



**Universitat**  
de les Illes Balears

## **TREBALL DE FI DE GRAU**

# **MAGNETOSTRICCIÓ A CAMPS BAIXOS EN DISPROSI ANTIFERROMAGNÈTIC MONOCRISTAL·LÍ: UN ESTUDI ULTRASÒNIC**

**Martí Comas Muntaner**

**Grau de: Física**

**Facultat de: Ciències**

**Any acadèmic 2020-21**

# MAGNETOSTRICCIÓ A CAMPS BAIXOS EN DISPROSI ANTIFERROMAGNÈTIC MONOCRISTAL·LÍ: UN ESTUDI ULTRASÒNIC

**Martí Comas Muntaner**

**Treball de Fi de Grau**

**Facultat de: Ciències**

**Universitat de les Illes Balears**

**Any acadèmic 2020-21**

Paraules clau del treball:

Efecte Villari reversible, magnetostricció, Dy, espectroscòpia mecanomagnètica, dinàmica de fronteres de dominis AFM, PUCOT, transició de fase

*Nom del tutor / la tutora del treball: Sergey Kustov*

*Nom del tutor / la tutora (si escau): Sergey Kustov*

Autoritz la Universitat a incloure aquest treball en el repositori institucional per consultar-lo en accés obert i difondre'l en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació

Autor/a		Tutor/a	
Sí	No	Sí	No
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## RESUM

Aquest treball es dedica a l'estudi experimental de les propietats elàstiques, anelàstiques i magnetoelàstiques de Dy monocristal·lí durant l'ordenació antiferromagnètica i en estat antiferromagnètic helicoidal (AFM). Les propietats magnetoelàstiques s'estudien amb una resolució molt alta mitjançant l'anomenada espectroscòpia mecanomagnètica, un mètode que implica mesures de la magnetostricció inversa reversible (efecte Villari reversible, RVE) durant les oscil·lacions ressonants de les mostres. L'alta sensibilitat del mètode permet estudiar l'acoblament magnetoelàstic de l'estructura AFM per sobre i per sota de la temperatura de Néel i a un camp aplicat extern feble, molt inferior al camp que indueix una transició metamagnètica en AFM d'elements de terres rares. Hem trobat, lleugerament per sota de la temperatura de Néel,  $T_N$ , l'existència de dos punts de temperatura en què l'acoblament magnetoelàstic desapareix (els anomenats punts de Villari). La segona observació important és una histèresi de RVE-camp magnètic no lineal que s'observa en el mateix rang de temperatura lleugerament per sota del  $T_N$  i que s'hauria d'atribuir al moviment de les fronteres de dominis a l'estructura AFM. El tercer nou efecte és l'aparició de la magnetització permanent en una mostra refredada sota camp en el mateix rang de temperatura d'anomalies en l'acoblament magnetoelàstic. Tots els efectes observats es poden explicar per una contribució de les fronteres de dominis AFM, addicional a la contribució de la magnetostricció de la xarxa cristal·lina, suposant que les fronteres de dominis contribueixen als efectes magnetoelàstics només dins d'un interval de temperatura relativament estret de les fluctuacions crítiques durant l'ordenació antiferromagnètica.

## ABSTRACT

This work is devoted to experimental study of elastic, anelastic and magnetoelastic properties of single crystalline Dy during antiferromagnetic ordering and in the helical antiferromagnetic (AFM) state. Magnetoelastic properties are studied with very high resolution by means of so-called magnetomechanical spectroscopy, a method that implies measurements of the reversible inverse magnetostriction (reversible Villari effect, RVE) during resonant oscillations of the samples. The high sensitivity of the method permits studying magnetoelastic coupling of the AFM structure above and below the Néel temperature and at low external applied field, much lower than the field inducing a metamagnetic transition in AFM rare earth elements. We found, slightly below the Néel temperature,  $T_N$ , the existence of two temperature points wherein the magnetoelastic coupling vanishes (so-called Villari points). The second important observation is a non-linear RVE-magnetic field hysteresis that is observed over the same temperature range slightly below  $T_N$  and should be attributed to the motion of domain walls in the AFM structure. The third new effect is the appearance of the permanent magnetization in a sample cooled under field over the same temperature range of anomalies in magnetoelastic coupling. All the effects observed can be consistently explained by a contribution of AFM domain walls, additional to the contribution of lattice magnetostriction, assuming that the domain walls contribute to magnetoelastic effects only within a relatively narrow temperature range of the critical fluctuations during AFM ordering.

# INDEX

<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>5</b>
1.1. VISIÓ GENERAL. QUANT A LA DINÀMICA DE FRONTERES DE DOMINIS EN MATERIALS ANTIFERROMAGNÈTICS, EFECTE VILLARI, ESPECTROSCOPÍA MECANOMAGNÈTICA, MOTIVACIÓ DEL TREBALL . . . . .	5
1.2. FASE ANTIFERROMAGNÈTICA EN ELEMENTS DE TERRES RARES, DY COM A EXEMPLE . . . . .	6
1.3. MAGNETOSTRICCIÓ . . . . .	7
<b>2. MÈTODE EXPERIMENTAL</b>	<b>11</b>
2.1. MOSTRA . . . . .	11
2.2. TÈCNICA DE MESURA . . . . .	11
2.2.1. MÈTODE PUCOT. . . . .	11
2.2.2. MESURA. . . . .	12
2.3. DISPOSITIU EXPERIMENTAL . . . . .	13
2.3.1. MUNTATGE . . . . .	14
2.3.2. EQUIPS ELECTRÒNICS . . . . .	15
2.4. PROTOCOLS EXPERIMENTALS . . . . .	15
2.4.1. ESPECTRE DE TEMPERATURES B(T) . . . . .	16
2.1.2. ISOTERMES B(H) . . . . .	16
2.5. CALIBRATGE AMB Ni . . . . .	18
<b>3. PRESENTACIÓ DELS RESULTATS</b>	<b>19</b>
3.1. MESURES DE FRICCIÓ INTERNA I MÒDEUL DE YOUNG . . . . .	19
3.2. MESURES RVE . . . . .	21
<b>4. DISCUSIÓ DELS RESULTATS</b>	<b>29</b>
<b>5. CONCLUSIONS</b>	<b>30</b>
<b>REFERÈNCIES</b>	<b>31</b>

# 1. INTRODUCCIÓ

## 1.1. VISIÓ GENERAL. QUANT A LA DINÀMICA DE FRONTERES DE DOMINIS EN MATERIALS ANTIFERROMAGNÈTICS, EFECTE VILLARI, ESPECTROSCOPÍA MECANOMAGNÈTICA, MOTIVACIÓ DEL TREBALL

Els materials antiferromagnètics (AFM) són prometedors en aplicacions avançades com la spintrònica, ja que tenen una dinàmica de spin i fronteres de dominis (domain walls, DW) molt més ràpida que els materials ferromagnètics [1,2]. Els dispositius basats en l'antiferromagnètisme es poden utilitzar per escriure, llegir, emmagatzemar dades, generació de corrents de spin [1,3-5]. L'estabilitat de les dades emmagatzemades en materials AFM està condicionada per les fluctuacions de DW activades tèrmicament. Per tant, la dinàmica i les fluctuacions dels DW en materials AFM són temes de recerca molt importants. No obstant això, atès que el moviment d'una frontera de domini antiferromagnètica no modifica el flux magnètic net a través de la mostra, l'estudi de la dinàmica de les fronteres de dominis en materials AFM és una tasca experimental difícil i requereix mètodes altament sensibles. Un dels nous mètodes amb èxit és l'espectroscòpia de correlació de fotons de raigs X. Va ser dissenyat i utilitzat amb èxit per estudiar les fluctuacions dels dominis en Cr massiu amb una estructura AFM simple [6]. Aquest mètode utilitza la dispersió de raigs X coherents d'alta intensitat per estudiar la dinàmica lenta de l'estructura del material a escala nanomètrica. El resultat d'aquests experiments és una seqüència temporal d'imatges de la micro (nano) estructura del material (les anomenades "speckles") produïda per raigs X dispersos.

Els elements de terres rares són materials metàl·lics amb moments magnètics localitzats. En cert rang de temperatures, tenen una estructura AFM helicoidal inusual i són objectes model clàssics en magnetisme. També es van utilitzar per estudiar la dinàmica dels DW. L'espectroscòpia de correlació de fotons de raigs X es va utilitzar per estudiar la dinàmica de DW en capes de Ho ultrafines properes al límit d'estabilitat de l'ordre AFM [7] i en capes de Dy epitaxials de 500 nm de gruix [8]. Es va comprovar que, malgrat les fortes taques de l'ordre AFM, les fluctuacions es van congelar ràpidament a Ho en refredar-se per sota de la temperatura de Néel ( $T_N$ ). En pel·lícules de Dy de 500 nm, es van trobar fluctuacions lentes de DW impulsades tèrmicament en un estret rang de temperatures, entre 177.4K i 179.5K, a prop de  $T_N = 178K$  [8]. Els autors, però, van descartar les fluctuacions crítiques com a origen de variacions lentes de les speckles.

Un altre mètode per estudiar la dinàmica dels DW magnètiques es va dissenyar al Grup de Física de Materials i es va anomenar "Espectroscòpia mecanomagnètica"[9]. Aquest mètode funciona amb mostres massives i és prou sensible per detectar l'acoblament magnetoelàstic fins i tot en l'estructura AFM de Dy i a valors molt baixos dels camps aplicats [10]. Per tant, aquest mètode proporciona propietats intrínseques de les DW, no afectades pel gruix de la pel·lícula i la dimensionalitat del problema. El mètode es basa en la mesura de la magnetostricció inversa reversible (o efecte Villari reversible, RVE). En aquest mètode, s'aplica un esforç oscil·latori periòdic a la mostra, que genera una magnetització periòdica reversible del material de la mostra (efecte de magnetostricció inversa reversible). Un detector especial situat al voltant de la mostra capta variacions periòdiques del flux magnètic induïdes per l'estrès a través de la secció transversal de la mostra. L'ús d'oscil·lacions ressonants d'una freqüència relativa-

ment alta de les mostres fa que el mètode sigui prou sensible per detectar efectes relacionats amb els DWs a les estructures AFM. En particular, l'espectroscòpia mecanomagnètica ha permès estudis detallats de la histèresi magnètica en variables mixtes (camp magnètic i RVE) en la fase AFM del Dy massiu policristal·lí [11,12]. El desafiant problema de detectar la histèresi a AFM Dy [13] es va resoldre ja que bucles RVE - camp donen la força coercitiva del bucle  $M(H)$  [12]. En materials AFM amb baixa susceptibilitat, aquest mètode té una resolució notablement més alta respecte a la histèresi que les mesures convencionals de densitat de flux magnètic  $B$  [12]. L'observació de la histèresi magnètica RVE a AFM Dy apunta a una contribució detectable del moviment de DW a RVE i, per tant, a la magnetostricció. Quant a la dinàmica de DW, la cinètica isotèrmica del RVE en interrupcions dels cicles tèrmics va servir com a indicador de l'estabilitat de l'estructura espiral AFM en Dy policristal·lí [14]. Es va observar dependència del temps, cinètica similar al vidre i efecte de memòria en un rang de temperatura molt més ampli que a la Ref. [8], entre  $T_N$  i ca. 150 K.

No obstant això, l'estudi de Dy policristal·lí deixa obertes diverses qüestions. Els cristalls amb estructura no cúbica tenen anisotropia d'expansió tèrmica. Per tant, les tensions tèrmiques són induïdes en agregats policristal·lins durant les variacions de temperatura. Dy té una estructura cristal·lina hexagonal anisotròpica. A més, l'anisotropia d'expansió tèrmica és especialment forta a l'estat espiral AFM de Dy, quan els coeficients d'expansió tèrmica al llarg i a través de l'eix del sisè ordre tenen signes diferents: el coeficient d'expansió tèrmica és negatiu i positiu al llarg i a través l'eix  $c$  del estructura hexagonal, respectivament [15,16]. Així, es generen tensions tèrmiques molt elevades en Dy policristal·lí amb variacions de temperatura. Per tant, dos problemes principals no resolts són: (i) si l'existència de la temperatura de Villari és la propietat intrínseca a Dy o és una conseqüència de la policristalinitat de les mostres utilitzades. Per exemple, el punt de Villari existeix en Fe policristal·lí a causa de les aportacions de grans amb diferents orientacions [17]; (ii) un problema més, típic per a materials ferroics i genèric per a Dy policristal·lí i monocristal·lí és el paper relatiu de les fronteres de dominis i de la distorsió de l'estructura helicoidal AFM a acoblament magnetoelàstic. Aquest treball està dedicat a intentar resoldre aquests dos problemes mitjançant experiments mecanomagnètics amb monocristalls de Dy.

