



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-17-0020

Frustrované kovové magnetické systémy

Zodpovedný riešiteľ **doc. RNDr. Slavomír Gabáni, PhD.**

Príjemca

Ústav experimentálnej fyziky SAV, v. v. i.

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Ústav experimentálnej fyziky SAV, v. v. i.

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

Helmholtz-Zentrum-Berlin, Berlin, Germany

Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Dresden, Germany

Graduate School of Science, University of Hyogo, Hyogo, Japan

Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Udeľené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

Žiadne

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

Počas riešenia projektu v období 8/2018 - 12/2022 bolo publikovaných 63 článkov (2 x Scientific Reports, 11 x Physical Review, 2 x Journal of Alloys and Compounds, 1 x ACS Applied Nano Materials) a v roku 2023 boli publikované 3 články. Z nich sú vybrané tie, ktoré úzko súvisia s cieľmi projektu a zhrňujú jeho výsledky:

- [1] Mat. Orendáč, S. Gabáni, E. Gažo, G. Pristáš, N. Shitsevalova, K. Siemensmeyer, K. Flachbart: Rotating magnetocaloric effect and unusual magnetic features in metallic strongly anisotropic geometrically frustrated TmB4. Scientific Reports 8, 10933 (2018), DOI: 10.1038/s41598-018-29399-2
- [2] A.L. Khoroshilov, V.N. Krasnorussky, K.M. Krasikov, A.V. Bogach, V.V. Glushkov, S.V. Demishev, N.A. Samarin, V.V. Voronov, N.Yu. Shitsevalova, V.B. Filipov, S. Gabáni, K. Flachbart, K. Siemensmeyer, S.Yu. Gavrilkin, N.E. Sluchanko: Maltese cross anisotropy in Ho_{0.80}Lu_{0.20}B₁₂ antiferromagnetic metal with dynamic charge stripes. Physical Review B 99, 174430 (2019), DOI: 10.1103/PhysRevB.99.174430
- [3] E. Jurčišinová, M. Jurčišin: Consequences of residual-entropy hierarchy violation for behavior of the specific heat capacity in frustrated magnetic systems: An exact theoretical analysis. Physical Review E 99, 042151 (2019), DOI: 10.1103/PhysRevE.99.042151
- [4] S. Gabáni, K. Flachbart, K. Siemensmeyer, T. Mori: Magnetism and superconductivity of

rare earth borides.

- Journal of Alloys and Compounds 821, 153201 (2020), DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153201
- [5] E. Jurčišinová, M. Jurčišin: Prediction of the existence of a spin-liquid-like phase in the antiferromagnetic J1-J2 spin-1/2 system on the body-centered cubic lattice.
Physical Review B 101, 214443 (2020), DOI: 10.1103/PhysRevB.101.214443
- [6] Mat. Orendáč, P. Farkašovský, L. Regeciová, S. Gabáni, G. Pristáš, E. Gažo, J. Bačkai, P. Diko, A. Dukhnenko, N. Shitsevalova, K. Siemensmeyer, K. Flachbart: Tuning the magnetocaloric effect in Lu doped frustrated Shastry-Sutherland system TmB4.
Physical Review B 102, 174422 (2020), DOI: 10.1103/PhysRevB.102.174422
- [7] K. Krasikov, V. Glushkov, S. Demishev, A. Khoroshilov, A. Bogach, V. Voronov, N. Shitsevalova, V. Filipov, S. Gabáni, K. Flachbart, K. Siemensmeyer, N. Sluchanko: Suppression of indirect exchange and symmetry breaking in the antiferromagnetic HoB12 with dynamic charge stripes.
Physical Review B 102, 214435 (2020), DOI: 10.1103/PhysRevB.102.214435
- [8] M. Orendáč, S. Gabáni, P. Farkašovský, E. Gažo, J. Kačmarčík, M. Marcin, G. Pristáš, K. Siemensmeyer, N. Shitsevalova, K. Flachbart: Ground state and stability of the fractional plateau phase in metallic Shastry–Sutherland system TmB4.
Scientific Reports 11, 6835 (2021), DOI: 10.1038/s41598-021-86353-5
- [9] B. Z. Malkin, E. A. Goremychkin, K. Siemensmeyer, S. Gabáni, K. Flachbart, M. Rajnák, A. L. Khoroshilov, K. M. Krasikov, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filipov, N. E. Sluchanko: Crystal-field potential and short-range order effects in inelastic neutron scattering, magnetization, and heat capacity of the cage-glass compound HoB12.
Physical Review B 104, 134436 (2021), DOI: 10.1103/PhysRevB.104.134436
- [10] E. Jurčišinová, M. Jurčišin: Interaction-generated frustration in the ferromagnetic spin system on the kagome lattice: Exact analysis on the star kagomelike recursive lattice.
Physical Review E 104, 044121 (2021), DOI: 10.1103/PhysRevE.104.044121
- [11] E. Jurčišinová, M. Jurčišin, M. Menkyna, R. Remecký: Evidence for enhancement of anisotropy persistence in kinematic magnetohydrodynamic turbulent systems with finite-time correlations.
Physical Review E 104, 015101 (2021), DOI: 10.1103/PhysRevE.104.015101
- [12] P. Farkašovský, L. Regeciová: Ground state and thermodynamic properties of the coupled double-Ising model: Application to rare-earth tetraborides.
Journal of Physics: Condensed Matter 34, 435802 (2022), DOI: 10.1088/1361-648X/ac8bbf
- [13] L. Regeciová, P. Farkašovský: The influence of double-exchange and Heisenberg interaction on magnetization processes in rare-earth tetraborides.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 546, 168780 (2022), DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168780
- [14] M. V. Ale Crivillero, J. C. Souza, V. Hasse, M. Schmidt, N. Shitsevalova, S. Gabáni, K. Siemensmeyer, K. Flachbart, S. Wirth: Detection of surface states in quantum materials ZrTe2 and TmB4 by Scanning Tunneling Microscopy.
Condensed Matter 8, 9 (2023), DOI: 10.3390/condmat8010009

