

Diss. ETH Nr. 13875

**SPIN FLUCTUATIONS
IN SELECTED
MAGNETICALLY ORDERED SYSTEMS**

Submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology (ETH)
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

Fabrizio Semadeni
Dipl. Ing. Phys. EPFL
born October 24, 1972
from St-Maurice
Canton du Valais

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Furrer, examiner
Prof. Dr. G. Kostorz, co-examiner
Prof. Dr. P. Böni, co-examiner

Abstract

The work presented in this thesis is devoted to the study of magnetically ordered compounds by means of neutron and muon spectroscopy. We have selected four compounds that belong to specific classes of magnetic systems: The intermetallic compound Ni_3Al was chosen as the paradigm of the weak itinerant ferromagnets; The itinerant ferromagnet Ni was taken as a promising candidate for the study of longitudinal fluctuations in its magnetically ordered phase; For the study of the paramagnetic scattering in localised systems we have selected the cubic Heisenberg system EuS . The last compound on which we focus our attention is the low dimensional spin system $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ which exhibits an astonishing characteristic: an antiferromagnetic ground state that is observed to coexists with a non-magnetic singlet spin state, although these two ground states are expected to be mutually exclusive.

After the introducing part, an overview of neutron scattering is presented in Chapter 2. The underlying theory and the experimental method are outlined within the framework of linear response theory. After this, Chapter 3 gives a short introduction to the muon spin rotation (μSR) technique.

Chapter 4 is focused on the theoretical description of the static and dynamical properties in magnetically ordered systems. As a first step, the basic principles of critical phenomena and scaling theory are reviewed. The second part of the Chapter presents step by step the theoretical background for localised spin systems and for itinerant systems.

In the first part of Chapter 5, we report on the study of critical fluctuations in the weak itinerant ferromagnet Ni_3Al . We have measured the magnetic excitations in the ordered phase as well as in the paramagnetic phase by means of inelastic neutron scattering. **The linewidth of the spin-waves is observed to decrease with decreasing temperature, although the theory for itinerant spin systems predicts the opposite situation.** The magnetic excitations have been interpreted within the framework **mode-mode coupling theory (MMT) for an isotropic ferromagnet.** In this model, the scaling behaviour for the spin fluctuations is expected to behave in a similar way than what was observed in Ni_3Al . In addition, the parametrisation of the linewidth for the critical scattering shows that the dynamical critical exponent $z \simeq 2.5 \pm 0.2$ is close to the value expected for an isotropic Heisenberg model, **proving that critical fluctuations are also important in**

weak-itinerant ferromagnets. Moreover, the temperature dependence of the spin waves compares well with the predictions of MMT. The correlation length in weak itinerant magnets is very large leading to pronounced short range order and to critical fluctuations far away from the ordering temperature T_C . **Our results show that it is necessary to include critical fluctuations in the theory for itinerant magnetism.**

In the second part of Chapter 5, the critical scattering of the itinerant magnet Ni is studied by means of small angle neutron scattering. The predicted $1/Q$ divergence in the longitudinal static susceptibility cannot be observed and tentative explanations are proposed. However, the effect of dipolar forces is clearly seen in the anisotropy of the scattering.

In the first part of Chapter 6 we present an investigation of the high temperature paramagnetic scattering in the localised spin compound EuS. We show that, near the zone boundary, **the linewidth of the spin fluctuations remains finite well above the ordering temperature**, as predicted by the theory based on a Heisenberg model, in strong contradiction to an ideal paramagnet where the scattering is purely incoherent and elastic. **Our results show that the correlations between neighbouring spins persist far away from the ordering temperature.**

Finally, we present a study of the static and dynamical properties of the Si-doped spin-Peierls compound CuGeO_3 . **The basic idea is to understand why two magnetic ground states that are supposed to be mutually exclusive can coexist in the doped compounds.** As a first step, the temperature-concentration phase diagram of the Si-doped compound is investigated by means of neutron scattering and μSR spectroscopy, in order to determine the microscopic distribution of the magnetic and lattice dimerised regions as a function of doping. The analysis of the zero-field muon spectra confirms the spatial inhomogeneity of the staggered magnetisation that characterises the antiferromagnetic superlattice peaks observed with neutrons. In addition, the variation of the macroscopic order parameter with doping can be understood by considering the evolution of the local magnetic moment as well as of the magnetic regions contributing to the muon signal.

As a second step, we present, for selected doped samples, the dispersion of the antiferromagnetic excitations along three symmetry directions. Two important results can be deduced from the analysis of the spin dynamics: the spin gap arising from spatial anisotropy is independent on the doping concentration; moreover the exchange interaction parameters that are extracted from the dispersion curves exhibits values that do not significantly differ from the values of the undoped compound.

