

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alison Arantes Gonçalves

# Estudo da Condutividade Térmica de Cristais Fonônicos em Temperaturas Sub-Kelvin



Juiz de Fora  
25 de fevereiro de 2016

Alison Arantes Gonçalves

# **Estudo da Condutividade Térmica de Cristais Fonônicos em Temperaturas Sub-Kelvin**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

Juiz de Fora  
25 de fevereiro de 2016

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer:

ao prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos pela sugestão do tema, orientação segura e pelo apoio nos momentos que se fizeram necessários;

a minha família (José, Marli, Aline e Amanda) e minha esposa (Poliane) por me apoiarem e me fazerem alguém melhor;

aos colegas de pos-graduação e professores, pelo clima agradável de convívio;

aos funcionários da UFJF, em especial ao Sr. Domingos, pela eficiência no trabalho;

aos membros da banca, pelas sugestões e críticas;

à CAPES pelo apoio financeiro.

# RESUMO

Nesta tese estudamos a estrutura de bandas de fônons e a condutividade térmica de cristais fonônicos em temperaturas sub-Kelvin. O espectro fonônico de baixas frequências (até dezenas de GHz) foi obtido da solução da equação de onda generalizada através do método de Expansão em Ondas Planas. Os resultados para estruturas com periodicidade bidimensional da ordem de microns apresentam band gaps e faixas estreitas de transmissão. Este comportamento é interessante para o controle de vibrações mecânicas como em um filtro de frequências operando na frequência de GHz. A densidade de estados foi calculada com o objetivo de estudar problemas de transporte envolvendo materiais fonônicos. Além disso, calculamos a condutividade térmica cumulativa no regime de temperaturas de sub-Kelvin em micro cristais fonônicos visando possíveis aplicações em materiais termoelétricos. Esses cálculos se baseiam na teoria de transporte de Boltzmann a baixas temperaturas a fim de enfatizar o papel dos fônons de baixa frequência e negligenciar o espalhamento fônon-fônon. Em acordo com resultados recentes na literatura, mostramos que a condutividade térmica cumulativa das estruturas fonônicas cai acentuadamente em relação a suas matrizes (bulk). Dependendo da estrutura esta redução pode ser atribuída à velocidade de grupo dos fônons, à densidade de estados ou à presença de band gaps completos.

**Palavras chaves:** Cristais Fonônicos, Estrutura de Bandas de Fônons, Transporte Térmico.

# ABSTRACT

In this thesis we have studied the phononic band structure and the thermal conductivity of phononic crystals at sub-Kelvin temperatures. The low-frequency phonon spectra (up to tens of GHz) were obtained by solving the generalized wave equation with the Plane Wave Expansion method. The results for structures with two dimensional periodicity of the order of micrometers show the presence of GHz band gaps and narrow pass band. Such behavior is suitable for mechanical vibrations management like a GHz transversal phononic band pass filter. The phonon density of states was calculated aiming the study in transport problems involving phononic materials. Moreover, we have calculated the cumulative thermal conductivity at sub-Kelvin temperature regime of micro-phononic crystals aiming possible applications in thermoelectrics materials. The calculations were based in Boltzmann transport theory at low temperatures in order to highlight the role of low-frequency thermal phonons and to neglect phonon-phonon scattering. In accordance with recent results in the literature, our findings show that the cumulative thermal conductivity of the phononic crystals drops dramatically when compared with their bulk counterpart. Depending on the structural composition this reduction may be attributed to the phonon group velocity, the density of states or the presence of complete band gaps.

**Keywords:** Phononic Crystals, Phononic Band Structure, Thermal Transport.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>ESTRUTURA DE BANDAS DOS CRISTAIS FONÔNICOS</b>	<b>17</b>
2.1	Teoria Clássica de Elasticidade	17
2.2	Método de Expansão em Ondas Planas	20
2.3	Estrutura de Bandas - Resultados Numéricos	26
2.3.1	REDE QUADRADA	26
2.3.1.1	Contraste Moderado Inclusão/Matriz	26
2.3.1.2	Contraste Acentuado Inclusão/Matriz	30
2.3.2	REDE HEXAGONAL	33
<b>3</b>	<b>TRANSPORTE DE CALOR EM CRISTAIS FONÔNICOS</b>	<b>36</b>
3.1	Teoria de Transporte de Boltzmann	36
3.2	Condutividade Térmica em Cristais Fonônicos	41
3.3	Condutividade Térmica - Resultados Numéricos	42
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>46</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>48</b>
	<b>APÊNDICE A IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA</b>	<b>51</b>
A.1	Estrutura de Bandas - Algoritmo	51
A.2	Estrutura de Bandas - Código Fonte (simplificado)	55
A.3	Condutividade Térmica - Algoritmo	60
A.4	Condutividade Térmica - Código Fonte	61
	<b>APÊNDICE B TRABALHOS PUBLICADOS</b>	<b>65</b>
B.1	<i>A. Arantes and V. Anjos, RSC Adv. 5, 11248 (2015)</i>	65
B.2	<i>A. Arantes and V. Anjos, submitted to Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering (2015)</i>	66

## CAPÍTULO 1

---

# INTRODUÇÃO

---

Neste capítulo apresentaremos o conceito de cristais fonônicos, suas propriedades e aplicações, enfatizando a ideia de manipulação de calor. Faremos uma revisão bibliográfica desses assuntos para tornar claro nossos objetivos e motivações. Terminaremos com uma discussão breve sobre a organização e o conteúdo dos próximos capítulos.

## Cristais Fonônicos

Os avanços tecnológicos que transformaram nossa sociedade nas últimas décadas se baseiam principalmente na nossa habilidade em manipular duas partículas: elétrons e fótons. O controle sobre os elétrons em semicondutores resultou em laptops, celulares, câmeras digitais, etc. Por outro lado, dispositivos que controlam os fótons geraram avanços nas áreas da comunicação sem fio, fibras óticas, micro-ondas, etc. Uma quase-partícula fundamental em Física da Matéria Condensada é o fônon. Fônons são vibrações coletivas dos átomos na rede cristalina que possuem energia quantizada como se fossem partículas. Ao contrário dos elétrons, fônons não tem carga e não podem ser controlados diretamente por um campo eletromagnético externo, nem tem uma fonte coerente que possa produzi-los com uma frequência específica. As interações entre fônons também são muito mais fortes do que as interações entre fótons. E diferente dos elétrons e fótons, cuja natureza ondulatória e propriedades coerente são bem conhecidas, a demonstração experimental da natureza ondulatória coerente dos fônons tem gerado muita discussão [1, 2]. Grosseiramente falando, *"estudar fônons é como estudar luz usando somente lâmpadas, sem espectrômetros, e com interação forte entre os fótons. Não é surpresa assim que os fônons permaneçam tão pouco entendidos"* [3]. Em vista destas limitações a pesquisa em Fonônica ainda está para causar a revolução tecnológica que a Eletrônica e a Fotônica causaram.

A descrição dos átomos num cristal, ou dinâmica da rede cristalina, é um tópico fundamental em Estado Sólido. A rede cristalina é melhor entendida não em termos de átomos individuais, mas através de seu comportamento coletivo. A razão é que os átomos estão conec-

tados por ligações químicas, e quando um deles se desloca da sua posição de equilíbrio, exerce uma força que influencia todos os outros átomos na vizinhança. Assim, o conjunto de átomos vibrando em torno de suas posições de equilíbrio (devido à agitação térmica) geram uma superposição de vibrações em toda a rede. Estas vibrações são ondas mecânicas caracterizadas por vetor de onda, frequência e polarização. A superposição de vibrações pode ser decomposta em modos normais (ou modos fundamentais). A cada modo está associado um quantum de energia chamado fônon. A teoria quântica descreve o sólido como uma rede de átomos fixos preenchida com uma mistura caótica de quasi-partículas (fônons) com diferentes frequências e polarizações. A propagação das ondas mecânicas no sólido é então descrita por uma relação de dispersão que relaciona a frequência  $\omega$  e o vetor de onda  $q$  das vibrações. Em outras palavras a dispersão nos informa a energia e direção de propagação das vibrações. Em um meio macroscópico e homogêneo a dispersão é simplesmente  $\omega = vq$ , onde  $v$  é a velocidade de propagação da onda, que também é a velocidade de propagação do som nesse meio. Contudo, a dispersão dos fônons em outros meios é mais complicada e seu conhecimento é crucial pois influencia propriedades mecânicas, elétricas, óticas e térmicas.

Podemos considerar duas abordagens distintas para se obter a relação de dispersão dos fônons (ou estrutura de bandas dos fônons): atômica e contínua. A abordagem atômica calcula a dispersão a partir das forças interatômicas usando um modelo atômico discreto, que basicamente consiste em resolver equações de movimento acopladas para cada átomo vibrando em torno de sua posição de equilíbrio. O espectro de frequências obtido abrange vibrações até a região de THz. Porém, como o número de átomos num sólido é muito grande, o método pode ficar limitado devido ao custo computacional. A abordagem contínua, ao contrário, considera o sólido um meio contínuo, ignorando sua estrutura atômica. Esta aproximação normalmente é válida para descrever apenas as vibrações mecânicas com comprimento de onda maiores que dezenas ou centenas de células unitárias, que possuem frequências abaixo de 100 ou 10 GHz, respectivamente. Contudo, como esta abordagem ignora os átomos em si, ela não reproduz os modos óticos (modo em que os átomos vibram em contra fase). Em resumo, a aproximação atômica é útil pra descrever os modos óticos e acústicos de fônons de altas frequências ( $\sim$ THz) enquanto que a aproximação contínua é mais útil em descrever os fônons acústicos de baixa frequência ( $<$  GHz).

Mais do que apenas entender a relação de dispersão, sempre houve também o interesse em modificá-la a fim de explorar as mais diversas aplicações. Nas últimas décadas isso se tornou possível através de nanoestruturas como super-redes, poços quânticos, fios quânticos, e outros. A mais recente dessas novas classes de estruturas são os chamados *cristais fonônicos* (PnC)<sup>1</sup>.

Cristais fonônicos são estruturas artificiais periódicas formadas por pelo menos dois materiais com propriedades acústicas (densidade e elasticidade) distintas. Tipicamente, tem-se uma rede de inclusões de um material A arranjada periodicamente em uma matriz de um ma-

<sup>1</sup> Usaremos ao longo da tese a sigla PnC, do inglês Phononic Crystal.

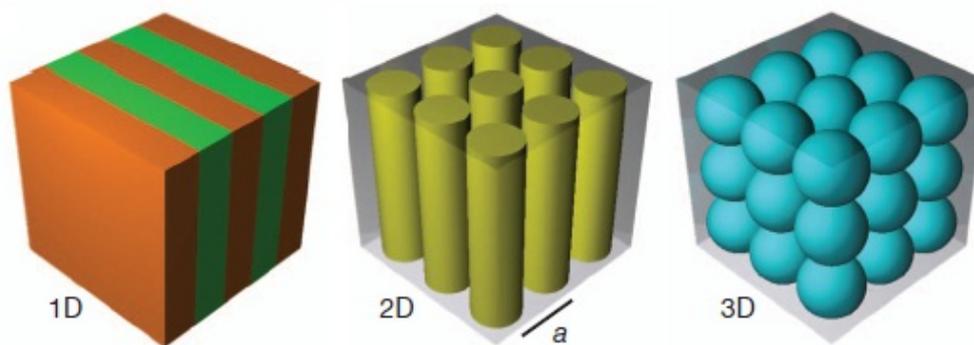


Figura 1.1 – Cristais fonônicos 1D, 2D e 3D formados por dois materiais diferentes arranjados periodicamente. Fonte: [4].

material B. A Fig. 1.1 classifica um cristal fonônico de acordo com a periodicidade. Um PnC unidimensional (1D) é formado por planos alternados de materiais de propriedade acústicas diferentes. As super-redes, cujas propriedades eletrônicas foram exaustivamente estudadas nas décadas de 80 e 90, também podem ser classificadas como um PnC 1D. Um PnC com periodicidade em duas dimensões (2D) é composto por inclusões perpendiculares regularmente espaçadas dentro do material hospedeiro. Um PnC com periodicidade em três dimensões (3D) é composto por centros espalhadores suspensos em uma formação cristalina dentro do meio hospedeiro.

A modulação periódica nas propriedades acústicas, devido à disposição das inclusões, altera completamente a dispersão das vibrações mecânicas na matriz, criando em alguns casos *band gaps*. Um *band gap* fonônico é um intervalo de frequências em que não ocorre a propagação de ondas mecânicas na estrutura. Sua formação ocorre devido ao fenômeno de interferência de ondas quando o espaçamento entre as inclusões (parâmetro de rede) é comparável ao comprimento de onda das vibrações no interior da estrutura. Colocando de forma simples, um PnC nada mais é do que uma rede de difração para os fônons. A condição para interferência construtiva no PnC é que  $a \simeq n\lambda$ , i.e, que o parâmetro de rede,  $a$ , seja igual a um múltiplo inteiro,  $n$ , do comprimento de onda,  $\lambda$ . Como a frequência é inversamente proporcional ao comprimento de onda, a frequência no centro do *band gap*,  $\omega_g$ , também é inversamente proporcional ao parâmetro de rede:  $\omega_g \sim 1/\lambda \sim 1/a$ . Em tese, é possível criar *band gaps* para quaisquer frequências simplesmente mudando o tamanho da célula unitária do PnC, de forma que cristais fonônicos com periodicidade de metros até nanômetros apresentem gaps na faixa de KHz até THz, respectivamente. Tais estruturas podem manipular energia vibracional em todas as frequências relevantes: sônica, ultrassônica, hipersônica e até mesmo calor. A Fig. 1.2 exemplifica uma estrutura de bandas de um sólido homogêneo e um cristal fonônico.

A aplicação básica dos cristais fonônicos consiste em bloquear, filtrar e guiar as vibrações mecânicas (ver Fig. 1.3). Eles são especialmente importante em comunicações, onde a supressão de ruído é essencial. A ideia de usar cristais fonônicos como filtro de frequências consiste em manipular o *band gap* e permitir que somente sinais de frequências deseja-

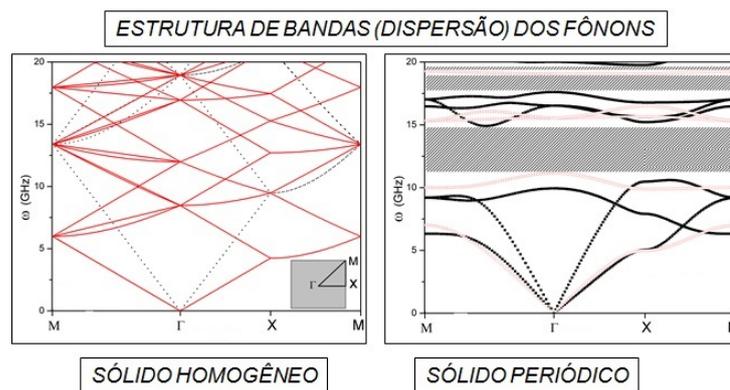


Figura 1.2 – Na esquerda temos um sólido homogêneo, ou bulk, e na direita o sólido com inclusões periódicas. Além de modificar completamente a dispersão, os PnC criam *band gaps*, que são intervalos proibidos para as frequências de vibrações.

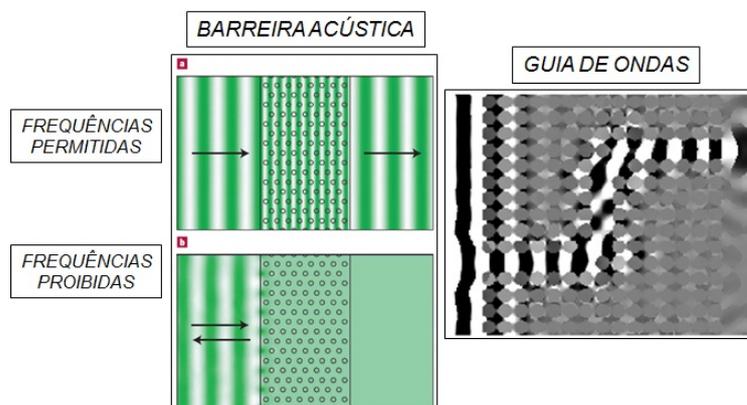


Figura 1.3 – Aplicações básicas para os PnC são as barreiras acústicas e guias de ondas. As barreiras acústicas anulam a propagação de vibrações cujas frequências estejam dentro do *band gap*. Enquanto que estruturas que apresentem quebra de periodicidade agem como guia de ondas. Fonte: [5, 6].

das passem por seu interior. Outras aplicações incluem por exemplo: transdutores eletro- ou opto-mecânicos, cavidades ressonantes, sensores remotos, ultrassom, comunicação em radio-frequência, e emissão coerente de fônons.

A manipulação do som é a aplicação mais óbvia dos cristais fonônicos. A audição humana detecta o som com frequências entre 20 Hz à 20 kHz, ou comprimentos de onda de 20 metros à 20 centímetros. Portanto, se utilizarmos estruturas com parâmetro de rede nessas dimensões, podemos esperar que interfiram na propagação do som. Isto foi comprovado em 1995 quando se mediu a transmissão acústica em um famosa escultura, obra de Eusebio Sempere, que consistia de um arranjo periódico de cilindros de aço ao ar livre. Foi descoberto que ao se propagar pela estrutura o som era fortemente atenuado para a frequência de 1,67 kHz. Esta foi a primeira evidência experimental da existência de *band gaps* fonônicos em estruturas periódicas [7].

Atualmente, vinte anos depois dos primeiros experimentos em cristais fonônicos, grande parte das pesquisas se volta para a possibilidade de manipular vibrações mecânicas em micro e nanoestruturas. Por exemplo, o conceito de manipulação (ou gerenciamento) de calor tem

atraído muito interesse, pois o controle de calor num semiconductor, da mesma forma como controlamos seus elétrons, representaria uma revolução em dispositivos microeletrônicos e gerenciamento de energia. Nos sólidos, o calor é transportado principalmente por elétrons e fônons. A contribuição eletrônica é importante para materiais com portadores de cargas livres, como os metais e semicondutores dopados. Por outro lado, a condutividade térmica de materiais dielétricos e muitos semicondutores é determinada principalmente pelos fônons. Assim, espera-se que a presença dos *band gaps* e a mudança na dispersão dos fônons nos cristais fonônicos influencie fortemente o transporte térmico nesses materiais.

O transporte de calor é um problema extremamente importante na indústria microeletrônica por causa do aumento na densidade de dispositivos por unidade de superfícies e sua distribuição não uniforme de calor. Em alguns dispositivos, como o processador de computador ou laser semiconductor, deseja-se que o calor se dissipe da forma mais eficiente possível. Assim, os materiais usados devem possuir alta condutividade térmica. Em outras situações, tais como em barreiras térmicas ou materiais termoelétricos<sup>2</sup> usados para refrigeração de estado sólido, deseja-se que a condutividade térmica seja a menor possível para que o calor não se propague para outros meios. O desenvolvimento de outros dispositivos incluem desde optoeletrônicos a células combustíveis e solares. Analogamente ao caso *sônico*, um cristal fonônico pode agir como isolante, filtro ou guia de fluxo de calor.

## Estado da Arte

Em física do estado sólido é bem conhecido que um elétron, devido ao seu caráter ondulatório, apresenta um perfil quasi-contínuo de níveis de energia quando é sujeito ao potencial periódico da rede cristalina. Nas últimas décadas essa ideia foi estendida para outros tipos de ondas que se propagam em estruturas periódicas. Podemos citar: ondas eletromagnéticas (em cristais fotônicos) [8, 9], ondas acústicas e elásticas (em cristais fonônicos) [10, 11], ondas de plasma (em cristais plasmônicos) [12] e ondas de spin (em cristais magnônicos) [13]. Em particular, os metamateriais<sup>3</sup> fonônicos tem recebido muita atenção no últimos 20 anos devido a sua capacidade de controlar ondas mecânicas acústicas (em fluidos) e elásticas (em sólidos)<sup>4</sup>, ou fônons de baixa frequência em microestruturas. Na Fig. 1.4 apresentamos uma comparação simples entre as áreas de Eletrônica, Fotônica e Fonônica.

<sup>2</sup> Materiais termoelétricos são materiais que podem converter calor em eletricidade, ou eletricidade em calor, o que representa uma grande fonte em potencial para energia limpa.

<sup>3</sup> Metamaterial é um nome genérico para estruturas construídas artificialmente, projetadas para responder à luz, ao som e à outros estímulos, de forma diferente daquela apresentada pelos materiais comuns. Meta vem do grego *além de*, assim metamateriais são materiais além dos materiais convencionais. Os cristais fotônicos (metamateriais óticos), por exemplo, apresentam índice de refração negativo, que pode ser usado para controlar a propagação da luz no material.

<sup>4</sup> *Acústico*, no caso de fluidos, e *elástico*, para sólidos, se referem às vibrações com frequências entre 20 Hz e 20 kHz, enquanto que *fonônico* se refere a frequências extremamente altas (centenas de GHz à THz).

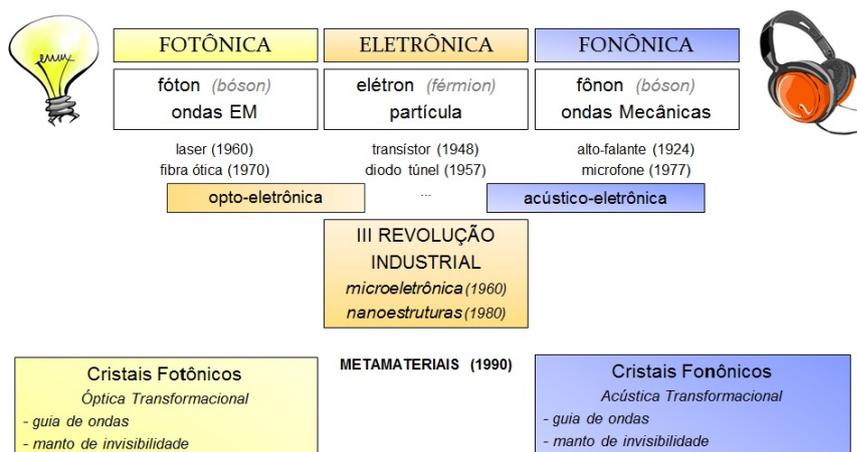


Figura 1.4 – Esboço das tecnologias em Física de Estado Sólido.

Os primeiros trabalhos na área de cristais fonônicos mostraram que a modificação na relação de dispersão surge principalmente devido ao contraste nas propriedades físicas entre as inclusões e a matriz, assim como a geometria, forma e fator de preenchimento das inclusões [14–20]. A dispersão também é influenciada pela natureza física da matriz/inclusão, que pode ser: sólido/sólido, fluido/fluido, sólido/fluido ou fluido/sólido. Por exemplo: em sólidos, os gaps são mais favoráveis quando ocorre a combinação de inclusões de alta densidade em um meio de baixa densidade; em fluidos, gaps são mais favoráveis para inclusões de baixa densidade em um meio de alta densidade.

Vários estudos consideraram também inclusões: ocas [21, 22]<sup>5</sup>, revestidas [23], rotacionadas [24], ferro-elétricas [25] e magneto-elásticas [26], entre outras. Estas estruturas oferecem ainda mais versatilidade para se modular o band gap nas vibrações mecânicas. Zhang e Cheng, por exemplo, estudaram experimentalmente a transmissão acústica em um cristal fonônico de três componentes, composto por uma matriz de resina de epóxi com inclusões de ferro revestidas por borracha. Eles demonstraram que *band gaps* são maiores em cristais fonônicos de três componentes do que em estruturas de duas componentes, propondo assim o uso de inclusões revestidas como uma alternativa para alargar o gap em cristais fonônicos [23].