Uplatnenie výsledkov projektu

Výsledky projektu majú význam v oblasti základného výskumu kvantových magnetov a frustrovaných systémov.

Dôkazom je vyše 100 citácií na články publikované v období riešenia projektu 8/2018-12/2022.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Projekt sa zaoberal štúdiom vplyvu tlaku (Cieľ 1), vplyvu rýchlosťi zmeny pola (Cieľ 2) a vplyvu legovania (Cieľ 3A) na vybrané kovové frustrované magnetické systémy (K-FMS) ako aj štúdiom ich anizotropie (Cieľ 4), magnetických excitácií (Cieľ 5) a teoretických modelov (Cieľ 6). Riešiteľský kolektív z ÚEF SAV, v. v. i. a PF UPJŠ sa zaoberal realizáciou meraní makroskopických vlastností a SP-STM (Cieľ 3B) pomocou spoločnej infraštruktúry, ako aj teoretickou interpretáciou získaných výsledkov a modelovaním K-FMS.

Cieľ 1: Na základe teplotných (1.8-300 K) a poľových (0-6 T) závislostí elektrickej rezistivity meraných pri rôznom tlaku (0-3 GPa), bol podrobne skúmaný jeho vplyv na ErB4 ($T_{N1} \approx 15.5$ K) a HoB4 ($T_{N1} \approx 7.4$ K) a porovnaný s predošlými meraniami na TmB4 ($T_{N1} \approx 11.7$

K). Zistilo sa, že v prípade ErB4 rastie kritická teplota TN1 vplyvom rastúceho tlaku 8-krát pomalšie ako u TmB4 resp. HoB4, pričom ide o systémy s rovnakou kryštálovou a elektrónovou štruktúrou. V prípade HoB4, veľkosť TN2 klesá s rastúcim tlakom, čo je opačné správanie ako v prípade TN2 TmB4. Zároveň bol po prvýkrát študovaný vplyv jednoosového tlaku na interakciu medzi spinmi v Shastryho-Sutherlandovej mriežke (SSL) TmB4 meraním magnetizácie do 0.3 GPa a v poli do 7 T.

