONA, Stephen R; HEREMANS, Joseph P. Comment on “Thermal properties of magnons in yttrium iron garnet at elevated magnetic fields”. *Physical Review B*, v. 91, n. 22, p. 226401,

5 Jun 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.226401>>.

BOONA, Stephen R; HEREMANS, Joseph P. Magnon thermal mean free path in yttrium iron garnet. *Physical Review B*, v. 90, n. 6, p. 064421, 22 Ago 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.064421>>.

BRANDT, B. L.; LIU, D. W.; RUBIN, L. G. Low temperature thermometry in high magnetic fields. VII. Cernox™ sensors to 32 T. *Review of Scientific Instruments*, v. 70, n. 1, p. 104–110, Jan 1999. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1149549>>.

BRÜESCH, Peter. *Phonons: Theory and Experiments I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982. v. 34. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-81781-6>>. (Springer Series in Solid-State Sciences).

CALLAWAY, Joseph. Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. *Physical Review*, v. 113, n. 4, p. 1046–1051, 15 Fev 1959. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.113.1046>>.

CASIMIR, H.B.G. Note on the conduction of heat in crystals. *Physica*, v. 5, n. 6, p. 495–500, Jun 1938. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031891438801622>>.

Cernox® Specifications. Disponível em: <<https://www.lakeshore.com/products/categories/specification/temperature-products/cryogenic-temperature-sensors/cernox>>. Acesso em: 15 abr 2020.

CHAVEZ-ANGEL, E. e colab. Reconstruction of an effective magnon mean free path distribution from spin Seebeck measurements in thin films. *New Journal of Physics*, v. 19, n. 1, p. 013011, 12 Jan 2017. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/aa5163>>.

CHEREPANOV, Vladimir; KOLOKOLOV, Igor; L'VOV, Victor. The saga of YIG: Spectra, thermodynamics, interaction and relaxation of magnons in a complex magnet. *Physics Reports*, v. 229, n. 3, p. 81–144, Jul 1993. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0370157393901070>>.

CORRUCCINI, R.J. Gaseous heat conduction at low pressures and temperatures. *Vacuum*, v. 7–8, n. C, p. 19–29, Abr 1959. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0042207X59907663>>.

COSTA, S S; SAMPAIO, L C. Influence of the magnon-phonon relaxation in the magnon transport under thermal gradient in yttrium iron garnet. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 31, n. 27, p. 275804, 10 Jul 2019. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/ab1691>>.

DEMIDOV, V. E. e colab. Magnon Kinetics and Bose-Einstein Condensation Studied in Phase Space. *Physical Review Letters*, v. 101, n. 25, p. 257201, 18 Dez 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.257201>>.

DESIGN, Quantum. *Physical Property Measurement System, Hardware Manual*. Sixth Edit ed. San Diego: [s.n.], 2004.

DESIGN, Quantum. *Physical Property Measurement System (PPMS)*. Disponível em: <https://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl_docs/instruments/broPPMS.pdf>. Acesso em: 22 abr 2020.

DOUGLASS, R. L. Heat Transport by Spin Waves in Yttrium Iron Garnet. *Physical Review*, v. 129, n. 3, p. 1132–1135, 1 Fev 1963. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.129.1132>>.

DYSON, Freeman J. General Theory of Spin-Wave Interactions. *Physical Review*, v. 102, n. 5, p. 1217–1230, 1 Jun 1956. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.102.1217>>.

DZYAPKO, Oleksandr e colab. Control of Pure Spin Current by Magnon Tunneling and Three-Magnon Splitting in Insulating Yttrium Iron Garnet Films. *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*. 1. ed. [S.l.]: Elsevier Inc., 2013. v. 64. p. 83–122. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-408130-7.00004-6>>.

Family of Instruments. Disponível em: <https://nationalmaglab.org/images/news_events/searchable_docs/summerschool/2015/summer_school_ppms_dilley.pdf>. Acesso em: 5 abr 2020.

FLIPSE, J. e colab. Observation of the Spin Peltier Effect for Magnetic Insulators. *Physical Review Letters*, v. 113, n. 2, p. 027601, 7 Jul 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.027601>>.

FORTUNE, Nathanael e colab. High magnetic field corrections to resistance thermometers for low temperature calorimetry. *Review of Scientific Instruments*, v. 71, n. 10, p. 3825, 2000. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/71/10/10.1063/1.1310341>>.

GILLES, M. A.; GELLER, S. Magnetic and Crystallographic Properties of Substituted Yttrium-Iron Garnet, $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot x\text{M}_2\text{O}_3 \cdot (5-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Physical Review*, v. 110, n. 1, p. 73–78, 1 Abr 1958. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.110.73>>.

HANSEN, Ulf-Hendrik e colab. Resonant Tunneling of Spin-Wave Packets via Quantized States in Potential Wells. *Physical Review Letters*, v. 99, n. 12, p. 127204, 21 Set 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.127204>>.

HARRIS, A. Brooks. Spin-Wave Spectra of Yttrium and Gadolinium Iron Garnet. *Physical Review*, v. 132, n. 6, p. 2398–2409, 15 Dez 1963. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.132.2398>>.

HOFMANN, A. Matter and methods at low temperatures. *Cryogenics*, v. 34, n. 3, p. 255, Mar 1994. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0011227594901791>>.

HOLSTEIN, T.; PRIMAKOFF, H. Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet. *Physical Review*, v. 58, n. 12, p. 1098–1113, 15 Dez 1940. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.58.1098>>.

HUANG, Kerson. Bose System. *Statistical Mechanics*. Second ed ed. Cambridge: John Wiley & Sons, 1963. p. 278–304.

