

DISS. ETH NO: 22666

Microscopic Coexistence of Antiferromagnetic and Spin glass States in Disordered Perovskites

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH Zurich
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

SHRAVANI CHILLAL

M. Sc., Technische Universität München

born on 27.08.1986

citizen of Republic of India

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Zheludev, examiner
Dr. S. N. Gvasaliya, co-examiner
Dr. P. Gehring, co-examiner

2015

Abstract

Disorder and frustration give rise to a multitude of exotic phenomena in magnetism. Spin glass, a randomly frozen state of spins, is one of the several magnetic ground states directly originating from the presence of these two ingredients. This ground state is experimentally observed in many magnetic materials including alloys, amorphous inter-metallics, and insulators. Long-range mean-field theory and numerical results also predict a spin glass ground state for systems containing disorder and frustration. These methods further predict another ground state where spin glass coexists with a long-range magnetic order. However, so far there is no unambiguous experimental data with which to study this ground state carefully.

This thesis is devoted to the study of the magnetic ground states of disordered perovskites, particularly the coexistence of spin glass and long-range antiferromagnetic order. This work considers stoichiometric dilutions of magnetic ions in perovskite crystals. The major reason for doing this is to prevent any uncertainty due to chemical phase separation arising from non-stoichiometric dilution, which plagued all previous experiments. The compounds under study are: $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN), $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PFT), $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (PFW), and $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PCN).

PFN is a disordered antiferromagnet ($T_N = 143$ K) in which magnetic Fe^{3+} is diluted with 50% non-magnetic Nb^{5+} ions. Below $T_{SG} = 12$ K, the system undergoes a transition into spin glass state. In the present work, the exact magnetic ground state of PFN is probed using neutron scattering and Mössbauer spectroscopy. Neutron scattering confirms that the antiferromagnetic Bragg peak that sets in below T_N persists into the spin glass state. However, intensity of the Bragg peak shows a slight reduction below ~ 50 K. On a local scale, we observe that the magnetic hyperfine field seen in Mössbauer spectra rapidly increases below this temperature. Further, we find that the hyperfine field has dynamic fluctuations that slow down on cooling. These fluctuations vanish below the spin glass transition, and a homogenous ground state is established with a microscopic coexistence of antiferromagnetic and spin glass states (AFSG). This ground state can be described by the canting of spins in a conventional antiferromagnet where the angle of canting differs from site to site randomly. In this arrangement, the transverse components of the spins are randomly frozen giving rise to spin glass properties while the longitudinal components contribute to the mean antiferromagnetic structure. This is similar to the picture proposed by mean field theory in Heisenberg systems for a transition into a coexisting ferromagnetic and spin glass state. To better understand this ground state, the requirements for the AFSG state in these perovskites are probed by concentrating on the role of the non-magnetic ion and the concentration of the magnetic ion.

PFT is a close relative of PFN in which the non-magnetic Nb^{5+} is stoichiometri-

cally substituted by another non-magnetic Ta^{5+} ion. Our measurements based on bulk magnetization, neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy show that the magnetic phase diagram of PFT is identical to that of PFN. Meaning, PFT is an antiferromagnet at high temperature ($T_N=153$ K) and undergoes a second transition at lower temperature exhibiting spin glass properties. At base temperature, the AFSG ground state is observed. Therefore, we can conclude that the AFSG state is unaltered by the iso-valent substitution of the non-magnetic ion in PFN.

PFW and PCN belong to the same family of perovskites as PFN. These compounds have different magnetic ion concentrations (higher in PFW, lower in PCN). However, the change in composition is inevitably accompanied by a different non-magnetic ion in PFW and a different magnetic ion in PCN in order to keep the stoichiometric dilution. The magnetic ground state probed by bulk magnetization in PFW suggests no indication of spin glass properties in the sample. Although neutron diffraction confirms the onset of antiferromagnetic order below $T_N=350$ K which survives down to the base temperature 1.5 K, the results are less reliable due to a ferromagnetic impurity in the sample. In the case of PCN, bulk magnetization shows paramagnetic behavior. However, the susceptibility deviates from Curie-Weiss fit below ~ 60 K indicating the presence of magnetic correlations in the sample. This is further evidenced in μSR spectroscopy through the relaxation of muon decay. We observe that the magnetic correlations increase upon cooling. However, they do not culminate into any kind of magnetic ordering even down to 20 mK.

Overall, the thesis establishes a solid experimental proof for the coexistence of long-range magnetic order with a spin glass state.

Zusammenfassung

Unordnung und Frustration führen zu vielen exotischen magnetischen Phänomenen. Ein Spinglas, in dem Spins in eine willkürliche zufällige Richtung eingefroren sind, ist einer von vielen möglichen Grundzuständen, der unmittelbar auf diese beiden Effekte zurückzuführen ist. Experimentell wurde dieser Grundzustand in vielen magnetischen Materialien, wie zum Beispiel Legierungen, amorphen intermetallischen Verbindungen und Isolatoren nachgewiesen. Langreichweitige Molekularfeldtheorie und numerische Simulationen sagen diesen Spinglas-Grundzustand auch für Systeme die sowohl intrinsisch ungeordnet als auch frustriert sind vorher. Ausserdem wird ein weiterer Grundzustand, in dem langreichweitige magnetische Ordnung und der Spinglas koexistieren, von diesen Methoden prognostiziert. Allerdings gibt es bis jetzt keinen eindeutigen experimentellen Beweis für diese Spinkonfiguration.