## 1.2. FASE ANTIFERROMAGNÈTICA EN ELEMENTS DE TERRES RARES, DY COM A EXEMPLE

Els elements de terra rara com el disprosi són sistemes metàl·lics amb moments magnètics localitzats. Tenen diagrames de fases de temperatura-camp magnètic molt complicats [18,19]. En absència de camp aplicat,  $H = 0$ , Dy es transforma en refredar-se del estat paramagnètic a un estat antiferromagnètic helicoidal a la temperatura de Néel  $T_N \approx 179\text{K}$ . Aquesta transició és de segon ordre. La transició ferromagnètica (FM) - AFM a Dy és de primer ordre: s'acompanya de distorsions ortoròmbics de la xarxa [20,21] i comença al refredar-se a  $\approx 85\text{K}$ . La dependència corresponent dels paràmetres de la xarxa amb la temperatura es mostra a la Figura 1.

La Figura 1 mostra que el paràmetre de la xarxa  $c$  al llarg de l'eix del sisè ordre té un fort comportament anòmal a l'estat AFM de Dy. Aquesta anomalia és coherent amb les observacions directes de l'expansió tèrmica anòmala en AFM Dy en direcció  $c$  [15,16]. L'anomalia

s'atribueix a l'ordenació magnètica de Dy en estat AFM. L'ordenació magnètica i l'estructura d'un tipus de DW de l'estructura AFM es representen esquemàticament a la Figura 2.

Els moments magnètics localitzats dels àtoms estan perfectament ordenats en cada pla basal. Al mateix temps, les direccions dels moments magnètics en plans veïns es giren amb cert angle  $\alpha_0$  [22]. Aquesta estructura magnètica anomenada "espiral" o "helicoidal" és estable a causa de la competència entre interaccions d'intercanvi negatiu entre els plans veïns i positiva entre els segons veïns. L'angle de rotació canvia amb la temperatura des d'aproximadament  $43^\circ$  a  $T = T_N$  fins a  $26^\circ$  propers al  $T_C$  [22] i és molt sensible a la distància interatòmica al llarg de l'eix  $c$ .

L'estructura helicoidal està fortament afectada pel camp extern, donant lloc a nombroses simetries magnètiques (vòrtex quasi 2D, "fan", vòrtex, angle ferromagnètic) en el pla B-T [18,19]. Un camp magnètic prou fort més enllà del crític  $H_{cr}$  (de l'ordre de 1 T, dependent de la temperatura) destrueix l'estructura helicoidal i crea una ordenació FM (transició metamagnètica).

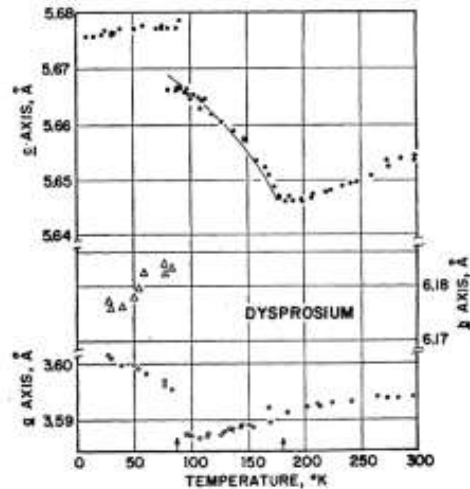


Figura 1: Paràmetres de la xarxa cristal·lina  $a$ ,  $b$ , i  $c$  de Dy en funció de la temperatura. L'estructura cristal·lina és hexagonal per sobre de 86 K i ortoròmbica per sota de 86 K. Extret de Ref. [20].

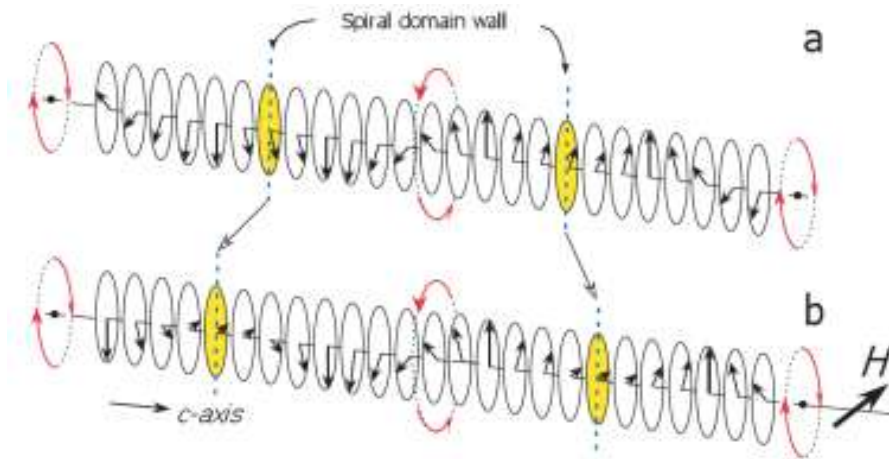


Figura 2: (a) Representació esquemàtica de l'ordenació helicoidal antiferromagnètica de moments magnètics en plans basals de Dy amb dues parets de domini AFM perpendiculars a l'eix  $c$ . Les fletxes de cada pla representen l'orientació dels moments magnètics. Els plans on es localitzen les parets del domini AFM estan marcats amb color groc i corresponen a la inversió de la direcció de rotació dels moments magnètics. Cada DW perpendicular a l'eix  $c$  posseeix moments magnètics nets. (b) El camp magnètic aplicat en la direcció perpendicular a l'eix  $c$  tendeix a alinear els moments magnètics del DW i provoca la reordenació de l'estructura helicoidal i el desplaçament del DW. Extret de Ref. [13].

La Figura 2 [13] és un dibuix esquemàtic del conjunt de plans atòmics basals paral·lels amb moments magnètics indicats per fletxes que formen una estructura AFM helicoïdal.

Hi ha dos tipus de parets de domini a l'estructura helicoïdal AFM: paral·leles i perpendiculars a l'eix  $c$ . Els dominis de cada costat dels DW AFM tenen direccions oposades a la rotació dels moments magnètics. El més important és el DW perpendicular a l'eix  $c$ , ja que porta un moment magnètic net, tal com es mostra a la Figura 2a. La Figura 2b mostra com l'aplicació del camp magnètic extern perpendicular a l'eix  $c$  gira els moments magnètics del DW, reordena l'estructura helicoïdal i desplaça el DW al llarg de l'eix  $c$ .

### 1.3. MAGNETOSTRICCIÓ

El concepte de magnetostricció es descriu en molts llibres de text. Seguirem una breu descripció suggerida al llibre editat per Tremolet et al. [23]. En un material ordenat magnèticament, les distàncies interatòmiques poden canviar amb la intensitat i l'orientació de la magnetització. Com a efecte invers, la tensió generada per l'esforç aplicat pot afectar l'estat magnètic del material. Aquests dos efectes representen la magnetostricció directa i inversa, respectivament. Aquest últim també es coneix com a efecte Villari. La Figura 3 [23] mostra manifestacions característiques dels efectes magnetostrictius en un material com el Ni per sota de la temperatura de Curie,  $T_C$ .

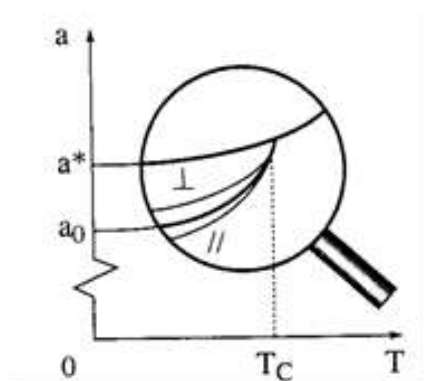


Figura 3: Variacions amb la temperatura del paràmetre de xarxa del Ni en creuar la temperatura de Curie  $T_C$ .  $a^*$  és el valor extrapolat del paràmetre de xarxa en estat paramagnètic a 0K. Extret de Ref. [23].

La Figura 3 mostra com el material experimenta la transformació entre estats para- i ferromagnètics a la temperatura de Curie  $T_C$ . A aquesta temperatura, en refredar-se, s'observa una disminució anòmala en el paràmetre de xarxa a causa de l'ordenació magnètica. Aquesta variació del paràmetre de xarxa representa la magnetostricció espontània (isòtropa, de volum, d'intercanvi), relacionada amb la dependència de les interaccions d'intercanvi de la distància interatòmica. La magnetostricció d'intercanvi no modifica la simetria de la xarxa cristal·lina, tot i que pot afectar les relacions  $c/a$  de les estructures hexagonals i tetragonals.

A sota de  $T_C$ , el camp aplicat afecta el paràmetre de la xarxa cristal·lina. Aquest efecte és petit, la variació és de l'ordre de  $10^{-4}$ , tal com indica la part ampliada de la Figura 3. El més important és que ara, en el cas del Ni, el paràmetre de xarxa disminueix en la direcció del camp aplicat i augmenta (però dues vegades menys) en la direcció perpendicular al camp. Aquesta és la raó per la qual aquest fenomen s'anomena magnetostricció anisotròpica.

A diferència de la magnetostricció d'intercanvi, l'anisotròpica depèn molt del camp aplicat. Els dos tipus de magnetostricció en un material isòtrop es representen esquemàticament a la Figura 4. La magnetostricció anisotròpica no modifica el volum de la mostra. El material



isotròpic es caracteritza per una constant de magnetostricció,  $\lambda_s$ . Si  $\lambda_s < 0$ , la mostra esfèrica inicialment es redueix al llarg de la direcció del camp aplicat i s'expandeix en la direcció perpendicular al camp i es converteix en un el·lipsoide oblat. Si  $\lambda_s > 0$ , l'el·lipsoide és prolat.

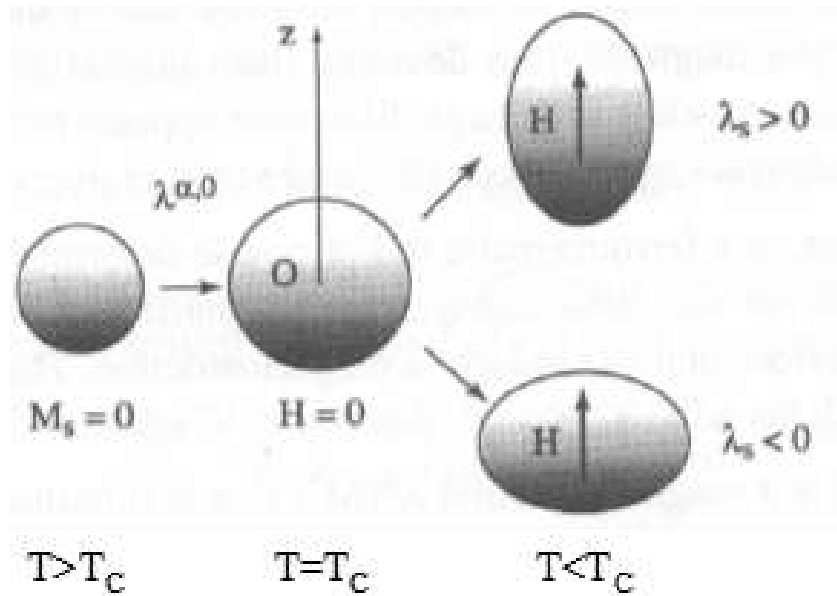


Figura 4: Variació induïda per magnetostricció de la mida i la forma d'un sòlid isotròpic durant l'ordenació ferromagnètica i com a resultat de l'aplicació del camp extern  $H$  per sota de la temperatura de Curie  $T_C$ . La mostra inicialment té una forma esfèrica per sobre de  $T_C$ . A  $T_C$  durant l'ordenació magnètica canvia el seu volum sense camp extern. La magnetostricció anisotròpica canvia la forma de la mostra a causa del camp magnètic aplicat per a temperatures inferiors a la temperatura de Curie,  $T < T_C$ . Adaptat de [23].

Els materials cristal·lins anisòtrops tenen diferents nombres de constants independents de magnetostricció anisòtropa, que corresponen a diferents modes de deformació (tensió-compressió, cisallament). Els cristalls cúbics tenen dues constants de magnetostricció anisòtropa independents, hexagonals tenen tres. S'utilitzen dos enfocaments per tractar la magnetostricció d'elements de terres rares. Una modificació del model fenomenològic de Mason [24] per a Dy i Tb [25] dóna solucions per a l'estat FM (per sota de  $T_C$  i induït pel camp aplicat entre  $T_C$  i  $T_N$ ). No obstant això, per a l'estat espiral AFM de Dy, els grups de simetries magnètica i cristal·lina no estan relacionats, cosa que impedeix l'aplicació d'aquest enfocament. Utilitzant diferents conceptes, tenint en compte la distorsió de l'estructura helicoïdal per camp aplicat, es va obtenir la solució per a la "magnetostricció helicoïdal"[26]. S'assumeix que les integrals d'intercanvi entre capes veïnes i segones veïnes,  $I_1$  i  $I_2$ , respectivament, depenen de la distància entre capes:

$$\begin{cases} I_1 = I_{10} + e_1 u_{zz} \\ I_2 = I_{20} + e_2 u_{zz} \end{cases} \quad (1)$$

on  $u_{zz}$  és la deformació al llarg de l'eix  $z$  ortohexagonal, alineada amb l'eix  $c$  de la xarxa cristal·lina,  $I_{10}$ ,  $I_{20}$  - constants,  $e_1$  i  $e_2$  - constants d'acoblament magnetoelàstic. Eq. (1) s'utilitza llavors per derivar l'energia de l'estructura helicoïdal i la magnetostricció al llarg dels eixos  $x$  i

y del sistema de coordenades ortohexagonals en el pla basal com [26]:

$$u_{xx} = N\mu_s^2 S_{13} (e_1 \cos \alpha_0 + e_2 \cos 2\alpha_0) + \frac{N}{2} \chi_0 D S_{13} H^2 \quad (2)$$

on N és el nombre d'àtoms per unitat de volum,  $\alpha_0$  és l'angle espiral en absència de tensió aplicada,  $S_{13}$  - flexibilitat elàstica,  $\chi_0$ - susceptibilitat magnètica i  $\mu_s$  és la magnetització d'una capa atòmica per àtom. El segon terme a la dreta de l'equació (2) produeix el terme de la magnetostricció dependent de camp. La constant D a l'equació (2) ve donat per [26]:

$$D = N \frac{2 \cos^2 \alpha_0 (1 + 4 \cos \alpha_0)}{1 + \cos \alpha_0 - 2 \cos^3 \alpha_0} \left( \frac{e_1}{l_{10}} - \frac{e_2}{l_{20}} \right) - \frac{e_2}{l_{20}} \quad (3)$$

Esmement finalment que la Eq. (3) és vàlida per a camps baixos per sota del crític,  $H_{cr}$ , que destrueix l'estructura espiral AFM. Cal destacar que la Eq. (2) es refereix a la component de magnetostricció que estudiarem en els nostres experiments.