The cumulative information given by neutron scattering and μSR have provided an insight on the effect of bond doping in CuGeO_3 . **The introduction of impurities destroys locally the spin-Peierls phase, where the antiferromagnetic (AF) phase sets in. Moreover, the volume fraction of both spin-Peierls and AF phases is observed to vary with doping, whereas the physical properties of the AF phase remain almost unchanged.**

Résumé

Ce travail de thèse est consacré à l'étude des matériaux magnétiques par spectroscopie de neutrons et de muons. Nous avons choisi quatre composés, chacun appartenant à une classe particulière. Le composé intermétallique Ni_3Al a été sélectionné en tant que paradigme des matériaux ferromagnétiques de type itinérant à faible magnétisation. Le Ni était présupposé comme candidat pour l'étude des fluctuations longitudinales dans un métal ferromagnétique. Le composé EuS , ferroaimant de type Heisenberg, a permis l'étude de la diffusion paramagnétique dans un système de spins localisés. Le dernier composé magnétique sur lequel nous avons retenu notre attention est le système à basse dimension $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, dont les propriétés magnétiques sont pour le moins inhabituelles. En effet, en-dessous d'un certain seuil de dopage, une coexistence apparaît entre un état fondamental antiferromagnétique et un état singulet non magnétique, bien que ces deux états fondamentaux sont supposés s'exclure mutuellement.

Après une introduction sur le magnétisme, le Chapitre 2 propose une vue d'ensemble de la diffraction de neutrons. L'accent est mis sur les fondements de la théorie ainsi que sur la méthode expérimentale, en relation avec la physique du solide et sur la base de la théorie de réponse linéaire. La partie préliminaire de ce travail se prolonge par le Chapitre 3, qui donne une brève introduction à la spectroscopie de muons.

Le Chapitre 4 est axé sur la description théorique des propriétés statiques et dynamiques dans les matériaux magnétiques ordonnés. Dans un premier temps, les phénomènes critiques ainsi que les bases de la théorie d'échelle (scaling theory) sont succinctement présentés. La seconde partie du Chapitre 4 décrit successivement les fondements théoriques propres aux systèmes de spins localisés, puis ceux spécifiques aux systèmes de spins itinérants.

La première partie du Chapitre 5 est dédiée à l'étude des fluctuations critiques dans le composé Ni_3Al , un système de spins itinérants à faible aimantation. Nous avons mesuré les fluctuations de spin dans la phase ordonnée ainsi que dans la phase paramagnétique par diffusion inélastique de neutrons. Ces excitations ont été interprétées en parallèle, sur la base de la théorie des spins itinérants ainsi que par la théorie de "mode-mode coupling" (MMT), dans l'hypothèse d'un matériau ferromagnétique isotrope. L'analyse de la largeur de ligne des fluctuations à la température de transition fournit un exposant critique dynamique $z \simeq 2.45 \pm 0.2$ proche de la valeur prévue par le modèle isotrope de Heisenberg, montrant par-là que

les fluctuations critiques sont aussi importantes dans les systèmes de spins itinérants à faible aimantation. En outre, la dépendance en température des ondes de spin s'accorde avec les prédictions de la MMT. De plus, nous observons que la longueur de corrélation dans les composés itinérants à faible aimantation est importante. Ceci implique un ordre magnétique accentué à courte distance, ainsi que la présence de fluctuations critiques bien au-delà de la température de transition magnétique T_C . Ces résultats expérimentaux indiquent par conséquent qu'il est nécessaire d'inclure des fluctuations critiques dans la théorie du magnétisme itinérant.

Dans la seconde partie du Chapitre 5, les fluctuations critiques dans le Ni sont étudiées par diffusion de neutrons à petits angles. La divergence en $1/Q$ de la susceptibilité longitudinale prévue par la théorie n'a pu être observée, et quelques explications sont proposées. Cependant, l'effet de l'interaction dipolaire a été mis en évidence dans l'anisotropie des spectres de neutrons.

Dans la première partie du Chapitre 6 nous présentons une étude de la diffusion paramagnétique à haute température dans le composé EuS, dont les spins sont localisés sur les ions Eu^{2+} . Proche du bord de la zone de Brillouin, la largeur de ligne des fluctuations de spin reste finie bien au-delà de la température de transition, comme prévu par le modèle théorique fondé sur un système magnétique de type Heisenberg. Ce résultat est en opposition avec le cas d'un matériau paramagnétique idéal, où l'on s'attend à un signal de type purement incohérent et élastique.

Pour terminer le Chapitre sur les systèmes de spins localisés, nous présentons une étude des propriétés statiques puis dynamiques du composé spin-Peierls CuGeO_3 dopé au silicium. Dans un premier temps, les mesures complémentaires de diffraction neutronique et de spectroscopie de muons permettent de constituer le diagramme de phase température-concentration du composé dopé au silicium; le but étant de déterminer la distribution microscopique des zones magnétiques ainsi que celles des zones dimérisées en fonction du dopage.

L'analyse des spectres de muons en champ nul confirme l'inhomogénéité spatiale de la magnétisation dans la phase antiferromagnétique; celle-ci a été au préalable caractérisée via les pics antiferromagnétiques de surstructure observés par neutrons. D'autre part, la variation du paramètre d'ordre macroscopique en fonction du dopage peut s'expliquer par l'évolution du moment magnétique local ainsi que par les volumes des différentes zones qui contribuent au signal du muon. Dans un deuxième temps, nous avons sélectionné quelques échantillons dans lesquels nous avons mesuré la dispersion des excitations antiferromagnétiques, le long de trois directions de symétrie. L'analyse de la dynamique de spins dans les composés dopés fournit deux résultats majeurs: le gap de spin est indépendant de la concentration du dopage, du moins dans l'intervalle expérimental, et s'explique par l'anisotropie des intégrales d'échange entre les ions de Cu^{2+} . En outre, les paramètres d'échange qui sont extraits des courbes de dispersion présentent des valeurs comparables à celles du composé non dopé.