- KAGANOV, M. I.; TSUKERNIK, V M. Phenomenological Theory of Kinetic Processes in Ferromagnetic. *SOVIET PHYSICS JETP*, v. 34, n. 1, p. 1107–1112, 1958. Disponível em: <http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_007_06_1107.pdf>.
- KAJIWARA, Y e colab. Transmission of electrical signals by spin-wave interconversion in a magnetic insulator. *Nature*, v. 464, n. 7286, p. 262–266, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature08876>>.
- KASUYA, T.; LECRAW, R. C. Relaxation Mechanisms in Ferromagnetic Resonance. *Physical Review Letters*, v. 6, n. 5, p. 223–225, 1 Mar 1961. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.6.223>>.
- KASUYA, Tadao. The Relaxation Process in Ferromagnetic Resonance Absorption. *Progress of Theoretical Physics*, v. 12, n. 6, p. 802–803, Dez 1954. Disponível em: <<https://academic.oup.com/ptp/article-lookup/doi/10.1143/PTP.12.802>>.
- KEHLBERGER, Andreas e colab. Length Scale of the Spin Seebeck Effect. *Physical Review Letters*, v. 115, n. 9, p. 096602, 28 Ago 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.096602>>.
- KIKKAWA, Takashi e colab. Magnon Polarons in the Spin Seebeck Effect. *Physical Review Letters*, v. 117, n. 20, p. 207203, 10 Nov 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.207203>>.
- KITTEL, C.; ABRAHAMS, Elihu. Relaxation Process in Ferromagnetism. *Reviews of Modern Physics*, v. 25, n. 1, p. 233–238, 1 Jan 1953. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.25.233>>.
- KITTEL, CHARLES. *Introduction to Solid State Physics*. 8th Editio ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004. v. 8.
- KLEMENS, P.G. Thermal Conductivity and lattice Vibrational Modes. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Org.). *Solid State Physics*. New York: Academic Press, 1958. p. 1–94.
- KLEMENS, Paul Gustav. Thermal Conductivity of Solids at Low Temperatures. In: FLÜGGE, S. (Org.). *Low Temperature Physics I*. Encyclopedia of Physics / Handbuch der Physik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1956. v. XIV. p. 198–276. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-39773-2>>.
- KOLOKOLOV, I V'; L'VOV, V S; CHEREPANOV, V B. Magnon interaction and relaxation in YIG, a twenty-sublattice ferromagnet. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 59, n. May 1984, p. 1131–1139, 1984. Disponível em: <http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_059_05_1131.pdf>.
- KUMAR, Anil. Thermal conductivity of yttrium iron garnets at low temperatures. *Physics Letters A*, v. 87, n. 8, p. 421–422, Fev 1982. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0375960182901748>>.
- L'VOV, Victor S. *Wave Turbulence Under Parametric Excitation: Applications to Magnets*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin, [S.d.]. Disponível em: <<https://www.springer.com/gp/book/9783642752971>>.

LECRAW, RC; SPENCER, EG. Intrinsic relaxation of the uniform precession in ferromagnetic resonance of yttrium iron garnet. *J. Phys. Soc. Japan*, v. 17, p. 401, 1962.

LOCTITE stycast 1266: Technical Data Sheet. . [S.l: s.n.], 2016. Disponível em: <www.henkel.com/electronics>.

MADLUNG, Otfried. Phonon-Phonon Interaction: Thermal Properties. *Introduction to Solid-State Theory*. Marburg: [s.n.], 1978. p. 314–326. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-61885-7_7>.

Magnets from Mini to Mighty. Disponível em: <<https://nationalmaglab.org/education/magnet-academy/learn-the-basics/stories/magnets-from-mini-to-mighty>>. Acesso em: 5 abr 2020.

MALLMANN, E.J.J. e colab. Yttrium Iron Garnet: Properties and Applications Review. *Solid State Phenomena*, v. 202, n. May, p. 65–96, Mai 2013. Disponível em: <<https://www.scientific.net/SSP.202.65>>.

MAN, Haoran e colab. Direct observation of magnon-phonon coupling in yttrium iron garnet. *Physical Review B*, v. 96, n. 10, p. 100406, 27 Set 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.100406>>.

MARINELLI, M.; MERCURI, F.; BELANGER, D. P. Specific heat, thermal diffusivity, and thermal conductivity of FeF₂ at the Néel temperature. *Physical Review B*, v. 51, n. 14, p. 8897–8903, 1 Abr 1995. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.8897>>.

Micro Measurements. Disponível em: <micro-measurements.com>. Acesso em: 10 jan 2019.

NICHOLLS, Kelly. Illawarra Mercury, Sailor's course one of success – Birds an inspiration. p. 12, 2001.

PAN, B. Y. e colab. Specific heat and thermal conductivity of ferromagnetic magnons in Yttrium Iron Garnet. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 103, n. 3, p. 37005, 1 Ago 2013. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1209/0295-5075/103/37005>>.

PEREPELITSA, Dennis V. Johnson Noise and Shot Noise. *Analysis*, n. 2, p. 2–5, 2006. Disponível em: <<https://web.mit.edu/dvp/Public/noise-paper.pdf>>.

PINCUS, P.; SPARKS, M.; LECRAW, R. C. Ferromagnetic Relaxation. II. The Role of Four-Magnon Processes in Relaxing the Magnetization in Ferromagnetic Insulators. *Physical Review*, v. 124, n. 4, p. 1015–1018, 15 Nov 1961. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.124.1015>>.

PLANT, J. S. Spinwave dispersion curves for yttrium iron garnet. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 10, n. 23, p. 4805–4814, 14 Dez 1977. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/10/23/014>>.

POPE, A.L.; ZAWILSKI, B.; TRITT, T.M. Description of removable sample mount apparatus for rapid thermal conductivity measurements. *Cryogenics*, v. 41, n. 10, p. 725–731, Out 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011227501001400>>.

PRINCEP, Andrew J. e colab. The full magnon spectrum of yttrium iron garnet. *npj Quantum Materials*, v. 2, n. 1, p. 63, 14 Dez 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41535-017-0067-y>>.

PURNAMA, Indra; MOON, Jung-Hwan; YOU, Chun-Yeol. Eigen damping constant of spin waves in ferromagnetic nanostructure. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 13226, 13 Dez 2019. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/s41598-019-49872-w>>.