## 2. MÈTODE EXPERIMENTAL

Aquest apartat tracta sobre la mostra de disprosi monocristal·lí, la tècnica de mesura que combina el PUCOT clàssic i les mesures d'inducció induïda per esforç, el dispositiu experimental, i els protocols experimentals.

### 2.1. MOSTRA

En la fabricació de la mostra es va partir de pols de Dy 99.0% puresa total, 99.9% puresa respecte terres rares. Es va fondre mitjançant un arc elèctric(arc melting) i es va forjar mitjançant succió(suction-casting) en un motlo de coure cilíndric de 4mm de diàmetre, dins una atmosfera d'argó d'alta puresa, per formar una barra policristal·lina. Produïda a la Universitat Ruhr de Bochum. Aquesta barra de Dy policristal·lí es va utilitzar com a barra d'alimentació(feeding rod) per fer créixer els monocristalls mitjançant la tècnica de zona flotant(floating zone), aquesta tècnica consisteix introduir la barra de Dy policristall en una cambra de quars d'un forn de zona flotant, amb quatre miralls òptics (FZ-T-1200-H, Crystal System Corporation, Japan). Els monocristalls es van fer créixer en una atmosfera reductora Ar+H5% a alta pressió (10MPa), l'atmosfera reductora és molt important ja que el Dy s'oxida molt fàcilment. La barra d'alimentació es va suspendre de l'eix superior, i la barra de llavor(seeding rod) es va muntar a l'eix inferior. Els dos eixos giren en direccions oposades a una velocitat de 10rpm. El ritme de creixement dels monocristalls va ser de 10mm/h. El procés de creixement de monocristalls es va dur a terme a la UPV/EHU.

L'orientació del monocristall produït es va determinar amb difracció de rajos X, mitjançant el mètode de Laue. La mostra està alineada pròxima a la direcció  $[1\bar{1}\bar{2}0]$ , paral·lela al pla basal. Es va ajustar la longitud de la mostra a 15.8mm per tenir una freqüència de ressonància pròxima a 90kHz en el mode fonamental, ja que el sistema d'espectroscòpia mecanomagnètica utilitzat té un rang d'ús entre 90-100kHz[28] i la freqüència de ressonància dels quarsos és de 91kHz en el mode fonamental.

### 2.2. TÈCNICA DE MESURA

Tractarem per separat la tècnica PUCOT clàssica i la mesura de magnetostricció inversa reversible.

#### 2.2.1. MÈTODE PUCOT

La tècnica es basa en un oscil·lador compost per dos quarsos i una mostra, un esquema de la configuració es mostra a la figura 5. Entre els quarsos i la mostra es pot introduir un tercer material, en aquest cas alumini, per allunyar la bobina que forma el sensor RVE dels camps magnètics generats per les senyals del quars d'excitació  $U_d$  i del quars de mesura  $U_g$ , i així reduir el renou de fons de l'equip de mesura RVE que s'explica amb detall a la següent secció.

El mètode PUCOT consisteix en fer oscil·lar el conjunt mitjançant l'aplicació d'un voltatge altern  $U_d$  aplicat al quars d'excitació. La ressonància s'obté ajustant la fase d'excitació respecte la senyal del quars de mesura  $U_g$ , per tal de trobar el màxim de senyal  $U_g$  que correspon amb la ressonància del sistema. Les condicions de ressonància canvien amb l'estat de la mostra, i per tant s'han de trobar abans de cada mesura. El procés de cerca de ressonància té dues parts, primer es fa una primera cerca de ressonància que consisteix en dividir  $180^\circ$  en 1000

passos i recórrer totes les fases entre  $0^\circ$  i  $180^\circ$ . Una vegada hem determinat a quin pas s'ha obtingut la ressonància, es segueix un segon procés molt més ràpid, que consisteix en cercar la ressonància en un entorn pròxim al pas on havíem obtingut la ressonància anterior. Aquest segon procés és un ajust parabòlic en un entorn del màxim, normalment utilitzant 5 punts separat 20 passos, en un rang de 40 passos a cada costat del màxim anterior. Aquest procés ens permet fer mesures molt més ràpides, ja que només hem de cercar la ressonància amb 5 punts i no amb 1000.

Amb els voltatges  $U_d$  i  $U_g$  tenim tot el necessari per calcular l'absorció del conjunt ( $IF_{q+m}$ ) i l'amplitud de deformació de la mostra ( $\epsilon_0$ ) [27].

$$\epsilon_0 = K_g U_g \quad (4)$$

$$IF_{q+m} = K_\delta \frac{U_d}{U_g} \quad (5)$$

on  $U_d$  i  $U_g$  són els voltatges d'excitació i mesura respectivament,  $K_g$  i  $K_\delta$  són constants de l'equip de mesura.

La freqüència i absorció de la mostra es calculen usant relacions senzilles (regla de mescla) a partir de les freqüències i absorcions dels quarços, i del conjunt quarços+mostra. Conegudes les seves masses respectives [27].

$$f_{q+m} m_{q+m} = f_q m_q + f_m m_m \quad (6)$$

$$IF_{q+m} m_{q+m} = IF_q m_q + IF_m m_m \quad (7)$$

on  $f_{q+m}, f_q, f_m$ , són les freqüències de ressonància del conjunt, el quarç i la mostra respectivament.  $IF_{q+m}, IF_q, IF_m$ , són les absorcions i  $m_{q+m}, m_q, m_m$  les masses.

A partir de la freqüència de ressonància longitudinal de la mostra és possible calcular el mòdul de Young ( $E$ ) mitjançant la següent relació:

$$E = 4\rho l^2 f_m^2 \quad (8)$$

on  $\rho$  és la densitat del material i  $l$  la longitud de la mostra, dues constants conegudes.

### 2.2.2. MESURA RVE

El mode fonamental d'inducció induïda per esforç reversible (RVE) produïda per un esforç sinusoidal (9) és (10):

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin \omega t \quad (9)$$

$$B(t) = B_m \sin(\omega t + \theta) = B_0 \sin \omega t + B'_0 \cos \omega t \quad (10)$$

on  $\epsilon_0$  és l'amplitud de deformació,  $\omega = 2\pi f$  és la freqüència angular de ressonància,  $B_m$  i  $\theta$  són el mòdul i la fase de la senyal RVE respectivament, per acabar  $B_0$  i  $B'_0$  són les amplituds de les

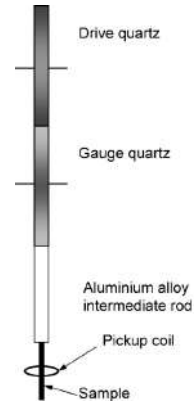


Figura 5: Esquema de l'oscil·lador compost. Extret de Ref. [29]

parts real i imaginària respectivament. Als nostres experiments tenim  $B_0 \gg B'_0$ , llavors només analitzarem  $B_m$  i  $B_0$ .

Per mesurar la senyal RVE es col·loca una bobina petita al voltant de la mostra, de forma concèntrica i longitudinalment a mitat de la mostra, on es troba l'antinode de la deformació en el mode fonamental de vibració. Connectam els extrems de la bobina a un amplificador lock-in per mesurar la força electromotriu, i la fase ( $\theta$ ) respecte la senyal de referència  $U_g$ . Amb la llei de Faraday es pot calcular la inducció magnètica del material [27,28,29]:

$$V = -n \left( \frac{d\phi_B}{dt} \right)_{\max} \quad (11)$$

El flux magnètic generat per una deformació sinusoidal corresponent al mode fonamental de vibració és:

$$\phi_B = SB_m \sin(\omega t + \theta) \quad (12)$$

on  $V$  és el la tensió en els extrems de la bobina,  $n$  és el número de voltes de la bobina,  $S$  és la secció de la mostra,  $B_m$  és l'amplitud de la inducció induïda per esforç a la mostra i  $\omega$  és la freqüència angular. Amb (11) i (12) arribam a una relació lineal entre  $V$  i  $B_m$ :

$$V = nS\omega B_m \quad (13)$$

### 2.3. DISPOSITIU EXPERIMENTAL

En aquest apartat tractarem la configuració de l'experiment, els equips utilitzats i els protocols experimentals que s'han elaborat per poder determinar la contribució de les fronteres de dominis AFM i de la xarxa cristal·lina amb estructura helicoidal de spin AFM del Dy. A la figura 6a es mostra el dispositiu experimental complet assenyalant els diferents equips electrònics que s'explicaran a l'apartat 2.3.2. A la figura 6b es mostra l'interior del criostat, es pot veure la canya del criostat i el forn en la configuració de l'experiment.

A la figura 7a es mostra el forn i l'equip de l'interior, i a la figura 7b mostrem amb detall l'oscil·lador compost muntat en la seva configuració experimental. A continuació es descriu el muntatge de l'experiment mostrat en aquest apartat, i finalment explicam l'equip utilitzat, tractant per separat els diversos components i classificant-los segons la seva funció.

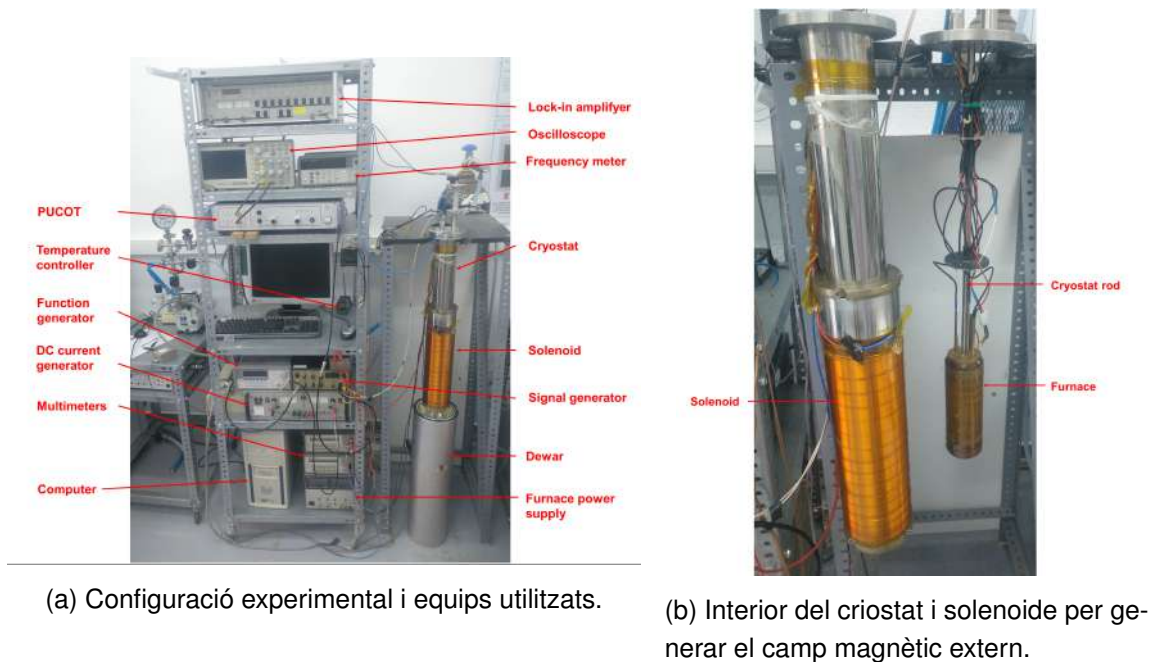


Figura 6: Dispositiu experimental amb les diferents parts etiquetades.