Ciel 2: Bol podrobne študovaný základný stav a stabilita zlomkového platô s hodnotou $M/MSAT = 1/8$ (FPP – Fractional Plateau Phase) v TmB4. Merania magnetizácie (M) ukazujú, že stavy FPP sú termodynamicky stabilné, keď je vzorka chladená v konštantnom magnetickom poli H z paramagnetického do usporiadanejho stavu. Na druhej strane sa zdajú byť tieto stavy po ochladení v nulovom poli a následnom magnetovaní metastabilné, pretože v takom prípade sa zlomkové platô pozorujú iba ak $M(H)$ najprv dosiahne hodnoty blízke $M/MSAT = 1/2$ (HPP – Half Plateau Phase). Stavy FPP sú úzko zviazané so stavmi HPP, prepájajú stavy HPP s antiferomagnetickou (AF) Néelovou fázou a sú veľmi závislé na termodynamickej histórii. Silná isingovská anizotropia a veľké rozdiely v magnetickej štruktúre medzi HPP a AF Néelovou fázou potláčajú rýchlu relaxáciu (spin flips) pri prechode z jednej fázy do druhej. Zdá sa, že FPP sprostredkúva tento prechod medzi AF a HPP fázou, keďže jej štruktúra vykazuje črty oboch fáz.

Ciel 3B: Výsledným cieľom tejto aktivity bolo pozorovať na dvojrozmernej SSL magnetickú štruktúru, ktorá by sa mala formovať v podobe pásových domén pozostávajúcich z dimérov atómov vzácných zemín (Tm, Er). Tento cieľ bol realizovaný pomocou spinovo-polarizovaného STM zariadenia, v ktorom musela byť najprv vzorka štiepaná in-situ pri nízkych teplotách (77 K), čo je v prípade veľmi tvrdých tetraboridov náročný proces. Najprv bola pozorovaná topografia a spektroskopia atomárne hladkého povrchu TmB4 pri 4.6 K pomocou volfrámového hrotu, neskôr na systéme ErB4 pri 1 K a v poli 0-3 T pomocou nemagnetického zlatého či magnetického chrómového hrotu. Ciel 3A: Bol podrobne študovaný vplyv legovania na MCE v TmB4 a anizotropiu v HoB12, ErB12 a TmB12.

Ciel 4: V systéme TmB4 bola pozorovaná výrazná anizotropia isingovského typu, ktorú najlepšie demonštrujú výrazne odlišné fázové diagramy získané z meraní makroskopických vlastností pozdĺž dvoch smerov $H // [001]$ a $H // [110]$. To viedlo k tomu, že po prvýkrát bol študovaný rotačný magnetokalorický jav (R-MCE) v K-FMS TmB4 a prvýkrát vôbec bol tento jav experimentálne overený. Anizotropia základného AF stavu v izotropnej fcc kryštalografickej štruktúre dodekaboridov HoB12, ErB12 a TmB12 pochádza z redistribúcie vodivostných elektrónov do význačných kryštalografických smerov a vytvárania dynamických pásov nábojovej hustoty. Vo výslednom magnetickom uhlovom fázovom diagrame bola po prvýkrát pozorovaná závislosť v tvare tzv. Maltézskeho kríža.

Ciel 5: Štúdium magnetických excitácií metódou neutrónovej difracie sa realizovalo v HZB Berlín a JINR Dubna. Systém HoB12 ($TN = 7.4$ K) bol detailne študovaný meraním nepružného neutrónového rozptylu (INS) v teplotnom intervale 3-300 K. Z nameraných spektier boli určené hodnoty excitácií kryštálového poľa (CF) v paramagnetickom a AF stave. Z analýzy INS spektra bola určená hodnota molekulárneho poľa v AF stave, nájdené efekty usporiadania na krátku vzdialenosť a tiež ukázaná dominantná úloha vodivostných elektrónov pri formovaní potenciálu CF. Ciel 6: Čo sa týka časti teoretického štúdia magnetizačných procesov a termodynamiky K-FMS na báze tetraboridov vzácných zemín je možné konštatovať, že ciele projektu boli v plnom rozsahu splnené. Boli rozpracované nové mikroskopické modely pre popis týchto systémov, pomocou ktorých sa dokázalo veľmi realisticky popísť formovanie magnetizačných platô so zlomkovými hodnotami magnetizácie ako aj vplyv legovania na magnetokalorický jav. V rámci presne riešiteľných modelov na príslušných rekurzívnych mriežkach boli študované magnetické a termodynamické vlastnosti zodpovedajúcich geometricky frustrovaných magnetických systémov (s bcc aj fcc kryštalickou štruktúrou).