As aplicações dos cristais fonônicos são diversas: filtros, diodos e colimadores (guias) para ondas mecânicas; aperfeiçoamento de transdutores (conversores opto-mecânicos, por exemplo); controladores de ruído e escudos de vibrações. Aplicações com efeitos do tipo lente ótica também são possíveis, tornando os cristais fonônicos potenciais dispositivos que ofereçam o mesmo nível de controle sobre o som que espelhos e lentes oferecem sobre a luz. Em analogia com ótica, toda essa área de pesquisa vem sendo chamada de *Acústica Transformacional* [4, 27].

O diodo, por exemplo, é um dispositivo fundamental em eletrônica pois permite a cor-

<sup>5</sup> O trabalho de Vasseur *et al.* [21] estuda inclusões ocas usando Diferenças Finitas, enquanto que Arantes e Anjos [22] utilizam o método de Expansão em Ondas Planas.

rente elétrica passar em uma direção, mas não na direção oposta. Sua contrapartida acústica, o diodo acústico [28], permitiria a transmissão unidirecional do som e é o primeiro passo na construção de dispositivos acústicos mais complexos. Outra aplicação dos PnC é a barreira acústica [29]. A ideia é usar a estrutura para guiar as ondas acústicas ao redor dos objetos tal que os mesmos permaneçam camuflados e indetectáveis por ondas sonoras. Tais metamateriais podem ser usados como isolantes de som em estúdios e construções, controle ambiental de ruído [30], tornar navios invisíveis ao sonar, ou mesmo criar escudos contra ondas sísmicas [31].

Devido a conveniência experimental, os primeiros trabalhos se limitaram a estruturas de escala milimétrica, como por exemplo, um arranjo de cilindros metálicos imersos em ar ou água. O espectro de frequências proibidas para as ondas mecânicas nessas estruturas vão de KHz até MHz [32–34]. Pesquisas mais recentes reportaram a fabricação de cristais fonônicos hipersônicos com intervalo de frequências proibidas atingindo a região de GHz e THz [35–37]. Gorishnyy *et al* fabricaram um micro PnC operando a altas frequências ( $\omega \simeq 1$  GHz) usando litografia de interferência [35]. O PnC era formado por uma rede triangular de buracos, com periodicidade  $a = 51,36 \mu\text{m}$ , em uma matriz de epóxi. A relação de dispersão dos fônons foi caracterizada por espalhamento (de luz) Brillouin. Estes avanços vem possibilitando o desenvolvimento de uma nova engenharia de band gap, o que está diretamente relacionado com o controle do fluxo de calor e a emissão coerente de fônons [2, 38–41], por exemplo.

Com o advento dos micro-cristais fonônicos operando a frequência de GHz, os chamados *cristais fonônicos* tem ganhado crescente atenção. Eles são micro-estruturas que apresentam tanto *band gaps* fonônicos como fotônicos [42]. Da perspectiva dos cristais fotônicos, muitos dispositivos foram propostos para permitir a construção de cavidades óticas, guias de ondas, ressonadores high-Q, filtros polarizadores, lentes e super-prismas. Por exemplo, Prather *et al* demonstraram experimentalmente autocolimação da luz em cristais fotônicos construídos em placas de Silício, propondo assim uma alternativa para guias de onda em cristais fotônicos sem a necessidade de introduzir defeitos ou lacunas [43]. Lin *et al* propuseram uma lente de cristal fotônico que acopla a radiação THz em dispositivos integrados de Silício. Um eficiência de 45 % foi demonstrada experimentalmente [44]. Wong e Morales demonstraram um aumento na eficiência fotocorrente de um dispositivo de nanotubo de carbono eletromagneticamente acoplado a uma estrutura fotônica de GaAs, o que tem aplicação no aumento da intensidade de luz infravermelha em um nanotubo para uma melhor conversão de energia [45]. Combinando estas possibilidades com gerenciamento dos fônons podemos vislumbrar uma nova área onde é possível manipular luz, som e calor em sistemas micro-eletrônicos.

Dentre os métodos usados para se estudar as ondas mecânicas nos cristais fonônicos destacamos três que vem sendo usados desde os primeiros trabalhos em cristais fotônicos e fonônicos: o método de Expansão em Ondas Planas [14–16], o método dos Elementos Finitos [46] e o método de Diferenças Finitas no Domínio do Tempo [47, 48].

Os métodos teóricos utilizados na obtenção do espectro de baixas frequências dos fô-

nons se baseiam na teoria clássica de elasticidade e utilizam uma equação generalizada de onda. Esta equação pode ser parametrizada para ser usada tanto em macro como em microcristais fonônicos adotando uma mudança de escala na frequência  $\omega$  por um fator adimensional  $\Omega = \omega a / 2\pi c_0$ , onde  $a$  é o parâmetro da rede fonônica e  $c_0$  é uma velocidade de propagação efetiva no meio [14, 49]. Assim, podemos dizer de maneira simplificada que estruturas fonônicas com periodicidade de metros, milímetros e micrômetros apresentam gaps de frequência em kHz, MHz e GHz, respectivamente. Em comprimento de sub-mícron, onde a hipótese de meio contínuo deixa de ser válida, a teoria clássica é inadequada uma vez que efeitos quânticos não deveriam ser negligenciados a princípio. Efeitos não-locais [50] e de superfície/interface [51] já foram considerados em cálculos de estrutura de bandas em cristais fonônicos, mostrando desvios dos resultados clássicos. Contudo, mesmo em alguns casos quânticos a teoria clássica pode ser aplicada com bons resultados. Podemos citar Akatyeva e Dumitrica, que estudaram a influência de deslocamentos rotacionados na estabilidade e propriedades de nanofios e nanotubos. Eles notaram que a existência de nanoestruturas torcidas, quando seus diâmetros aumentam acima de um tamanho crítico da ordem de poucos espaçamentos entre os átomos, pode ser descrita muito bem usando a teoria de elasticidade linear para torsão Eshelby [52].

A modificação na densidade de estados de fônons introduzida pelos cristais fonônicos tem um impacto significativo em propriedades como o calor específico, velocidade de grupo e taxas de espalhamento (tempo de vida) dos fônons. Estas propriedades determinam a capacidade do sólido transportar calor, sua condutividade térmica. Hopkins *et al* verificaram experimentalmente a redução da condutividade térmica em cristais fonônicos baseados em silício usando a técnica de termo-reflectância no domínio do tempo [38]. Os valores medidos são uma ordem de magnitude menor que os valores do bulk Si. Nos últimos anos, outros trabalhos tem reportado, experimental e teoricamente, grande redução na condutividade térmica em cristais fonônicos baseados em Silício à temperatura ambiente (ver [1, 53, 54] e referências dentro). Isto representa uma alternativa na redução da condutividade térmica além da forma tradicional, que emprega a dopagem de nanopartículas e impurezas.

Analogamente ao caso *sônico*, um cristal fonônico pode agir como um isolante, um filtro, ou um guia de fluxo de calor, o que pode ser aproveitado para diminuir a condutividade térmica da matriz, selecionar certos canais de dissipação de calor, criar pontos de acumulação de calor, camuflagem térmica, etc [39]. Com isso, nos últimos anos o conceito dos dispositivos térmicos análogos ao circuitos eletrônicos tem ganhado muito interesse, como o diodo térmico, o transistor térmico e outras portas lógicas térmicas [55].

Materiais termoelétricos também ganharam um interesse renovado com o advento dos cristais fonônicos. Termoelétricos são dispositivos que convertem energia térmica em eletricidade. A eficiência dessa conversão pode ser descrita pela figura de mérito  $ZT$ , que é proporcional a razão entre a condutividade elétrica e a condutividade térmica:  $ZT = \sigma S^2 T / k$ , onde  $T$  é a temperatura,  $S$  é o coeficiente Seebeck,  $\sigma$  é a condutividade elétrica e  $k$  é condutividade térmica

total devido aos elétrons e os fônons. Uma forma de aumentar a eficiência dos termoelétricos envolve a manipulação das propriedades eletrônicas do material tal que  $S$  e  $\sigma$  aumentem. Uma forma alternativa é reduzir a condutividade térmica da rede, sem afetar as propriedades eletrônicas, através dos cristais fonônicos. Isto representaria um aumento na performance de dispositivos tais como refrigeradores de Peltier e geradores de energia.

Maldovan [39] propôs uma nova forma de se controlar o transporte térmico usando *termocristais*, que essencialmente é um cristal fonônico onde a matriz é uma liga semicondutora dopada com nanopartículas. Os cálculos consideraram uma liga de  $Si_{90}Ge_{10}$  dopada com um concentração de 10% de nanopartículas de Ge com dimensões de em torno de  $1nm$ . A característica dos termocristais é reduzir a contribuição dos fônons de frequências mais altas e também frequências mais baixas, concentrando a propagação de calor numa faixa intermediária específica.

Estudos recentes mediram pela primeira vez a condutância térmica em um cristal fonônico 2D à temperaturas de sub-Kelvin [56]. Os experimentos foram realizado abaixo de 1 K, o que reduz enormemente a população de fônons, fazendo apenas os de mais baixas frequências (em torno de dezenas GHz) participarem do transporte de calor. Tais temperaturas foram alcançadas em um refrigerador de diluição  ${}^3He - {}^4He$ .

## Estrutura da Tese

Os objetivos desta tese são calcular a estrutura de bandas e a condutividade térmica dos fônons em um cristal fonônico 2D. Para este fim, dividimos a tese da seguinte forma:

No capítulo 2 apresentaremos a teoria de elasticidade linear e deduziremos a equação generalizada de onda, que descreve a propagação das vibrações mecânicas na aproximação de meios contínuos. A seguir desenvolveremos o método de Expansão em Ondas Planas e calcularemos a estrutura de bandas dos fônons acústicos para um meio sólido com inclusões periódicas. Resultados numéricos são dados para uma micro estrutura fonônica formada por inclusões de carbono imersos numa matriz de baixa impedância acústica. Variações na topologia das inclusões, tipos de rede e composição dos materiais serão consideradas. *Nosso estudo de inclusões ocas e sua influencia na estrutura de bandas constitui uma abordagem original dentro do método de Expansão em Ondas Planas.*

No capítulo 3 estudaremos a condutividade térmica cumulativa no regime de baixas temperaturas (sub-Kelvin) para as estruturas vistas no capítulo 2. A Teoria de Transporte de Boltzmann é discutida com ênfase no transporte coerente de fônons e a equação de condutividade térmica é deduzida. Os resultados numéricos incluem uma análise do espectro de baixa frequência que contribui para o transporte de calor e o papel da densidade de estados, velocidade de grupos e *band gaps* na condutividade térmica para temperaturas abaixo de 1 K.

No apêndice A apresentaremos em detalhes o código Fortran desenvolvido por nós para o cálculo de estrutura de bandas e condutividade térmica dos cristais fonônicos. No apêndice B apresentaremos os dois artigos que resultaram dessa tese:

*A. Arantes and V. Anjos, RSC Adv. 5, 11248 (2015).*

*A. Arantes and V. Anjos, submitted to Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering (2015).*

## CAPÍTULO 2

---

# ESTRUTURA DE BANDAS DOS CRISTAIS FONÔNICOS

---

### 2.1 Teoria Clássica de Elasticidade

Com a teoria da elasticidade podemos estudar as perturbações mecânicas num meio através da equação de onda generalizada em regime linear elástico. Mostraremos como isso é possível partindo do modelo atômico discreto.<sup>1</sup>

O modelo básico que descreve o comportamento dos átomos em um sólido é a aproximação harmônica, que considera os átomos vibrando em torno de suas posições de equilíbrio de uma forma análoga ao oscilador harmônico. A menos de uma constante, a energia potencial para um sólido de  $N$  átomos pode ser escrito como

$$V \simeq \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N V_{ij}(p,q) u_i(p) u_j(q) , \quad (2.1)$$

onde  $V_{ij}(p,q)$  é uma derivada segunda de  $V$  e  $u_i(p)$  é o campo de deslocamento na direção  $i$  para um átomo na  $p$ -ésima célula unitária.<sup>2</sup> Com isso, a equação de movimento para cada átomo de massa  $m$  fica

$$m(p) \ddot{u}_i(p) = - \sum_q V_{ij}(p,q) u_j(q) . \quad (2.2)$$

No espaço dos momentos esta equação é escrita como uma equação de autovalores e o problema se resume a diagonalizar uma matriz  $3N \times 3N$ , sendo 3 os graus de liberdade e  $N$  o número de átomos no sólido. Como  $N$  é extremamente grande essa abordagem pode se tornar inadequada para descrever todos os átomos de um sólido. Em alguns casos, uma solução possível é considerar a *super célula*, que é o conjunto de várias células unitárias.

Tipicamente as vibrações nos sólidos atingem frequências da ordem de THz, porém nos interessa nesse trabalho o regime de GHz, onde as vibrações tem comprimento de onda

<sup>1</sup> Uma abordagem detalhada sobre o assunto pode ser encontrada nas referências [57, 58].

<sup>2</sup> Neste trabalho adotaremos a convenção de soma sobre índices cartesianos ( $i = x, y, z = 1, 2, 3$ ) repetidos.

da ordem de micrometros. Isso significa que a amplitude de vibração desses modos variam lentamente ao longo de dezenas até milhares de células unitárias. Como resultado, o deslocamento  $u_i(p)$  pode ser expandido em torno da posição de equilíbrio da  $q$ -ésima célula unitária localizada em  $\mathbf{R}_q$ ,

$$u_i(p) \simeq u_i(q) + [\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q] \cdot \nabla u_i(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}_q} .$$

Podemos mostrar assim [57] que o potencial na eq. (2.1) fica

$$V = \frac{1}{2} \int d^3r C_{ijmn}(\mathbf{r}) \partial_i u_j(\mathbf{r}) \partial_m u_n(\mathbf{r}) ,$$

onde  $C_{ijmn}$  é definido como o tensor rigidez elástica. Localmente, esse potencial resulta na seguinte equação de movimento

$$\rho(\mathbf{r}) \ddot{u}_i(\mathbf{r}, t) = \partial_j [C_{ijmn}(\mathbf{r}) \partial_m u_n(\mathbf{r}, t)] , \quad (2.3)$$

sendo  $\rho$  a densidade do meio. Esta é a equação central da teoria clássica de elasticidade. É uma equação de onda generalizada que descreve as perturbações mecânicas em um meio contínuo onde a aproximação de vibrações de grandes comprimentos de ondas pode ser aplicada. Dizendo de outra forma, a eq. (2.3) dá a dispersão dos fônons de baixa frequência ( $\ll 1$  THz).

Em meios anisotrópicos, i.e., meios em que as propriedades físicas dependem de uma direção, pode-se mostrar, usando análise de simetrias, que o tensor de quarta ordem  $C_{ijmn}$ , de 81 componentes, é reduzido a um tensor de segunda ordem  $C_{\alpha\beta}$ , de 36 componentes, onde  $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, 6$ .<sup>3</sup> Outras considerações de simetria reduzem o número de coeficientes independentes ainda mais. A simetria no tensor de rigidez elástica requer que  $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha}$ . Além disso, dos 36 coeficientes, seis são diagonais ( $i = j$ ) e trinta não-diagonais ( $i \neq j$ ), sendo que desses últimos, apenas metade são independentes. Assim, para um sólido com anisotropia elástica linear existem  $6 + 30/2 = 21$  coeficientes independentes:

$$C_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ \cdot & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ \cdot & \cdot & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{55} & C_{56} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{66} \end{pmatrix} .$$

Os 21 coeficientes  $C_{\alpha\beta}$  são determinados pelas condições de simetria nas diferentes estruturas cristalinas. As estruturas mais simples são os sistemas cúbicos e isotrópicos, onde o número de constantes elásticas independentes são reduzidas de 21 para 3 e 2, respectivamente.

<sup>3</sup> Esta é a notação de Voigt. Os pares de índices 11, 22, 33, 23, 13, 12 do tensor  $C_{ij, mn}$  são substituídos por 1, 2, 3, 4, 5, 6, respectivamente, formando o tensor  $C_{\alpha\beta}$ . Por exemplo,  $C_{11, 33} \rightarrow C_{13}$  e  $C_{12, 21} \rightarrow C_{66}$ .

O tensor rigidez elástica para estruturas de simetria cúbica tem a forma

$$C_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} \end{pmatrix}.$$

Em materiais isotrópicos, i.e., onde as propriedades físicas não tem direção privilegiada, existem duas constantes elásticas independentes,  $C_{12}$  e  $C_{44}$ , sendo  $C_{11} = C_{12} + 2C_{44}$ .<sup>4</sup> Uma notação conveniente do tensor rigidez elástica para meios isotrópicos é

$$C_{ijmn} = \lambda \delta_{ij} \delta_{mn} + \mu (\delta_{im} \delta_{jn} + \delta_{in} \delta_{jm}), \quad (2.4)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o símbolo de Kronecker,  $\lambda = C_{12}$  e  $\mu = C_{44}$  são chamados de coeficientes de Lamé. Mais precisamente,  $\mu$  é o módulo de cisalhamento e  $\lambda$  é uma combinação de dois parâmetros mecânicos como módulo bulk, módulo elástico, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson. Para meios homogêneos, onde  $C_{\alpha\beta}$  independe da posição, tem-se  $C_{\alpha\beta} = \text{cte}$ . Caso contrário, para meios não-homogêneos,  $C_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ .

A propagação de ondas mecânicas em um meio se dá pela transmissão de energia das vibrações das partículas que constituem esse meio. Vamos dar um exemplo simples: considere um meio isotrópico e homogêneo. Levando a eq. (2.4) na eq. (2.3) obtemos

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} = (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu \nabla^2 \mathbf{u}.$$

Para uma deformação se propagando no eixo  $x$ ,  $u_i(\mathbf{r}, t) = u_i(x, t)$ , a equação anterior se desacopla em três equações bem conhecidas

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c_L^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) u_x = 0; \quad \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c_T^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) u_y = 0; \quad \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c_T^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) u_z = 0;$$

onde  $c_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)\rho^{-1}}$  e  $c_T = \sqrt{\mu\rho^{-1}}$  são respectivamente as velocidades de propagação longitudinal (vibração paralela à direção de propagação) e transversal (vibração perpendicular à direção de propagação). Assim, as propriedades do meio que determinam a velocidade de propagação de uma onda mecânica são a inércia e a elasticidade. A elasticidade do meio dá origem à forças restauradoras e a inércia determina como o meio responde a tais forças.

Veremos na próxima seção que a estrutura estudada neste trabalho constitui um meio anisotrópico e periódico, i.e.,  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  e  $C_{ijmn}(\mathbf{r}) = C_{ijmn}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ , sendo  $\mathbf{R}$  o vetor que mapeia a rede periódica de inclusões.

<sup>4</sup> A maioria dos agregados policristalinos podem ser tratados dessa forma.

## 2.2 Método de Expansão em Ondas Planas

Desenvolveremos a seguir o cálculo de Expansão em Ondas Planas, que é baseado no teorema de Bloch e na série de Fourier, a fim de solucionar a equação de onda generalizada

$$\rho(\mathbf{r})\ddot{u}_i(\mathbf{r},t) = \partial_j [C_{ijmn}(\mathbf{r})\partial_m u_n(\mathbf{r},t)] , \quad (2.5)$$

e determinar a relação de dispersão ( $\omega \times \mathbf{k}$ ) para um cristal fonônico.

Nosso ponto de partida é expandir o vetor deslocamento usando o teorema de Bloch e a aproximação harmônica,

$$u^j(\mathbf{r},t) = e^{-i\omega t} \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^j e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} ,$$

onde  $\mathbf{k}$  é um vetor de onda da primeira zona de Brillouin e  $\mathbf{G}$  é um vetor da rede recíproca que vai de 1 até  $N_{PW}$ , o número de ondas planas usadas na expansão. Expandindo também  $\rho(\mathbf{r})$  e  $C_{ijmn}(\mathbf{r})$  em serie de Fourier, podemos reescrever a eq. de onda como

$$\begin{aligned} -\omega^2 \rho(\mathbf{r})u_i(\mathbf{r}) &= \partial_j [C_{ijmn}(\mathbf{r})\partial_m u_n(\mathbf{r})] \\ -\omega^2 \sum_{\mathbf{G}''} \rho_{\mathbf{G}''} e^{i\mathbf{G}''\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} &= \partial_j \sum_{\mathbf{G}''} C_{\mathbf{G}''}^{ijmn} e^{i\mathbf{G}''\cdot\mathbf{r}} \partial_m \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \end{aligned}$$

$$-\omega^2 \sum_{\mathbf{G}''\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}''} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}+\mathbf{G}'')\cdot\mathbf{r}} = -\sum_{\mathbf{G}''\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}''}^{ijmn} (\mathbf{k}+\mathbf{G}+\mathbf{G}'')_j (\mathbf{k}+\mathbf{G})_m u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}+\mathbf{G}'')\cdot\mathbf{r}}$$

tomando  $\mathbf{G}+\mathbf{G}'' \rightarrow \mathbf{G}'$ ,

$$-\omega^2 \sum_{\mathbf{G}'\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = -\sum_{\mathbf{G}'\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}^{ijmn} (\mathbf{k}+\mathbf{G}')_j (\mathbf{k}+\mathbf{G})_m u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} .$$

Note assim que a equação diferencial se transforma em uma equação de autovalor:

$$\begin{aligned} \omega^2 \rho_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i &= C_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}^{ijmn} (\mathbf{k}+\mathbf{G}')_j (\mathbf{k}+\mathbf{G})_m u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n \\ \omega^2 u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i &= \Gamma_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}^{in} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n , \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde definimos  $\Gamma_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}^{in} \equiv \rho_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}^{-1} C_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}^{ijmn} (\mathbf{k}+\mathbf{G}')_j (\mathbf{k}+\mathbf{G})_m$ . Os autovalores  $\omega^2$  correspondem à dispersão  $\omega(\mathbf{k})$  enquanto que os autovetores correspondem ao campo vetorial dos deslocamentos  $u_i$ . Nesta tese vamos nos limitar ao cálculo dos autovalores somente.

Em forma matricial, a eq. (2.6) fica

$$\omega^2 \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^1 \\ u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^2 \\ u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}^{11} & \Gamma_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}^{12} & \Gamma_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}^{13} \\ \Gamma_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}^{21} & \Gamma_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}^{22} & \Gamma_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}^{23} \\ \Gamma_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}^{31} & \Gamma_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}^{32} & \Gamma_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}^{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^1 \\ u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^2 \\ u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^3 \end{pmatrix} . \quad (2.7)$$

Note que as equações (2.6) e (2.7) são representações no espaço de Fourier da equação diferencial (2.5), e constituem soluções gerais para as vibrações mecânicas se propagando num

meio de impedância acústica periódica. A fim de seguir adiante nos cálculos, temos de especificar:

- i) as características do meio elástico, que definem a forma de  $C_{ijmn}$  e  $\Gamma_{G'G}^{in}$ ;
- ii) a propagação e as polarização das vibrações, e a geometria da rede fonônica, que define  $\mathbf{G}$ ;
- iii) os coeficientes de Fourier e a geometria das inclusões e células unitárias.

Vamos agora discutir cada uma dessas questões.

### i) Anisotropia do Meio

Seja  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0)$  e  $\mathbf{G} = (G_x, G_y, 0)$  vetores da rede recíproca definidos no plano de periodicidade  $xy$ . A expansão dos termos  $\Gamma_{G'G}^{in}$  para um meio anisotrópico tem a seguinte forma geral:<sup>5</sup>

$$\begin{aligned} \rho\Gamma^{in} = & C^{i11n}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{i12n}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ & C^{i21n}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{i22n}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \end{aligned}$$

Usando a notação de Voigt (ver rodapé na pág. 18) tem-se

$$\begin{aligned} \rho\Gamma^{11} &= C^{11}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{16}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ & \quad C^{61}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{66}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ \rho\Gamma^{12} &= C^{16}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{12}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ & \quad C^{66}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{62}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ \rho\Gamma^{13} &= C^{15}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{14}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ & \quad C^{65}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{64}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ \rho\Gamma^{21} &= C^{61}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{66}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ & \quad C^{21}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{26}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ \rho\Gamma^{22} &= C^{66}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{62}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ & \quad C^{26}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{22}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ \rho\Gamma^{23} &= C^{65}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{64}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ & \quad C^{25}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{24}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ \rho\Gamma^{31} &= C^{51}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{56}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ & \quad C^{41}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{46}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ \rho\Gamma^{32} &= C^{56}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{52}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ & \quad C^{46}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{42}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ \rho\Gamma^{33} &= C^{55}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{54}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_1(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 \\ & \quad C^{45}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_1 + C^{44}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_2(\mathbf{k} + \mathbf{G})_2 . \end{aligned}$$

<sup>5</sup> Por simplicidade, omitimos os índices dos coeficientes de Fourier nestas equações.