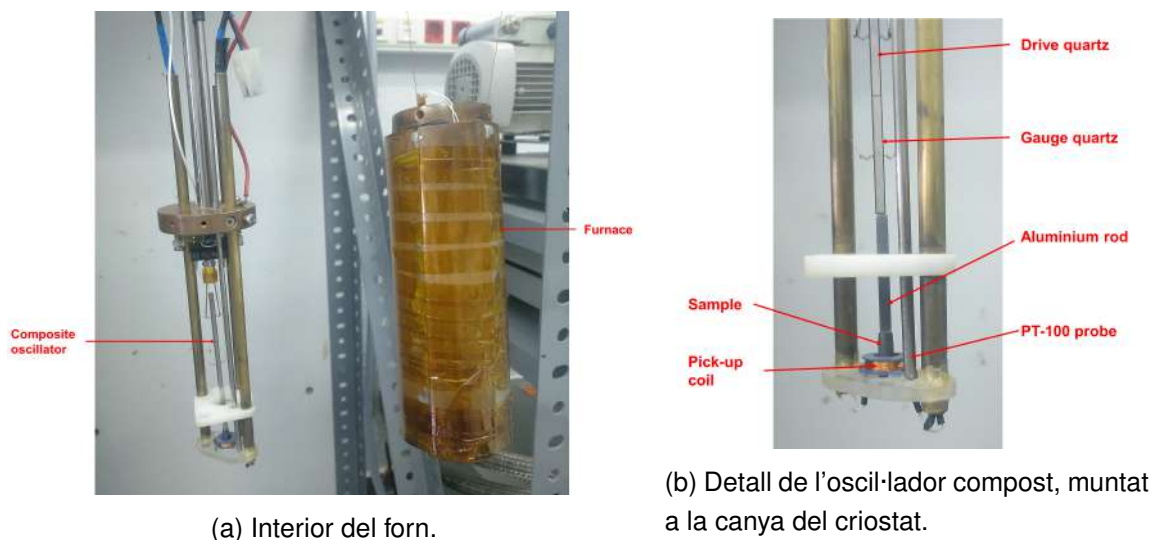


Figura 7: Interior del forn i ampliació de l'oscil·lador compost amb els sensors utilitzats.

### 2.3.1. MUNTATGE

El muntatge és relativament senzill, per controlar la temperatura s'utilitza un criostat cilíndric d'acer inoxidable, submergit en nitrogen líquid (a pressió atmosfèrica té una temperatura d'ebullició d'uns 77.4K, 195.8°C) que actua com a font freda. Com a font calenta s'utilitza un petit forn format per un cilindre coure envoltat per espines d'alta resistivitat, les espines estan formades per fil doble i es fan circular corrents continus en sentits oposats per produir un camp magnètic menyspreable. S'omple l'interior del criostat d'He a 0.4atm, la utilització d'aquest gas no és casual, té una relativa alta conductivitat tèrmica ( $0.152 \frac{W}{mK}$ ) i permet una difusió uniforme del calor, a més és un gas no reactiu i que no es condensa a les nostres condicions de temperatures i pressió. A l'interior del forn contem amb una sonda de resistència de platí

(PT-100), està situada devora la mostra i ens permet mesurar la seva temperatura. La mostra es munta sobre dos transductors de quars formant el conjunt de l'oscil·lador, aquest conjunt es situa dins el forn subjecte a la canya del criostat. Per completar el muntatge es disposa d'una petita bobina al voltat de la mostra com a transductor per la mesura RVE, i una gran bobina al voltat del criostat per generar el camp extern.

### 2.3.2. EQUIPS ELECTRÒNICS

Control temperatura, PUCOT, mesura RVE(Lock-in), generador camp extern.

- Control de la temperatura:

Es connecta la sonda PT-100 a un controlador de temperatura Eurotherm 3216 que ens permet programar temperatures i velocitats de refredament/escalfament, aquest controlador es connecta a l'entrada de control d'una font de corrent continu tipus HP6002A DC que alimenta el forn.

- PUCOT:

Un generador de corrent DC produeix la senyal d'excitació  $U_d$ , aquest s'ha de controlar per tal de mantenir l'amplitud de deformació constant, es a dir,  $U_g$  rms constant. Això s'aconsegueix amb un aparell electrònic PUCOT, que mesura  $U_g$  i  $U_d$ , i mitjançant un bucle de retroalimentació positiva, ajusta  $U_d$  per tal de mantenir  $U_g$  constant. La freqüència de ressonància s'obté connectant  $U_g$  a un mesurador de freqüències.

- Mesura RVE:

La senyal generada a la petita bobina de mesura RVE es processa mitjançant un analitzador de senyals (Lock-in) tipus EG&G 5204, connectam els extrems de la bobina a les entrades de senyal, a l'entrada de referència es connecta la senyal d'excitació del quars. Aquesta configuració ens permet filtrar la senyal de mesura de les freqüències útils i separar les parts en fase i fora de fase respecte la senyal de referència. Aquest sistema presenta un lleuger inconvenient, s'ha de calibrar el zero de la fase amb un material conegut per tal de poder mesurar el signe de la magnetostricció.

- Control camp extern:

Per generar el camp magnètic extern es fa circular corrent pel solenoide que envolta el criostat, aquest té 3000 voltes/m dividides en 5 capes, capaç de generar un camp extern longitudinal, que descartant els efectes dels extrems genera un camp  $H = nI$ . El generador de corrent arriba fins a 6A, per tant podem el camp extern més intens que permet generar aquest equip és de 18kA/m. Disposam de multímetres en sèrie amb la bobina per mesurar la intensitat de corrent que circula i així controlar el camp extern generat. A les mesures isoterms ens interessa generar un camp que canvi periòdicament a un ritme controlat, això s'aconsegueix utilitzant un generador de funcions en mode rampa que es connecta a l'entrada de control del generador de corrent.

### 2.4. PROTOCOLS EXPERIMENTALS

S'han elaborat diferents protocols experimentals per poder estudiar amb detall la magnetostricció a temperatures pròximes a la transició PM-AFM. Els procediments realitzats es

divideixen en dues categories, les mesures amb camp extern constant i canvi de temperatura constant, i les mesures isoterms amb camp extern variable.  $B(T)$  i  $B(H)$ . A totes les mesures es manté l'amplitud de deformació  $\epsilon_0 = 2 \cdot 10^{-5}$  constant.

#### 2.4.1. ESPECTRE DE TEMPERATURES $B(T)$

Les mesures en funció de la temperatura ens permeten fer un primer anàlisi qualitatiu de la magnetostricció i determinar la temperatura on es perd d'acoblament magnetoelàstic, es a dir, podem mesurar la temperatura del punt crític de Villari.

Es treballa refredant i escalfant a un ritme constant de 2K/min, refredant des de temperatura ambient fins a 100K ( $\sim 15K$  per sobre de  $T_C$ ). El rang de treball de l'equip ens permet aplicar un camp extern entre 3 i 18kA/m, unes 100 vegades mes petit que les mesures clàssiques, que són del ordre de  $\sim 1000$  kA/m [30].

- Mesures des de la fase paramagnètica:

Es pot refredar des de la temperatura ambient sense camp fins a 220K, al estar enfora de  $T_N \cong 176.5K$  el camp extern no té cap efecte sobre la mostra. Aplicam un camp extern constant durant el refredament a 220K, el deixam connectat i seguim refredant fins a 100K, on es fa una curta aturada de 1 min abans de tornar a escalfar fins a 220K, tot el temps amb el camp aplicat constant. És important fer aquesta aturada de 1 min perquè el controlador arriba abans a la temperatura assignada que la mostra, degut a la inèrcia tèrmica d'un refredament a 2K/min. Repetim el procediment per diferents camps externs de 3, 6 i 12 (kA/m) constants. Això ens permet mesurar l'efecte del camp sobre la mostra, i determinar la contribució relativa de la xarxa cristal·lina i les fronteres de dominis AFM. A més ens permet mesurar els canvis de signe de la magnetostricció i per tant els punts crítics de Villari.

- Mesures dins la fase antiferromagnètica:

Es repetix el protocol anterior, però enlloc d'aplicar el camp extern a 220K s'aplica a 160K, durant el refredament. S'apliquen els mateixos camps externs constants de 3, 6 i 12 (kA/m), amb l'objectiu de determinar si les fronteres de dominis AFM contribueixen a la senyal RVE enfora de la transició de fase.

- Mesures detallades de la transició de fase PM-AFM:

Aquestes mesures només son dels refredaments des de 220K fins a 100K. Es comença refredant des de 220K sense camp, i aplicam un camp magnètic extern constant de 6kA/m a diferents temperatures d'interès pròximes a  $T_N$ , a saber 160, 170 i 176 (K). Aquestes temperatures es varen elegir per sota de  $T_N$ , per observar els efectes del camp sobre la transició PM-AFM en  $D_y$ , i determinar la contribució de les fronteres de dominis AFM en relació als efectes de la xarxa cristal·lina en la transició de fase.

#### 2.4.2. ISOTERMES $B(H)$

Es mesuren cicles d'histèresi magnètica a temperatura constant, amb aturades a diferents temperatures entre la transició PM-AFM i 100K, per determinar el signe de la magnetostricció, gràcies a un calibratge amb Ni policristal·lí que s'explica al següent apartat. A més es pot



determinar la pèrdua d'acoblament magnetoelàstic, associada amb la histèresis magnètica horitzontal.

El generador de corrent que alimenta el solenoide és controlat a través d'un generador de funcions, programat amb una rampa de 2mHz (500 segons per cicle). El camp extern generat oscil·la entre -18 i 18 (kA/m).

Es realitzen dos cicles a cada temperatura perquè el primer cicle es diferent degut a l'estat de magnetització previ del material, i el segon cicle és més reproduïble. Per tant per comparar l'estructura magnètica del material a diferents temperatures s'utilitza el segon cicle d'histèresi.

- Mesures refredant sense camp extern:

Es refreda des de 220K fins a la temperatura on es vol fer la mesura isoterma sense aplicar el camp. Es fan els cicles d'histèresi magnètica controlant el camp extern amb el generador de funcions, i després es torna a escalfar fins a 220K per desmagnetitzar la mostra. Aquest procediment es repeteix fent aturades a diferents temperatures entre  $T_N$  i 100K, a saber 177, 175, 173.4, 171, 160, 155, 140, 120 i 100 (K).

- Mesures refredant aplicant un camp extern constant:

Es comença refredant des de 220K sota un camp extern constatat, fins a 177K, on es fa una aturada i es mesuren els cicles d'histèresi magnètica, llavors es segueix refredant fins a la següent temperatura 175K on es fa una altra aturada. Es segueix aquest procediment per totes les temperatures anteriors fins a 100K. Repetir l'experiment amb dos camps externs amb signe oposat, a saber 6 i -12 (kA/m). Aquest procediment ens ajuda a determinar la contribució de les fronteres de dominis a la senyal RVE.

## 2.5. CALIBRATGE AMB NI

Per poder determinar el signe de la magnetostricció induïda per esforç hem d'eleger un valor de referència de la fase de la senyal, amb l'objectiu de conèixer aquest valor amb la configuració i quars actuals s'ha aferrat una mostra de Ni policristal·lí al transductor, un material amb corbes d'histerèsi conegudes que a temperatura ambient es troben en el segon i quart quadrants [31]. Al realitzar el calibratge del signe de la inducció induïda per esforç amb la mostra de Ni s'ha d'ajustar la fase de manera que la corba d'histerèsi coincideixi amb les corbes estudiades a la literatura, d'aquesta manera, si no es canvia cap contacte i empram el mateix transductor, coneixem de manera unívoca el signe de magnetostricció.

A la figura 8 observam les mesures realitzades d'inducció induïda per esforç a temperatura ambient i sota camps magnètics externs de fins a 18kA/m, la fase s'ha ajustat seguint el criteri descrit anteriorment. Les corbes obtingudes son poc suaus i es veuen lleugerament deformades respecte les que trobam a la literatura, això es degut al mal estat de la mostra utilitzada, però aquest fet no afecta al signe de la magnetostricció ni al calibratge.

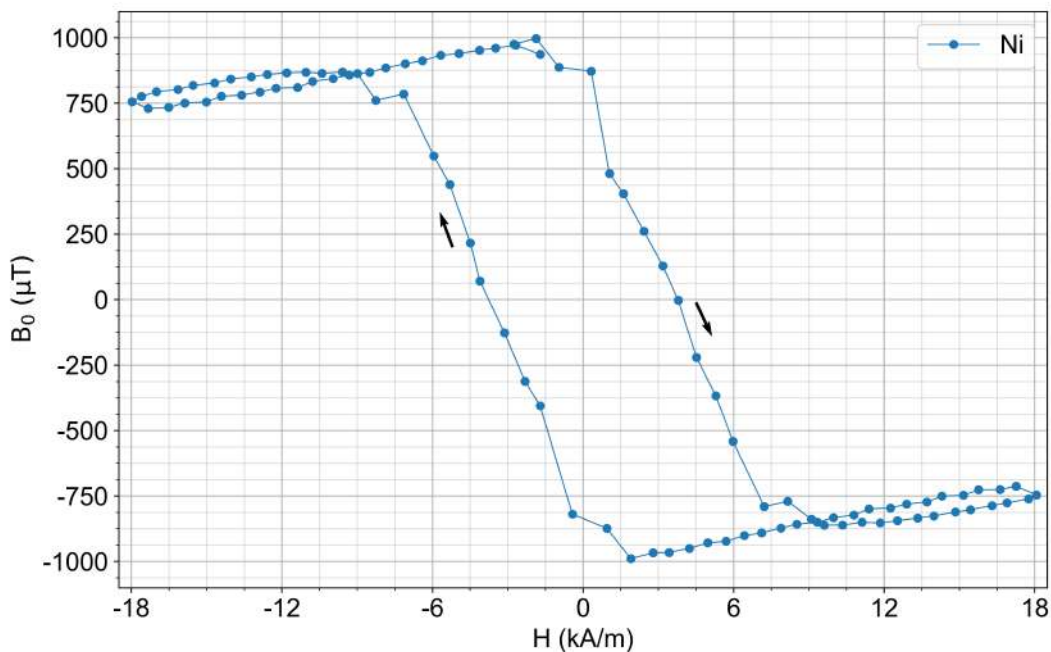


Figura 8: Mesures d'inducció induïda per esforç en Ni policristal·lí realitzades a temperatura ambient, aquestes mesures contrastades amb la literatura constitueixen la calibratge del signe.