RATKOVSKI, D. R. e colab. Thermal transport in yttrium iron garnet at very high magnetic fields. *Physical Review B*, v. 101, n. 17, p. 174442, 2020. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.174442>>.

RAZEGHI, Manijeh. Thermal Properties of Crystals. *Fundamentals of Solid State Engineering*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002. p. 171–220. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/b117572>>.

REZENDE, S. M.; RODRÍGUEZ-SUÁREZ, R. L.; CUNHA, R. O. e colab. Magnon spin-current theory for the longitudinal spin-Seebeck effect. *Physical Review B*, v. 89, n. 1, p. 014416, 15 Jan 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.014416>>.

REZENDE, S. M.; WHITE, R. M. Multimagnon theory of antiferromagnetic resonance relaxation. *Physical Review B*, v. 14, n. 7, p. 2939–2955, 1 Out 1976. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.14.2939>>.

REZENDE, S.M.; DE AGUIAR, F.M. Spin-wave instabilities, auto-oscillations, and chaos in yttrium-iron-garnet. *Proceedings of the IEEE*, v. 78, n. 6, p. 893–908, Jun 1990. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/56906/>>.

REZENDE, S M e colab. Bulk magnon spin current theory for the longitudinal spin Seebeck effect. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 1–7, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.07.102>>.

REZENDE, S M; RODRÍGUEZ-SUÁREZ, R. L.; LOPEZ ORTIZ, J. C. e colab. Thermal properties of magnons and the spin Seebeck effect in yttrium iron garnet/normal metal hybrid structures. *Physical Review B*, v. 89, n. 13, p. 134406, 10 Abr 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.134406>>.

REZENDE, S M; LÓPEZ ORTIZ, J. C. Thermal properties of magnons in yttrium iron garnet at elevated magnetic fields. *Physical Review B*, v. 91, n. 10, p. 104416, 19 Mar 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.104416>>.

SANDERS, D. J.; WALTON, D. Effect of magnon-phonon thermal relaxation on heat transport by magnons. *Physical Review B*, v. 15, n. 3, p. 1489–1494, 1 Feb 1977. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.15.1489>>.

SCHLÖMANN, Ernst. Ferromagnetic Relaxation Caused by Interaction with Thermally Excited Magnons. *Physical Review*, v. 121, n. 5, p. 1312–1319, 1 Mar 1961. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.121.1312>>.

SCHNEIDER, T. e colab. Nondiffractive Subwavelength Wave Beams in a Medium with

Externally Controlled Anisotropy. *Physical Review Letters*, v. 104, n. 19, p. 197203, 13 Mai 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.197203>>.

SHEET, Technical Data. EPO-TEK ® H20E Suggested Applications. v. 01821, n. 978, 2014. Disponível em: <http://www.epotek.com/site/administrator/components/com_products/assets/files/Style_Uploads/H20E.pdf>.

SMITH, D.R.; FICKETT, F.R. Low-Temperature Properties of Silver. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v. 100, n. 2, p. 119, Mar 1995. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/100/2/j12smi.pdf>>.

SPARKS, M.; KITTEL, C. Ferromagnetic Relaxation Mechanism for Mz in Yttrium Iron Garnet. *Physical Review Letters*, v. 4, n. 5, p. 232–234, 1 Mar 1960. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.4.232>>.

SPARKS, M.; LOUDON, R.; KITTEL, C. Ferromagnetic Relaxation. I. Theory of the Relaxation of the Uniform Precession and the Degenerate Spectrum in Insulators at Low Temperatures. *Physical Review*, v. 122, n. 3, p. 791–803, 1 Mai 1961. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.122.791>>.

SPROULL, R. L.; MOSS, M.; WEINSTOCK, H. Effect of Dislocations on the Thermal Conductivity of Lithium Fluoride. *Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 3, p. 334–337, 1 Mar 1959. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.2221630134>>.

STREIB, Simon e colab. Magnon-phonon interactions in magnetic insulators. *Physical Review B*, v. 99, n. 18, 2019a.

STREIB, Simon e colab. Magnon-phonon interactions in magnetic insulators. *Physical Review B*, v. 99, n. 18, p. 184442, 28 Mai 2019b. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.184442>>.

TALPE, Juan H. e colab. Reduction of radiation errors in thermal conductivity measurements above 100 K. *Review of Scientific Instruments*, v. 62, n. 4, p. 1054–1056, Abr 1991. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1142057>>.

UCHIDA, K. e colab. Spin Seebeck insulator. *Nature Materials*, v. 9, n. 11, p. 894–897, 26 Nov 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat2856>>.

VANDERSANDE, J. W.; WOOD, C. The thermal conductivity of insulators and semiconductors. *Contemporary Physics*, v. 27, n. 2, p. 117–144, 1 Mar 1986. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00107518608211003>>.

WALTON, D.; RIVES, J. E.; KHALID, Q. Thermal Transport By Coupled Magnons and Phonons in Yttrium Iron Garnet at Low Temperatures. *Physical Review B*, v. 8, n. 3, p. 1210–1216, 1 Ago 1973. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.8.1210>>.

WHITE, Guy Kendall; MARTON, L. Experimental Techniques in Low-Temperature Physics. *Physics Today*, v. 13, n. 3, p. 52–52, Mar 1960. Disponível em: <<http://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/1.3056873>>.

WHITE, Robert M. *Quantum Theory of Magnetism*. Third Edit ed. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2006. v. 53.

WIGEN, P. E.; MCMICHAEL, R. D.; JAYAPRAKASH, C. Route to chaos in the magnetic garnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 84, n. 3, p. 237–246, Mar 1990. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/030488539090101U>>.

WU, Mingzhong. Nonlinear Spin Waves in Magnetic Film Feedback Rings. In: CAMLEY, R. E.; STAMPS, R. L. (Org.). *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*. [S.l.]: Academic Press Inc, 2010. v. 62. p. 163–224. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123742933000031>>.

YANG, Jihui. *Thermal Conductivity Theory, Properties, and Applications*. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2004. Disponível em: <<http://www.wkap.nl>>.