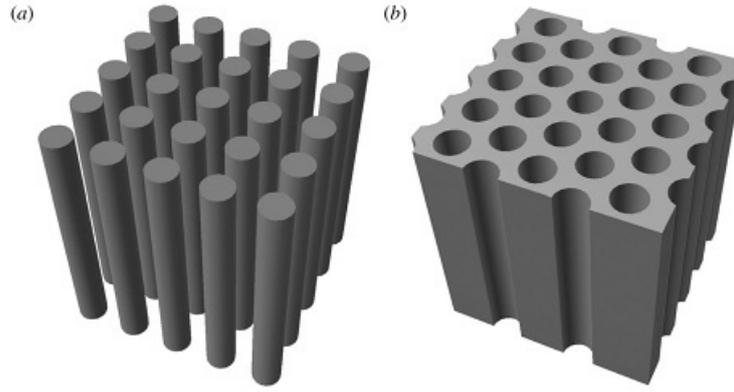


Figura 2.1 – Exemplos de estruturas fonônicas bidimensionais. a) Rede quadrada de inclusões imersas em ar. b) Rede triangular de inclusões de ar dentro de uma matriz de alta densidade.

Para meios isotrópicos, podemos aplicar diretamente a transformada de Fourier da eq. (2.4) na eq. (2.6). Obtemos então

$$\omega^2 \rho_{G'-G} u_{\mathbf{k}+G}^i = [\lambda_{G'-G}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})_n + \mu_{G'-G}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})_i] u_{\mathbf{k}+G}^n + [\mu_{G'-G}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_j(\mathbf{k} + \mathbf{G})_j] u_{\mathbf{k}+G}^i . \quad (2.8)$$

## ii) Cristais Fonônicos Bidimensionais

Um cristal fonônico bidimensional (2D) é periódico em duas dimensões e uniforme na terceira direção. Um exemplo é mostrado na Fig. 2.1, que consiste de um arranjo de inclusões periódicas ao longo do plano  $xy$  e homogêneas e infinitas na direção  $z$ . A condição de extensão infinita em uma das direções não representa uma restrição na prática. Estudos em cristais fonônicos com inclusões de comprimento finito (por exemplo: placas, membranas ou filme finos) mostraram que a estrutura de bandas se aproxima das dos cristais fonônicos 2D *ideais* quando a extensão da estrutura ao longo da direção  $z$  é da ordem de algumas dezenas de vezes o parâmetro de periodicidade da rede [59].

Consideraremos uma estrutura de periodicidade bidimensional com as ondas mecânicas se propagando no plano de periodicidade  $xy$ . Assim,  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0)$  e  $\mathbf{G} = (G_x, G_y, 0)$ . Veremos a seguir que as vibrações ao longo das direções  $X$  e  $Y$  se acoplam, por isso tais vibrações são chamadas de modos longitudinais-transversais, ou modos  $XY$ , e as vibrações polarizadas no sentido do eixo  $z$  são chamadas de modos transversais, ou modos  $Z$ . Explicitamente, cada uma das componentes cartesianas da eq. (2.8) possui a seguinte forma:<sup>6</sup>

Polarização no eixo  $x$ :

$$\begin{aligned} \omega^2 u^x &= \rho^{-1} [(\lambda + \mu)(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_x(\mathbf{k} + \mathbf{G})_x + \mu(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_j(\mathbf{k} + \mathbf{G})_j] u^x \\ &\quad \rho^{-1} [\lambda(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_x(\mathbf{k} + \mathbf{G})_y + \mu(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_y(\mathbf{k} + \mathbf{G})_x] u^y \\ &= \Gamma^{xx} u^x + \Gamma^{xy} u^y . \end{aligned}$$

<sup>6</sup> Por simplicidade, omitimos os índices dos coeficientes de Fourier nestas equações.

Polarização no eixo y:

$$\begin{aligned}\omega^2 u^y &= \rho^{-1} [(\lambda + \mu)(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_y(\mathbf{k} + \mathbf{G})_y + \mu(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_j(\mathbf{k} + \mathbf{G})_j] u^y \\ &\quad \rho^{-1} [\lambda(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_y(\mathbf{k} + \mathbf{G})_x + \mu(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_x(\mathbf{k} + \mathbf{G})_y] u^x \\ &= \Gamma^{yx} u^x + \Gamma^{yy} u^y .\end{aligned}$$

Polarização no eixo z:

$$\omega^2 u^z = \rho^{-1} [\mu(\mathbf{k} + \mathbf{G}')_j(\mathbf{k} + \mathbf{G})_j] u^z = \Gamma^{zz} u^z .$$

Em forma matricial, o problema se resume em diagonalizar uma matriz em bloco de ordem  $3N_{PW} \times 3N_{PW}$ . Fica claro nas equações abaixo que as vibrações no plano xy (modo acoplado XY, bloco superior) estão desacopladas das do eixo z (modo transversal Z, bloco inferior),

$$\omega^2 \begin{pmatrix} u_{k+G}^x \\ u_{k+G}^y \\ u_{k+G}^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma_{G'G}^{xx} & \Gamma_{G'G}^{xy} & 0 \\ \Gamma_{G'G}^{yx} & \Gamma_{G'G}^{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_{G'G}^{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{k+G}^x \\ u_{k+G}^y \\ u_{k+G}^z \end{pmatrix} . \quad (2.9)$$

Cada vetor de onda  $\mathbf{k}$  resulta em um conjunto de  $N_{PW}$  autovalores para os modos transversais e  $2N_{PW}$  para os modos acoplados. A escolha apropriada para os vetores de onda  $\mathbf{k}$  depende da geometria e das direções de maior simetria da rede de inclusões na estrutura, que são analisadas através da rede de Bravais. Uma rede de Bravais bidimensional consiste de um número infinito de pontos mapeados no plano pelo vetor  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$ , onde  $n_1, n_2$  são inteiros e  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  são vetores primitivos da rede direta que formam a célula unitária primitiva, a unidade básica de periodicidade da rede de Bravais. A rede recíproca (rede de Bravais no espaço de vetor de onda) é formada pelo conjunto de vetores  $\mathbf{G}$  tal que  $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1$  para qualquer  $\mathbf{R}$ , o que implica  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$ , onde  $n$  é um inteiro. A rede recíproca é mapeada pelos vetores  $\mathbf{G} = n'_1 \mathbf{g}_1 + n'_2 \mathbf{g}_2$ , sendo  $n'_1, n'_2$  inteiros e  $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$  vetores primitivos da rede recíproca definidos pela relação  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{g}_j = 2\pi \delta_{ij}$ . A célula básica de periodicidade no espaço recíproco é chamada de primeira zona de Brillouin ( $1^a BZ$ ). As simetrias da  $1^a BZ$  reduzem os valores de  $\mathbf{k}$  a uma região chamada de zona irredutível.

Em duas dimensões as redes de Bravais de maior simetria são a rede quadrada e a rede hexagonal (triangular). Como mostrado na Fig. 2.2a e 2.2b, os vetores primitivos da rede quadrada são  $\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}$  e  $\mathbf{a}_2 = a\mathbf{j}$ , e os vetores da rede recíproca são  $\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{i}$  e  $\mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{j}$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede. No espaço recíproco, a primeira zona de Brillouin da rede quadrada é um quadrado de lado  $2\pi/a$ . Devido a simetria da rede, é necessário calcular apenas a estrutura de bandas dentro de  $1/8$  desta zona: a região triangular de vértices  $\Gamma XM$  na Fig. 2.2b. Todos os outros vetores de onda podem ser mapeados dentro desta *zona irredutível* por operações de simetria que incluem rotação de  $90^\circ$  e reflexão. Os vetores de onda nos vértices são denominados  $\Gamma XM$ , onde  $\Gamma = (0, 0)$ ,  $X = (\pi/a, 0)$  e  $M = (\pi/a, \pi/a)$ .

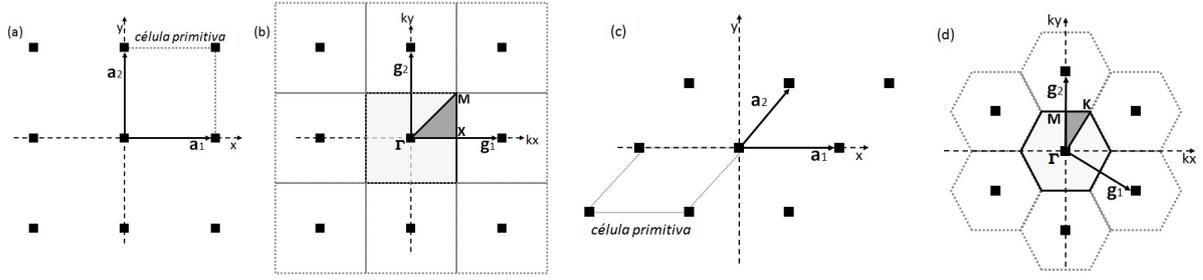


Figura 2.2 – Rede quadrada no espaço real (a) e recíproco (b). Rede triangular no espaço real (c) e recíproco (d). Em (b) e (d), a região hachurada é a primeira zona de Brillouin e a região escura é a zona de Brillouin irreduzível.

Para a rede triangular, Fig. 2.2c e 2.2d, uma escolha apropriada de vetores primitivos é  $\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}$  e  $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \sqrt{3}\mathbf{j})$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede. Os vetores da rede recíproca são  $\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} - \frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{j})$  e  $\mathbf{g}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\mathbf{j}$ . A zona de Brillouin correspondente é um hexágono de lado  $4\pi/3a$ . A zona irreduzível é formada pelo triângulo  $\Gamma KM$  e representa  $1/12$  da zona de Brillouin. Os vetores de onda nos vértices são  $\Gamma = (0,0)$ ,  $K = (2\pi/3a, 2\pi/\sqrt{3}a)$  e  $M = (0, 2\pi/\sqrt{3}a)$ .

### iii) Cálculo dos Coeficientes de Fourier

Calcularemos a transformada inversa de Fourier da densidade  $\rho(\mathbf{r})$  e do tensor  $C_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ , denotados daqui para frente pela função genérica  $\alpha(\mathbf{r})$ . Seja então  $\alpha(\mathbf{r}) \equiv (\rho(\mathbf{r}), C_{\alpha\beta}(\mathbf{r}))$ , com coeficiente de Fourier  $\alpha_G \equiv (\rho_G, C_G)$  definidos pela integral sobre a área da célula unitária  $\Omega = A + B$ , sendo  $A$  a área da inclusão (onde  $\alpha(\mathbf{r}) = \alpha_A$ ) e  $B$  o restante da área da célula unitária (onde  $\alpha(\mathbf{r}) = \alpha_B$ ),

$$\alpha_G = \Omega^{-1} \int_{A+B} \alpha(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^2r .$$

Dois casos devem ser considerados:  $\mathbf{G} = 0$  e  $\mathbf{G} \neq 0$ . No primeiro caso,

$$\alpha_{G=0} = \Omega^{-1} \int_{cell} \alpha(\mathbf{r}) d^2r = \alpha_A \Omega^{-1} \int_A d^2r + \alpha_B \Omega^{-1} \int_B d^2r = \alpha_A f + \alpha_B (1 - f) ,$$

onde  $f = A/\Omega$  é o fator de preenchimento, definido pela área de secção reta da inclusão relativo à área da célula unitária. No segundo caso,

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathbf{G} \neq 0} &= \Omega^{-1} \int_A \alpha_A e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^2r + \Omega^{-1} \int_B \alpha_B e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^2r \\ &= (\alpha_A + \alpha_B - \alpha_B) \Omega^{-1} \int_A e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^2r + \alpha_B \Omega^{-1} \int_B e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^2r \\ &= (\alpha_A - \alpha_B) \Omega^{-1} \int_A e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^2r + \alpha_B \Omega^{-1} \int_{A+B} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^2r . \end{aligned}$$

A segunda integral se anula quando avaliada sobre toda célula unitária. Isso pode ser visto mais facilmente em 1D. Seja uma célula unitária de comprimento  $a$  mapeada pelo vetor da rede  $G = 2\pi n/a$ , onde  $n$  é um inteiro não nulo. Assim,

$$\int_0^a e^{-iGx} dx = (-iG)^{-1} (e^{-iGa} - 1) = (-i2\pi n/a)^{-1} (e^{-i2\pi n} - 1) = 0 .$$

Voltando para o coeficiente de Fourier,

$$\alpha_{\mathbf{G} \neq 0} = (\alpha_A - \alpha_B) \Omega^{-1} \int_A e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d^2r = (\alpha_A - \alpha_B) F(\mathbf{G}),$$

onde  $F(\mathbf{G})$  é uma função de estrutura definida sobre a área da inclusão. Portanto os coeficientes de Fourier tem a seguinte expressão:

$$\alpha_G = \bar{\alpha} \delta_{G,0} + \Delta\alpha F(\mathbf{G} \neq 0), \quad (2.10)$$

onde  $\bar{\alpha} \equiv \alpha_A f + \alpha_B (1 - f)$  e  $\Delta\alpha \equiv \alpha_A - \alpha_B$ . Note que o desenvolvimento dos coeficientes até aqui é geral. Vamos agora particularizar a geometria da rede e a forma das inclusões.

a) *Inclusões de secção reta circular:*

Considere um arranjo periódico de inclusões formando uma rede quadrada de área  $\Omega = a^2$ , de forma que as inclusões tenham secção reta circular com raio externo  $R$ , raio interno  $r$ , e área  $A = \pi(R^2 - r^2)$ . O fator de preenchimento é dado por  $f = \pi R^2 [1 - (r/R)^2] / a^2$ . Note que para um círculo de raio  $R$  inscrito num quadrado de lado  $a$ , o fator de preenchimento máximo ocorre quando  $R = a/2$  e  $r = 0$ , que resulta em  $f = 0.785$ . A função de estrutura, avaliada sobre a área da célula unitária, fica

$$\begin{aligned} F(G) &= \Omega^{-1} \int_r^R \int_0^{2\pi} r' e^{-iGr' \cos \theta} d\theta dr' = \Omega^{-1} \int_r^R 2\pi r' J_0(Gr') dr' \\ &= \frac{2\pi}{\Omega G^2} \int_{Gr}^{GR} z J_0(z) dz = \frac{2\pi}{\Omega G^2} z J_1(z) \Big|_{Gr}^{GR} \\ &= 2 \frac{\pi R^2}{\Omega} \left[ J_1(GR) - \frac{r}{R} J_1(Gr) \right] (GR)^{-1}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde  $J_1$  é a função de Bessel de primeiro tipo e  $G = |\mathbf{G}| = (2\pi/a)(n_x^2 + n_y^2)^{1/2}$ .

A célula primitiva de uma rede hexagonal é um losango perfeito<sup>7</sup> de lado  $a$  (Fig. 2.2c) e área  $\Omega = \sqrt{3}a^2/2$ . Para uma inclusão de secção reta circular de raio  $R$  numa rede hexagonal o fator de preenchimento é  $f = 2\pi R^2 / \sqrt{3}a^2$ , com  $R \in [0, \sqrt{3}a/4]$ , tal que o fator de preenchimento máximo (círculo inscrito num losango) seja  $f = 0.680$ . A função de estrutura é  $F(G) = 2\pi R^2 \Omega^{-1} J_1(GR) / GR$ . Para rede hexagonal,  $\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a} [n_x \mathbf{i} + \frac{1}{\sqrt{3}}(2n_y - n_x) \mathbf{j}]$  e  $G = \frac{2\pi}{a} [n_x^2 + \frac{1}{3}(2n_y - n_x)^2]^{1/2}$ .

b) *Inclusões de secção reta quadrada:*

Seja um arranjo de inclusões de secção reta quadrada de lado  $2l$  formando uma rede periódica quadrada mapeada pelo vetor da rede recíproca  $\mathbf{G} = G_x \mathbf{i} + G_y \mathbf{j}$ . A célula unitária tem área  $\Omega = a^2$  e fator de preenchimento  $f = (2l/a)^2$ , com  $2l \in [0, a]$  e  $f \in [0, 1]$ . A função de estrutura fica

$$\begin{aligned} F(G) &= \Omega^{-1} \int_{-l}^l \int_{-l}^l e^{-i(G_x x + G_y y)} dx dy \\ &= \frac{e^{-iG_x x}}{-iaG_x} \Big|_{-l}^l \cdot \frac{e^{-iG_y y}}{-iaG_y} \Big|_{-l}^l = f \frac{\text{sen}(G_x l)}{G_x l} \frac{\text{sen}(G_y l)}{G_y l}. \end{aligned}$$

<sup>7</sup> Losango formado pela união das bases de dois triângulos equiláteros.

A mesma inclusão de secção reta quadrada numa rede triangular, tem célula unitária de área  $\Omega = \sqrt{3}a^2/2$ , fator de preenchimento  $f = 2(2l)^2/\sqrt{3}a^2$ , com  $2l \in [0, \sqrt{3}a/(1 + \sqrt{3})]$ , tal que o fator de preenchimento máximo (quadrado inscrito num losango) seja  $f = 0.464$ . A função de estrutura é dado por  $F(G) = f \text{sen}(G_x l) \text{sen}(G_y l) / (G_x l G_y l)$ .

## 2.3 Estrutura de Bandas - Resultados Numéricos

Discutiremos nesta secção os resultados do cálculo de estrutura de bandas em cristais fonônicos bidimensionais. Consideraremos duas combinações de materiais dependendo do contraste na densidade e elasticidade entre a matriz e as inclusões. O primeiro caso será o de *contraste moderado*, como por exemplo inclusões de carbono (ou outro material de densidade e elasticidade parecida) em uma matriz de epóxi. No segundo caso, consideremos um *contraste alto*. As mesmas inclusões de carbono estarão agora num meio de densidade quase dez vezes menor, como alguns tipos de resina epóxi, madeira balsa ou espuma de polietileno. Um contraste ainda maior pode ser obtido usando inclusões metálicas ou de Tungstênio, um dos metais mais duros na natureza. Com respeito a geometria das inclusões, analisaremos duas configurações de redes bidimensionais, *quadrada* e *hexagonal*, e dois tipos de secções retas, *quadrada* e *circular*, com esse último caso incluindo também inclusões ocas.

Os cálculos numéricos de estrutura de bandas foram desenvolvidos com o uso do compilador GFortran [60] e rotinas numéricas de diagonalização [61]. A descrição do algoritmo se encontra no apêndice A. Foi utilizado  $N_{PW} = 169$  para o número de ondas planas na expansão da eq. de onda generalizada que, através de extensivas simulações, demonstrou uma convergência satisfatória para as relações de dispersão.

### 2.3.1 REDE QUADRADA

#### 2.3.1.1 Contraste Moderado Inclusão/Matriz

Consideraremos a seguir um contraste *moderado* na impedância entre as inclusões e a matriz. Os parâmetros materiais são: para o Carbono  $\rho = 1800 \text{ kg/m}^3$ ,  $\lambda = 130 \text{ GPa}$  e  $\mu = 88 \text{ GPa}$ ; para o Epóxi  $\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$ ,  $\lambda = 6 \text{ GPa}$  e  $\mu = 2 \text{ GPa}$ .

- **Inclusões de Secção Reta Circular**

Os parâmetros geométricos são  $a = 1 \mu\text{m}$  para a periodicidade das inclusões,  $R = (0, 1 - 0,5)a$  para a variação do raio das inclusões cilíndricas e  $r = (0, 1 - 0,4)a$  para a variação do raio interno no caso de inclusões ocas.

A Fig. 2.3A apresenta a estrutura de bandas para um sólido homogêneo (dispersão

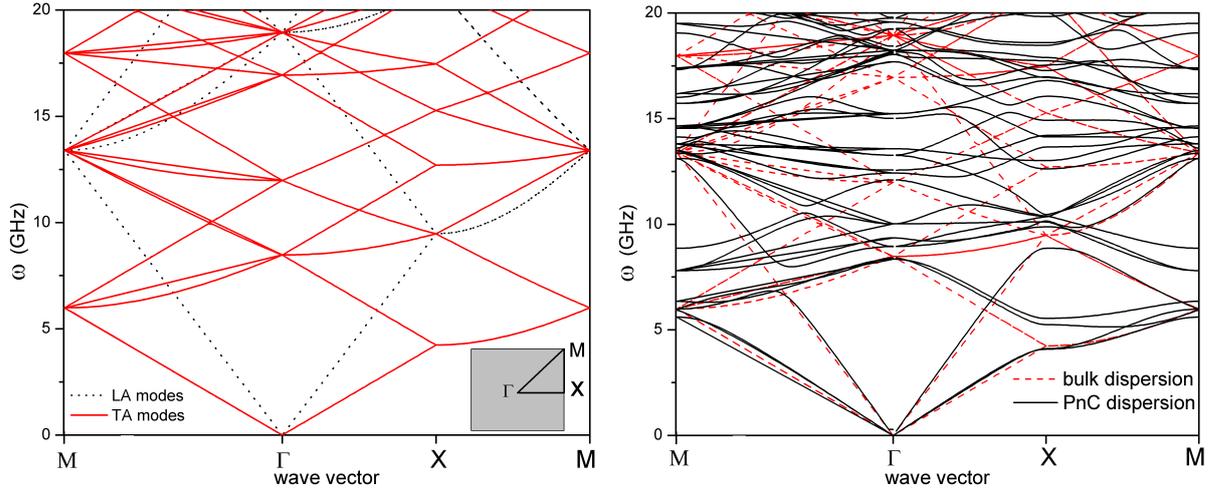


Figura 2.3 – A) Dispersão dos fônons no bulk usando o modelo de rede vazia. O inset mostra a 1ª zona de Brillouin e as coordenadas cristalográficas  $\Gamma, X$  e  $M$  da rede quadrada. Em B), comparamos a dispersão do bulk com a de uma estrutura com inclusão de raio  $R = 0,2a$  ( $f = 12,6\%$ ).

de rede vazia).<sup>8</sup> Observamos duas polarizações bem definidas: uma polarização longitudinal acústica (LA) e uma polarização transversal acústica (TA) duplamente degenerada. Um sólido homogêneo não exibe qualquer band gap a baixas frequências e apresenta uma dispersão quase linear. Com isso, a velocidade de grupo  $v_g \simeq \Delta\omega/\Delta q$  fica quase constante para o primeiro ramo da dispersão. Podemos comparar  $v_g$  com a velocidade das polarizações longitudinal ( $c_L$ ) e transversal ( $c_T$ ) obtidas para um meio isotrópico e homogêneo. De fato, tomando a dispersão ao longo de  $\Gamma X$  e os valores de elasticidade e densidade do meio, encontramos (lembre que  $a = 1 \mu m$ ):

$$\begin{aligned} v_g^{TA} &= \Delta\omega^{TA}/\Delta q^{\Gamma X} \simeq 4,236 \times 10^9 / (\pi/a) \simeq 1,35 \text{ km/s} , \\ v_g^{LA} &= \Delta\omega^{LA}/\Delta q^{\Gamma X} \simeq 9,472 \times 10^9 / (\pi/a) \simeq 3,02 \text{ km/s} , \\ c_T &= \sqrt{\mu\rho^{-1}} = \sqrt{2 \times 10^9 (1100)^{-1}} \simeq 1,35 \text{ km/s} , \\ c_L &= \sqrt{(\lambda + 2\mu)\rho^{-1}} = \sqrt{(6 + 2 \times 2)10^9 (1100)^{-1}} \simeq 3,02 \text{ km/s} . \end{aligned}$$

A Fig. 2.3B apresenta uma comparação entre o espectro de frequências da matriz com o do cristal fonônico, com inclusões de raio  $R = 0,2a$ . Note que com a inclusão ocupando pouco mais de 10% da célula unitária ( $f = 0,126$ ) a dispersão se assemelha com a do bulk, mas começa a se alterar em torno dos pontos  $\Gamma, X$  e  $M$ .

