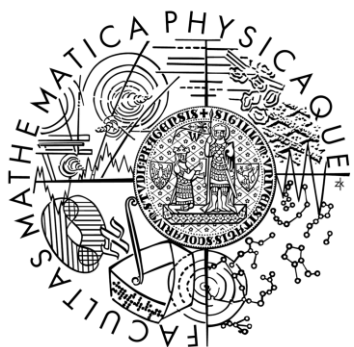


title:

Meteorites, Refrigerants, and Crystals: A collection of projects investigating Frustrated Magnetic Systems

podtitul:

Studium frustrovaných magnetických systémů – od přípravy po neutronovou difrakci



Topics of student projects in the frame of current research of rare-earth oxides at the Department of Condensed Matter Physics:

Témata studentských projektů v rámci současného studia vzácných oxidů na Katedře fyziky kondenzovaných látek:

Příprava monokrystalů ze sérií $\text{Er}_2\text{Ti}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_7$ a $\text{Lu}_2\text{Ti}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_7$ pro experiment neutronové difrakce

Geometricky frustrovaná mříž 227 oxidů – analýza experimentálních dat

Příprava monokrystalů ze série $\text{A}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($A =$ prvek vzácných zemin; La - Lu)

Testing the adiabatic demagnetisation cooling potential of the spin-liquid pyrochlore iridate $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

Can kitchen-chemistry help solve a cutting-edge physics problem?

Frustrated magnetism and magnetic cooling in $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

Inspiration from the Heavens: Crystal Growth of Meteorite-identified frustrated magnet $\text{FeAl}_{12}\text{O}_{19}$

Příprava monokrystalů ze sérií $\text{Er}_2\text{Ti}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_7$ a $\text{Lu}_2\text{Ti}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_7$ pro experiment

neutronové difrakce

studentský projekt 2021/2022 květen

Úvod:

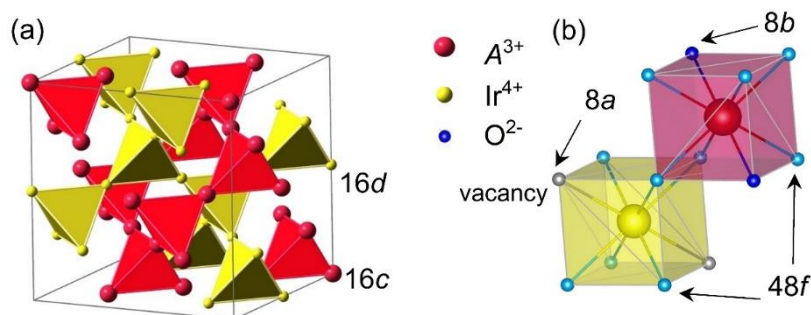
Kubické vzácno-zeminné oxidy jsou systematicky studovány pro jejich často exotické krystalografické a elektronové vlastnosti. V těchto materiálech byly pozorovány rozmanité základní stavy, magnetické struktury, a předpovídány komplexní elektronové, magnetické a dokonce topologické vlastnosti určené vzájemným působením elektron-elektronových korelací a spin-orbitální interakce. Geometrická frustrace magnetických momentů na krystalografických pozicích (Obr. 1) rovněž nabízí široké pole pro vědecká zkoumání těchto oxidů. Zájemce o projekt bude o studované problematice důkladně informován vedoucím projektu.

Cíle:

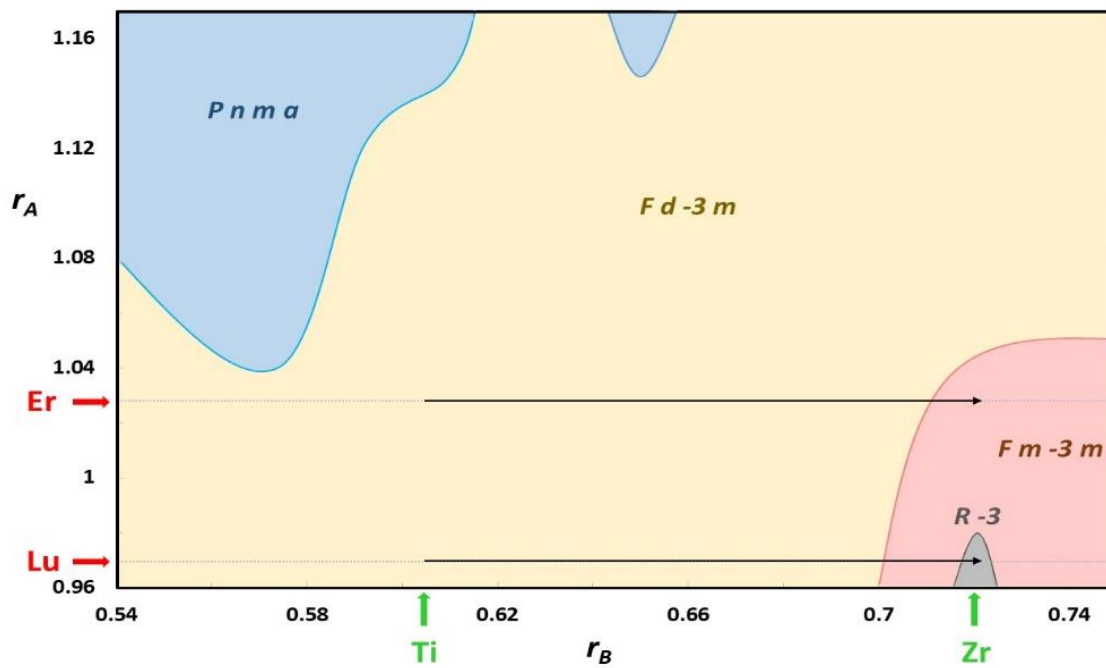
Cíl projektu spočívá v **přípravě monokrystalů ze sérií $\text{Er}_2\text{Ti}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_7$ and $\text{Lu}_2\text{Ti}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_7$** ($0 < x < 1$) a jejich základní charakterizaci. Tyto materiály budou studovány pomocí **neutronového rozptylu v JRR-3, Tokai, Japonsko**. Příslušný experiment neutronové difrakce je přijat k realizaci; předběžný termín uskutečnění experimentu: podzim 2022. Hlavním cílem zmíněného experimentu je sledovat vývoj krystalové struktury v rámci studovaných sérií (Obr. 2).