### 3. PRESENTACIÓ DELS RESULTATS

A continuació es mostren els resultats de les mesures realitzades i la seva interpretació, primer s'analitzen les propietats elàstiques i inelàstiques mitjançant la tècnica PUCOT clàssica, i després es tracten els resultats de la mesura magnètica dels diferents experiments.

#### 3.1. MESURES DE FRICCIÓ INTERNA I MÒDUL DE YOUNG

Les mesures d'absorció i mòdul de Young sobre l'espectre de temperatures ens permeten analitzar els canvis estructurals que sofreix el material. La transició de primer ordre PM-AFM produeix un pic d'absorció i un mínim del modul de Young, que podem identificar a les Figures 9,10 a la temperatura  $T_N \approx 176.5K$ .

Notam que l'escalfament no coincideix amb el refredament, es a dir, apareix histèresi tèrmica a les temperatures baixes i desapareix suaument al escalfar. Aquest fenomen el podem atribuir a la formació de nuclis ferromagnètics al aproximar-se a la temperatura de Curie  $T_C \approx 85K$ , i la seva destrucció al tornar a augmentar la temperatura.

A la Figura 9 observam l'aparició d'histèresi entre el pic a  $T_N \approx 176.5K$  i el segon pic a  $165K$ , una possible interpretació és que durant la transició PM-AFM les fronteres de dominis antiferromagnètics es desbloquegen instantàniament a  $T_N$ , i mantenen una alta mobilitat fins a  $\sim 165K$  on es congelen. S'aprecia com el refredament a  $12kA/m$  (corba verda) coincideix amb les altres dues corbes fins a  $T_N$ , però al seguir refredant es troba per sobre de les altres dues corbes degut a la interacció entre les fronteres de dominis antiferromagnètics i el camp magnètic extern fins a  $\sim 165K$ . L'amplada de l'interval on les fronteres de dominis tenen una alta mobilitat és de  $\sim 10K$ , un rang de temperatures consistent amb les fluctuacions crítiques, és possible que hi hagi un efecte combinat de la xarxa cristal·lina i les fluctuacions crítiques durant aquest interval de temperatures. A temperatures baixes, per davall de  $\sim 146K$ , també apareix un desplaçament de les corbes amb el camp, possiblement degut als primers nuclis ferromagnètics que comencen a interactuar amb el camp magnètic extern.

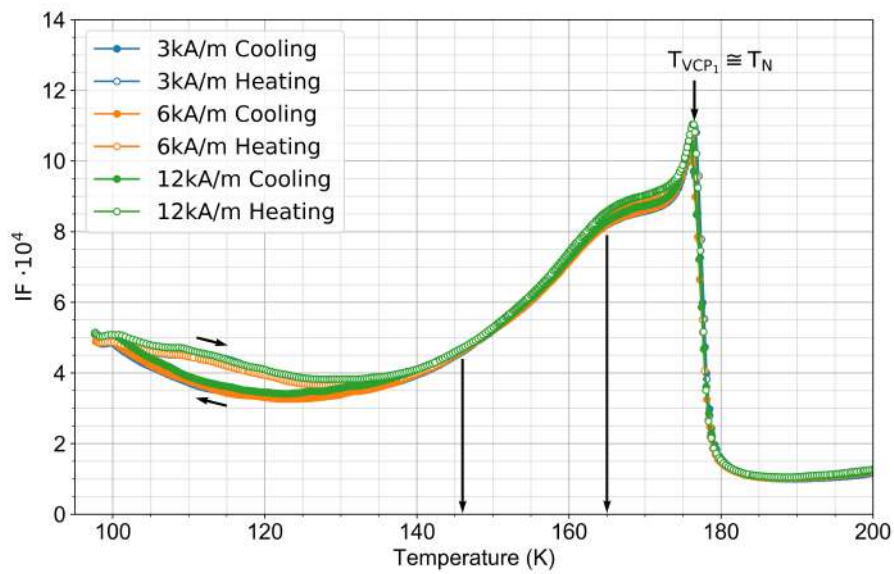


Figura 9: Mesures de l'absorció entre  $T > T_C$  i  $T > T_N$ . El pic marca la transició PM-AFM a la temperatura  $T_N \approx 176.5K$ . La fletxa a 146K marca la temperatura per sota la qual apareix molta histèresi tèrmica. La fletxa a 165K marca un segon pic més suau que separa dues regions on la sensibilitat de l'absorció amb la temperatura canvia substancialment.

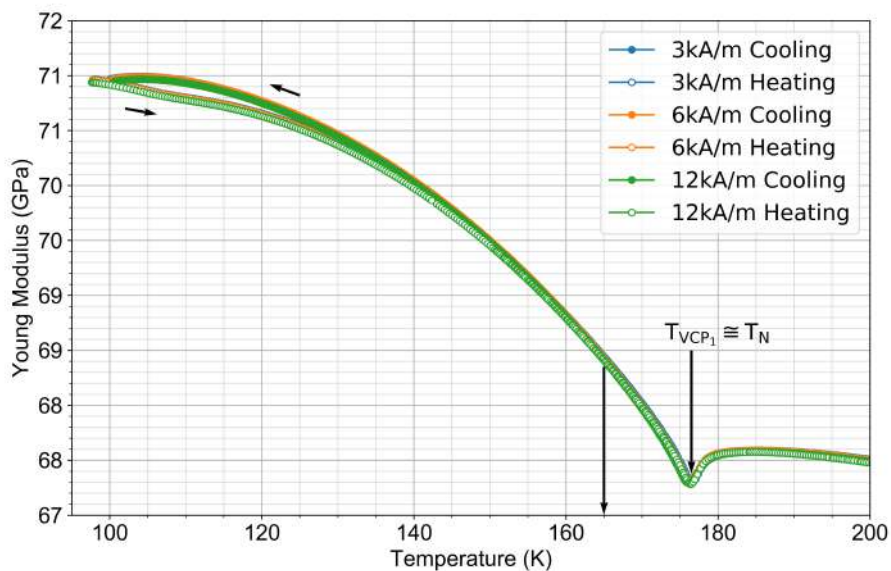


Figura 10: Mesures del mòdul de Young entre  $T > T_C$  i  $T > T_N$ . El mínim marca la transició PM-AFM a la temperatura  $T_N \approx 176.5K$ . La fletxa a 165K marca la temperatura per sota la qual apareix histèresi tèrmica.

### 3.2. MESURES RVE

Gràcies a la tècnica presentada s'ha pogut mesurar la inducció induïda per esforç en camps magnètics febles, i s'han explorat les propietats magnètiques del Dy monocristal·lí sota condicions desconegudes fins el present treball.

A la figura 11a, com amb l'absorció, s'observa una clara histèresi tèrmica per sota de  $\sim 146\text{K}$ . Associam aquest fenomen amb l'aparició de nuclis ferromagnètics a temperatures pròximes a  $T_C$ .

Els dos canvis de fase de  $180^\circ$  que observam a les figures 4 els associam amb dos canvis de signe de magnetostricció, indicant l'existència de dos zeros. Observam que a les mateixes temperatures dels canvis de signe, el mòdul de la inducció induïda per esforç presenta mínims marcats que recolzen la identificació d'aquestes temperatures com a punts crítics de Villari. Aquest és un descobriment sorprenent, s'ha reportat un únic punt crític de Villari en Dy policristal·lí, i a les presents mesures amb monocristall se n'ha detectat un segon.

És molt remarcable que el segon punt crític de Villari no és troba a una temperatura fixa, disminueix al augmentar el camp magnètic extern, a diferència del primer punt crític de Villari que coincideix amb la temperatura de Néel i no depèn del camp extern. Aquest efecte es veu més clar a les figures 12 i 13b, la part real de la inducció induïda per esforç creua el zero dues vegades. El primer zero fixe a  $T_{VCP_1} \cong T_N \approx 176.5\text{K}$ , i el segon zero desplaçat amb el camp extern per sota de  $174\text{K}$ .

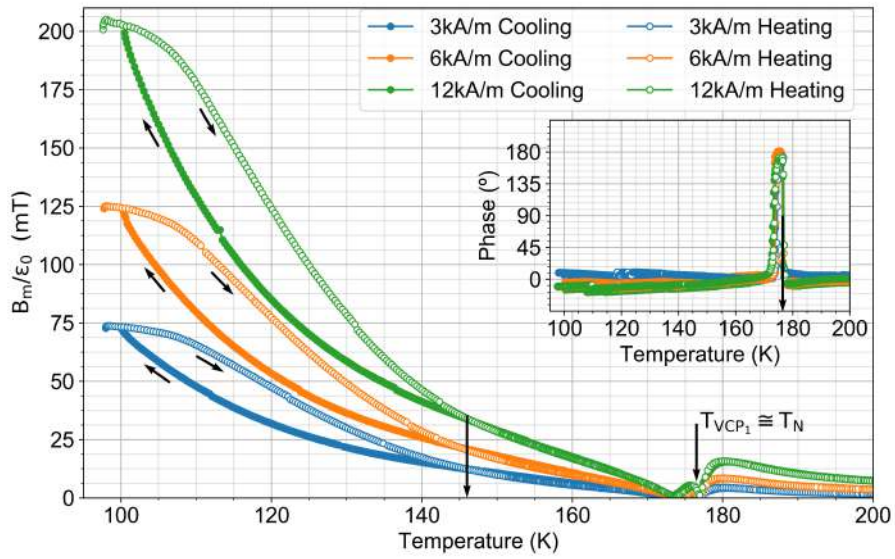
A la figura 13a observam que al refredar per sota de  $T_N$  amb un camp extern aplicat existeix una dependència entre aquest camp i la mesura de la part real d'inducció induïda per esforç, és a dir, els refredaments a diferents camps no coincideixen. Aquesta pèrdua d'escalat per sota de  $T_N$  es podria explicar amb l'alta mobilitat de les fronteres de dominis entre  $T_N$  i  $165\text{K}$ . Els moments magnètics dipolars de les fronteres de dominis antiferromagnètics s'alineen amb el camp magnètic extern, i per sota de  $165\text{K}$  es congelen les fronteres de dominis, resultant amb un moment dipolar net similar a la magnetització en materials ferromagnètics.

Destaca la pèrdua d'escalat per sobre de  $T_N$  que observam a la figura 13b, al estar a la fase paramagnètica no podem associar aquests efectes a l'estructura cristal·lina del Dy. Una possible explicació per aquest fenomen són les fluctuacions crítiques de fronteres de dominis antiferromagnètics observades en Dy monocristal·lí a temperatures pròximes  $\sim 10\text{K}$  al voltant de  $T_N$ , un rang de temperatures que coincideix amb el fenomen observat.

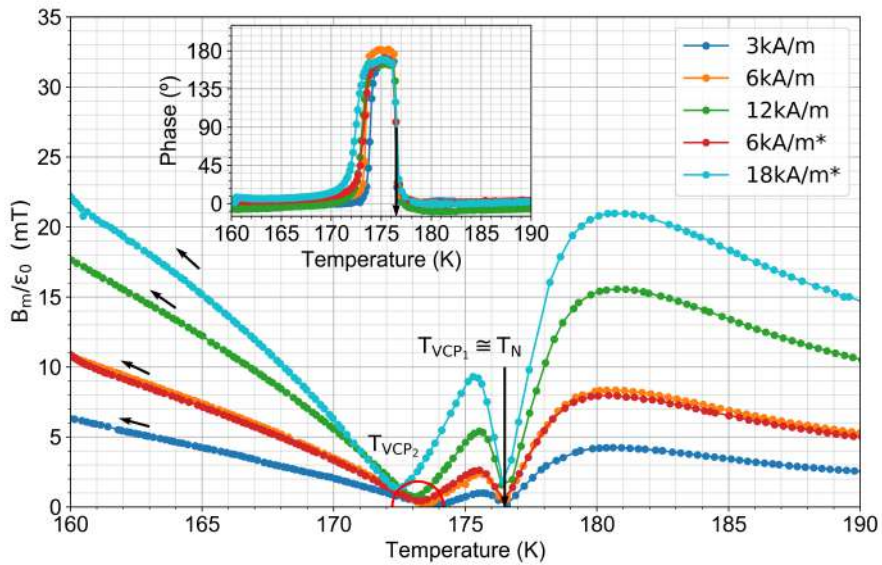
A les figures 14a i 14b, observam dos canvis de signe de la mesura RVE que indiquen l'existència d'histèresi horitzontal, i per tant la pèrdua d'acoblament magnetoelàstic, entre  $177\text{K}$  i  $175\text{K}$ , i entre  $173.4\text{K}$  i  $171\text{K}$ . Confirmant l'existència de dos punts crítics de Villari.