Na Fig. 2.4A temos a relação de dispersão para os fônons acústicos de polarização longitudinais-transversais (abreviadamente, modos LTA ou XY) e para os fônons de polarização puramente transversais (abreviadamente, modos TA ou Z). A inclusão é maciça (raio interno  $r = 0$ ) e tem raio externo  $R = 0,4a$ . Observamos a formação de *band gaps* na relação de dispersão para ambos os modos de polarização, chamados de *band gaps completos*. O primeiro

<sup>8</sup> Numericamente, este resultado é obtido tomando  $R \approx 0$  ou então substituindo os valores de densidade e constante elástica da inclusão pelos da matriz.

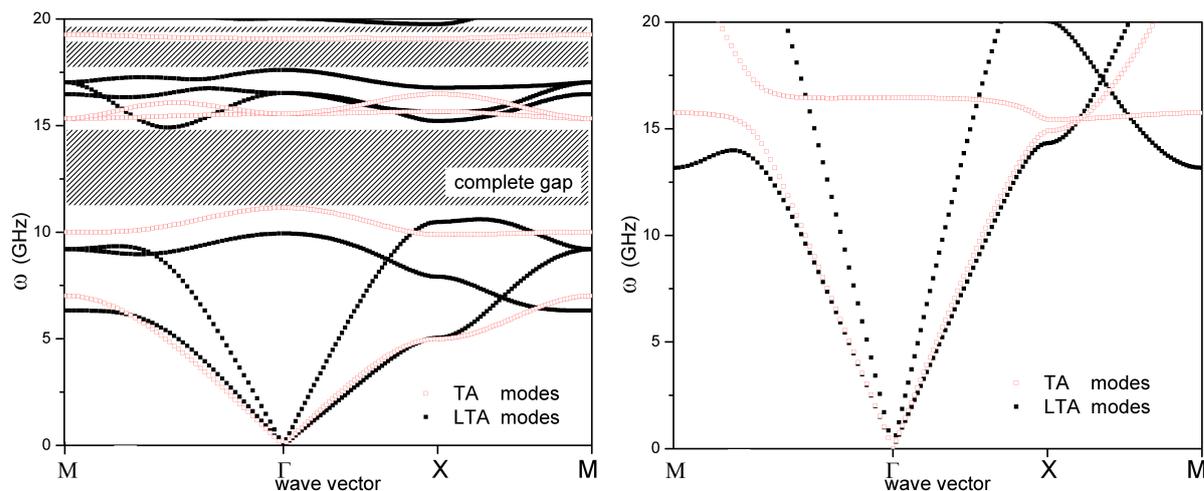


Figura 2.4 – Dispersão dos modos de vibrações XY (símbolo fechado) e os modos de vibrações TA (símbolo aberto). Em A)  $R = 0,4a$  e  $f = 50,3\%$ , em B)  $R = 0,5a$  e  $f = 78,5\%$ .

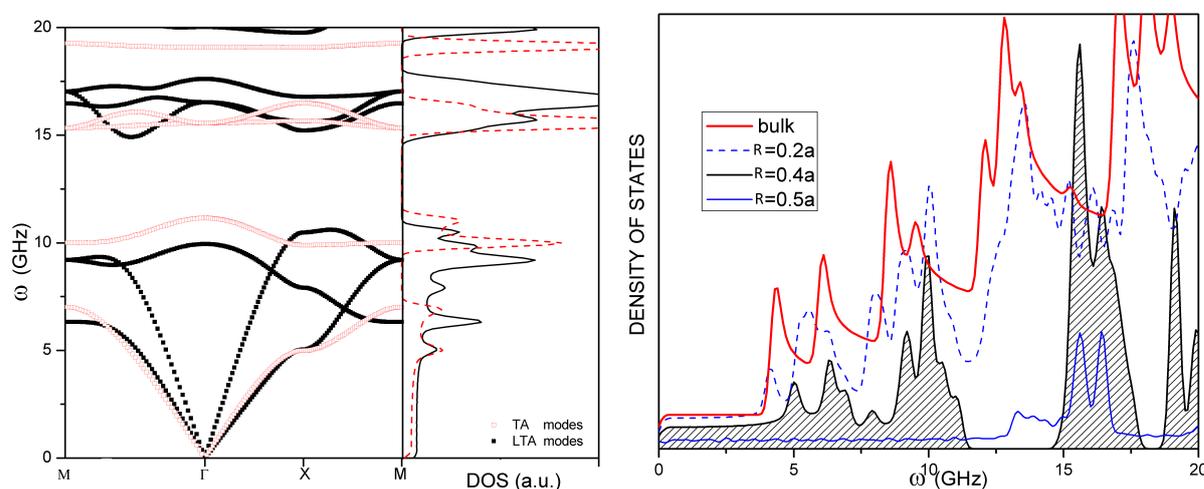


Figura 2.5 – Em A) temos a dispersão e a densidade de estados para cada polarização quando  $R = 0,4a$ . Em B) temos a densidade de estados do bulk e do cristal fonônico para alguns valores de  $R$ .

gap completo aparece entre 11,1 GHz e 14,9 GHz, o que representa uma banda proibida de 3,8 GHz. A segunda lacuna tem largura de 1,5 GHz e o terceiro de 0,5 GHz. Existem ainda outros dois gaps, não mostrados na figura, com largura menores que 0,5 GHz.

Na Fig. 2.4B temos a dispersão na estrutura fonônica quando o raio das inclusões é  $R = 0,5a$ , que corresponde ao fator de preenchimento máximo  $f = 78,5\%$ . Note como dispersão se altera bastante em relação ao caso anterior. Observamos formação de gaps nas estruturas com inclusões maciças com valores de  $R$  entre  $0,30a$  e  $0,45a$ . Quando  $R = 0,4a$  e  $r = (0,1 - 0,4)a$ , observamos que: i) para  $r = 0,1a$ , o fator de preenchimento ainda é próximo ao caso da inclusão maciça, e a dispersão apresenta apenas um pequeno gap; ii) quando  $r = 0,3a$  ( $f = 22,0\%$ ) a dispersão volta a se assemelhar com a da matriz homogênea. Estas observações mostram que as estruturas com inclusões ocas possuem dispersão mais linear, próxima as do bulk, conforme o raio interno se aproxima do raio externo, ou seja, quando reduzimos a ocupação da inclusão na célula unitária.

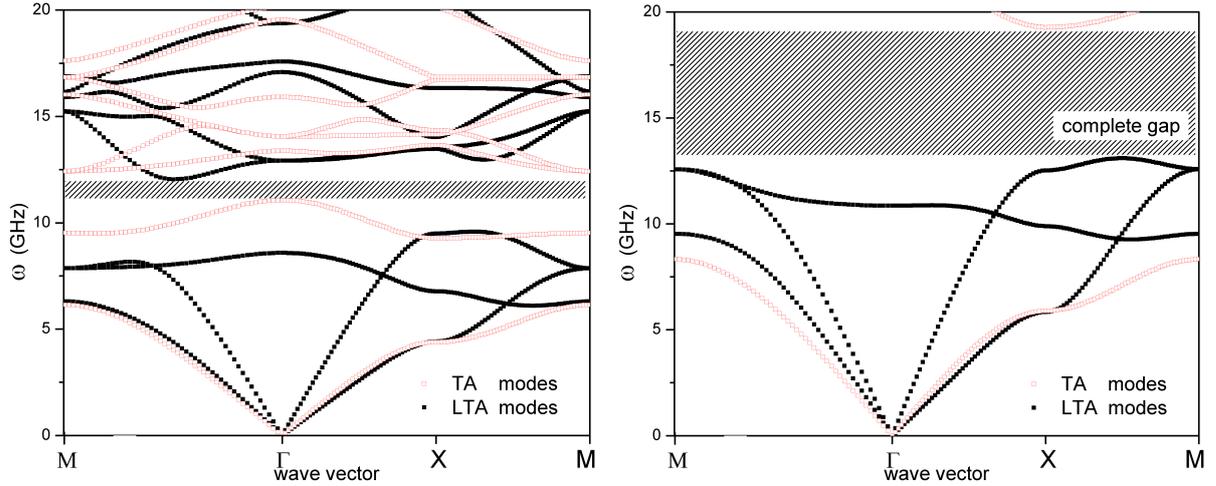


Figura 2.6 – Dispersão de fônons para uma matriz com inclusões de seção reta quadrada. Em A)  $l = 0,3a$  e em B)  $l = 0,4a$ .

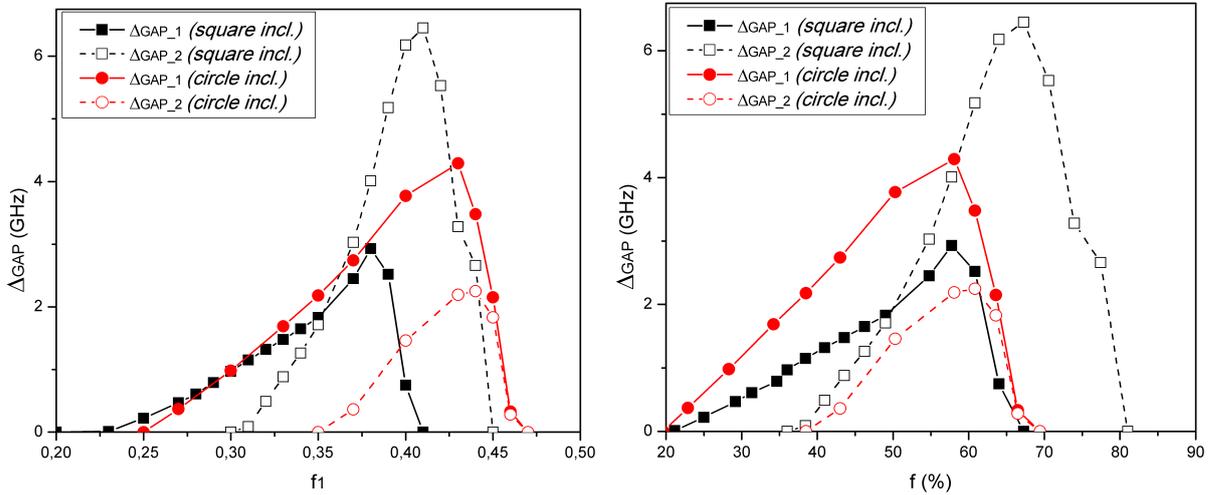


Figura 2.7 – Largura dos *band gaps* para inclusões de seção reta circular, onde a fração de raio é  $f_1 = R/a$  e o fator de preenchimento é  $f = \pi f_1^2$ , e para inclusões de seção reta quadrada, onde  $f_1 = l/a$  e  $f = 4f_1^2$ , ambas com simetria de rede quadrada.

Na Fig. 2.5 apresentamos a densidade de estados de duas maneiras. Em A) temos a dispersão para  $R = 0,4a$  com a densidade de estados para cada modo de polarização. Em B) temos a densidade de estados total para os espectros analisados até agora, com a configuração  $R = 0,4a$  em destaque (preenchida). Note que a periodicidade das inclusões na matriz não apenas anula certos estados (*band gaps*), mas também diminui a densidades de estados de forma geral. O conhecimento da densidade de estados nos permite calcular propriedades físicas relevantes envolvendo transporte térmico e eletrônico.

### • Inclusões de Seção Reta Quadrada

Em vez de inclusões de seção reta circular, agora as inclusões de carbono tem seção reta quadrada de lado  $2l$ , onde  $l$  está compreendido entre  $0,1a$  e  $0,5a$ .

Na Fig. 2.6 temos a dispersão de um cristal fonônico com inclusões de seção reta

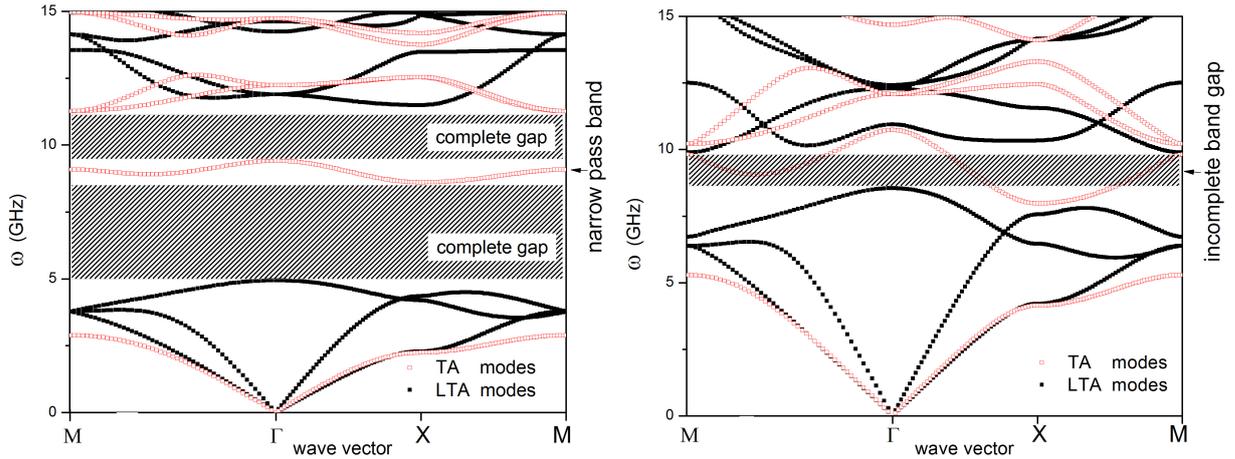


Figura 2.8 – Os modos de vibrações XY (símbolo fechado) e os modos Z (símbolo aberto) estão representados no espaço recíproco de uma rede quadrada de parâmetro  $a = 3 \mu\text{m}$  e inclusões de raio  $R = 1 \mu\text{m}$ . Em A), o raio interno é  $r = 0,2R$  e o fator de preenchimento é  $f = 33,5\%$ . Em B),  $r = 0,6R$  e  $f = 22,3\%$ .

quadrada: em A)  $l = 0,3a$  e em B)  $l = 0,4a$ . Note como a variação na largura dos *band gaps* para inclusões de secção reta quadrada é bem mais sensível a fração de preenchimento na célula unitária. Este comportamento é mostrado na Fig. 2.7, que representa as larguras dos dois primeiros *band gaps* completos em função do fator de raio ( $f_1$ ) e do fator de preenchimento ( $f$ ). Podemos notar que inclusões de secção reta quadrada (símbolos quadrados) produzem maiores gaps do que inclusões de secção reta circular (símbolos circulares) quando ambas estão em uma mesma geometria de rede quadrada. Este resultado concorda com trabalhos de outros autores, que observaram que em estruturas com inclusões de densidade maior que a densidade da matriz, os gaps são maiores quando a simetria da inclusão corresponde a simetria da rede [62]. Uma conclusão análoga já havia sido obtida para cristais fotônicos [63].

### 2.3.1.2 Contraste Acentuado Inclusão/Matriz

Consideraremos a seguir um contraste *acentuado* na impedância entre as inclusões e a matriz. Os parâmetros materiais para as inclusões são:  $\rho = 1800 \text{ kg/m}^3$ ,  $\lambda = 130 \text{ GPa}$  e  $\mu = 88 \text{ GPa}$ ; para a matriz:  $\rho = 120 \text{ kg/m}^3$ ,  $\lambda = 6 \text{ GPa}$  e  $\mu = 2 \text{ GPa}$ . Os parâmetros geométricos são:  $a = (2 - 4) \mu\text{m}$  a periodicidade das inclusões,  $R = 1 \mu\text{m}$  o raio externo e  $r = (0,0 - 0,6)R$  o raio interno das inclusões.<sup>9</sup>

Na Fig. 2.8 observamos a formação de band gap na relação de dispersão para os modos de polarização longitudinais-transversais e para os modos de polarização puramente transversais. Em A), o raio interno é  $r = 0,2R$ , o fator de preenchimento é  $f = 33,5\%$  e periodicidade

<sup>9</sup> Um grande número de materiais podem ser tratados como isotrópicos em nível macroscópicos. Resina de Epóxi é um sólido amorfo e portanto isotrópico. Nossa consideração de que os microtubos de carbono são isotrópicos é corroborada por Han *et al.* [64], que fabricaram tubos de carbono de raio em escala micrométrica, comprimento de poucos centímetros e largura das paredes indo de dezenas de nanômetros até poucos micrometros.

Tabela 2.1 – Fator de preenchimento para as configurações:  $R = 1 \mu\text{m}$ ,  $r = (0,0 - 0,6)R$  e  $a = (2 - 4) \mu\text{m}$ .

$r(\mu\text{m})$	0,0	0,2	0,4	0,6
$a = 2\mu\text{m}, f(\%)$	78,5	75,4	66,0	50,3
$a = 3\mu\text{m}, f(\%)$	34,9	33,5	29,3	22,3
$a = 4\mu\text{m}, f(\%)$	19,6	18,8	16,5	12,6

das inclusões é  $a = 3 \mu\text{m}$ . O primeiro gap completo aparece entre 4,9 GHz e 8,6 GHz, o que representa 3,7 GHz de banda proibida. Um segundo gap aparece logo acima, de 9,4 GHz a 11,3 GHz. Para frequências mais altas, observa-se gaps menores chamados de gaps *incompletos*, i.e., que abrangem pelo menos um dos modos de polarização. Em B), onde  $r = 0,6R$  e  $f = 22,3\%$ , existe um gap incompleto para o modo XY com largura de 1,4 GHz. É interessante notar o seguinte: i) os maiores gaps foram obtidos para  $a = 3 \mu\text{m}$ ; ii) para  $a = 2 \mu\text{m}$  (situação na qual os tubos tocam os limites da célula unitária) nenhum gap completo aparece para qualquer que seja o raio interno ou o fator de preenchimento, como os mostrados na tabela 2.1; iii) gaps completos menores foram obtidos para  $a = 4 \mu\text{m}$ . Isto mostra que quando a célula unitária é grande, comparada com a área do microtubo, este não modifica os modos vibracionais do meio onde está inserido.

Análogo aos nanotubos de carbono e *florestas* de nanotubos de carbono, microtubos de carbono tem o potencial para se tornarem estruturas chaves em tecnologia mesoscópicas, com aplicações em emissão de luz, ultra capacitores, células solares, sensores químicos e biológicos, etc [65–67]. Uma aplicação básica consiste em filtrar as vibrações mecânicas. A ideia é manipular o band gap e permitir que somente sinais de frequências desejadas passem por seu interior. Na Fig. 2.8A, a faixa estreita em torno de 9 GHz, entre os gaps completos, é um exemplo de um possível filtro para vibrações transversais. Além disso, é interessante notar que essa faixa estreita é criada sem a introdução de defeitos na estruturas.

Trabalhos anteriores, considerando cilindros metálicos em ar, mostraram que devido ao alto contraste na impedância entre esses componentes, o espectro de transmissão era qualitativamente o mesmo para inclusões cilíndricas ocas e maciças [21]. Contudo, para cilindros metálicos imersos em água, o espectro de transmissão mostrou uma dependência com a espessura das inclusões ocas, o que é caracterizado por um pico estreito de transmissão e com frequência ajustável de acordo com o raio interno [34]. Estes resultados abrangem estruturas fonônicas do tipo sólido/fluido. Nossos resultados em estruturas sólido/sólido, que suporta a propagação de vibrações transversais, mostram também uma dependência dos *band gaps* com o raio interno dos microtubos. Isto sugere que a dependência radial dos gaps está relacionada com o contraste na impedância entre os componentes que compõem a estrutura fonônica.

A Fig. 2.9A representa o comportamento dos *band gaps* (conforme Fig. 2.8, para uma estrutura onde  $a = 3 \mu\text{m}$  e  $R = 1 \mu\text{m}$ ) em função da fração  $f_1 = r/R$ . Em geral, a largura dos gaps diminui com a espessura do tubo, ou seja, quando os tubos ficam mais finos eles

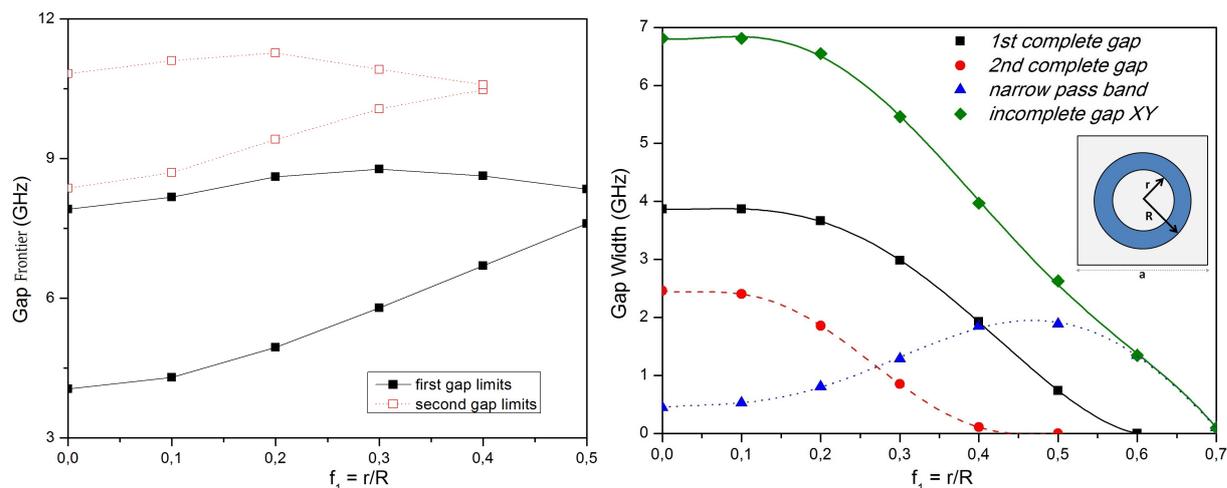


Figura 2.9 – Comportamento dos *band gaps* (Fig.2.8A) em função de  $f_1$ . Em A) representamos as fronteiras dos *band gaps*, em B) representamos suas larguras. Note que há formação de pelo menos um gap completo desde que os tubos tenham espessura acima de  $0,4R$ .

interferem menos na propagação das ondas. O primeiro gap desaparece em  $f_1 = 0,6$  e o segundo em  $f_1 = 0,4$ . Na Fig. 2.9B, observamos a influência da fração radial nas larguras dos gaps do cristal fonônico. Os dois gaps completos (ver Fig. 2.8A), o gap incompleto para modos XY (ver Fig. 2.8B) e a banda de transmissão dos modos transversais são considerados. A configuração geométrica é:  $a = 3 \mu m$ ,  $R = 1 \mu m$  e  $r = 0,0 - 0,8 \mu m$ . Desses resultados, concluímos que microtubos de paredes mais espessas apresentam dispersão similares a de inclusões maciças (i.e.  $r = 0$ ), principalmente porque a redução no fator de preenchimento é pequena. Se compararmos com inclusões maciças,  $f_1 = 0$ , notamos uma redução de 1,4% para  $f_1 = 0,2$  e 5,6% para  $f_1 = 0,4$ . O primeiro gap desaparece em  $f_1 = 0,6$  e o segundo em  $f_1 = 0,5$ . O gap incompleto XY existe até  $f_1 = 0,7$ . Acima disso, o fator de preenchimento se torna tão pequeno ( $< 10\%$ , ver tabela 2.1) que nenhum gap é formado. Além disso, a figura mostra que a configuração ideal que maximiza a largura da banda de transmissão transversal ocorre para  $f_1 = 0,5$ . Esta análise expande o conhecimento que temos a respeito da engenharia de band gap no que diz respeito a inclusões ocas e a influência do diâmetro na estrutura de bandas em cristais fonônicos.