YELON, W. B.; BERGER, L. Magnon Heat Conduction and Magnon Scattering Processes in Fe-Ni Alloys. *Physical Review B*, v. 6, n. 5, p. 1974–1985, 1 Set 1972. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.1974>>.

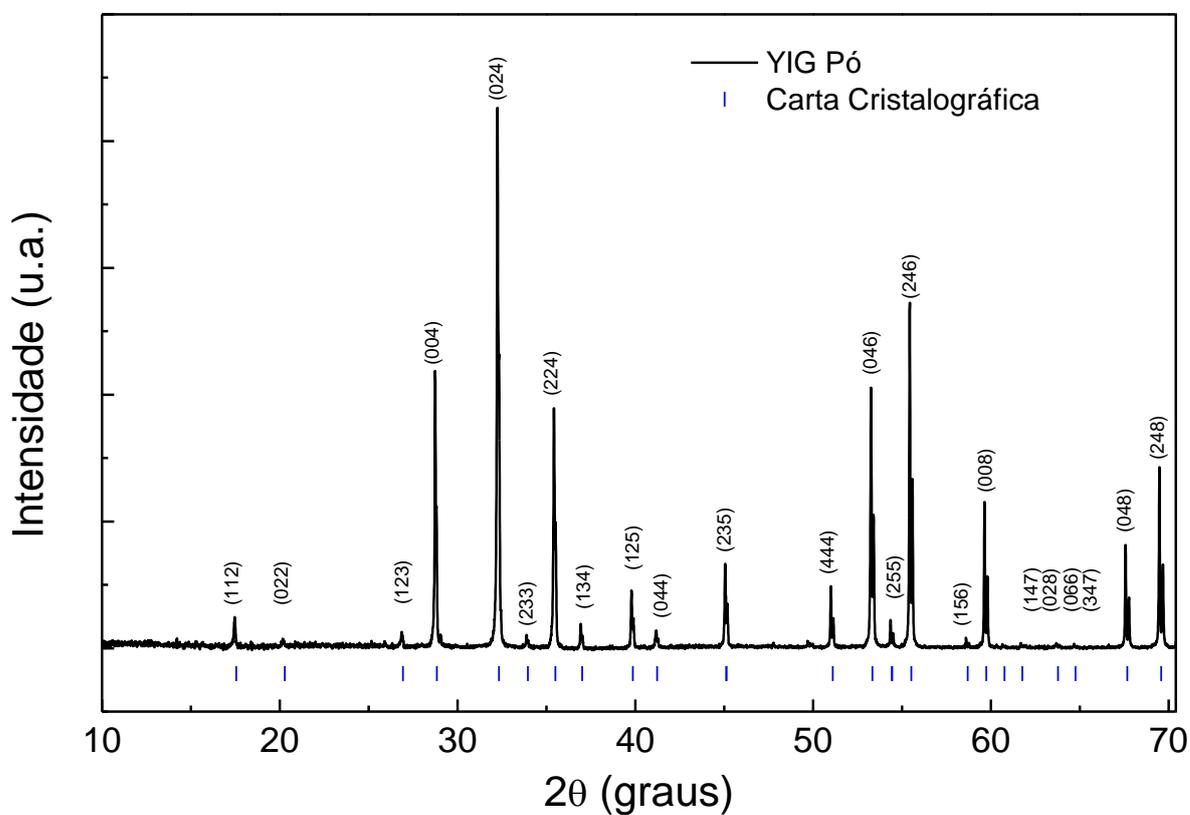
ZHAO, Dongliang e colab. Measurement Techniques for Thermal Conductivity and Interfacial Thermal Conductance of Bulk and Thin Film Materials. *Journal of Electronic Packaging*, v. 138, n. 4, p. 1–19, 1 Dez 2016. Disponível em: <<https://asmedigitalcollection.asme.org/electronicpackaging/article/doi/10.1115/1.4034605/384410/Measurement-Techniques-for-Thermal-Conductivity>>.

ŽUTIĆ, Igor; DERY, Hanan. Taming spin currents. *Nature Materials*, v. 10, n. 9, p. 647–648, 23 Set 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat3097>>.

APÊNDICE A - MEDIDA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE YIG.

Para obter o difratograma a seguir, alguns pedaços da amostra foram macerados em um almofariz. A medida foi realizada no equipamento Rigaku SmartLab equipado com um detector D/tex. Sendo a varredura (2θ) foi realizada de 10 - 70 graus com velocidade de varredura utilizado 1 grau/min no modo contínuo. O difratômetro utiliza uma fonte radiação Cu K-alpha (comprimento de onda de 1,54 Å), voltagem 40 kV e a corrente 30 mA. Para a indexação dos picos foi utilizada a carta cristalográfica COD-1008628.

Figura 57: Difratograma da amostra de YIG macerada.