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The project dealt with the study of the effect of pressure (Aim 1), the speed of field change (Aim 2) and of doping (Aim 3A) on selected metallic frustrated magnetic systems (M-FMS) as well as the study of their anisotropy (Aim 4), magnetic excitations (Aim 5) and theoretical models (Aim 6). Research team from IEP SAS and FS UPJS dealt with the implementation of measurements of macroscopic properties and SP-STM (Aim 3B) using a common

infrastructure, as well as theoretical interpretation of the obtained results and M-FMS modeling. Aim 1: Based on temperature (1.8-300 K) and field (0-6 T) dependences of electrical resistivity measured at different pressure (0-3 GPa), its effect on ErB₄ ($T_N \approx 15.5$ K) and HoB₄ ($T_N \approx 7.4$ K) and compared with previous measurements on TmB₄ ($T_N \approx 11.7$ K). It was found that in the case of ErB₄, the critical temperature T_N increases 8 times slower than in TmB₄ or HoB₄, while these are systems with the same crystal and electronic structure. In the case of HoB₄, the value of T_N decreases with increasing pressure, which is the opposite behavior to the case of T_N of TmB₄. At the same time, the influence of uniaxial pressure on the interaction between spins in the Shastry-Sutherland lattice (SSL) TmB₄ was studied for the first time. Aim 2: The ground state and stability of the fractional plateau with the value of $M/MSAT = 1/8$ (FPP – Fractional Plateau Phase) in TmB₄ was studied in detail. Magnetization (M) measurements show that the FPP states are thermodynamically stable when the sample is cooled in a constant magnetic field H from the paramagnetic to the ordered state. On the other hand, these states seem to be metastable after cooling in zero field and subsequent magnetization, because in that case fractional plateaus are observed only if M(H) first reaches values close to $M/MSAT = 1/2$ (HPP – Half Plateau Phase). The FPP states are closely associated with the HPP states, connecting the HPP states to the antiferromagnetic (AF) Néel phase and strongly dependent on the thermodynamic history. The strong Ising anisotropy and the large differences in the magnetic structure between the HPP and AF Néel phase suppress fast relaxation (spin flips) during the transition from one phase to the other. FPP appears to mediate this transition between the AF and HPP phases, as its structure exhibits features of both phases. Aim 3B: The resulting goal of this activity was to observe a magnetic structure on a two-dimensional SSL, which should be formed in the form of stripe domains consisting of dimers of rare earth atoms (Tm, Er). This goal was realized using a spin-polarized STM device, in which the sample first had to be cleaved in-situ at low temperatures (77 K), which is a demanding process in the case of very hard tetraborides. First, the topography and spectroscopy of the atomically flat TmB₄ surface was observed at 4.6 K using a tungsten tip, later on the ErB₄ system at 1 K and in the 0-3 T field using a non-magnetic gold or magnetic chromium tip, respectively. Aim 3A: The effect of doping on MCE in TmB₄ and anisotropy in HoB₁₂, ErB₁₂ and TmB₁₂ was studied in detail. Aim 4: Pronounced Ising-type anisotropy was observed in the TmB₄ system, best demonstrated by the significantly different phase diagrams along the two H // [001] and H // [110] directions. This led to the fact that the rotational magnetocaloric effect in M-FMS TmB₄ was studied for the first time and this phenomenon was verified experimentally for the first time. The anisotropy of the AF ground state in the isotropic fcc crystallographic structure of the dodecaborides HoB₁₂, ErB₁₂ and TmB₁₂ originates from the redistribution of conduction electrons along the distinguished crystallographic directions and the formation of dynamic charge stripes. In the resulting magnetic angular phase diagram, a dependence in the form of the Maltese cross was observed for the first time. Aim 5: The study of magnetic excitations by the neutron diffraction method was carried out at HZB Berlin and JINR Dubna. The HoB₁₂ system ($T_N = 7.4$ K) was studied in detail by measuring inelastic neutron scattering (INS) in the temperature range 3-300 K. The values of crystal field (CF) excitations in the paramagnetic and AF states were determined from the measured spectra. From the analysis of the INS spectrum, the value of the molecular field in the AF state was determined, the short-range ordering effects were found, and the dominant role of conduction electrons in the formation of the CF potential was also shown. Aim 6: Concerning the part of theoretical study of magnetization processes and thermodynamics of frustrated magnetic systems on the base of rare-earth tetraborides we can state that project goals have been completely fulfilled. There have been elaborated new microscopic models for the description of these systems using which it was able to describe very realistically formation of magnetization plateaus with fractional magnetization as well as the influence of dilution on the magnetocaloric effect. The magnetic and thermodynamic properties of the corresponding geometrically frustrated magnetic systems (with bcc as well as fcc crystalline structure) were studied within the framework of exactly solvable models on the respective recursive lattices.