Na Fig. 2.10 calculamos a densidade de estados de fônons da estrutura de bandas mostrada na Fig. 2.8A. Em 2.10A a linha contínua representa a densidade para os modos XY e a linha pontilhada é a densidade para os modos Z. A Fig. 2.10B mostra a densidade de estados total do cristal fonônico (preenchimento denso) e da matriz (preenchimento esparso), calculada da relação de dispersão no modelo de rede vazia. Note que o gap por si só não é o único responsável pela redução da densidade de fônons. As mudanças nas curvas de dispersão têm contribuição significativa também.

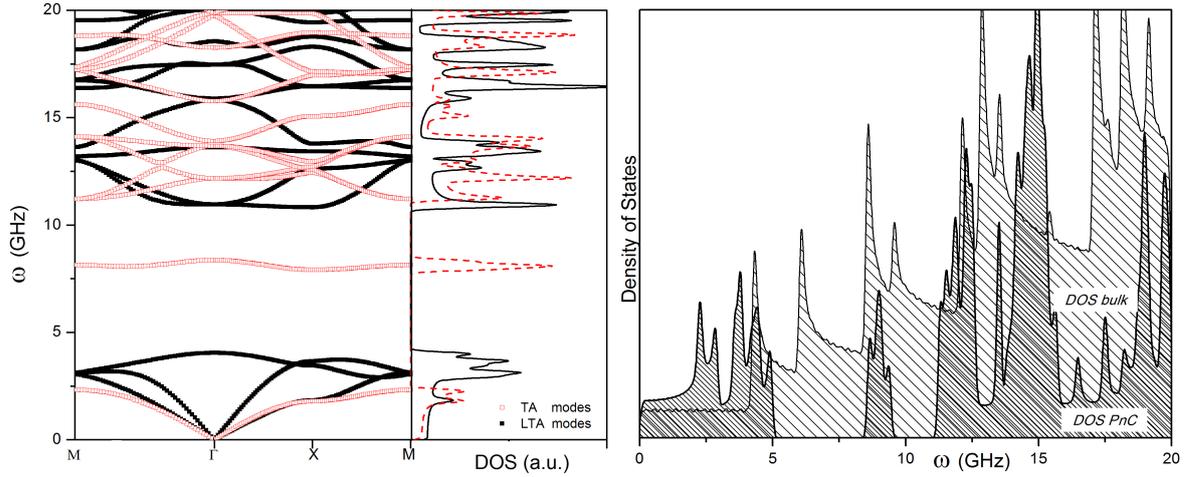


Figura 2.10 – Densidade de estados de fônons da Fig. 2.8A. Em A) temos a densidade para os dois modos de polarização juntamente com a estrutura de banda, em B) temos a densidade do cristal fonônico e da matriz.

### 2.3.2 REDE HEXAGONAL

Consideraremos novamente um contraste *moderado* na impedância entre as inclusões e a matriz. Os parâmetros materiais para as inclusões são:  $\rho = 1800 \text{ kg/m}^3$ ,  $\lambda = 130 \text{ GPa}$  e  $\mu = 88 \text{ GPa}$ ; para a matriz:  $\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$ ,  $\lambda = 6 \text{ GPa}$  e  $\mu = 2 \text{ GPa}$ . Os parâmetros geométricos são:  $a = 1 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $R = (0,01 - 0,43)a$  para inclusões de seção reta circular e  $l = (0,01 - 0,63)a$  para inclusões de seção quadrada.

A Fig. 2.11A apresenta a estrutura de bandas para um sólido homogêneo de epóxi. Análogo ao observado na Fig. 2.3A, temos duas polarizações: uma longitudinal acústica e uma transversal acústica duplamente degenerada. Note que a dispersão na Fig. 2.11A se diferencia da Fig. 2.3A devido à diferença nas direções de propagação dentro da primeira zona de Brillouin. Porém, ao calcular a velocidade de grupo através do gráfico, encontramos os mesmos valores que antes, indicando que se trata do mesmo material (lembre que  $a = 1 \text{ }\mu\text{m}$ ):

$$v_g^{TA} = \Delta\omega^{TA}/\Delta q^{\Gamma M} \simeq 4,9055 \times 10^9 / (2\pi/\sqrt{3}a) \simeq 1,35 \text{ km/s},$$

$$v_g^{LA} = \Delta\omega^{LA}/\Delta q^{\Gamma M} \simeq 10,9592 \times 10^9 / (2\pi/\sqrt{3}a) \simeq 3,02 \text{ km/s}.$$

A Fig. 2.11B apresenta a estrutura de bandas e a Fig. 2.12A a densidade de estados de fônons quando o raio das inclusões é  $R = 0,4a$ . O gap completo tem 5,3 GHz de largura, da mesma ordem de grandeza dos gaps que surgem na rede quadrada. É interessante notar nas duas figuras o valor expressivo dos *band gaps* incompletos. Os modos transversais, que são proibidos entre 8,1 até 21,6 GHz, e os modos mistos, proibidos entre 16,4 até 26,0 GHz, apresentam gaps  $\Delta\text{GAP}_Z = 13,5 \text{ GHz}$  e  $\Delta\text{GAP}_{XY} = 9,6 \text{ GHz}$ , respectivamente. Como discutido anteriormente, estas faixas de sinais proibidos para frequências com polarizações específicas tem aplicações em filtros e barreiras para vibrações mecânicas. Na 2.12B observamos o comportamento dos *band gaps* incompletos,  $\Delta\text{GAP}_{XY}$  e  $\Delta\text{GAP}_Z$ , em função do fator de preen-

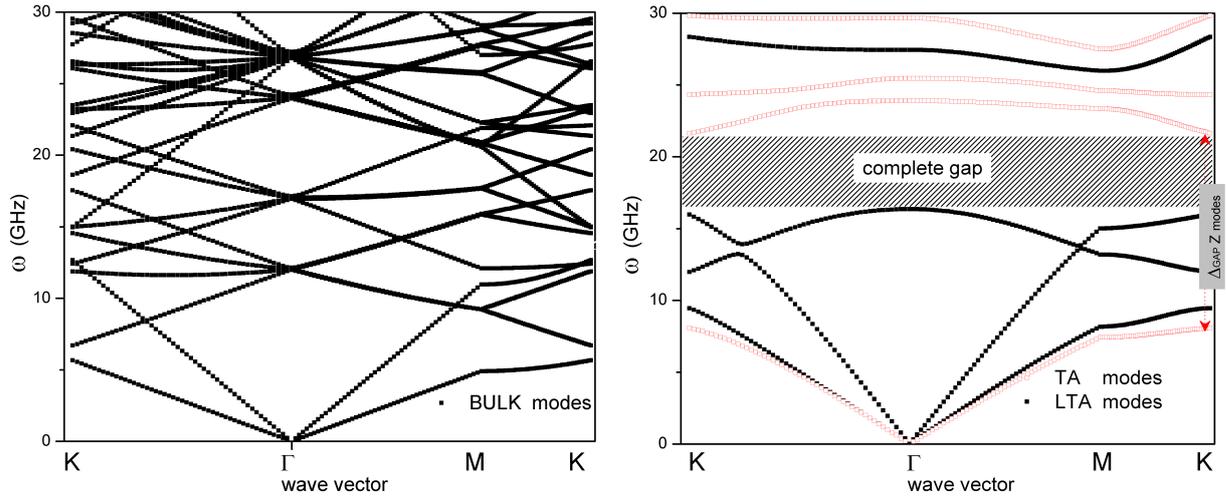


Figura 2.11 – A) Dispersão dos fônons no bulk usando o modelo de rede vazia. B) Dispersão do PnC com inclusões de raio  $R = 0,4a$ , que ocupam 58% da célula unitária ( $f = 0,580$ ).

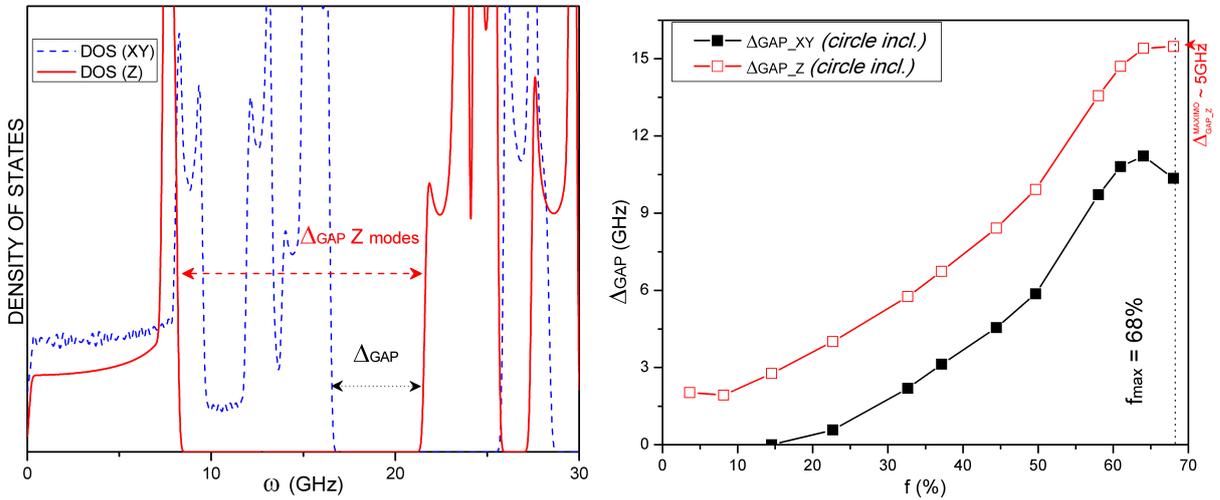


Figura 2.12 – A) Densidade de estados referente a dispersão na Fig. 2.11B. B) Largura dos *band gaps* incompletos dos modos XY (símbolo fechado) e modos Z (símbolo aberto) em função do fator de preenchimento.

chimento  $f = 2\pi R^2/\sqrt{3}a^2$ . Notamos que as larguras dos gaps incompletos aumentam de forma semelhante, com  $\Delta_{GAP\_Z}$  sempre maior que  $\Delta_{GAP\_XY}$ .

A Fig. 2.13A apresenta a estrutura de bandas para inclusões de seção reta quadrada de lado  $2l = 0,6a$  e fator de preenchimento de 41,6%. A Fig. 2.13B apresenta a largura dos *band gaps* para inclusões de seção reta circular, onde o fator de preenchimento é  $f = 2\pi R^2/\sqrt{3}a^2$ , e para inclusões de seção reta quadrada, onde  $f = 2(2l)^2/\sqrt{3}a^2$ .

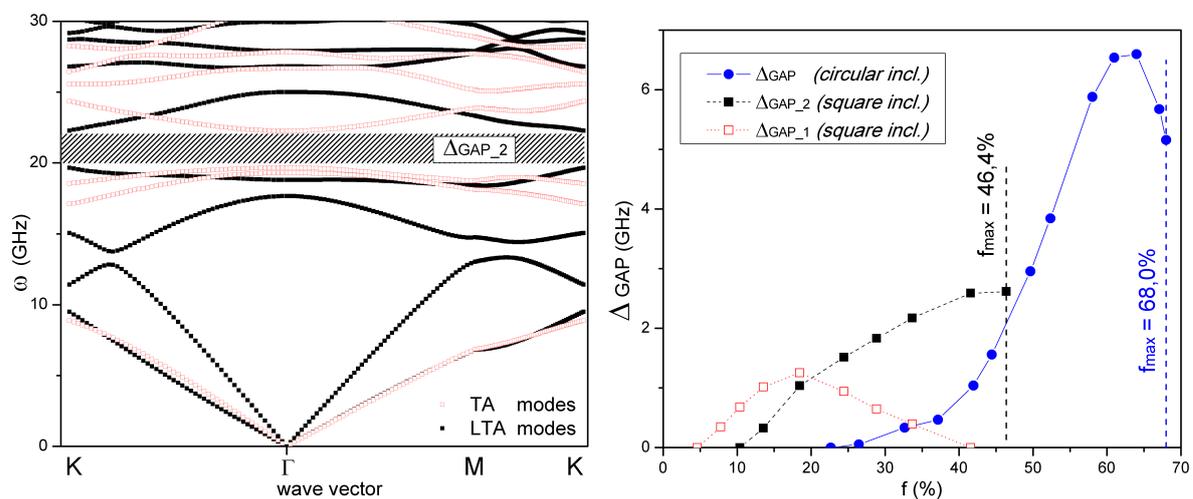


Figura 2.13 – A) Dispersão dos fônons em uma rede hexagonal com inclusões de seção reta quadrada. B) Largura dos *band gaps* para inclusões de seção reta circular e para inclusões de seção reta quadrada.

## CAPÍTULO 3

---

# TRANSPORTE DE CALOR EM CRISTAIS FONÔNICOS

---

Neste capítulo nós calcularemos a condutividade térmica cumulativa de um micro cristal fonônico no regime de temperaturas sub-Kelvin [68]. Três tipos de inclusões/matriz foram consideradas: carbono/epóxi, carbono/polietileno e tungstênio/silício. A estrutura de bandas de fônons, como mostrado no capítulo anterior, apresenta modos característicos de polarização transversal e de polarização mista (transversal e longitudinal) [20,22]. Os cálculos de condutividade térmica, baseados na teoria de transporte de Boltzmann, se limitaram à baixas temperaturas por três razões: i) restringir o fluxo térmico a fônons de baixa frequência ( $\sim$  GHz); ii) simplificar os mecanismos de espalhamentos, que significa negligenciar interações fônnon-fônnon; iii) tentar dar suporte aos experimentos que vem sendo reportados na literatura [1,53,56].

### 3.1 Teoria de Transporte de Boltzmann

O calor pode se propagar de três formas diferentes: radiação, convecção e condução. Basicamente, na radiação o calor é transferido por ondas eletromagnéticas. Na convecção o calor é transferido pelo transporte de massa. E na condução o calor é transportado pelos elétrons e fônons do material. As teorias de transporte por condução se baseiam em duas aproximações: cálculos de primeiros princípios (por exemplo, simulações de Dinâmica Molecular) e a equação de Boltzmann (resolvida por exemplo através do método de Monte Carlo).

O método de Dinâmica Molecular resolve as equações clássicas de movimento para um conjunto de átomos interagindo entre si através de um potencial interatômico. A vantagem do método é investigar os mecanismos fundamentais de transporte sem requerer um entendimento, a priori, do transporte em si. As aproximações mais comuns para o cálculo de condutividade são o método de Green-Kubo, no qual as flutuações na corrente são analisadas e relacionadas com o teorema de flutuação-dissipação, e o método direto, que simula uma resposta linear impondo

uma perturbação externa ao sistema e determinando a condutividade da rede cristalina.

Quando um sólido é sujeito a uma perturbação externa, como um campo eletromagnético ou um gradiente de temperatura, correntes elétricas e térmicas podem surgir no seu interior e na sua superfície. A descrição quântica desse fenômeno requer a resolução da equação de *Schrödinger* e o uso dos conceitos de Física de Muitos-Corpos. Tipicamente, quando essas perturbações são fracas e contínuas, se estabelece um equilíbrio local tal que exista uma relação linear entre as correntes induzidas e as perturbações aplicadas. Nesse caso, em vez de usar a função de *Schrödinger*  $\psi_q$ , que caracteriza uma partícula num estado  $q$ , assumimos que os estados de um sistema podem ser descritos por uma função de distribuição de não-equilíbrio,  $f(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t)$ . A distribuição é definida de forma que o produto  $f(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t)d^3r d^3q(2\pi)^{-3}$  dê o número médio de partículas dentro de um elemento de volume  $d^3r d^3q(2\pi)^{-3}$  no espaço de fases em torno do ponto  $(\mathbf{r}, \mathbf{q})$  no instante  $t$ . Em equilíbrio termodinâmico e na ausência de perturbações externas  $f(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t)$  assume a forma da distribuição de Fermi-Dirac, para elétrons, e de Bose-Einstein, para fônons.

Em situações de não-equilíbrio a função distribuição é descrita pela equação de Boltzmann

$$\frac{df_q}{dt} = \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \right] f_q = \frac{\partial f_q}{\partial t} \Big|_{col}, \quad (3.1)$$

que é uma equação de continuidade no espaço de fase, i.e., a taxa de variação no espaço de fase de  $f_q = f_q(\mathbf{r}, t)$  é determinada pelos processos de colisões  $\partial f_q / \partial t \Big|_{col}$ .<sup>1</sup> O entendimento dos mecanismos de colisões envolve duas abordagens.

#### i) Abordagem Quântica

Com o uso da mecânica quântica é possível, em princípio, calcular as probabilidades de espalhamento em um sistema. De forma geral, o termo de colisões pode ser escrito da seguinte forma:

$$\frac{\partial f_q}{\partial t} \Big|_{col} = \sum_{q'} [W_{q'q} f_{q'} (1 - f_q) - W_{qq'} f_q (1 - f_{q'})].$$

O primeiro termo no somatório representa a taxa de espalhamento das partículas do elemento de volume em torno do ponto  $\mathbf{q}'$  para o elemento de volume em torno do ponto  $\mathbf{q}$ . As distribuições  $f_{q'}$  e  $(1 - f_q)$  consideram a ocupação dos estados quânticos e a disponibilidade dos estados para espalhamento, respectivamente.  $W_{q'q}$  é a probabilidade de transição por unidade de tempo (regra de ouro de Fermi) dada por,

$$W_{q'q} = 2\pi\hbar^{-1} |\langle q | V_{int} | q' \rangle|^2 \delta(\epsilon_{q'} - \epsilon_q),$$

onde  $V_{int}$  é um potencial de interação para os vários processos de colisões possíveis. A Fig. 3.1 mostra os processos mais comuns num sistema eletrônico em que os elétrons são espalhados 1) pelas vibrações da rede, 2) por impurezas, 3) pelas interfaces do material, 4) por outros elétrons.

<sup>1</sup> Para uma revisão sobre a eq. de Boltzmann e o modelo semi-clássico de transporte consulte, por exemplo, referência [57].

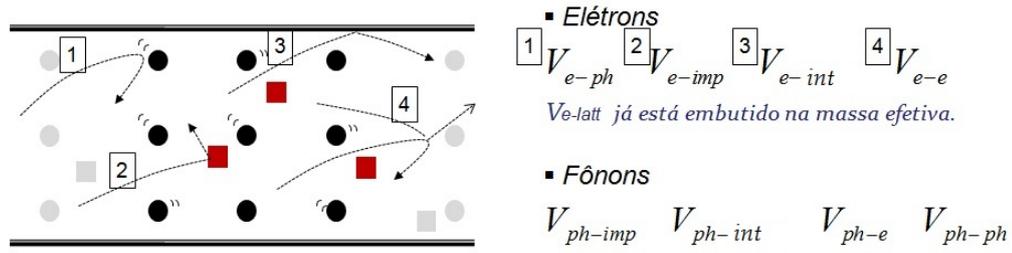


Figura 3.1 – Mecanismos típicos de colisões para elétrons e fônons em um sólido cristalino.

No caso de espalhamento sofrido por fônons também existem colisões análogas. Na sua forma mais geral a equação de Boltzmann é uma equação integro-diferencial não-linear,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \right] f_q = \sum_{q'} [W_{q'q} f_{q'} (1 - f_q) - W_{qq'} f_q (1 - f_{q'})],$$

de difícil solução analítica. Isto porque o número de variáveis independentes é muito grande e os espalhamentos são incorporados nos cálculos de um forma explícita, o que requer um entendimento profundo dos processos quânticos envolvidos.

## ii) Abordagem Fenomenológica

Na abordagem fenomenológica se considera um mecanismo de espalhamento simplificado, proporcional a uma pequena perturbação na distribuição,  $\delta f_q$ , e a taxa de espalhamento das colisões,  $\tau_q^{-1}$ :

$$\left. \frac{\partial f_q}{\partial t} \right|_{col} = -\frac{\delta f_q}{\tau_q}. \quad (3.2)$$

Note assim que a solução da eq. de Boltzmann fica

$$\frac{df_q}{dt} = \left. \frac{\partial f_q}{\partial t} \right|_{col} \Rightarrow \frac{d\delta f_q}{dt} = -\frac{\delta f_q}{\tau_q} \Rightarrow \delta f_q \propto e^{-t/\tau_q},$$

de modo que a perturbação relaxa para a distribuição de equilíbrio exponencialmente em  $t$ , com um tempo característico  $\tau_q$ . Esta abordagem para os mecanismos de colisões é chamada de *aproximação de tempo de relaxação*. A princípio, é razoável supor que diferentes mecanismos de colisões tem efeitos independentes e que a taxa de espalhamento total seja uma soma de termos, um para cada mecanismo. Assim podemos definir um tempo de relaxação efetivo,  $\tau$ , onde  $\tau^{-1} = \tau_1^{-1} + \tau_2^{-1} + \dots$ .<sup>2</sup>

Vamos agora considerar explicitamente que o calor se propaga num sólido através das vibrações dos átomos. A função distribuição de fônons  $f_q$  representa o número médio de fônons no estado  $q = (\mathbf{q}, \lambda)$ , sendo  $\mathbf{q}$  o vetor de onda e  $\lambda$  a polarização. Em equilíbrio termodinâmico a distribuição é dada pela função de Bose-Einstein  $f_{BE} = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ , onde  $\hbar, k_B, \omega = \omega_q$  e  $T$  são respectivamente constante de Planck, constante de Boltzmann, frequência e temperatura absoluta. Consideraremos o fluxo de calor devido a uma pequena e constante

<sup>2</sup> Este resultado empírico é conhecido como *Regra de Matthiessen*. É observada em metais e ligas à baixas temperaturas.

variação na temperatura.<sup>3</sup> Espera-se então que localmente as colisões não alterem a forma da distribuição, de modo que  $f_q \simeq [\exp(\hbar\omega/k_B T(\mathbf{r})) - 1]^{-1}$  e que uma expansão em primeira ordem na posição seja válida,

$$f_q = f_q|_{T=cte} + \nabla f_q \cdot d\mathbf{r} = f_{BE} + \frac{\partial f_{BE}}{\partial T} \nabla T \cdot d\mathbf{r} .$$

No regime de transporte estacionário o primeiro termo da eq. de Boltzmann fica

$$\frac{df_q}{dt} = (\hbar\omega/k_B T^2) f_{BE} (f_{BE} + 1) \mathbf{v}_q \cdot \nabla T , \quad (3.3)$$

onde  $\mathbf{v}_q = \nabla_q \omega_q$  é a velocidade de grupo dos fônons, que é a derivada da dispersão  $\omega_q$  com respeito ao vetor de onda  $\mathbf{q}$ .