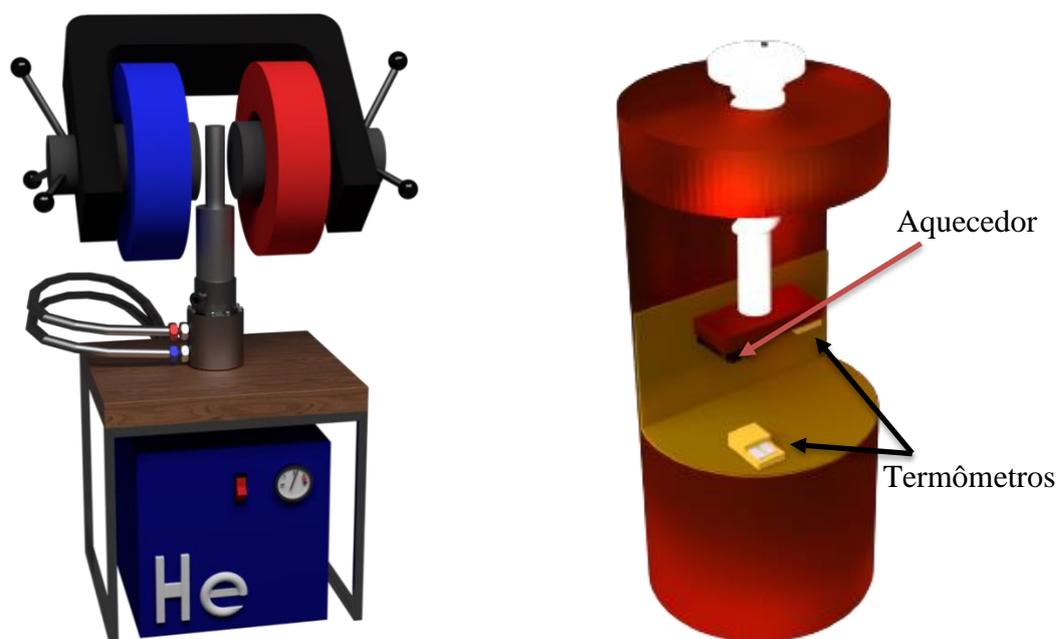


APÊNDICE B - MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA UTILIZANDO O DEDO FRIO EM CAMPO MÁXIMO DE 0,5 T.

Este projeto teve início realizando medidas de condutividade térmica em baixos campos magnéticos no laboratório CTR. O equipamento utilizado foi um dedo frio da marca Advanced Research System (ARS) modelo CS202-DMX-3 com intervalo de temperatura na faixa de 4,2 K a 1073 K e uma bobina resistiva de campo máximo 0,5 T representado na Figura 58 a).

Para estas medidas desenvolvemos um porta amostra simples, o qual foi usinado na oficina mecânica da Departamento de Física da UFPE. Para a realização das medidas foram utilizando dois CERNOX CX 1050 calibrados em função da temperatura a campo nulo e um aquecedor resistivo de 100 Ohms. Uma ilustração do porta amostras na Figura 58 b).

Figura 58 – a) Esquema representativo do dedo frio utilizado para as medidas em campos magnéticos máximo de 0,5 T. b) Porta amostra utilizado nas medidas.



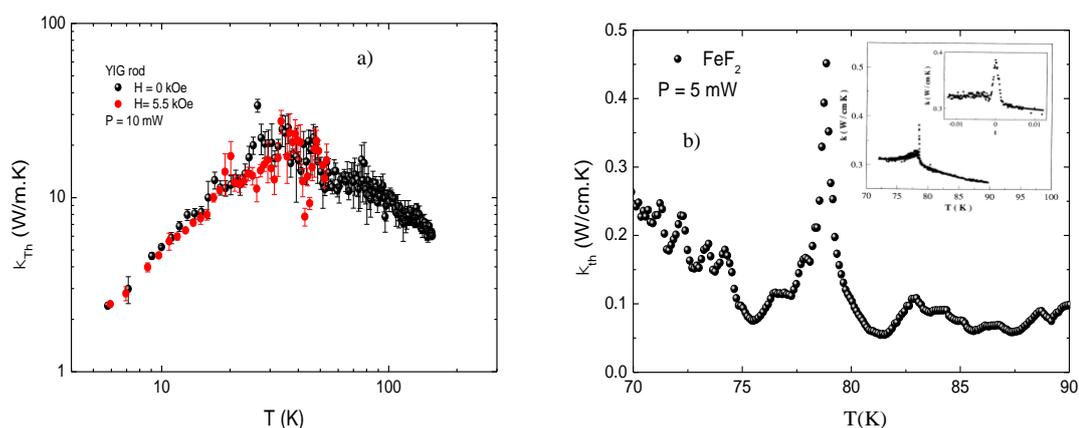
Fonte: Autoria própria (2020)

Nestas medidas o método utilizado foi o steady state com a técnica absoluta, em que a amostra é posicionada entre o banho térmico e a fonte de calor.

A medida foi realizada em duas etapas, uma com a potência do aquecedor desligada (P_{OFF}) e variando a temperatura de base do dedo frio constantemente de 4,2 K a 300 K com uma taxa fixa de 0,5 K/min e então a medida realizada aplicando potência no aquecedor (P_{ON}) na mesma faixa de temperatura. Resistência térmica foi obtida através de $R_{Th} =$

$[\Delta T(P_{ON}) - \Delta T(P_{OFF})]/P_{ON}$ e então convertido para condutividade térmica utilizando o fator geométrico da amostra.

Figura 59: a) Medida de condutividade térmica em uma amostra de YIG. b) medida de condutividade térmica realizada em uma amostra de FeF_2 monocristalina.



Na Figura 59 a) é apresentado a medida de condutividade térmica em YIG em que é observado um máximo em 25 K de aproximadamente 35 W/m.K, valor muito menor do que reportado anteriormente na literatura (BOONA; HEREMANS, 2014). Também foi realizada medida no antiferromagneto monocristalino FeF_2 próximo da temperatura de Neél (~78 K) em que é observado um pico na transição de fase, assim como o observado na literatura (MARINELLI e colab., 1995).

APÊNDICE C - PUBLICAÇÃO EM REVISTAS CIENTÍFICAS DURANTE O DOUTORADO.

PHYSICAL REVIEW B **101**, 174442 (2020)

Thermal transport in yttrium iron garnet at very high magnetic fields

D. R. Ratkovski^{1,2}, L. Balicas^{1,*}, A. Bangura,¹ F. L. A. Machado^{1,2} and S. M. Rezende²

¹National High Magnetic Field Laboratory, Tallahassee, Florida 32310, USA

²Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brazil

 (Received 25 March 2020; accepted 7 May 2020; published 28 May 2020)

The ferrimagnetic insulator yttrium iron garnet (YIG) is one of the most important materials in the active fields of insulator-based spintronics and spin caloritronics. Nevertheless, and despite the fact that this material has been studied for over six decades, the thermal properties of magnons in YIG have not been sufficiently characterized, mainly because at not very low temperatures they are overwhelmed by the contribution of phonons. Here, we report measurements of the thermal conductivity in YIG under magnetic fields up to 31.4 T to increase the magnon energy gap, to suppress the magnon contribution, and to isolate that of the phonons relative to their behavior at zero field. We observe that at a temperature of 20 K, even with a field as large as 31.4 T, the magnon contribution is not completely suppressed. The magnon thermal conductivity, measured by subtracting the value of the total thermal conductivity at 31.4 T from the value at zero field, has a peak at 16 K, with an amplitude that is over five times larger than the one obtained by measuring under a field of only 7 T, as previously reported.