Un fenomen remarcable és la presència d'histèresi magnètica entre  $177\text{K}$  i  $171\text{K}$  que observam a la figura 14b, que disminueix la seva amplada al refredar i desapareix, convertit-se en histèresi lineal a  $160\text{K}$ . Una temperatura pròxima a  $165\text{K}$  associada amb la congelació de fronteres de dominis. Entre els cicles a  $160\text{K}$  i  $140\text{K}$  de la figura 14c no observam histèresi, fins a  $120\text{K}$  on comença a aparèixer i segueix augmentant al refredar fins a  $100\text{K}$ , on observam molta histèresi, associada a la formació de nuclis ferromagnètics durant el refredament aprop de  $T_C$ .

Destaca la cobra a  $177\text{K}$  de la figura 14b, observam una pèrdua de la simetria mirall del cicle, prenent una forma semblant als cicles d'histèresi ferromagnètics.



(a) Refredaments i escalfaments fins a 100K.



(b) Ampliació refredaments aprop de la transició PM-AFM.

Figura 11: Modul d'inducció induïda per esforç dividit per l'amplitud de deformació i fase de la senyal magnètica, en un rang de temperatures entre  $T > T_C$  i  $T > T_N$ . S'observen dos canvis de fase de  $180^\circ$  que es corresponen amb canvis de signe i pèrdua d'acoblament magnetoelàstic. (a) La fletxa a 146K marca la temperatura per sota la qual apareix histèresi tèrmica, i la fletxa a 176.5K marca el primer punt de Villari que coincideix amb la transició PM-AFM. (b) La fletxa senyala el primer punt de Villari a una temperatura fixada  $T_{VCP_1} \cong T_N \approx 176.5K$ , el cercle vermell marca la zona on trobam el segon punt de Villari que es desplaça amb el camp extern.

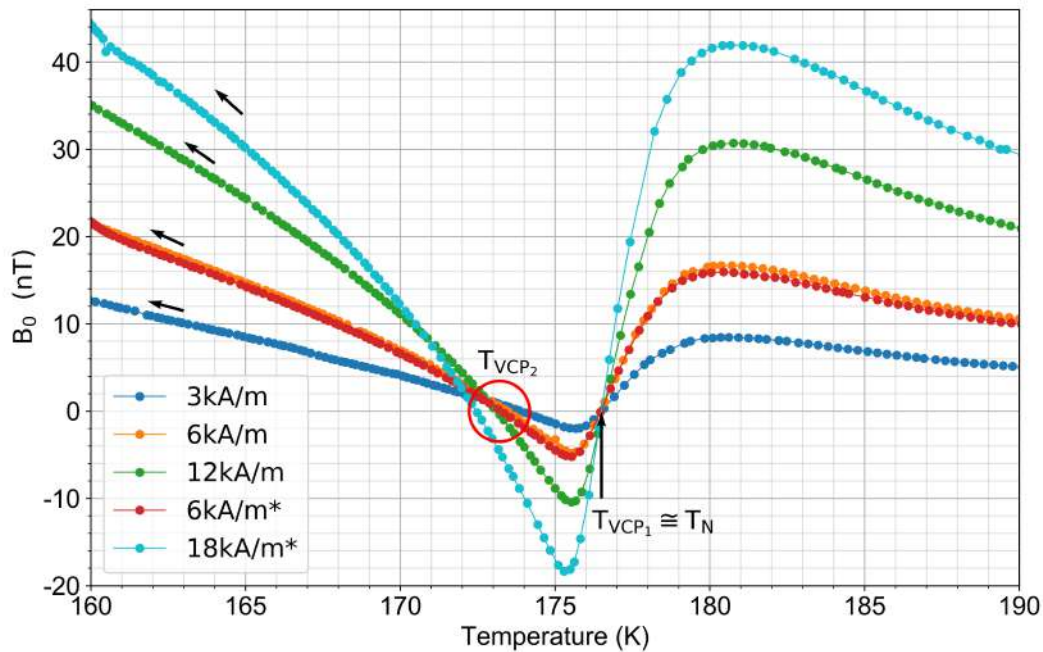


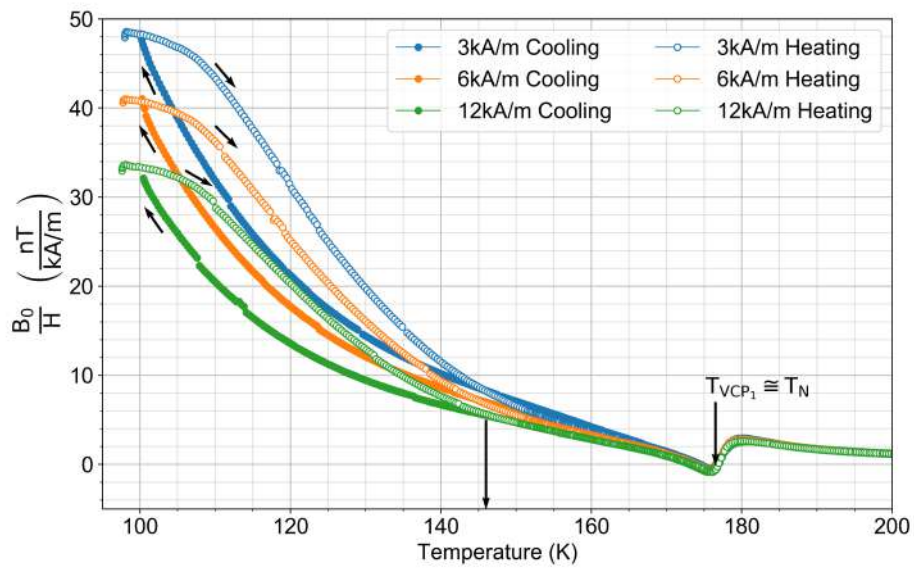
Figura 12: Part real d'inducció induïda per esforç, mesurada durant el refredament sota diferents camps externs. S'observen dos zeros d'acoblament magnetoelàstic, el primer a una temperatura fixa de 176.5K i el segon per sota de 174K segons l'intensitat del camp extern.

Amb l'objectiu de determinar la contribució de les fronteres de dominis entre  $T_N$  i 165K es va mesurar l'espectre tèrmic aplicant el camp durant el refredament a 160K, amb diferents camps externs. El resultat es mostra a les figures 15a i 15b, on podem observar la ja coneguda histèresis tèrmica per sota de 146K deguda a la formació de nuclis ferromagnètics.

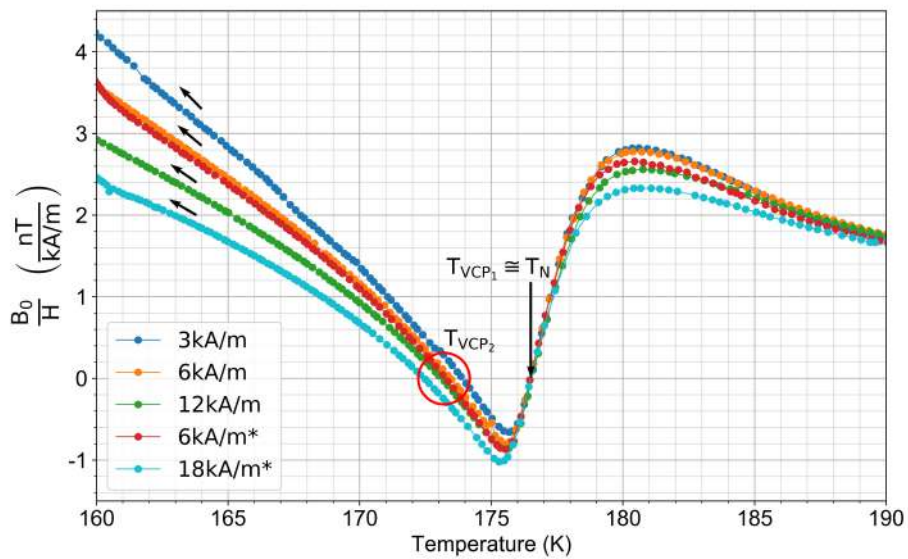
A la figura 15b observem un escalat perfecte entre el modul d'inducció induïda per esforç i el camp extern. Aquest fenomen recolza la hipòtesi de la contribució de les fronteres de dominis. En aquest cas al aplicar el camp quan les fronteres de dominis han perdut la seva alta mobilitat, ens permet observar l'efecte de la xarxa cristal·lina separat de la contribució de les fronteres de dominis.

També es van mesurar refredaments aplicant el mateix camp extern, però a temperatures diferents, el resultat es mostra a la figura 16, on podem observar que entre 160K i 170K apareix la pèrdua d'escalat. Aquesta desviació de l'escalat perfecte es veu reforçada al acostar-nos a  $T_N$ , coincidint amb la zona d'alta mobilitat de fronteres de dominis.





(a) Refredaments i escalfaments fins a 100K.



(b) Ampliació refredaments aprop de la transició PM-AFM.

Figura 13: Part real d'inducció induïda per esforç escalada amb el camp extern.(a) La fletxa a 146K marca l'aparició d'histèresi tèrmica, i la fletxa a 176.5K marca la transició PM-AFM.(b) Destaca la pèrdua d'escalat amb H per sota de  $T_{VCP_1} \cong T_N \approx 176.5K$ , a més també s'observen desviacions de l'escalat a la fase PM, fins a  $\sim 10K$  per sobre de  $T_N$ . El cercle vermell marca el desplaçament del segon punt crític de Villari amb el camp extern.



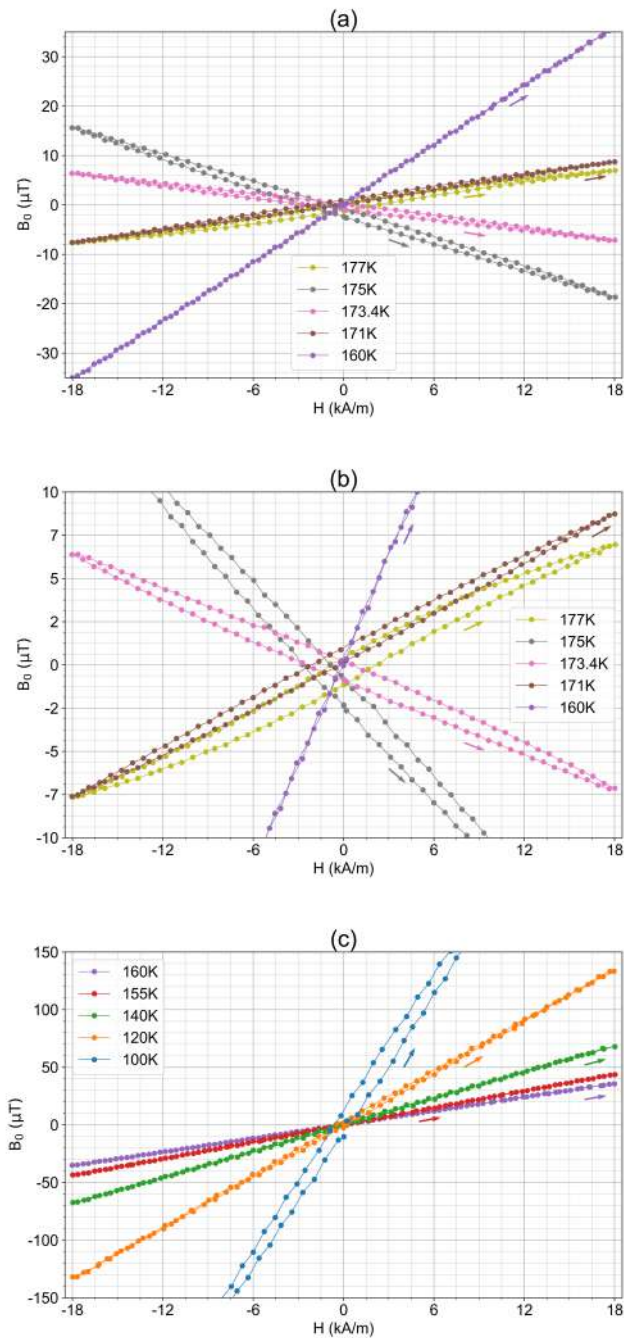
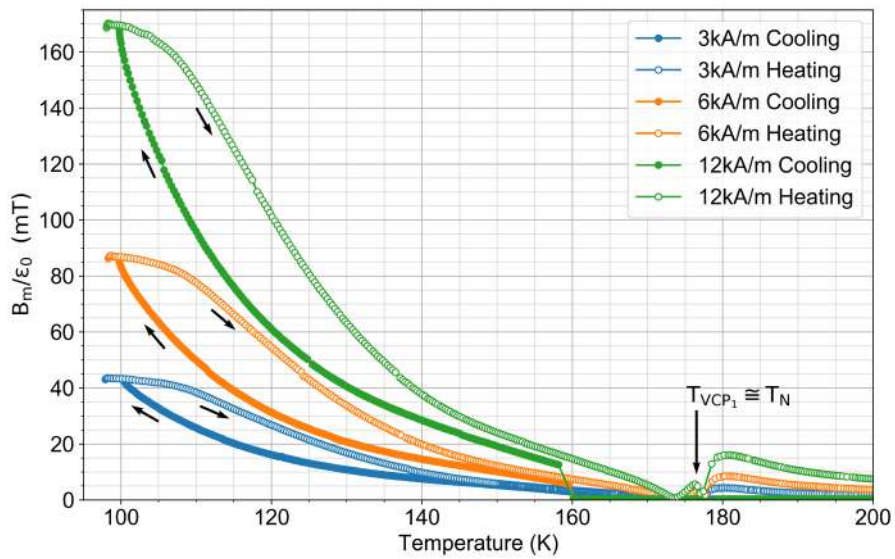
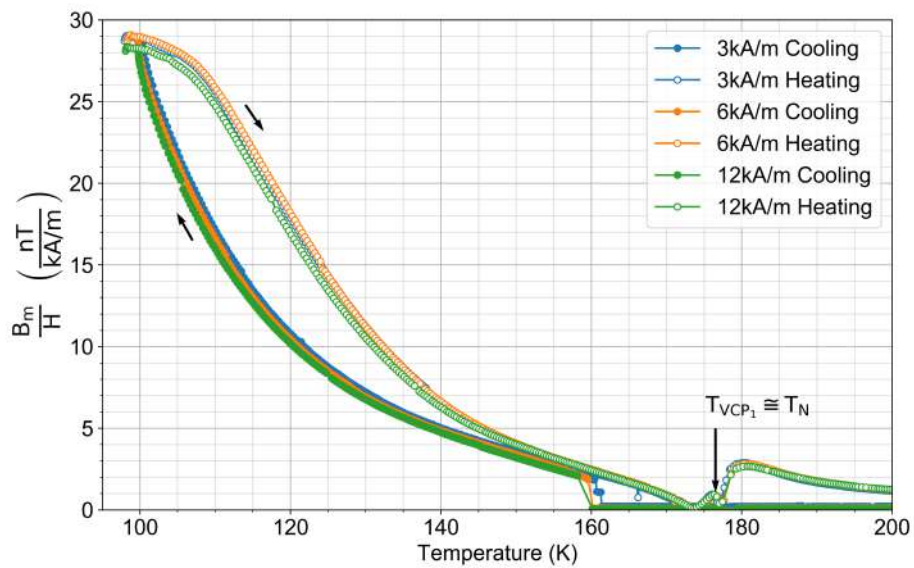