Levando as eqs. (3.2) e (3.3) na eq. (3.1) obtemos a perturbação em primeira ordem da função distribuição na aproximação de tempo de relaxação

$$\delta f_q = -\tau_q (\hbar\omega/k_B T^2) f_{BE} (f_{BE} + 1) \mathbf{v}_q \cdot \nabla T .$$

A densidade de corrente térmica devido as vibrações da rede cristalina é basicamente proporcional a energia e a velocidade dos fônons multiplicado pela função distribuição,  $f_q \simeq f_{BE} + \delta f_q$ . Somando a contribuição de todos os estados  $q$  sobre o volume da célula unitária  $\Omega$  obtém-se<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \Omega^{-1} \sum_q \hbar\omega_q \mathbf{v}_q f_q \\ &= - \left[ \Omega^{-1} \sum_q k_B (\hbar\omega/k_B T)^2 f_{BE} (f_{BE} + 1) (\mathbf{v}_q \otimes \mathbf{v}_q) \tau_q \right] \cdot \nabla T . \end{aligned} \quad (3.4)$$

Como discutido anteriormente, o calor num sólido se propaga primariamente devido aos elétrons e os fônons, i.e., a condutividade térmica total tem contribuição eletrônica e da rede cristalina:  $k \simeq k_{el} + k_{ph}$ . Em metais puros,  $k_{el}$  é dominante em todas as temperaturas. Em metais de transição ou ligas metálicas, o livre caminho médio dos elétrons é reduzido por colisões com impurezas e  $k_{el} \sim k_{ph}$ . Em isolantes, dielétricos e semicondutores não-dopados,  $k \simeq k_{ph}$ . Em sólidos nanoestruturados (super-redes, poços, fios e pontos quânticos) as dimensões reduzidas e interfaces impõem uma resistência adicional ao fluxo de calor, fazendo com que a condutividade térmica efetiva seja menor do que os correspondentes materiais bulks.

Voltando a eq. (3.4), identificamos o termo entre colchetes como o tensor condutividade térmica, de acordo com a lei de Fourier:  $\mathbf{j} = -\mathbf{k} \cdot \nabla T$ . A condutividade térmica da rede cristalina

<sup>3</sup> Por pequenas variações na temperatura, assumimos variações tais que a temperatura mude por uma quantidade pequena sobre uma distância da ordem do livre caminho médio dos fônons. Embora o fluxo de calor seja intrinsecamente um processo de não-equilíbrio, o desvio do equilíbrio é considerado pequeno e um equilíbrio térmico local é assumido

<sup>4</sup> Note que a corrente induzida se deve a perturbação  $\delta f_q$ , uma vez que não existe corrente espontânea no equilíbrio termodinâmico.

pode ser reescrita como

$$k^{ij} = \sum_q c_q v_q^i v_q^j \tau_q, \quad (3.5)$$

onde  $c_q$  é definido como o calor específico por modo normal  $q$  e dá a variação da energia dos fônons com a temperatura

$$c_q = \Omega^{-1} \hbar \omega \partial f_{BE} / \partial T = \Omega^{-1} k_B (\hbar \omega / k_B T)^2 f_{BE} (f_{BE} + 1). \quad (3.6)$$

Vimos que parâmetro  $\tau_q$  na eq. (3.5) pode ser dividido em componentes baseado nos tipos de espalhamentos que os fônons podem sofrer. Por exemplo: espalhamento Umklapp, que leva em conta as interações entre fônons; espalhamento por impurezas, que inclui defeitos; e espalhamento por superfícies, que incorpora interações com superfícies e bordas da estrutura. Em uma estrutura à baixas temperaturas e com poucas imperfeições, este último termo é dominante.

Em um sólido de estrutura cristalina cúbica podemos considerar as velocidades independentes entre si e tomar  $v_q^i v_q^j = v_q^2 / 3$ , e também integrar  $\mathbf{q}$  sobre uma esfera no espaço recíproco (lembre que  $q = (\mathbf{q}, \lambda)$ , sendo  $\mathbf{q}$  o vetor de onda e  $\lambda$  a polarização)

$$\Omega^{-1} \sum_q \rightarrow \sum_\lambda \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \sum_\lambda \int q^2 dq,$$

assim, a condutividade  $k^{ij}$  se torna um escalar

$$k = \frac{1}{6\pi^2} \sum_\lambda \int c_q v_q^2 \tau_q q^2 dq. \quad (3.7)$$

É interessante introduzir ainda a chamada condutividade térmica cumulativa  $k_C$ , escrita como um somatório da condutividade por modo vibracional até um vetor de onda específico  $q$

$$k_C(q) = \int^q k(q') dq' = \int^q \left( \frac{1}{6\pi^2} \sum_\lambda c_{q'} v_{q'}^2 \tau_{q'} q'^2 \right) dq',$$

ou uma frequência específica  $\omega$ ,

$$k_C(\omega) = \int^\omega k(\omega') d\omega' = \int^\omega \left( \frac{1}{6\pi^2} \sum_\lambda c(\omega') v^2(\omega') \tau(\omega') D(\omega') \right) d\omega',$$

onde  $D(\omega)$  é a densidade estados por unidade de frequência.

O espectro de frequências acessíveis para o transporte de calor é regido pela temperatura. Isto pode ser visto na Fig. 3.2A, que apresenta uma análise numérica da distribuição de Bose-Einstein,  $f_{BE} = [\exp(x) - 1]^{-1}$ , e sua respectiva integral em termos da variável adimensional  $x = \hbar \omega / k_B T$ . Podemos notar que a integral de  $f_{BE}$  até  $x = 2$  corresponde aproximadamente a 94% de seu valor normalizado em  $x = 5$ . Então, um sólido com temperatura  $T$  tem a maioria dos fônons com energia até  $\hbar \omega = 2k_B T$ . À temperatura ambiente isto significa algo em torno de  $\omega \simeq 60$  THz. Para  $T = 1K$  tem-se  $\omega \simeq 200$  GHz, e para  $T = 0.1K$ ,  $\omega \simeq 20$  GHz. A Fig.

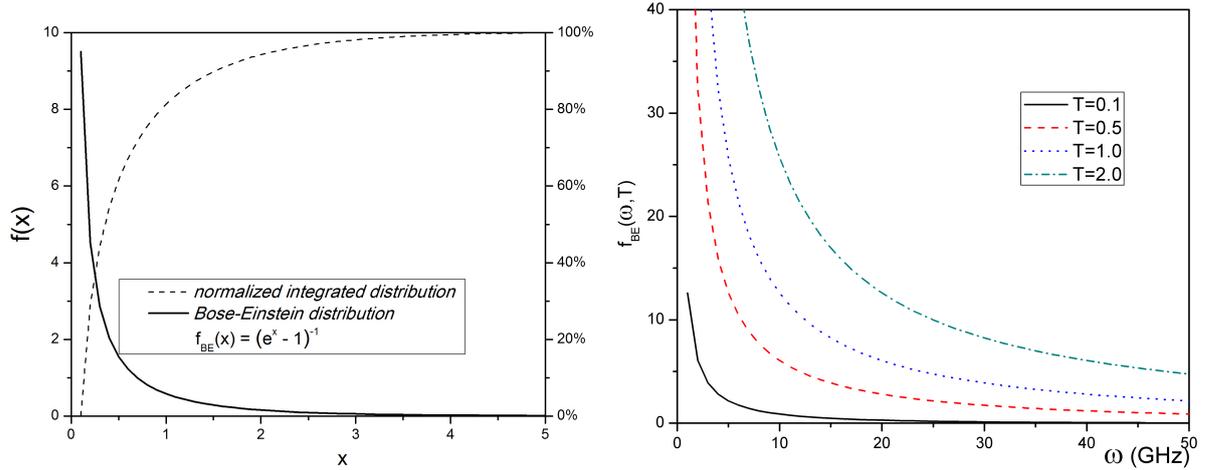


Figura 3.2 – A) Função distribuição de Bose-Einstein (linha contínua) e sua integral (linha tracejada) em termos da variável adimensional  $x = \hbar\omega/k_B T$ . B) Distribuição dos modos de fônons à baixas temperaturas.

3.2B mostra o comportamento da distribuição em função da frequência  $\omega$  para alguns valores de temperaturas. Note que quanto menor a temperatura, menor é a contribuição dos fônons de alta frequência, i.e, menos provável a chance de ocorrer um estado com aquela frequência. Note ainda que para vibrações com frequência em GHz e temperaturas em sub-Kelvin o calor específico apresenta valores da ordem da constante de Boltzmann:

$$\begin{aligned}
 x &= \hbar\omega/k_B T \sim (10^{-34} \times 10^9)/(10^{-23} \times 10^0) \sim 10^{-2} \\
 \Rightarrow f_{BE} &= (e^x - 1)^{-1} = (1 + x + x^2/2 + \dots - 1)^{-1} \simeq x^{-1} \\
 \Rightarrow c_q &= k_B x^2 f_{BE} (f_{BE} + 1) \simeq k_B x^2 x^{-1} (x^{-1} + 1) \simeq k_B .
 \end{aligned}$$

Assim, à baixas temperaturas,  $k^{ij}$  é determinado principalmente pela velocidade de grupo e pelo tempo de relaxação. A contribuição de fônons aumenta significativamente com a temperatura e as vibrações com frequência de GHz têm papel decisivo no calor específico para temperaturas em sub-Kelvin.

## 3.2 Condutividade Térmica em Cristais Fonônicos

Tendo abordado os mecanismos gerais de transporte por fônons em um sólido, consideramos daqui em diante o transporte de calor por fônons em um cristal fonônico 2D nas seguintes condições:

- i) o transporte de calor se dá ao longo do plano xy, perpendicular às inclusões;
- ii) o regime de transporte é linear e estacionário;
- iii) o fluxo de calor ocorre à temperaturas menores que 1K.

Com isso:

- fônons de baixas frequências ( $\sim$  GHz) dominam o transporte de calor para  $T < 1K$ .

- os mecanismos de espalhamento ficam simplificados, uma vez que a interação fônon-fônon pode ser negligenciada. Um cristal fonônico à baixas temperaturas e livre de imperfeições apresenta espalhamento dominante dos fônons que interagem com a superfície das inclusões. De forma aproximada, é razoável supor que a taxa de espalhamento nesse caso seja proporcional a velocidade dos fônons e inversamente proporcional ao comprimento característico  $a$  da rede de inclusões, i.e.,  $\tau_q^{-1} = v_q/a$ .
- reduzimos o custo computacional. Como nos interessa apenas a dispersão até poucas dezenas de GHz, evitamos um cálculo numérico pesado e demorado necessário pra se reproduzir frequências mais altas.

A natureza do transporte térmico nos cristais fonônicos tem sido muito discutida recentemente. A teoria de Boltzmann trata o fluxo de calor como um processo difusivo, onde os fônons podem sofrer espalhamento por interfaces, imperfeições ou por outros fônons. Na literatura isto tem sido abordado de duas formas: regime de transporte incoerente e coerente [2]. No primeiro caso o espalhamento é randômico e pode ser interpretado como um espalhamento balístico de fônons, o que leva a uma propagação incoerente de calor. Por outro lado, as colisões entre os fônons e inclusões nos cristais fonônicos já estão incluídas na própria estrutura de bandas. Estas colisões são o principal mecanismo de espalhamento no caso do transporte a baixas temperaturas em um PnC livre de quaisquer imperfeições. Sob esta perspectiva a propagação de calor pode ser vista então como um processo coerente, i.e., ondas propagando-se (quase) livremente em sistemas periódicos. Contudo, a separação do regime dos fônons em coerente ou incoerente é de alguma forma arbitrária [1, 2, 53, 69]. Uma aproximação possível é considerar um transporte de fônons parcialmente coerente, no qual o espectro de baixas frequências possui modos coerentes enquanto que a parte de altas frequências possui modos incoerentes. De fato, a transição entre estes dois regimes não é trivial. Questões como uma frequência de corte ou comprimento de onda característico são difíceis de estabelecer. Isto pode explicar porque a discussão do regime coerente e incoerente tem atraído tanta atenção

### 3.3 Condutividade Térmica - Resultados Numéricos

Usando o método de Expansão em Ondas Planas, calculamos a estrutura de bandas e a densidade de estados dos fônons de três cristais fonônicos 2D: carbono/epóxi, carbono/polietileno e tungstênio/silício. As estruturas têm uma configuração de rede quadrada com parâmetro  $a = 1 \mu\text{m}$  e inclusões de raio  $R = 0,4a$ , o que implica em um fator de preenchimento de 50,3%. As características dos materiais considerados estão apresentadas na tabela 3.1.

A condutividade térmica cumulativa,  $k_C(\omega, T)$ , compreende uma soma truncada na condutividade térmica por modo normal  $q$ . Veremos nos resultados que essa quantidade é dependente da velocidade de grupo, densidade de estados e *band gaps*. Em nossos cálculos a dis-

Tabela 3.1 – Densidade ( $\rho$ ) e constantes elásticas ( $GPa$ ) para diferentes cristais fonônicos.

	$\rho$ ( $Kg/m^3$ )	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
Tungstênio	19300	520	200	160
Silício	2330	166	64	80
Carbono	1800	$C_{12} + 2C_{44}$	130	88
Epóxi	1100	$C_{12} + 2C_{44}$	6	2
Polietileno	120	$C_{12} + 2C_{44}$	6	2

persão dos fônons abrange até 50 GHz, uma frequência de corte que engloba o conjunto de fônons que contribuem no regime sub-Kelvin. Temperaturas tão baixas podem ser alcançadas, por exemplo, em uma diluição refrigeradora  $^3He - ^4He$  [56] ou com uma técnica que empregue aquecimento ótico e termômetros magnetizados baseados em SQUID [70].

Para permitir uma melhor comparação dos resultados, um mesmo intervalo de temperatura e frequência de corte foi usado. Nas Figs. 3.3A, 3.4A e 3.5A a condutividade térmica cumulativa do bulk ( $k_C^{bulk}$ ) e do cristal fonônico ( $k_C^{PnC}$ ) foi considerada. A condutividade do PnC possui contribuição dos modos LTA e TA. O inset das figuras apresenta a densidade de estados de fônons do bulk e do PnC.

A Fig. 3.3A mostra a condutividade térmica cumulativa do epóxi e do PnC carbono/epóxi à temperatura de 0,1 K. Em geral  $k_C^{PnC}$  aumenta com a frequência exceto na região do gap ( $\Delta G_1$  e  $\Delta G_2$ ), onde  $k_C$  apresenta platôs devido a indisponibilidade dos modos de fônons. A redução drástica em  $k_C^{PnC}$  comparada com  $k_C^{bulk}$  pode ser explicada principalmente devido a grande diferença entre as densidades de estados, aliado com a redução na velocidade de grupo de fônons, efeito que se deve ao achatamento nas curvas de dispersão.

A Fig. 3.3B mostra o comportamento de  $k_C^{bulk}$  e  $k_C^{PnC}$  para um conjunto de temperaturas indo de 0,01 K à 1,00 K em intervalos de 0,01 K. Para o bulk de epóxi à 0,01 K, vibrações até 10 GHz são responsáveis pela condutividade térmica. Contudo, acima de 0,02 K a frequência de corte de 10 GHz não é suficiente, uma vez que a população de fônons começa a ocupar modos de maior energia. Por outro lado,  $k_C^{PnC}$  no intervalo de frequência mostrado possui formas de linhas no qual o regime de convergência é alcançado, significando que todos os fônons estão termicamente ativos.

A Fig. 3.4A apresenta  $k_C(\omega, T = 0, 1K)$  do polietileno e do PnC carbono/polietileno. O PnC é formado por inclusões de carbono em uma matriz de impedância acústica muito baixa. Esta combinação produz três *band gaps* completos na densidade de estados, como mostrado no inset. O primeiro gap  $\Delta G_1$ , por exemplo, tem uma banda de frequência proibida de 15 GHz que é responsável por uma forte supressão em  $k_C^{PnC}$ . Note que  $k_C^{PnC}$  é basicamente composto por fônons TA, uma vez que não há contribuição dos modos LTA na região  $\Delta G_1 + \Delta G_2 \simeq 30GHz$ . Como mostrado na Fig. 3.4B, os gaps limitam a contribuição dos fônons para  $k_C^{PnC}$  em todas as temperaturas consideradas. Outro efeito causado pelo primeiro gap é deslocar a densidade de estados para frequências menores, o que causa o domínio de  $k_C^{PnC}$  sobre  $k_C^{bulk}$  abaixo de 12 GHz.

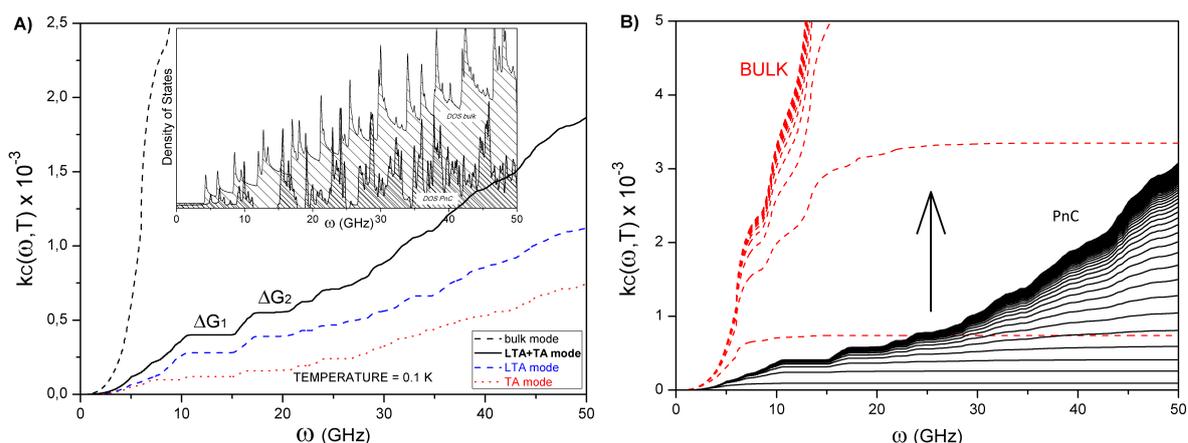


Figura 3.3 – Condutividade térmica cumulativa do bulk epóxi (linha tracejada) e do PnC carbono/epóxi (linha sólida). Em A)  $T = 0,1K$  e em B)  $T = 0,01 \rightarrow 1,00K$ . A seta indica a direção do aumento de temperatura.

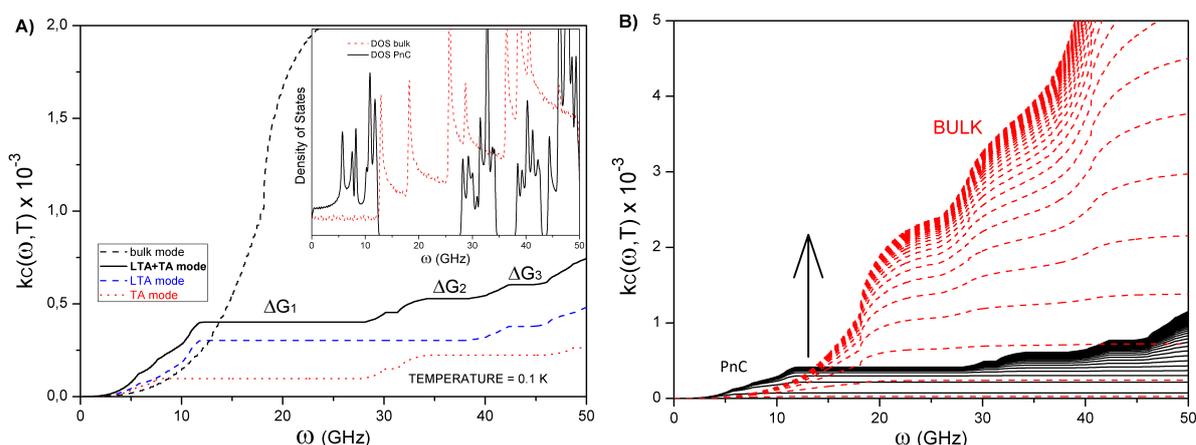


Figura 3.4 – Condutividade térmica cumulativa do bulk polietileno (linha tracejada) e do PnC carbono/polietileno (linha sólida). Em A)  $T = 0,1K$  e em B)  $T = 0,01 \rightarrow 1,00K$ . A seta indica a direção do aumento de temperatura.

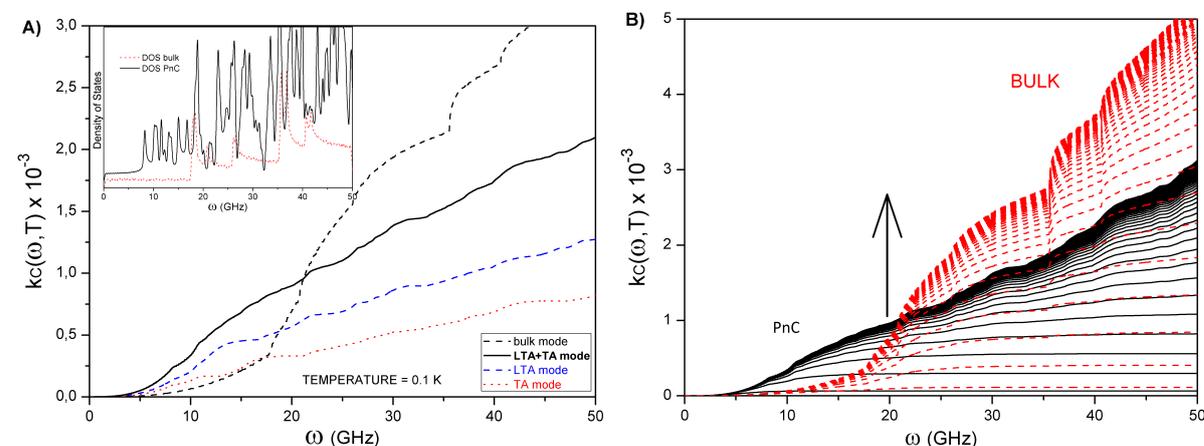


Figura 3.5 – Condutividade térmica cumulativa do bulk Si (linha tracejada) e do PnC W/Si (linha sólida). Em A)  $T = 0,1K$  e em B)  $T = 0,01 \rightarrow 1,00K$ . A seta indica a direção do aumento de temperatura.

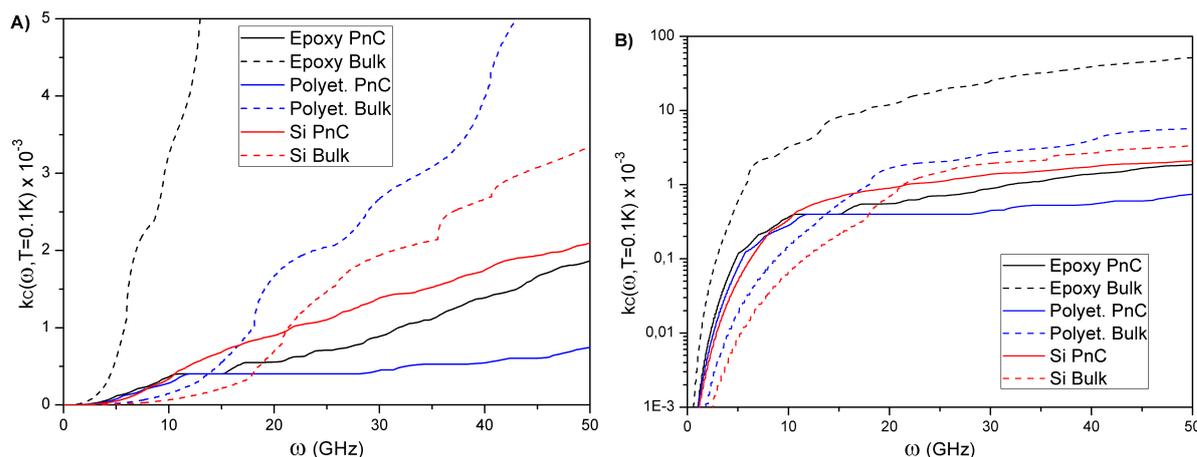


Figura 3.6 – Condutividade térmica cumulativa dos cristais fonônicos (linha sólida) e as respectivas matrizes (linha pontilhada) at  $T = 0,1K$ . Em A) a escala é linear e em B) a escala é logarítmica.

Este fenômeno foi reportado recentemente em cálculos de condutância em cristais fonônicos formado por filmes finos de silício e foi chamado de *thermal conductance boost effect* [54].