DOI: [10.1103/PhysRevB.101.174442](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.174442)

I. INTRODUCTION

The ferrimagnetic insulator yttrium iron garnet ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, or YIG) has been called the miracle material of microwave magnetics [1]. Since its discovery by Bertaut and Forrat in 1956 [2], more than any other material it has contributed to the understanding of spin waves and magnon dynamics due to its exceptionally low elastic and magnetic dampings [1,3–5]. The magnons are the quanta of magnetic oscillations in systems having a periodic array of ordered magnetic moments. More recently, yttrium iron garnet has become a key material for the understanding of phenomena associated with the emerging fields of insulator-based spintronics and spin caloritronics, such as the spin pumping [6–8] and the spin-Seebeck effects [8–15]. The recent upsurge in the interest in YIG has produced an intensification in the study of its basic properties, leading, for example, to the determination of its full magnon spectrum throughout the Brillouin zone via time-of-flight inelastic neutron scattering measurements [16]. One of the current challenges is to quantify the contribution of magnons to the thermal properties of YIG over a wide range of temperatures. This knowledge about their dynamics can be used to derive strict limitations on device performance and to determine the optimum operating conditions for magnonic nanostructures being proposed for data processing as the magnon transistor [17].

One aspect of the measurements of the thermal properties of YIG is that at temperatures above 5 K they are dominated by the behavior of the phonons, so that the contributions from magnons become difficult to determine. Early experimental attempts to characterize the magnon specific heat and thermal conductivity in YIG at temperatures (T) below 5 K employed the application of magnetic fields up to 4 T to open a gap

in the magnon dispersion to freeze the magnon contributions and isolate those of the phonons relative to their behavior at zero field [18,19]. But even at low T s it was recognized early on that the theory and the experimental data for the magnon thermal conductivity were discrepant [19]. Recently, Boona and Heremans [20] used a larger magnetic field (7 T) with the goal of freezing the magnon contributions claiming to have measured the absolute values of the magnon specific heat and thermal conductivity in YIG at temperatures up to 10 K. The experimental data of Ref. [20] were later contested by calculations that showed that they represented not absolute values, but only relative changes in the magnon contributions due to the application of the field [21].

In this paper, we report an investigation of the thermal conductivity of single-crystal yttrium iron garnet at low temperatures and very high magnetic fields. The main objective here is to determine the temperature and field dependencies of the magnon thermal conductivity. At a temperature $T = 10$ K, the measurements confirm the theoretical prediction [21] that a field of at least 30 T is necessary to decrease the magnon contribution to less than 10% of its zero-field value. At $T > 20$ K, even a field as high as 31.4 T is not enough to completely suppress the magnon contribution. The magnon thermal conductivity, measured by subtracting the value of the total thermal conductivity measured at the highest fields available from its values at zero field, has a peak at $T = 16$ K, with an amplitude that is over five times larger than the one obtained by measuring under a field of only 7 T [20].

II. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

The measurements were performed in one sample of single-crystal [110] YIG with dimensions $3.0 \times 0.85 \times 0.48$ mm³, obtained commercially from Airtron-Litton Ind. The thermal conductivity of the sample was measured using the same sample holder in two distinct experimental setups:

*balicas@magnet.fsu.edu

Study of the low-field irreversibility line in the transverse component spin-glass phase of the amorphous Fe₉₀Zr₁₀ alloy

Danilo R. Ratkovski¹, Pablo R.T. Ribeiro¹, Fernando Luis de Araujo Machado¹, Ernesto P. Raposo^{2,a}, and Earl Dan Dahlberg³

¹ Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, Pernambuco, Brazil

² Laboratório de Física Teórica e Computacional, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, Pernambuco, Brazil

³ School of Physics and Astronomy, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota, MN 55455, USA

Received 15 February 2020 / Received in final form 23 April 2020

Published online 5 August 2020

© EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature, 2020

Abstract. Amorphous Fe_xZr_{100-x} alloys display a complex magnetic phase diagram, particularly in the range $89\% \lesssim x \lesssim 93\%$ in which the phase transition from the paramagnetic to a soft ferromagnetic (FM) state at a critical temperature T_c precedes a second transition at $T_{xy} < T_c$ to a transverse spin-glass (SG) phase, with frozen spin components transverse to the magnetization. The softness of the FM phase and the coexistence of FM and SG orderings complicate exploring the low-temperature and low-field critical properties of the glassy transition. Here we study the irreversibility Almeida-Thouless (AT) line that marks the onset of the transverse SG phase in the Fe₉₀Zr₁₀ alloy in the low-field regime up to $H = 60$ Oe. While ZFC measurements give rise to an AT exponent $\phi = 4.6$, similar to that of another amorphous FM compound with random local anisotropy, the induction of magnetic shiftings upon cooling the sample in a large field, -85 kOe, displaces down the AT line and separates it into two distinct regimes: one also with $\phi = 4.6$ for H above 20 Oe, nearly corresponding to the typical field to flip the remanent magnetization, and a new second regime at lower H , with field-induced remanent clusters and exponent $\phi = 3.6$ that approaches the mean-field value $\phi = 3$. Our findings are discussed on the light of the results from a random nonuniform anisotropy model with FM exchange interactions, which also reported the existence of a two-regimes scenario in the AT line with similar exponents.