Metodologie:

Monokrystaly budou připraveny z prekurzorů – stechiometrická směs oxidů Er_2O_3 , Lu_2O_3 , TiO_2 a ZrO_2 – s využitím optické/laserové pece a tzv. metody plovoucí horké zóny. Nástroje pro přípravu prekurzorů a zmíněné pece jsou k dispozici na půdě MGML.eu a *Katedry fyziky kondenzovaných látek*. Připravené materiály budou charakterizovány pomocí práškové a Laueho rentgenové difrakce, elektronového mikroskopu, případně na nich bude provedeno měření magnetizace a měrného tepla.



Obr.1. Krystalová struktura oxidu $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, tzv. pyrochlorová struktura. a) mříž kationtů. b) okolí kationtů tvořené anionty kyslíku a vakancemi.



Obr. 2. Schematický fázový diagram strukturálních typů v připravovaných sériích. Šipky naznačují přechod mezi strukturálními typy ve studovaných materiálech.

Více informací: RNDr. Milan Klicpera, Ph.D.

mi.klicpera@mag.mff.cuni.cz

Geometricky frustrovaná mříž 227 oxidů – analýza experimentálních dat

studentský projekt 2021/2022 květen

Úvod:

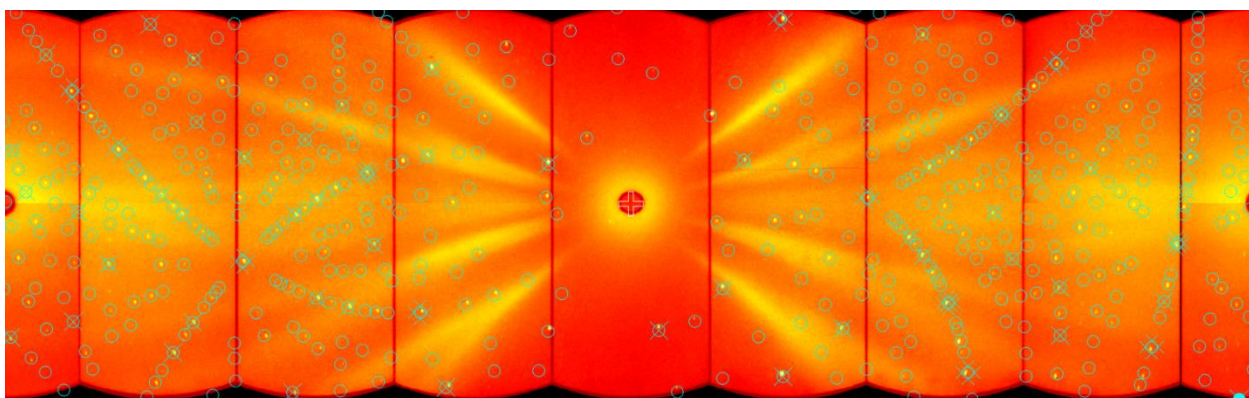
Kubické vzácno-zeminé oxidy $A_2B_2O_7$, kde A značí vzácnou zeminu a B je přechodový kov nebo prvek z hlavní skupiny, jsou systematicky studovány pro jejich často exotické krystalografické a elektronové vlastnosti. V těchto materiálech byly pozorovány rozmanité základní stavy, magnetické struktury, a předpovídány elektronové, magnetické a dokonce topologické vlastnosti určené vzájemným působením elektron-elektronových korelací a spin-orbitální interakce. Geometrická frustrace magnetických momentů na krystalografických pozicích A a/nebo B rovněž nabízí široké pole pro vědecká zkoumání těchto oxidů.