A Fig. 3.5A apresenta a condutividade térmica cumulativa à temperatura de 0,1 K para o silício e o PnC W/Si. Contrário ao resultados anteriores, agora a densidade de estados do PnC é maior que a do bulk, resultando em um aumento da condutividade térmica para frequência abaixo de 20 GHz. Note que embora a densidade do PnC seja maior que a do bulk e que nenhum gap apareça na dispersão,  $k_C^{bulk}$  se torna dominante acima de certa frequência. A razão para isso está na redução da velocidade de grupo dos fônons, devido a forte modificação nas curvas de dispersão, principalmente nos limites da primeira zona de Brillouin. A Fig. 3.5B mostra  $k_C^{bulk}$  e  $k_C^{PnC}$  para um conjunto de temperaturas de 0,01 K até 1,00 K. O *boost* em  $k_C^{PnC}$  pode ser visto para  $T > 0,02K$  à baixas frequências.

Na Fig. 3.6 temos o comportamento de  $k_C(\omega, T)$  em  $T = 0,1K$  para as três estruturas estudadas neste capítulo. Em A) a escala é linear e em B) a escala é logarítmica. Observamos a redução de  $k_C(\omega, T)_{bulk}$  em relação à  $k_C(\omega, T)_{PnC}$ . Note pelo gráfico em escala logarítmica que  $k_C(\omega, T)_{PnC}$  do epóxi é pelo menos 100 vezes menor que a do bulk.

## CAPÍTULO 4

---

# CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

---

Neste trabalho analisamos a relação de dispersão dos fônons (cap. 2, [22]) e seu papel na condutividade térmica (cap. 3, [68]) dos cristais fonônicos. Isto foi realizado em duas etapas.

Na primeira metade da tese estudamos as vibrações mecânicas nos cristais fonônicos através da equação de onda generalizada, deduzida da teoria de meios contínuos. A solução dessa equação no espaço recíproco é obtida pelo *método de Expansão em Ondas Planas*, que consiste no uso do teorema de Bloch, da expansão de Fourier e rotinas numéricas. Com respeito a composição dos materiais, consideramos duas combinações dependendo do contraste na densidade e elasticidade entre a matriz e as inclusões: *contraste moderado* e *contraste alto*. Com respeito a disposição das inclusões, analisamos as redes *quadrada* e *hexagonal*, sendo que para cada rede consideramos inclusões de seção reta *quadrada*, *circular* e *circular oca*. Nosso estudo de inclusões ocas e sua influencia na estrutura de bandas constitui uma abordagem original dentro do *método de Expansão em Ondas Planas*. Os resultados numéricos foram obtidos com o compilador GFortran e rotinas de diagonalização. As principais conclusões foram:

**i)** em estruturas com inclusões de densidade maior que a densidade da matriz, os gaps são maiores quando a simetria da inclusão corresponde a simetria da rede. Isso foi verificado para inclusões de seção reta quadrada formando uma rede quadrada.

**ii)** estruturas com periodicidade da ordem de microns mostram a presença de *band gaps* que dependem da espessura das paredes dos microtubos e podem apresentar bandas estreitas para certas polarizações. Tal comportamento é desejável para o controle de vibrações mecânicas como em filtro de frequência operando na frequência de GHz.

No capítulo 3 calculamos a condutividade térmica cumulativa de um micro cristal fonônico no regime de temperaturas sub-Kelvin. Os cálculos de condutividade térmica se basearam na teoria de transporte de Boltzmann, com ênfase nos fônons de baixas frequências e no regime de transporte coerente. Particularmente, três tipos de inclusões/matriz foram considerados: carbono/epóxi, carbono/polietileno e tungstênio/silício. Os resultados mostraram, de forma geral, uma redução na condutividade térmica cumulativa das estruturas fonônicas em relação a ma-

triz. O cristal fonônico de carbono/epóxi apresentou a redução mais acentuada, que é explicada pela redução de ambos: densidade de estados e velocidade de grupo. Em carbono/polietileno o comportamento é explicado por largos *band gaps* juntamente à redução da velocidade de grupo, causada pelo achatamento na dispersão dos fônons nas fronteira da primeira zona de Brillouin. Em tungstênio/silício foram observados dois comportamentos opostos: o aumento em  $k_C^{PnC}$  devido à densidade de estados, e sua redução devido à velocidade de grupo. Esta disputa possibilitou a observação do chamado *thermal conductivity boost effect*, que faz  $k_C^{PnC}$  ser maior que  $k_C^{bulk}$  à baixas frequências. O efeito também foi observado em carbono/polietileno, onde *band gaps* deslocaram para o vermelho a parte de baixas frequência da densidade de estados. Vimos assim que os cristais fonônicos são estruturas capazes de modular as vibrações mecânicas tanto em macro como em micro-estruturas tornando-os um dos grandes atrativos no campo da Fonônica. As aplicações incluem confinamento ou guia de ondas, aperfeiçoamento de transdutores eletro-mecânicos, controle de ruído e escudo de vibrações mecânicas, etc. Ainda, com o desenvolvimento de cristais fonônicos operando em frequências de GHz e THz existe agora um forte interesse na manipulação de calor e emissão coerente de fônons.

---

## Referências

---

- 1 DECHAUMPHAI, E.; CHEN, R. *J. Appl. Phys.*, v. 111, p. 073508, 2012.
- 2 LUCKYANOVA, M. N. et al. *Science*, v. 338, p. 936, 2012.
- 3 MAASILTA, I.; MINNICH, A. J. *Physics Today*, v. 67(8), p. 27, 2014.
- 4 MALDOVAN, M. *Nature*, v. 503, p. 209, 2013.
- 5 THOMAS, E. L. et al. *Nature Materials*, v. 5, p. 773, 2006.
- 6 LAUDE, V. et al. Disponível em: <<http://www.femto-st.fr/en/Popularization/An-introduction-to-phononic-crystals>>.
- 7 MARTINEZ-SALA, R. et al. *Nature*, v. 378, p. 241, 1995.
- 8 YABLONOVITCH, E. *Phys. Rev. Lett.*, v. 58, p. 2059, 1987; *ibid.*, v. 63, p.1950, 1989.
- 9 JOANNOPOULOS, J. D. et al. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, (Princeton University Press, Princeton, 2008), ed. 2.
- 10 SIGALAS, M.; ECONOMOU, E. N. *J. Sound Vibration*, v. 158, p. 377, 1992.
- 11 KUSHWAHA, M. S. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 71, p. 2022, 1993.
- 12 SMOLYANINOV, I. I. et al. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 2454, 1999.
- 13 NIKITOV, S. A. et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 236, p. 320, 2001.
- 14 KUSHWAHA, M. S. et al. *Phys. Rev. B*, v. 47, p. 2313, 1994.
- 15 VASSEUR, J. O. et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 6, p. 8759, 1994.
- 16 WU, T. T. et al. *Phys. Rev. B*, v. 52, p. 094301, 2004.
- 17 SIGALAS, M. et al. *Z. Kristallogr.*, v. 220, p. 765, 2005.
- 18 III, R. H. O.; EL-KADY, I. *Meas. Sci. Technol.*, v. 20, p. 012002, 2009.
- 19 ZHOU, X. Z. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 106, p. 014903, 2009.
- 20 PENNEC, Y. et al. *Surf. Science Reports*, v. 65, p. 229, 2010.
- 21 VASSEUR, J. O. et al. *Phys. Rev. E*, v. 65, p. 056608, 2002.

- 22 ANJOS, V.; ARANTES, A. *RSC Adv.*, v. 5, p. 11248, 2015.
- 23 ZHANG, S.; CHENG, J. *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 056608, 2003.
- 24 LIN, S. C. S.; HUANG, T. J. *Phys. Rev. B*, v. 83, p. 174303, 2011.
- 25 JIM, K. C. et al. *Appl. Rev. Lett.*, v. 94, p. 193501, 2009.
- 26 ROBILLARD, J. F. et al. *Appl. Rev. Lett.*, v. 95, p. 124104, 2009.
- 27 FOK, L. et al. *MRS Bulletin*, v. 33, p. 931, 2008.
- 28 LIANG, B. et al. *Nature Mater.*, v. 9, p. 989, 2010.
- 29 BRUN, M. et al. *Appl. Phys Lett.*, v. 94, p. 061903, 2009.
- 30 SANCHEZ-PEREZ, J. V. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 80, p. 5325, 1998.
- 31 HU, X. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 106, p. 174501, 2011.
- 32 MARTINEZ-SALA, R. et al. *Nature*, v. 378, p. 241, 1995.
- 33 ESPINOSA, F. R. M. de et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 80, p. 1208, 2003.
- 34 KHELIF, A. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 94, p. 1308, 2003.
- 35 GORISHNYI, T. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 94, p. 115501, 2005.
- 36 CHENG, W. et al. *Nature Mater.*, v. 5, p. 830, 2006.
- 37 GOETHER, D. F. et al. *AIP Advances*, v. 1, p. 042001, 2011.
- 38 HOPKINS, P. E. et al. *Nano Lett.*, v. 11, p. 107, 2011.
- 39 MALDOVAN, M. *Phys. Rev. Lett.*, v. 110, p. 025902, 2013.
- 40 GUARNIERI, L. C. et al. *Physics Procedia*, v. 28, p. 57, 2012.
- 41 GUARNIERI, L. C. et al. *J. Supercond. Nov. Magn.*, v. 26, p. 1, 2012.
- 42 MARTINEZ, A. *Photonic and Phononic Properties of Engineered Nanostructures III (Proc. of SPIE)*, v. 8632, 2013.
- 43 PRATHER, D. W. et al. *Opt. Lett.*, v. 1, p. 50, 2004.
- 44 LIN, C. et al. *Op. Lett.*, v. 30, p. 1330, 2005.
- 45 WONG, B.; MORALES, A. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 42, p. 055111, 2009.
- 46 MOVCHAN, A. et al. *Materials Science and Engineering A*, v. 431, p. 175, 2006.
- 47 SIGALAS, M. M.; GARCÍA, N. *J. Appl. Phys.*, v. 87, p. 3122, 2000.
- 48 TANAKA, Y. et al. *Phys. Rev. B*, v. 62, p. 7387, 2000.
- 49 RAMPRASAD, R.; SHI, N. *Appl. Phys. Lett.*, v. 87, p. 111101, 2005.
- 50 CHEN, A. L.; WANG, Y. S. *Physica E*, v. 44, p. 317, 2011.

- 51 ZHEN, N. *Physica E*, v. 54, p. 125, 2013.
- 52 AKATYEVA, E.; DUMITRICA, T. *Phys. Rev. Lett.*, v. 109, p. 035501, 2012.
- 53 ALAIE, S. et al. *Nat. Commun.*, v. 6, p. 7228, 2015.
- 54 ANUFRIEV, R.; NOMURA, M. *Phys. Rev. B*, v. 91, p. 245417, 2015.
- 55 WANG, L.; LI, B. *Phys. Rev. Lett.*, v. 99, p. 117208, 2007.
- 56 ZEN, N. et al. *Nat. Commun.*, v. 5, p. 3435, 2014.
- 57 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*, (Saunders College, Philadelphia, 1976), chap. 22.
- 58 LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. *Theory of Elasticity*, (Pergamon, Oxford, 1986), ed. 3.
- 59 REINKE, C. M. et al. *Appl. Phys. Lett.*, v. 98, p. 061912, 2011.
- 60 GFORTRAN. *Gnu Compiler Collection*, <http://gcc.gnu.org>.
- 61 VETTERLING, W. T. et al. *Numerical Recipes*, (Cambridge University Press, New York, 1992).
- 62 I.SLIWA; M.KRAWCZYK. *Acta Physica Polonica A*, v. 108, p. 943, 2005.
- 63 WANG, R. *J. Appl. Phys.*, v. 90, p. 4307, 2001.
- 64 HAN, C. et al. *Chem. Mater.*, v. 11, p. 1806, 1999; *ibid.*, v. 13, p.4180, 2001.
- 65 GAY, D. et al. *Composite Materials: Design and Applications*, CRC Press LLC, 2003.
- 66 DUMPALA, S. et al. *Smart Materials, Chapter 22. Carbon Microtubes and Conical Carbon Nanotubes: Design and Applications*, CRC Press, 2008.
- 67 REN, Z. et al. *Aligned Carbon Nanotubes: Physics, Concepts, Fabrication and Devices*, Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- 68 ARANTES, A.; ANJOS, V. *accepted to be published in MSMSE*, 2016.
- 69 CHEN, G. *J. Nanopart. Res.*, v. 2, p. 199, 2000.
- 70 NETSCH, A. et al. *J. Phys.: Conf. Ser.*, v. 92, p. 012130, 2007.
- 71 HUANG, L. F. *Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences*, <http://www.theory.issp.ac.cn>.

## APÊNDICE A

# Implementação Numérica

Apresentamos aqui o algoritmo, escrito em **FORTRAN 90**, desenvolvido para calcular a estrutura de bandas fonônica (cap. 2) e a condutividade térmica (cap. 3). Na seção A.1 discutimos algumas questões importantes na implementação numérica do algoritmo da estrutura de bandas. Na seção A.2 mostramos parte do código fonte utilizado no cálculo de estrutura de bandas, omitindo as rotinas de diagonalização, alguns exemplos de composição para as estruturas e o caso de inclusões de secção reta quadrada. Na seção A.3 discutimos o algoritmo que calcula a condutividade térmica a partir do espectro de frequências obtido dos dados da estrutura de bandas. Na seção A.4 apresentamos o código fonte do cálculo da condutividade térmica.

### A.1 Estrutura de Bandas - Algoritmo

A partir do fluxograma na Fig. A.1 faremos as seguintes observações:

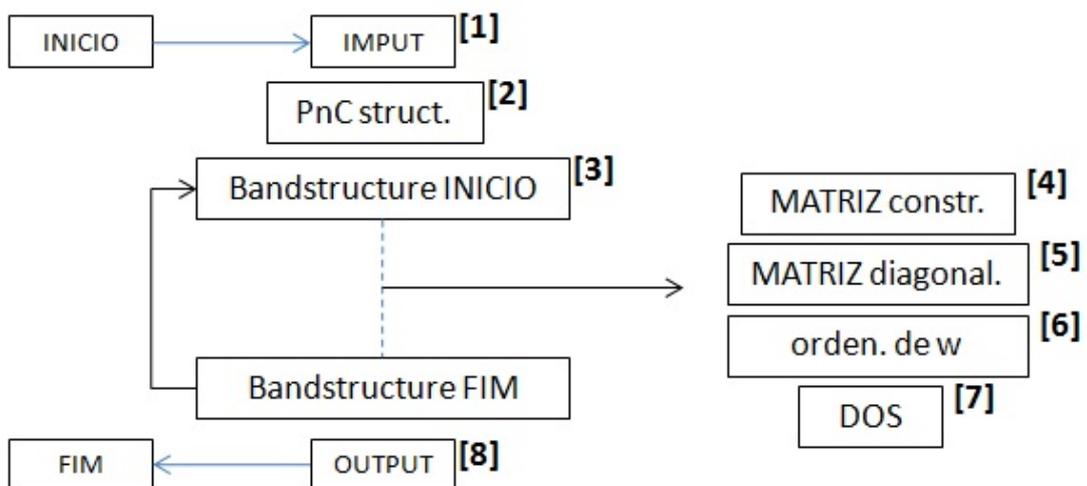


Figura A.1 – Fluxograma para o cálculo de estrutura de bandas do cristal fonônico.

[1] - declaração dos parâmetros, variáveis, vetores e matrizes.

[2] - determinação da composição da estrutura, como por exemplo: microtubos de carbono numa matriz de epóxi ou inclusões de Tungstênio em Silício. As inclusões consideradas possuem secção reta circular ou quadrada. O arranjo de inclusões forma uma rede do tipo quadrada no plano  $XY$  e no plano  $k_x k_y$  do espaço recíproco (ver Fig. A.2).

[3] - início da iteração sobre o tipo de polarização,  $XY$  ou  $Z$ , as direções cristalográficas,  $M\Gamma$ ,  $\Gamma X$ ,  $XM$  e sobre os vetores de onda  $\mathbf{k}$  na 1BZ (ver Fig. A.2). De acordo com as direções cristalográficas, os vetores de onda assumem os seguintes valores:

$$\begin{aligned}\Gamma X & : k_x \in [0, \pi/a], k_y = 0 \\ XM & : k_x = \pi/a, k_y \in [0, \pi/a] \\ M\Gamma & : k_x = k_y \in [0, \pi/a] .\end{aligned}$$

Adotamos uma discretização de 50 pontos em cada direção cristalina para os vetores de onda. Numericamente, tanto  $k_x$  quanto  $k_y$  podem assumir valores  $k = (2\pi/a)k_0$ , onde  $k_0$  está compreendido entre 0 e 0,50 em intervalos de 0,01.

[4] - construção dos coeficientes de Fourier:  $\alpha_{G-G'}$  e  $\Gamma_{G-G'}^{in}$ . As expressões matemáticas são deduzidas na seção 2.2.

A Fig. A.2 mostra o mapeamento periódico do cristal fonônico no espaço recíproco. Associando um vetor da rede recíproca  $\mathbf{G} = (n_x \mathbf{i} + n_y \mathbf{j})2\pi/a$  a cada inclusão, teremos  $N_{PW} = (2N_0 + 1)^2$  ondas planas na expansão dos coeficientes  $\alpha_G$ , que formarão uma matriz Toeplitz  $\alpha_{G-G'}$  de ordem  $N_{PW} \times N_{PW}$ .<sup>1</sup> A matriz  $\Gamma_{G-G'}^{in}$  tem ordem  $3N_{PW} \times 3N_{PW}$ , mas devido as considerações adotadas na seção 2.2, sobre a propagação das ondas na estrutura, a matriz pode ser posta na forma diagonal em blocos, com elementos  $[\Gamma_{G-G'}^{in}]_{2N_{PW} \times 2N_{PW}}^{XY}$  para os modos de polarização acoplados longitudinal-transversal e elementos  $[\Gamma_{G-G'}^{in}]_{N_{PW} \times N_{PW}}^Z$  para os modos puramente transversais.

Da seção 2.2, sabemos que os coeficientes de Fourier  $\alpha_{G-G'}$  são dados por

$$\alpha_{G-G'} = \bar{\alpha} \delta_{G,G'} + \Delta \alpha F(|\mathbf{G} - \mathbf{G}'| \neq 0) ,$$

onde

$$|\mathbf{G} - \mathbf{G}'| = [(G_x - G'_x)^2 + (G_y - G'_y)^2]^{1/2} = 2\pi/a[(n_x - n'_x)^2 + (n_y - n'_y)^2]^{1/2} ,$$

com  $n_x$  e  $n_y$  assumindo valores inteiros entre  $-N_0$  e  $N_0$ . Como mostra a Fig. A.2, para  $N_0 = 2$  temos  $(2N_0 + 1)^2 = 25$  pontos que mapeiam a rede quadrada de inclusões no espaço recíproco. A cada ponto está associado um vetor de rede  $\mathbf{G}$ , que numeramos da esquerda para direita e de baixo para cima. Por exemplo, para o coeficiente  $\alpha_6$  temos  $n_x = -1$  e  $n_y = -2$ ; para a matriz  $\Gamma_{G-G'}^{in} = \Gamma_{G,G'}^{in} = \Gamma_{3,24}^{in}$ , que possui ordem  $25 \times 25$ , temos  $n_x = -2$  e  $n_y = 0$  associado ao vetor  $\mathbf{G}_3$  e  $n'_x = 2$  e  $n'_y = 1$  associado ao vetor  $\mathbf{G}'_{24}$ .

<sup>1</sup> Uma matriz de Toeplitz ou matriz de diagonais constantes é uma matriz em que cada diagonal descendente da esquerda para a direita tem valor constante. De modo geral, qualquer matriz  $A_{n \times n}$  de coeficientes  $a_{i,j} = a_{i-1,j-1}$  é uma matriz de Toeplitz.

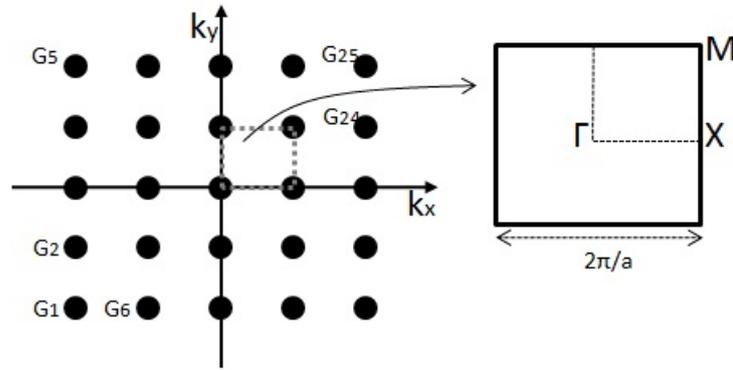


Figura A.2 – Mapeamento da rede periódica de inclusões no espaço recíproco. À esquerda temos 25 pontos gerados pelo vetor da rede  $\mathbf{G} = (n_x \mathbf{i} + n_y \mathbf{j}) 2\pi/a$ , onde  $n_x$  e  $n_y$  são números inteiros entre  $-N_0$  e  $N_0$  ( $N_0 = 2$ , na figura). À direita temos a  $1^a BZ$  de uma rede quadrada e as direções de simetria.

[5] - diagonalização das matrizes.

As matrizes

$$\left[ \begin{array}{c} \Gamma_{G-G'}^{zz} \\ G-G' \end{array} \right]_{N_{PW} \times N_{PW}}, \quad \left[ \begin{array}{cc} \Gamma_{G'G}^{xx} & \Gamma_{G'G}^{xy} \\ \Gamma_{G'G}^{yx} & \Gamma_{G'G}^{yy} \end{array} \right]_{2N_{PW} \times 2N_{PW}}$$

forneem os autovalores  $\omega_z$  e  $\omega_{xy}$  dos modos Z e XY, respectivamente. Elas são diagonalizadas com os algoritmos de álgebra linear: *elmhes* e *hqr*. A rotina *elmhes* reduz uma matriz quadrada real e não-simétrica a sua forma Hessenberg. Uma matriz de Hessenberg é um tipo especial de matriz quadrada que exibe uma estrutura quase triangular, mas que inclui elementos não-nulos imediatamente acima (ou abaixo) da diagonal principal. Esta redução pode ser alcançada por um número finito de transformações unitárias de similaridades (por exemplo, através do algoritmo de Householder). Em seguida, a rotina *hqr* usa fatorização QR para determinar os autovalores da matriz. A ideia básica é realizar uma decomposição QR, escrevendo a matriz como o produto de uma matriz ortogonal e uma matriz Hessenberg superior, e então multiplicar os fatores em ordem reversa e iterar. Veja *Numerical Recipes* [61], seção 11.5, para mais detalhes.

[6] - organizando os autovalores. As frequências obtidas da diagonalização são reorganizadas em ordem crescente de magnitude numa matriz de acordo com a polarização, direção cristalográfica e vetor de onda.

No processo de diagonalização para um dado vetor de onda  $\mathbf{q}$ , o resultado é um conjunto de  $N_{PW}$  autovalores (frequências) sem ordenação específica. Existem duas formas de se sortear a dispersão dos fônons: por magnitude e por índice de banda. Organizar a dispersão por magnitude é simplesmente arranjar as frequências em ordem crescente. Contudo, isso ignora a possibilidade de cruzamento entre bandas, levando a um ordenamento inadequado para o cálculo de alguns parâmetros, como a velocidade de grupo por exemplo. Assim, sortear as frequências pelo índice de banda é importante para um entendimento preciso dos fônons. Isto

pode ser feito usando a condição de ortonormalização dos autovetores  $\xi$ ,

$$\int \xi_{q\lambda_1}^j(\mathbf{r}) \cdot \xi_{q\lambda_2}^{*j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\lambda_1, \lambda_2},$$

onde  $q$  é o índice de vetor de onda,  $j$  é a sub-banda (ou ramo) e  $\lambda_1, \lambda_2$  são as polarizações dos fônons. Numericamente, fazemos

$$\sum_i \xi_{q, \lambda_1}^j(i) \cdot \xi_{q+\Delta, \lambda_2}^{*j}(i) = \delta_{\lambda_1, \lambda_2} - O(\Delta).$$

Tentamos sortear a dispersão pelo índice de banda baseados numa modificação do código *sort\_phon.F90*, escrito por L. F. Huang [71]. Porém, como os autovetores são necessários, e as rotinas que utilizamos não os calculam, nos limitamos a um método de sorteio por força bruta. Basicamente, o que fizemos foi identificar os possíveis cruzamentos dos ramos de dispersão através dos gráficos e então modificar os vetores de onda associados a cada um, de forma que ocorressem os cruzamentos entre os ramos.