1 Introduction

The magnetic properties (magnetization, dc and ac magnetic susceptibilities, Mössbauer and neutron scatterings) and transport features (resistivity, magnetoresistance, Hall effect, giant magnetoelectricity (GMI)) of amorphous Fe_xZr_{100-x} alloys have been investigated for almost four decades [1–17]. The interest in Fe_xZr_{100-x} alloys arises in part from their complex magnetic phase diagram as a function of the alloy composition [18,19]. In particular, for concentrations of magnetic ions in the range $89\% \lesssim x \lesssim 93\%$ the alloy is a soft ferromagnet (FM) with Curie temperature T_c below room temperature, and then undergoes another phase transition to a transverse spin-glass (SG) phase with frozen spin components transverse to the magnetization at a critical temperature $T_{xy} < T_c$, in which the FM and transverse SG orderings coexist. The relevance of these and other amorphous soft-FM alloys has grown lately as they can be viewed as prototype systems for investigating the transverse glassy transition and the

nature of the magnetic anisotropy and spins interactions in amorphous ribbons, powders, thin-films, and multilayer samples [20–34].

In general, determining critical properties in soft-FM materials is somewhat difficult, particularly in the onset of the transverse SG phase in which the contribution of the coexisting FM component is always substantially large even for relatively small magnetic fields. Nevertheless, several techniques have been employed, e.g., for measuring critical exponents in amorphous FeZr alloys in both FM and transverse SG transitions. For instance, resistivity and ac magnetic susceptibility data of the Fe₉₂Zr₈ alloy near T_c altogether with scaling relations allowed to estimate [35] the exponents of the specific heat, magnetization, and magnetic susceptibility in the FM transition. Moreover, the analysis of the frequency-dependent freezing temperature in the transverse SG transition of Fe₉₀Zr₁₀, determined by the ac magnetic susceptibility and GMI, yielded the product $z\nu$, where ν is the critical exponent of the correlation length and z is the dynamical critical exponent [13,17]. The transverse SG transition has been also investigated [1] through the

^a e-mail: ernesto@df.ufpe.br



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

Magnetic irreversibility and spin dynamics in nanoparticles of iron-doped europium chromite

D.R. Ratkovski^a, J.M. Marín Ramírez^a, P.R.T. Ribeiro^a, H.V.S. Pessoni^b, A. Franco Jr.^b, F.L.A. Machado^{a,*}^a Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, Pernambuco, Brazil^b Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, C.P. 131, 74001-970, Goiânia, Goiás, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 May 2017

Received in revised form

1 July 2017

Accepted 3 July 2017

Available online 5 July 2017

Keywords:

Europium chromite

Magnetic properties

Spin-dynamics

Irreversibility

de Almeida-Thouless line

ABSTRACT

The magnetic properties of nanoparticles of $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) prepared by a combustion reaction technique were investigated. An irreversible behavior in the magnetization was observed for a sample with $x = 0.10$ below the Néel temperature (T_N) yielding a complex phase diagram. The irreversibility data was fitted to a de Almeida-Thouless line by using $\phi = 3.0$ for the critical exponent and a glassy temperature T_G of 174.4 K for $H \leq 40$ kOe. The dynamics of the spins was investigated by measuring the ac magnetic susceptibility (χ_{ac}) near T_N for frequencies (f) in the range $10 - 10^4$ Hz. The maximum in χ_{ac} was found to shift to higher values of T for increasing values of f , yielding ≈ 0.003 for the shift per decade of f parameter. The Vogel-Fulcher law and a power-law were used for analyzing χ_{ac} yielding $\tau_0 = 1.8 \times 10^{-9}$ s ($= 1.6 \times 10^{-15}$ s) for the characteristic relaxation time, $E_a/k_B = 39.23$ K for the activation energy and $T_G = 165.9$ K ($= 167.5$ K) for the Vogel-Fulcher (power-law) model. Moreover, the power-law yielded $z\nu = 5.62$ for the product of the dynamical critical exponent (ν) with the one associated to the correlation length (z). The dependence of T_N with the bonding angles $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$ was investigated for as-prepared samples yielding a trend contrary to the expected. The overall results were accounted for by taking into consideration the microstrain introduced by the sample preparation technique and by the ionic doping.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The rare-earth orthochromites $[\text{RE}]\text{CrO}_3$ are orthorhombic distorted perovskites that have been attracting considerable attention because of their potential in application such as multifunctional materials [1,2]. These systems are isostructural with the rare-earth orthoferrites $[\text{RE}]\text{FeO}_3$ and they show physical and chemical properties that are strongly influenced by the rare-earth ion lying on the A-site of a perovskite structure [3–5]. $[\text{RE}]\text{CrO}_3$ presents a rich variety of magnetic spin interactions, namely $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}-[\text{RE}]^{3+}$ and $[\text{RE}]^{3+}-[\text{RE}]^{3+}$ that are highly temperature dependent [2,6]. The easy-axis for the Cr^{3+} magnetic moments is along the c -axis direction of an orthorhombic cell while the magnetic structure is represented by the Γ_4 ($G_x A_y F_z$) configuration, with G_x , A_y , F_z being the components of the Cr^{3+} spins along the crystallographic directions a , b and c , respectively [5,7,8]. Magnetic data

has indicated that the weak ferromagnetic moment of the Cr^{3+} spins below the Néel temperatures (T_N) arises from a Dzialoshinski-Moriya (D-M) type antisymmetric exchange interaction [1,9]. Furthermore, the Néel temperature was found to be mainly determined by the $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ antiferromagnetic coupling, increasing monotonically with the size of the ionic radius in the lanthanide series. This behavior has been associated to the decreasing in the lattice distortions and to an increasing in the $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$ distance which in turn varies the inter-cationic super-exchange interaction [6]. More recently, exchange-bias and spin-glass-like properties have also been reported in pure and in Ca-doped europium chromites [10–12].

Among the rare-earth orthochromites, the europium orthochromite (EuCrO_3) exhibits a weak spontaneous ferromagnetic moment below the Néel temperature that has been attributed to the ordering of the localized Cr^{3+} magnetic moments in a canted-antiferromagnetic (CAFM) phase [3,7,8]. It is also known that a net exchange interaction is produced in optically excited Eu^{3+} ions yielding a long-lived magnetically ordered state [13]. Thus EuCrO_3

* Corresponding author.