In dieser Doktorarbeit wird der magnetische Grundzustand von ungeordneten Perowskiten untersucht, insbesondere die Koexistenz von Spingläsern mit langreichweitiger Ordnung. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit, stöchiometrischen Verdünnungen von magnetischen Ionen in Perowskit-Kristalle. Der Hauptgrund hierfür ist, Unsicherheiten in Hinblick auf eine möglichen Phasenseparation ausschliessen zukönnen, die bei nicht-stöchiometrischen Materialien auftreten, die in allen vorherigen Experimenten auftraten. Die hier untersuchten Verbindungen sind: $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN), $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PFT), $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (PFW), und $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PCN).

PFN ist ein Antiferromagnet ($T_N = 143$ K), in dem die magnetischen Ionen Fe^{3+} mit nicht magnetischen Nb^{5+} Ionen verdünnt werden. Unterhalb von $T_{SG} = 12$ K friert das System in einem Spinglas-Zustand ein. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Grundzustand mittels Neutronenstreuung und Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Erstere bestätigt, dass die magnetischen Bragg-Reflektion, die unterhalb von T_N auftritt, auch die Spinglas-Phase überdauert. Allerdings ist die Intensität unterhalb von ~ 50 K leicht reduziert. Im Gegensatz dazu steigt simultan das lokale Hyperfeinfeld vom Eisen, welches mit Hilfe von Mössbauerspektroskopie ermittelt wurde, stark an. Diese Zunahme wird auf das Einfrieren von Fluktuationen zurückgeführt. Unterhalb T_{SG} sind diese komplett unterdrückt und der homogener Grundzustand ist eine mikroskopische Koexistenz von antiferromagnetischer Ordnung und Spinglas (AFSG). Dieser Zustand ist ein konventioneller Antiferromagnet, dessen Spins vom Gitterplatz abhängig in einer zufälligen Richtung als auch Winkel gekantet sind. In dieser Beschreibung ist die transversale Komponente beliebig eingefroren, was zu den Spinglaseigenschaften führt, während die longitudinale antiferromagnetisch geordnet ist. Ein ähnliches Verhalten wurde mit Hilfe von Molekularfeldtheorie in Heisenbergsystemen für einen Übergang in einen koexistierenden ferromagnetischen Spinglas-zustand vorhergesagt.

Um das Verhalten des AFSG in Perowskiten besser zu verstehen, wurde der Effekt einer Substitution des magnetischen beziehungsweise unmagnetischen Ions untersucht.

PFT ist artverwandt zu PFN und unterscheidet sich durch die stöchiometrische Substitution des nicht magnetischen Ions Nb^{5+} mit dem nicht magnetischen Ta^{5+} Ion. Magnetisierungs-, Neutronendiffraktions- und Mössbauermessungen verdeutlichen, dass das magnetische Phasendiagramm von PFT identisch zu PFN ist. Das bedeutet, PFT wird ein Antiferromagnet bei hoher Temperatur ($T_N = 153 \text{ K}$) und durchläuft einen zweiten Übergang bei niedriger Temperatur sich Spinglas-Eigenschaften einstellen. Bei Basistemperatur wird der AFSG-Grundzustand beobachtet. Daraus wird geschlossen, dass der AFSG unabhängig von der Substitution eines nichtmagnetischen Ions mit gleicher Valenz ist.

PFW und PCN gehören zur gleichen Familie der Perowskite wie PFN. Diese Materialien haben im Unterschied zu PFN eine höhere (PFW) beziehungsweise niedrigere (PCN) Konzentration des magnetischen Ions. Allerdings, ist die Änderung der Zusammensetzung unwiderruflich mit einem Austausch des magnetischen Ions (PCN) oder des nichtmagnetischen Ions (PFW) verknüpft, um die stöchiometrische Vermischung zu erhalten. Magnetisierungsmessungen von PFW zeigen keine Anzeichen eines Spinglases, obwohl mit Hilfe von Neutronendiffraktion eine antiferromagnetische Ordnung unterhalb von $T_N=350 \text{ K}$ gefunden wurde. Im Fall von PCN wird ein paramagnetisches Verhalten durch Magnetisierungsmessungen beobachtet. Allerdings weichen die Suszeptibilitätsdaten unterhalb von $\sim 60 \text{ K}$ vom Curie-Weiss-Fit ab, was die Existenz von magnetischen Korrelationen nahelegt. Dies wurde auch durch μSR Spektroskopie beobachtet. Beim Abkühlen nehmen die magnetischen Korrelationen zu, allerdings wird keine langreichweitige magnetische Ordnung bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von 20 mK gefunden.

Zusammengefasst zeigt diese Arbeit den soliden experimentellen Beweis für die Koexistenz von langreichweitiger Ordnung mit einem Spinglas auf.