Figura 14: Cicles d'histeresi isoterms a diferents temperatures, mesurats durant refredaments sense camp magnètic extern des de la fase PM. (a,b) Destaquen dos canvis de signe, entre 177K i 175K i entre 173.4K i 171K, indicant l'existència d'histeresi horitzontal i pèrdua d'acoblament magnetoelàstic. (b) S'observa clarament histeresi entre 177K i 171K. Al seguir refredant fins a 160K la inducció induïda per esforç augmenta i desapareix la histeresi. (c) La inducció induïda per esforç augmenta notablement al seguir refredant entre 160K i 100K. A 100K apareix histeresi degut a la formació de nuclis ferromagnètics



(a) Inducció induïda per esforç escalada amb l'amplitud de deformació.



(b) Inducció induïda per esforç escalada amb el camp magnètic extern.

Figura 15: Mesures del modul de RVE aplicant el camp magnètic extern durant el refredament a 160K, amb diferents camps externs. La fletxa a 176.5K indica la temperatura de Néel, que coincideix amb el primer punt crític de Villari.

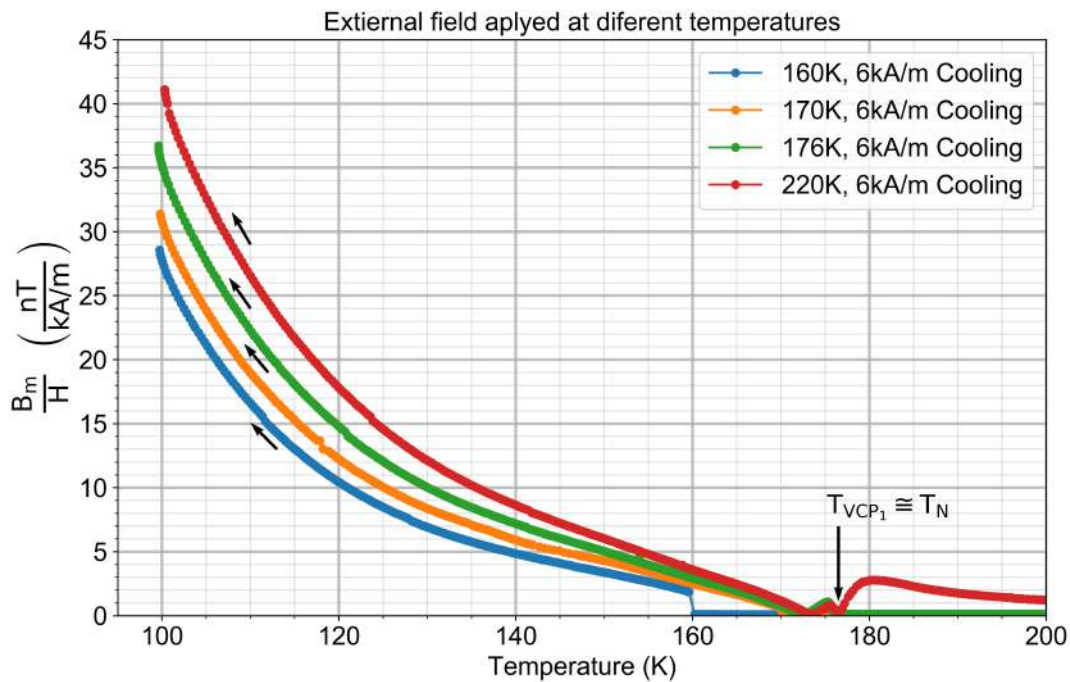
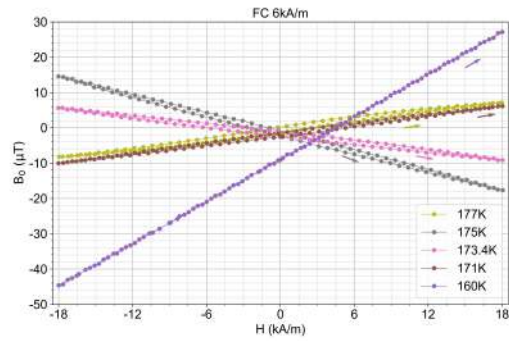


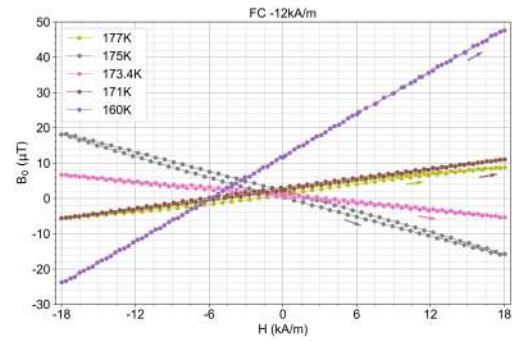
Figura 16: Comparació de les mesures del modul de RVE en diferents refredaments, aplicant el camp extern de la mateixa intensitat però a diferents temperatures. La fletxa indica la temperatura de Néel a  $T_N \cong T_{VCP_1} \approx 176.5K$ .

A continuació es van mesurar cicles d'histèresi durant refredament sota un camp magnètic extern consttat, amb dos camps de diferent mòdul i signe. En la pràctica només coneixem la direcció del camp i la seva intensitat, però no coneixem el sentit d'aquests camps, tot i això al canviar el sentit del corrent que circula per les bobines es genera un camp magnètic de sentit oposat. A la figura 17 es mostren els resultats d'aquestes mesures, notam que les estructures són similars al cas de refredament sense camp de la figura 14. Observam histèresi a 177K fins a 171K, al seguir refredant desapareix fins que arribam a 120K on torna a aparèixer de nou i augmenta al seguir refredant fins a 100K. També observam els canvis de signe dels cicles d'histèresi entre 177K i 175K, i entre 173.4K i 171K.

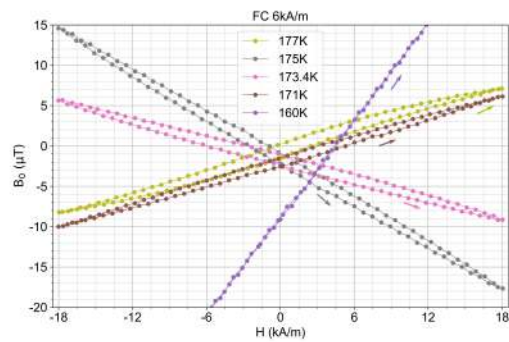
L'efecte més notable d'aquestes mesures és el desplaçament vertical de les corbes d'histèresi, observam que no passen per l'origen de coordenades. A més aquest fenomen es veu afectat pel camp extern. Al canviar el signe del camp, el desplaçament canvia de signe, i al augmentar la intensitat del camp, també augmenta el desplaçament. És destacable que tant amb 2kA/m com amb -4kA/m el desplaçament no és apreciable entre 177K i 171K, i només al seguir refredant per sota de 171K apareix el desplaçament.



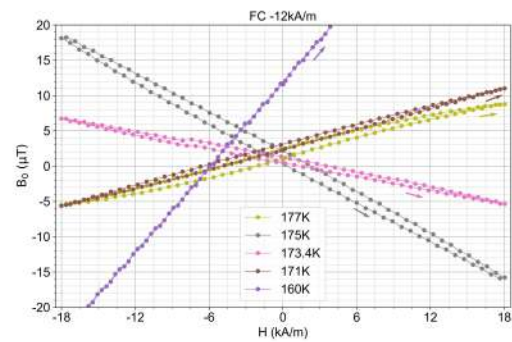
(a)



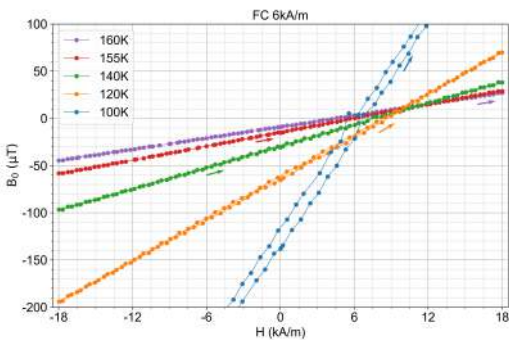
(b)



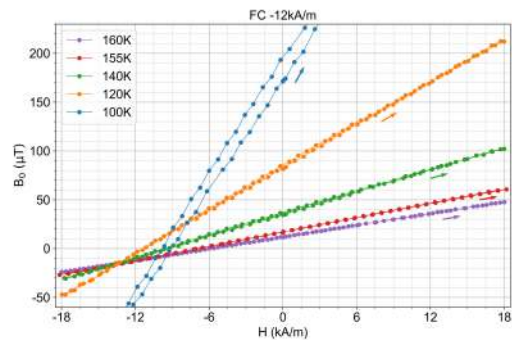
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 17: Cicles d'histeresi isoterms mesurats durant refredament sota un camp magnètic extern. (a,c,e) Refredant sota un camp extern de 6kA/m. (b,d,f) Refredant aplicant un camp de -18kA/m. Notam que els camps aplicats en (a,c,e) i en (b,d,f) tenen sentits oposats. S'observa un desplaçament vertical de les corbes d'histeresi, accentuat a partir de 160K que augmenta a temperatures inferiors.

## 4. DISCUSIÓ DELS RESULTATS

Es poden suggerir dues possibles interpretacions per explicar l'existència dels punts crítics de Villari propers a la temperatura de Néel. El primer no inclou parets de domini AFM i es refereix només a la magnetostricció a causa de la distorsió de l'estructura helicoidal AFM pel camp aplicat, representat per l'equació. (2). L'expressió de la part dependent de camp de la magnetostricció inclou la constant  $D$ . Aquesta constant, al seu torn, depèn de la diferència dels dos termes associats a interaccions d'intercanvi positives i negatives. Per tant, no es pot excloure que aquests termes es compensin mútuament aprop de la temperatura de Néel, on la distància interatòmica al llarg de l'eix  $c$  comença a mostrar una intensa anomalia, que afecta fortament les interaccions d'intercanvi. La segona interpretació considera dues contribucions a l'acoblament magnetoelàstic: la magnetostricció de la xarxa cristal·lina, i la magnetostricció a causa de les fronteres de dominis AFM. Aquestes aportacions poden tenir signes diferents i compensar-se mútuament a una temperatura determinada. Aquesta compensació es tradueix en el punt Villari. Diverses observacions recolzen fermament aquesta interpretació.