E-mail address: flam@df.ufpe.br (F.L.A. Machado).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

Research articles

On the magnetic properties of the multiferroic ceramics Bi_{0.99}Y_{0.01}Fe_{1-x}Ni_xO₃ (0.01 ≤ x ≤ 0.05)

D.R. Ratkovski^a, P.R.T. Ribeiro^a, F.L.A. Machado^{a,*}, P. Banerjee^b, A. Franco Jr.^c^a Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, Pernambuco, Brazil^b Department of Physics, GITAM University, 561203 Bengaluru Rural District, Karnataka, India^c Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74690-900 Goiânia, Goiás, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 April 2017

Received in revised form 15 September 2017

Accepted 24 November 2017

Keywords:

Bismuth ferrite

Ionic doping

Magnetic properties

ABSTRACT

Multiferroic ceramics of Bi_{0.99}Y_{0.01}Fe_{1-x}Ni_xO₃ with 0.01 ≤ x ≤ 0.05 were synthesized by using a modified solid state reaction method. The crystalline structure and the morphology of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD) and by scanning electron microscopy (SEM). The addition of Y and Ni to the bismuth ferrite (BiFeO₃) was found to decrease the average grain size. Ac magnetic susceptibility and the zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetizations were measured for temperatures in the range 5 ≤ T ≤ 300 K. Hysteresis loops and an irreversible behavior in the temperature dependence of the magnetization not present in pure BiFeO₃ were observed in the doped samples. However, the ferromagnetism was found more likely to be due to the presence of small amounts of magnetite. Nevertheless, the determination of the amount of Fe₃O₄ in these composite materials is important because it influences the magnetoelectric coupling which is important for some technological applications.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Single-phase (SP) multiferroic materials which exhibit noticeable magneto-electric (ME) coupling at room temperature (RT) have attracted a lot of attention in recent years due to their potential applications in multi-state memory and quantum controlling devices [1–3]. Bismuth ferrite (BiFeO₃) is one of the most investigated SP multiferroic material at RT. This material has a quite large difference between magnetic and ferroelectric transition temperatures, exhibiting antiferromagnetic order at a relatively high Néel temperature (T_N ~ 643 K) while a ferroelectric phase transition [4] occurs at 1098 K. The non-collinear G-type anti-ferromagnetic (AFM) ordering in BiFeO₃ (BFO) corresponds to the coupling of two adjacent crystal planes in the Fe³⁺ sites. The ferroelectric phase corresponds to the R3c space group symmetry with cations displaced from the [111]_c direction with tilted oxygen octahedra [5]. Although the magnetic properties of BFO above RT have already been investigated [6] there are still considerable interest in investigating the magnetic properties at low temperatures. For instance, dc (χ_{dc}) and ac (χ_{ac}) magnetic susceptibilities measurements revealed that the magnetic moments in BFO varies little

with temperature below RT [7,8]. However, intrinsic point defects such as oxygen vacancies in BFO sintered at high temperatures were found to influence the magnetic properties of this compound. It is also important to recall that there are already quite few studies reporting ferromagnetism in samples of BFO doped with different atomic elements [9–14]. For instance, while a Y-doping of about 1% was found to reduce the volatilization of Bi and oxygen vacancies [15], an enhancement of the ferromagnetic properties were observed in Ni-doped samples [16]. However, the ferromagnetic properties observed in these sample materials did not scale with the nominal doping concentration, raising a question whether the ferromagnetism is indeed intrinsic to the BFO phase.

In order to better clarify this point, BiFeO₃ and Bi_{0.99}Y_{0.01}Fe_{1-x}Ni_xO₃ (0.01 ≤ x ≤ 0.05) (BYFN) poly-crystalline ceramics have been prepared by using a modified solid state reaction method. This method was found to produce this kind of ceramics with less oxygen vacancies because during the synthesis procedures the samples are kept at high temperatures for few minutes only. Our studies have been focused mainly on the effect of doping in the magnetic properties of these materials at low temperatures. As discussed below, it was found that the origin of the ferromagnetic phase is more likely to be due to the presence of traces of a secondary phase not detected by usual techniques used to characterize the structure and morphology of the sample materials.

* Corresponding author.

E-mail address: flam@df.ufpe.br (F.L.A. Machado).

Trabalhos publicados em periódicos dos quais participei como coautor durante o desenvolvimento do doutorado estão listados a seguir:

Gabriela P. Ratkovski, Kamila T. O. do Nascimento, Graciela C. Pedro, Danilo R. Ratkovski, Filipe D. S. Gorza, Romário J. da Silva, Bruna G. Maciel, Lizeth C. Mojica-Sánchez, and Celso P. de Melo, *Spinel Cobalt Ferrite Nanoparticles for Sensing Phosphate Ions in Aqueous Media and Biological Samples*, *Langmuir* **2020** 36 (11), 2920-2929 - DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b02901

Rodolfo Fernandes Pereira Clementino, Arthur Bernardo de Souza Santos, Otávio José Bandeira Jovino Marques, Danilo Roberto Ratkovski, Claudia Cristina Gatto, Ivani Malvestiti, Fernando Luis de Araujo Machado, Eduardo Henrique Lago Falcão, *Structural Description, Luminescent and Magnetic Properties of Novel 2-D Coordination Polymers Containing Thiazolo[5,4-d] Thiazole Rings and Trivalent Lanthanide Ions*, *Journal of Solid-State Chemistry* **2018** 268, 94-101 - DOI: 10.1016/j.jssc.2018.07.033

Trabalho em preparação:

Ratkovski, G.P., Ratkovski, D.R., Silva, R.J, Reis, E. S., Rocha, H.D., Gorza, F.D.S., Maciel, B.G., Nascimento, K.T.O., Pedro, G.C., Melo, C.P., *Chitosan/Alginate beads@Polypyrrole encapsulated Cobalt Ferrite nanoparticles for Methylene Blue removal*.