Os autovalores são guardados numa matriz do tipo  $D_\lambda(k, i, j)$ , onde  $\lambda$  indica a polarização XY ou Z;  $k$  assume valores 1, 2 ou 3, referente as direções  $M\Gamma$ ,  $\Gamma X$  e  $XM$ , respectivamente;  $i$  se refere aos vetores de onda, que dividem cada direção de simetria na 1BZ em 50 intervalos;  $j$  indica o número de banda, organizado em ordem crescente de magnitude e depois sorteados por índice da banda por um método de força bruta. A cada vetor de onda está associado  $N_{PW}$  bandas para os modos Z e  $2N_{PW}$  bandas para os modos XY.

[7] - densidade de estados.

A densidade de estados  $D(\omega)$  é a soma das frequências (ou energias) sobre todas os modos de fônons. É definida por  $D(\omega) = N_q^{-1} \sum_q \delta(\omega - \omega_q)$ , onde  $N_q$  é o numero total de modos na 1BZ. A fim de modelar esta função delta, vamos usar sua representação em distribuição gaussiana  $(2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp[-(\omega - \omega_q)^2 / (2\sigma^2)]$ , onde  $\sigma$  é o desvio padrão, quanto menor  $\sigma$ , menor é a largura da gaussiana. No limite  $\sigma \rightarrow 0$  a gaussiana se torna uma delta. Nos cálculos numéricos, obtivemos gaussianas com larguras satisfatórias adotando  $2\sigma^2 \sim 10^{16}$  uma vez que  $(\omega - \omega_q)^2 \sim (10^9)^2$ . A cada frequência  $\omega_q$  associamos uma gaussiana e então varremos o espectro até uma frequência de corte pré-definida. Assim, a superposição das gaussianas para todos os modos de fônons em todas as direções cristalográficas formam a densidade de estados.

[8] - output: término da iteração sobre os 2 modos de polarização, as 3 direções cristalográficas, e os 50 vetores de onda. Arquivos *txt* contendo o espectro de frequência e densidade de estados são gerados para a criação dos gráficos. Os autovalores são guardados na matriz  $D_\lambda(k, i, j)$  de acordo com polarização, direção de simetria e número de onda, e então exportados. O programa *k\_PnC* (ver seção A.3 e A.4) importa esses dados e os usa para calcular velocidade de grupo, calor específico e a condutividade térmica.

## A.2 Estrutura de Bandas - Código Fonte (simplificado)

*! Copyright (C) 2013 Alison Arantes Gonçalves, e-mail: aagoncalves@fisica.ufjf.br*

*! GNU Fortran Compiler 4.5 ; jEdit programmer's edit 5.1*

### PROGRAM EIGEN\_PNC

IMPLICIT NONE *! declaração dos parâmetros, variáveis, vetores e matrizes.*

*! IMPUT (SI units)*

INTEGER, PARAMETER :: No=6 , Npw=(2\*No+1)\*\*2, Nz=40, Nxy=50

INTEGER :: i, j, K, kx, ky, nx, ny, nx2, ny2, COMP ,j1,j2, T, Nmod

DOUBLE PRECISION, DIMENSION(Npw,Npw) :: pGG, p\_GG, B, C, Gxx, Gxy, Gyx, Gyy, Gzz, Mxx, Mxy, Myx, Myy

DOUBLE PRECISION :: pi, a, l, f, r0, ri, f1, pA, pB, uA, uB, lA, lB, Ox, Oy, FGG, cA, cB, cGG, xx, yy, xy, yx , lGG, uGG, ti, tf, kox, koy, x, Oxy, w0, MM(2\*Npw,2\*Npw), Mzz(Npw,Npw), w\_z(Npw), wi\_z(Npw), w\_xy(2\*Npw), wi\_xy(2\*Npw), w, DOS\_z(0:5000), DOS\_xy(0:5000), temp, wz(0:50,Npw), Dz(3,0:50,Npw), swp(3,0:50,Npw), Dxy(3,0:50,2\*Npw), swx(3,0:50,2\*Npw), loc, DOS(0:2000)

CHARACTER\*4 :: MODE, IMPE, INCL

*!----- COMPOSITION AND GEOMETRY DEFINITIONS*

IMPE = 'Si-W' *! impedance type: BUK1 , BUK2 , NORM , HIGH, Si-W*

INCL = 'C' *! inclusion cross section: circular (C) or square (S)*

*! p = density; u,l = Lamé coeficients; A = inclusion index; B = matrix index*

SELECT CASE (IMPE)

CASE ('Si-W') *! tungsten inclusion in silicon matrix*

pB = 2330 ; uB = 80d9 ; lB = 64d9 ; cB = 166d9

pA = 19300 ; uA = 160d9 ; lA = 200d9 ; cA = lA+2\*uA

a = 3d-6 ; r0 = 0.2\*a ; ri = 0.0\*a

END SELECT

*!----- BANDSTRUCTURE CALCULATIONS*

DO Nmod = 1,2 *! polarization modes: transverse Z , mixed long-trans XY*

IF (Nmod.eq.1) MODE = 'Z'

IF (Nmod.eq.2) MODE = 'XY'

DO K = 1,3 *! dispersion axis 1:MG , 2:GX , 3:XM*

DO kx= 0,50 *! wave vector*

IF (K.eq.1) THEN ; kox = kx/100.0 ; koy = kx/100.0 ; x =-kox\*sqrt(2.); END IF

```

IF (K.eq.2) THEN ; kox = kx/100.0 ; koy = 0 ; x = kox ; END IF
IF (K.eq.3) THEN ; kox = 0.5 ; koy = kx/100.0 ; x = koy+0.5 ; END IF

INCLUDE 'TOEPLITZ_matrices.f95'

END DO      ! wave vector
END DO      ! dispersion axis
END DO      ! MODE POLARIZATION

!----- OUTPUT AND DATA EXPORTED

! BANDSTRUCTURE

DO k=1,3 ; DO i=0,50
IF (k.eq.1) WRITE(11,*) - i*sqrt(2.), Dxy(k,i,1:Nxy)
IF (k.eq.2) WRITE(11,*) i , Dxy(k,i,1:Nxy)
IF (k.eq.3) WRITE(11,*) 50+i , Dxy(k,i,1:Nxy)
END DO ; END DO

DO k=1,3 ; DO i=0,50
IF (k.eq.1) WRITE(11,*) - i*sqrt(2.), Dz(k,i,1:Nz)
IF (k.eq.2) WRITE(11,*) i , Dz(k,i,1:Nz)
IF (k.eq.3) WRITE(11,*) 50+i , Dz(k,i,1:Nz)
END DO ; END DO

! DENSITY OF STATES

DO j=0,2000
w = dble(j)*1d7
WRITE(13,*) 100 + DOS_xy(j) + DOS_z(j), w
WRITE(14,*) w, DOS_xy(j)+DOS_z(j)
END DO

! EXPORT      ! dispersion data to be used as input in other program

DO K=1,3 ; DO i=0,50
WRITE(30,*) Dz(K,i,:)
WRITE(31,*) Dxy(K,i,:)
END DO ; END DO

!-----

END PROGRAM EIGEN_PNC

INCLUDE 'inverse.f95'
INCLUDE 'balanc.for'
INCLUDE 'elmhes.for'
INCLUDE 'hqr.for'

```

```

!'TOEPLITZ_matrices.f95'
! INCLUSION CROSS SECTION: CIRCULAR

IF (INCL.eq.'C') THEN

f1=ri/r0 ; f = pi*(r0/a)**2 * ( 1-f1**2 )      ! filling fraction for hollowed cylinders
i=1
j=1
DO nx2=-No,No ; DO ny2=-No,No
DO nx=-No,No ; DO ny=-No,No
Oxy = SQRT( 4*pi*f * real( (nx2-nx)**2+(ny2-ny)**2 ) )
IF (Oxy.eq.0) THEN
pGG(i,j)= pA*f + pB*(1-f)
uGG = uA*f + uB*(1-f)
lGG = lA*f + lB*(1-f)
cGG = cA*f + cB*(1-f)
ELSE
! FGG= 2*f*BESSEL_J1(Oxy)/Oxy ! massive inclusion, ri=0
FGG= 2*f* ( BESSEL_J1(Oxy) - f1*BESSEL_J1(Oxy*f1) ) /Oxy
pGG(i,j)= (pA-pB)*FGG
uGG = (uA-uB)*FGG
lGG = (lA-lB)*FGG
cGG = (cA-cB)*FGG
END IF

IF (MODE.eq.'XY') THEN
xx = (2*pi/a)**2 * (kox+nx2)*(kox+nx)
yy = (2*pi/a)**2 * (koy+ny2)*(koy+ny)
xy = (2*pi/a)**2 * (kox+nx2)*(koy+ny)
yx = (2*pi/a)**2 * (koy+ny2)*(kox+nx)
Gxx(i,j) = cGG * xx + uGG * yy ! = C11*( )1( )1 + C44*( )2( )2
Gyy(i,j) = uGG * xx + cGG * yy
Gxy(i,j) = lGG * xy + uGG * yx
Gyx(i,j) = lGG * yx + uGG * xy
END IF

IF (MODE.eq.'Z') THEN
xx = (2*pi/a)**2 * (kox+nx2)*(kox+nx)
yy = (2*pi/a)**2 * (koy+ny2)*(koy+ny)
Gzz(i,j) = uGG * (xx+yy)
END IF

```

```

j=j+1
END DO
END DO
i=i+1
j=1
END DO
END DO
END IF

! inverse density MATRIX p_GG
B = pGG
CALL INVERSE(B,p_GG,Npw)

w0 = 1d0    ! 2*pi/a * sqrt( (uA*f + uB*(1-f))/(pA*f + pB*(1-f)) )    ! normalized w factor

! MODE XY
IF (MODE.eq.'XY') THEN
Mxx = MATMUL(p_GG,Gxx)
Mxy = MATMUL(p_GG,Gxy)
Myx = MATMUL(p_GG,Gyx)
Myy = MATMUL(p_GG,Gyy)
DO i=1,Npw
DO j=1,Npw
MM(i,j)= Mxx(i,j)
MM(i,j+Npw)= Mxy(i,j)
MM(i+Npw,j)= Myx(i,j)
MM(i+Npw,j+Npw)= Myy(i,j)
END DO
END DO

CALL balanc(MM,2*Npw,2*Npw)
CALL elmhes(MM,2*Npw,2*Npw)
CALL hqr(MM,2*Npw,2*Npw,w_xy,wi_xy)
w_xy=sqrt(w_xy)/w0

!----- Sort the eigenvalues into ascending order of magnitude
do j1=1,2*Npw ; do j2=j1+1,2*Npw
if ( w_xy(j1)>w_xy(j2) ) then
temp = w_xy(j2)
w_xy(j2) = w_xy(j1)
w_xy(j1) = temp
end if
end do ; end do

```

```

!----- DOS calculation
do i=1,2*Npw
IF (w_xy(i)<20d9) THEN      ! cut off in the frequency dispersion
do j=0,2000      ! DOS calculation
w = dble(j)*1d7      ! precisao de 0.01 GHz
DOS_xy(j) = DOS_xy(j) + exp( -( w-w_xy(i) )**2 / 1d16)
end do
END IF
end do
!-----
Dxy(K,kx,:) = w_xy(:)      ! dispersion of XY modes (simm. axis, wave-vector, subband)
END IF
! MODE Z
IF (MODE.eq.'Z') THEN
Mzz = MATMUL(p_GG,Gzz)
CALL balanc(Mzz,Npw,Npw)
CALL elmhes(Mzz,Npw,Npw)
CALL hqr(Mzz,Npw,Npw,w_z,wi_z)
w_z=sqrt(w_z)/w0
!----- Sort the eigenvalues into ascending order of magnitude
do j1=1,Npw ; do j2=j1+1,Npw
if ( w_z(j1)>w_z(j2) ) then
temp = w_z(j2)
w_z(j2) = w_z(j1)
w_z(j1) = temp
end if
end do ; end do
!----- DOS calculation
do i=1,Npw
IF (w_z(i)<20d9) THEN
do j=0,2000
w = dble(j)*1d7
DOS_z(j) = DOS_z(j) + exp( -( w-w_z(i) )**2 / 1d16)
end do
END IF
end do
!-----
Dz(K,kx,:) = w_z(:)      ! dispersion of Z modes (simm. axis, wave-vector, subband)
END IF

```

### A.3 Condutividade Térmica - Algoritmo

A partir do fluxograma na Fig. A.3 faremos as seguintes observações:

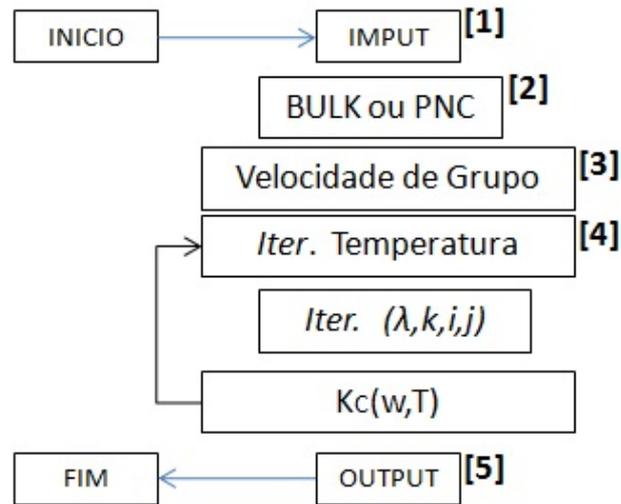


Figura A.3 – Fluxograma para o cálculo da condutividade térmica.

[1] - declaração dos parâmetros, variáveis, vetores e matrizes.

[2] - escolha do tipo de material para a matriz e as inclusões.

[3] - cálculo da velocidade de grupo  $v_\lambda(k, i, j) = \partial \omega_\lambda(k, i, j) / \partial q$  a partir das frequências da relação de dispersão do cristal fonônico. No caso da matriz de Silício, por exemplo, escolhemos  $v_{XY} = 8,44 \times 10^3$  m/s e  $v_Z = 5,86 \times 10^3$ .

[4] - início da iteração sobre a temperatura.

Em cada iteração a temperatura varia de um centésimo de Kelvin. Para cada modo de polarização  $\lambda$ , direção cristalográfica  $k$ , vetor de onda  $i$  e índice de banda  $j$ , computamos o termo

$$k_\lambda(k, i, j) = (6\pi)^{-1} k_B x^2 e^x (e^x - 1)^{-2} v_\lambda(k, i, j) \tau (idq)^2,$$

onde  $x = \hbar \omega_\lambda(k, i, j) / (k_B T)$  e  $\tau = a / |v_\lambda(k, i, j)|$ . Após iterar sobre todas as componentes  $(k, i, j)$  para uma dada temperatura, varremos o espectro de frequência e acumulamos  $k_\lambda(k, i, j)$  para todos os valores de frequência até  $\omega_D$ , a frequência de corte. Assim, obtemos a condutividade térmica cumulativa a uma dada temperatura:  $k_C(\omega, T)$ .

[5] - output. Os dados de saída são:

$k_C(\omega, T_0)$ : condutividade térmica cumulativa  $\times$  frequência para uma temperatura fixa  $T_0$ .

$k_C(\omega_D, T)$ : condutividade térmica cumulativa  $\times$  temperatura para uma frequência de corte  $\omega_D$ .

## A.4 Condutividade Térmica - Código Fonte

*! Copyright (C) 2013 Alison Arantes Gonçalves, e-mail: aagoncalves@fisica.ufjf.br*

*! GNU Fortran Compiler 4.5 ; jEdit programmer's edit 5.1*

### PROGRAM k\_PNC

IMPLICIT NONE *! declaração dos parâmetros, variáveis, vetores e matrizes.*

*! IMPUT (SI units)*

INTEGER, PARAMETER :: No=6, Npw=(2\*No+1)\*\*2, jmax=300, wD=200, Tmax=100

INTEGER :: i, j, j1, j2, k, wo, w, To, Nz=26, Nxy=32 *! Nz, Nxy = Nmax subbands*

REAL(8) :: pi, a, dq, dqd, h, Kb, xz, T, tq, kqB (jmax), Vg, x, temp,

kz(wD,Tmax), kxy(wD,Tmax), k\_tot(wD,Tmax)

DOUBLE PRECISION, DIMENSION(3,0:50,Npw) :: Wz, swp, Vz, Cq, kq

DOUBLE PRECISION, DIMENSION(3,0:50,2\*Npw) :: Wxy, swx, Vxy

CHARACTER\*6 :: SYSTEM

pi = acos(-1d0) ; a = 3d-6 ; dq = 0.01d0 \* (2\*pi/a) ; h = 1d0 \* 1.054d-34 ; Kb = 1d0 \* 1.380d-23

SYSTEM = 'PNC'

IF (SYSTEM.eq.'PNC') THEN

*!----- IMPUT DATA ! frequencies and velocities*

DO k=1,3 ; DO i=0,50

READ(01,\*) Wxy(k,i,:)

READ(02,\*) Wz(k,i,:)

END DO ; END DO

*! brute force sorting frequencies by band index :  $N = 13^2$ , Si-W, CIRC,  $R=0.43a$*

INCLUDE 'sort\_band\_Si.f95'

*! GROUP VELOCITY*

DO k=1,3

IF (k.eq.1) dqd = sqrt(2d0) ; IF (k.ne.1) dqd = 1d0

Vxy(k,1:49,:) = (Wxy(k,2:50,:)- Wxy(k,0:48,:))/(2d0\*dq\*dqd) *!NUM. RECIP77 eq 5.7.7, p.101*

Vxy(k,0,:) = (Wxy(k, 1,:) - Wxy(k, 0,:)) / (dq\*dqd)

Vxy(k,50,:) = (Wxy(k,50,:) - Wxy(k,49,:)) / (dq\*dqd) || Vz(k,1:49,:) = (Wz(k,2:50,:)- Wz(k,0:48,:))/(2d0\*dqd)

Vz(k,0,:) = (Wz(k, 1,:) - Wz(k, 0,:)) / (dq\*dqd)

Vz(k,50,:) = (Wz(k,50,:) - Wz(k,49,:)) / (dq\*dqd)

END DO

*!----- CUMULATIVE THERMAL CONDUCTIVITY PNC*

DO To= 1,Tmax *! TEMPERATURE*

```

T = 0.01d0 * To

!           SPECIFIC HEAT Z_modes
DO j=1,Nz ; DO k=1,3 ; DO i=0,50
xz = h*Wz(k,i,j)/(Kb*T)
Cq(k,i,j) = Kb* xz**2 * exp(xz) * (exp(xz)-1)**(-2)
tq = a / abs(Vz(k,i,j))
kq(k,i,j) = 1/(6*pi**2) * Cq(k,i,j) * Vz(k,i,j)**2 * tq * (i*dq)**2
END DO ; END DO ; END DO
!— frequency domain
DO w=1,wD
temp = 0
DO j=1,Nz ; DO k=1,3 ; DO i=0,50
IF (Wz(k,i,j).lt.w*1d8) temp = temp + kq(k,i,j)
END DO ; END DO ; END DO
Kz(w,To) = temp * 1d9      ! dw = 1d9 elemendo dw de integracao
END DO

!           SPECIFIC HEAT XY_modes
DO j=1,Nxy ; DO k=1,3 ; DO i=0,50
xz = h*Wxy(k,i,j)/(Kb*T)
Cq(k,i,j) = Kb* xz**2 * exp(xz) * (exp(xz)-1)**(-2)
IF (xz.eq.0) Cq(k,i,j)=0
tq = a / abs(Vxy(k,i,j))
kq(k,i,j) = 1/(6*pi**2) * Cq(k,i,j) * Vxy(k,i,j)**2 * tq * (i*dq)**2
END DO ; END DO ; END DO
!— frequency domain
DO w=1,wD
temp = 0
DO j=1,Nxy ; DO k=1,3 ; DO i=0,50
IF (Wxy(k,i,j).lt.w*1d8) temp = temp + kq(k,i,j)
END DO ; END DO ; END DO
Kxy(w,To) = temp * 1d9
END DO

END DO      ! TEMPERATURE

DO w=1,wD      ! plot Kc x w
WRITE(10,*) w, kxy(w,:) + kz(w,:) ; END DO !, kxy(w,:), kz(w,:)
END DO

DO To= 1,Tmax      ! plot Kc x T
T = 0.01d0 * To

```

```

WRITE(8,*) T, kxy(wD,To) + kz(wD,To)
END DO

END IF

IF (SYSTEM.eq.'BULK') THEN

!----- IMPUT DATA      ! frequencies and velocities
Nz=Npw ; Nxy=Npw
DO k=1,3 ; DO i=0,50
READ(11,*) Wxy(k,i,:)
READ(12,*) Wz(k,i,:)
END DO ; END DO

Vz = 5.86d3
Vxy= 8.44d3
tq = 1d-9

!----- CUMULATIVE THERMAL CONDUCTIVITY BULK

DO To= 1,Tmax      ! TEMPERATURE
T = 0.01d0 * To

!           SPECIFIC HEAT Z_modes
DO j=1,Npw ; DO k=1,3 ; DO i=0,50
xz = h*Wz(k,i,j)/(Kb*T)
Cq(k,i,j) = Kb* xz**2 * exp(xz) * (exp(xz)-1)**(-2)
IF (xz.eq.0) Cq(k,i,j) = 0
kq(k,i,j) = 1/(6*pi**2) * Cq(k,i,j) * Vz(k,i,j)**2 * tq * (i*dq)**2
END DO ; END DO ; END DO

!----- frequency domain
DO w=1,wD
temp = 0
DO j=1,Npw ; DO k=1,3 ; DO i=0,50
IF (Wz(k,i,j).lt.w*1d8) temp = temp + kq(k,i,j)
END DO ; END DO ; END DO
Kz(w,To) = temp * 1d9
END DO

!           SPECIFIC HEAT XY_modes
DO j=1,Npw ; DO k=1,3 ; DO i=0,50
xz = h*Wxy(k,i,j)/(Kb*T)
Cq(k,i,j) = Kb* xz**2 * exp(xz) * (exp(xz)-1)**(-2) IF (xz.eq.0) Cq(k,i,j) = 0
kq(k,i,j) = 1/(6*pi**2) * Cq(k,i,j) * Vxy(k,i,j)**2 * tq * (i*dq)**2
END DO ; END DO ; END DO

```

*!— frequency domain*

DO w=1,wD

temp = 0

DO j=1,Npw ; DO k=1,3 ; DO i=0,50

IF (Wxy(k,i,j).lt.w\*1d8) temp = temp + kq(k,i,j)

END DO ; END DO ; END DO

Kxy(w,To) = temp \* 1d9

END DO

END DO

END DO *! TEMPERATURE*

DO w=1,wD *! plot Kc x w*

WRITE(10,\*) w, kxy(w,:) + kz(w,:) ; END DO *!, kxy(w,:), kz(w,:)*

END DO

DO To= 1,Tmax *! plot Kc x T*

T = 0.01d0 \* To

WRITE(8,\*) T, kxy(wD,To) + kz(wD,To)

END DO

END IF

**END PROGRAM k\_PNC**

*APÊNDICE B*

---

**Trabalhos Publicados**

---

B.1 *A. Arantes and V. Anjos, RSC Adv. 5, 11248 (2015)*

B.2 *A. Arantes and V. Anjos, submitted to Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering (2015)*