A les mesures d'absorció i mòdul de Young, corresponents a les figures 9 i 10, observem un canvi de comportament al refredar passat 165K, el que interpretam com la temperatura que marca el final de la zona d'alta mobilitat de fronteres de dominis. Per reforçar aquesta interpretació notam que al comparar els diferents refredaments de les figures 15b i 16, l'escalat es perd al aplicar el camp entre 165K i  $T_N$ . L'escalat perfecte al aplicar el camp a 160K desapareix al aplicar el camp a temperatures entre 160K i  $T_N$ , això confirma que les fronteres de dominis antiferromagnètics contribueixen a la senyal RVE entre  $T_N$  i 165K.

Al estudiar el comportament del material entre  $T_N$  i 160K sota diferents camps externs, figures , observam que existeixen dos punts crítics de Villari, un primer punt crític de Villari que coincideix amb la temperatura de Néel, i un segon punt crític de Villari al voltant de 174K que es desplaça amb la intensitat el camp extern. A més al realitzar cicles d'histèresi isoterms refredant sense camp extern, corresponents a les figures 14, observam dos canvis de signe d'histèresi que indiquen l'existència d'histèresi horitzontal i pèrdua d'acoblament magnetoelàstic, entre 177K i 175K, i entre 173.4K i 171K. Aquests intervals de temperatures contenen les temperatures dels punts crítics de Villari observats a l'espectre tèrmic. Per tant els dos punts crítics de Villari són intrínsecs de la xarxa cristal·lina del Dy.

Fes fronteres de dominis juguen un paper importat entre  $T_N$  i 165K, la seva contribució es pot observar directament a la figura 16, on podem observar com l'efecte del camp extern aplicat durant aquest interval de temperatures produeix un augment de la senyal RVE, associat amb el moviment de les fronteres de dominis alineant el seu moment dipolar amb el camp extern. Aquest moviment es congela a 165K i per sota d'aquesta temperatura no podem canviar la configuració de fronteres de dominis, mantenint el canvi produït pel camp extern. Aquest mateix efecte el podem observar a les mesures d'histèresi refredant sota camps externs, mostrats a les figures 17, observam que entre 177K i 171K les corbes d'histèresi no es veuen desplaçades ja que la ràpida dinàmica de fronteres de dominis en aquest interval de temperatures permet a les fronteres de dominis tornar a l'estat inicial mentre la temperatura s'estabilitza, abans de començar els cicles  $B(H)$ . Podem observar com a partir de 160K apareix el desplaçament vertical de les corbes d'histèresi, perquè les fronteres de dominis es troben congelades amb un moment dipolar net, induït pel camp extern al refredar a traves de la zona d'alta mobilitat.

A la figura 13b observam pèrdua d'escalat per sobre de  $T_N$ , que interpretam com una desviació produïda per les fluctuacions crítiques de les fronteres de dominis antiferromagnètics. Aquestes es produeixen aprop ( $\sim 10K$ ) de  $T_N$ , coincidint amb les temperatures del fenomen observat.

Finalment discutirem la pèrdua de simetria mirall a les corbes d'histèresi de 177K, degut a la forma similar a la histèresi ferromagnètica, i al fet que la desviació apareix quan aplicam el camp extern més intens que permet el nostre equip, ens du a pensar amb una transformació metamagnètica. Al ser una temperatura on les fronteres de dominis tenen una alta mobilitat, un camp extern pot reordenar els moments dipolars de les fronteres de dominis. Però si el camp es suficientment intens, pot reordenar els moments magnètics dels àtoms i alinear-los amb el camp extern, i entre si, formant així estructures ferromagnètiques en el material.

## 5. CONCLUSIONS

En aquest estudi s'han descobert dos punts crítics de Villari intrínsecs de la xarxa cristal·lina helical spin AFM del Dy, a diferència d'un únic punt de Villari trobat en Dy policristall. Aquests punts crítics de Villari són essencialment diferents, el primer coincideix amb  $T_N \approx 176.5K$  i no es veu afectat pel camp extern, el segon apareix a 174K però es desplaça a temperatures inferiors quan refredam amb un camp extern aplicat, degut a la contribució de fronteres de dominis antiferromagnètics.

La contribució del moviment de fronteres de dominis antiferromagnètics també s'observa en la pèrdua d'escalat de la senyal RVE amb el camp extern, mesurant un escalat perfecte al aplicar el camp per sota de 165K, la temperatura on es congelen les fronteres de dominis. Només al aplicar el camp per sobre de 165K, quan les fronteres de dominis tenen una alta mobilitat, es produeix una senyal magnètica que contribueix a la senyal RVE.

En la fase AFM de Dy monocristal·lí, l'efecte Villari reversible és produït per dos factors que contribueixen a la senyal magnètica. Per una part tenim la contribució de la xarxa cristal·lina, és la contribució majoritària i el seu efecte és present durant tota la fase AFM, entre  $T_N$  i  $T_C$ . En canvi la contribució de les fronteres de dominis AFM només apareix quan aplicam un camp extern, i en un interval de temperatures entre  $T_N$  i 165K.

S'han observat efectes de les fluctuacions crítiques de fronteres de dominis AFM en Dy monocristall pocs graus per sobre de  $T_N$ , detectades en forma de pèrdua d'escalat en la figura 13b per sobre de  $T_N$ .

Finalment, comentem que les nostres observacions dels punts intrínsecs de Villari en Dy AFM són anàlogues a l'efecte reportat de la "histèresi horitzontal" en variables mixtes de diferents ferroelèctrics [32]. Per tant, els nostres resultats apunten a la naturalesa genèrica de la pèrdua dels fenòmens d'acoblament en materials ferròics just per sota de la temperatura d'ordenació.



## REFERÈNCIES

- <sup>1</sup> P. Wadley, B. Howells, J. Zelezny, C. Andrews, V. Hills, R. P. Campion, V. Novak, F. Freimuth, Y. Mokrousov, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, B. L. Gallagher, and T. Jungwirth, "Electrical switching of an antiferromagnet", *Science* 351 (2016) 587-590.
- <sup>2</sup> O. Gomonay, T. Jungwirth, J. Sinova, "High Antiferromagnetic Domain Wall Velocity Induced by Neel Spin-Orbit Torques", *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016) 017202.
- <sup>3</sup> T. Jungwirth, J. Sinova, A. Manchon, X. Marti, J. Wunderlich, and C. Felser, "The multiple directions of antiferromagnetic spintronics", *Nature Phys.* 14 (2018) 200-203.
- <sup>4</sup> R. Duine, "SPINTRONICS An alternating alternative", *Nature Mater.* 10 (2011) 344-345.
- <sup>5</sup> B. G. Park, J. Wunderlich, X. Martí, V. Holý, Y. Kurosaki, M. Yamada, H. Yamamoto, A. Nishide, J. Hayakawa, H. Takahashi, A. B. Shick, and T. Jungwirth, "A spin-valve-like magnetoresistance of an antiferromagnet-based tunnel junction", *Nature Mater.* 10 (2011) 347-351.
- <sup>6</sup> O.G. Shpyrko, E. D. Isaacs, J. M. Logan, Y. Feng, G. Aeppli, R. Jaramillo, H. C. Kim, T. F. Rosenbaum, P. Zschack, M. Sprung, S. Narayanan, A. R. Sandy, "Direct measurement of antiferromagnetic domain fluctuations", *Nature* 447 (2007) 68-71.
- <sup>7</sup> S. Konings, C. Schüßler-Langeheine, H. Ott, E. Weschke, E. Schierle, H. Zabel, J. B. Goedkoop, "Magnetic domain fluctuations in an antiferromagnetic film observed with coherent resonant soft x-ray scattering", *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 077402.
- <sup>8</sup> S.-W. Chen, H. Guo, K. A. Seu, K. Dumesnil, S. Roy, S. K. Sinha, "Jamming behavior of domains in a spiral antiferromagnetic system", *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 217201.
- <sup>9</sup> S. Kustov, F. Masdeu, E. Cesari, "Mechanomagnetic spectroscopy of phase transitions in ferromagnetic shape memory alloys", *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 061917.
- <sup>10</sup> M. L. Corró, A. El Hichou, E. Cesari, and S. Kustov, "Study of magnetic transitions in Dy by means of reversible Villari effect", *J. Phys. D* 49 (2016) 015001.
- <sup>11</sup> Iu. Liubimova, M.- L. Corró Moyà, J. Torrens-Serra, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, S. Kustov, "Low Field Magnetic and Thermal Hysteresis in Antiferromagnetic Dysprosium", *Metals*, 7 (2017) 215.
- <sup>12</sup> Iu. Liubimova, M. L. Corró, J. Torrens-Serra, V. Recarte, J.-I. Pérez-Landazábal, and S. Kustov, *Mater. Phys. Mech.* "Scaling of low field magnetoelastic hysteresis in antiferromagnetic Dy", 32 (2017) 43-50.
- <sup>13</sup> S. Kobayashi, "Universal Hysteresis Scaling for incommensurate magnetic order in dysprosium", *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 057207.
- <sup>14</sup> S. Kustov, Iu. Liubimova, M. Corró, J. Torrens-Serra, X. Wang, C. R. S. Haines, E. K. H. Salje, "Temperature chaos, memory effect, and domain fluctuations in the spiral antiferromagnet Dy", *Sci. Rep.* 9 (2019) 5076.
- <sup>15</sup> J.R. Banister, S. Legvold, F.H. Spedding, "Structure of Gd, Dy, and Er at low temperatures", *Phys. Rev.* 94 (1954) 1140-1142.
- <sup>16</sup> E.B. Amitin, V.G. Bessergenev, Yu.A. Kovalevskaya, "Thermal expansion anomalies in dysprosium", *J. Phys. F: Met. Phys.* 14 (1984) 2935-2942.
- <sup>17</sup> R. M. Bozorth, *Ferromagnetism.*, Chapter 13, Wiley-IEEE Press, 2003.
- <sup>18</sup> A. S. Chernyshov, Y. Mudryk, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., "Temperature and magnetic field-dependent x-ray powder diffraction study of dysprosium", *Phys. Rev. B* 77 (2008) 094132.

- <sup>19</sup> M. T. Alkhafaji, N. Ali, "Magnetic phase diagram of dysprosium", *J. All. Comp.* 250 (1997) 659-661.
- <sup>20</sup> F. J. Darnell, "Temperature dependence of lattice parameters for Gd, Dy, and Ho", *Phys. Rev.* 130 (1963) 1825-1828.
- <sup>21</sup> F. J. Darnell, E. P. Moore, "Crystal structure of Dy at low temperatures", *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1337-1338.
- <sup>22</sup> M.K. Wilkinson, W.C. Koehler, E.O. Wollan, J.W. Cable, "Neutron diffraction investigation of magnetic ordering in Dysprosium", *J. Appl. Phys. Suppl.* Vol. 32 N3 (1961) 48S-49S.
- <sup>23</sup> É. Du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, *Magnetism. Fundamentals.*, Chapter 12, Kluwer Academic Publishers, 2003.
- <sup>24</sup> W.P. Mason, "Derivation of magnetostriction and anisotropic energies for hexagonal, tetragonal, and orthorhombic crystals", *Phys. Rev.* 96 (1954) 302-310.
- <sup>25</sup> F.J. Darnell, "Magnetostriction in Dysprosium and Terbium", *Phys. Rev.* 132 (1963) 128-133.
- <sup>26</sup> K.P. Belov, R.Z. Levitin, A.S. Nikitin, "Ferromagnetizm i antiferromagnetizm redkozemelnykh metallov" *Physics Uspekhi*, 1964, Vol. 82, N3, 449-498 (in Russian).
- <sup>27</sup> M.L. Corró, *Tesi doctoral:"Acoblament magnetoelàstic i fricció interna en aliatges tipus Ni-Fe-Ga"*, Departament de Física, Universitat de les Illes Balears (2010).
- <sup>28</sup> M.L. Corró, A. el Hichou, S. Kustov, "A review of mechanomagnetic spectroscopy. Case study: Dy polycrystals", *J. Magn. Magn. Mater.* 400 (2016) 141-144.
- <sup>29</sup> S. Kustov, M.L. Corró, E. Cesari, "Mechanomagnetic spectroscopy of ferromagnetic shape memory alloys", *Mater. Sci. Eng. A* 521-522 (2009) 194-200.
- <sup>30</sup> E.W. Lee and L. Alberts, "The Magnetostriction of Dysprosium Metal", *Proc. Phys. Soc.* 79 (1962) 977-980.
- <sup>31</sup> S. Kustov, M.L. Corró, E. Cesari, J.I. Pérez-Landazábal and V. Recarte, "Peculiarities of magnetoelàstic coupling in Ni-Fe-Ga-Co ferromagnetic martensite", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 175002.
- <sup>32</sup> D. Damjanovic, "Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials", Chapter 4 in: *The science of hysteresis*, Vol. II, G. Bertotti and I. Mayergoyz, Eds., Elsevier Inc., 2005, pp. 337-465.