Cíle:

Projekt spočívá v základní **charakterizaci nově připravených polykrystalů a zejména monokrystalů** z rodiny $A_2B_2O_7$, konkrétně $Er_2Zr_2O_7$, $Tm_2Zr_2O_7$ a $Yb_2Zr_2O_7$. Důležitý cíl představuje analýza dat Laueho **neutronového rozptylu**.

Metodologie:

Připravené materiály budou charakterizovány metodami **rentgenové difrakce a skenovací elektronové mikroskopie**. Experimentální data budou analyzována a zpracována v programu FullProf. Data získaná z experimentu **neutronové difrakce** (Obr. 1) budou analyzována programem Esmeralda Laue suite.



Obr. 1: Laue neutronová difrakce a simulace reflexí monokrystalu $Er_2Ti_2O_7$.

Více informací: *RNDr. Milan Klicpera, Ph.D.*

mi.klicpera@mag.mff.cuni.cz

Příprava monokrystalů ze série $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($A =$ prvek vzácných zemin; La - Lu)

studentský projekt 2021/2022 květen

Úvod:

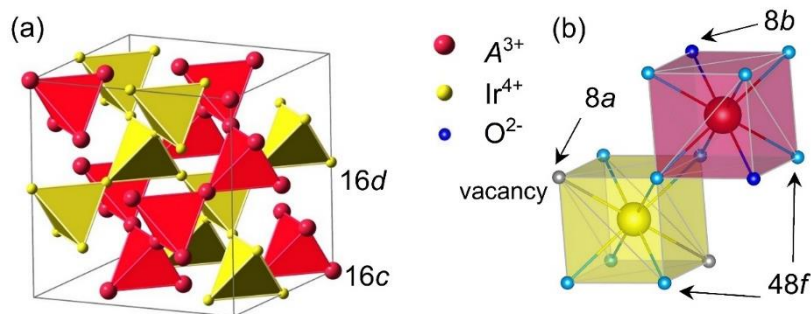
Kubické vzácno-zeminné oxidy jsou systematicky studovány pro jejich často exotické krystalografické a elektronové vlastnosti. V těchto materiálech byly pozorovány rozmanité základní stavy, magnetické struktury, a předpovídány komplexní elektronové, magnetické a dokonce topologické vlastnosti určené vzájemným působením elektron-elektronových korelací a spin-orbitální interakce. Geometrická frustrace magnetických momentů na krystalografických pozicích (Obr. 1) rovněž nabízí široké pole pro vědecká zkoumání těchto oxidů. Zájemce o projekt bude o studované problematice důkladně informován vedoucím projektu.

Cíle:

Projekt cílí na **přípravu vzácnozeminných monokrystalů $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$** ($A =$ La - Lu) a jejich základní chemickou a strukturní charakterizaci. Jen několik $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ oxidů bylo připraveno ve formě monokrystalu, přičemž studium právě monokrystalů je zásadní pro plné pochopení často komplexních a exotických vlastností těchto materiálů. Připravené monokrystaly budou studovány laboratorními metodami, např. magnetizace, měrné teplo, elektrický odpor. Následné studium mikroskopických vlastností bude realizováno ve velkých výzkumných infrastrukturách; zejména rozptyl rentgenových paprsků (**synchrotronového záření**) umožňuje detailní studium jejich chování.

Metodologie:

Monokrystaly budou připraveny pomocí tzv. metody **růstu z fluxu** – stechiometrická směs oxidů $A_2\text{O}_3$ a IrO_2 bude smíchána s vhodným fluxem a reagována při vysokých teplotách. Nástroje pro přípravu prekurzorů jsou k dispozici na půdě MGML.eu a *Katedry fyziky kondenzovaných látek*. Připravené materiály budou charakterizovány pomocí práškové a především Laueho rentgenové difrakce, elektronového mikroskopu, a následně na nich bude provedeno měření magnetizace a měrného tepla.



Obr.1. Krystalová struktura oxidu $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, tzv. pyrochlorová struktura. a) mříž kationtů. b) okolí kationtů tvořené anionty kyslíku a vakancemi.

Více informací: *RNDr. Milan Klicpera, Ph.D.*

mi.klicpera@mag.mff.cuni.cz

Testing the adiabatic demagnetisation cooling potential of the spin-liquid pyrochlore iridate Pr₂Ir₂O₇

Adiabatic demagnetisation refrigeration is a niche method of cooling to very low temperatures, without the need for complex cryogenic fluid systems. It utilises the entropy increase associated with a magnetic material going from a field-polarised state, to a paramagnetic state, under adiabatic conditions, to drive a temperature decrease.

For a material to have a reasonable cooling power, two things are required:

1. It must have magnetic ions with spins that remain dynamic down to extremely low temperatures (< 0.1 K).
2. It should have a high density of magnetic ions.

Remaining dynamic is unusual, as interactions between spins typically cause the system to order into a static ground-state (e.g. a ferromagnetic or antiferromagnetic state), or freeze into a disordered but static state (a spin-glass) at a temperature similar to the interaction strength. Increasing the density of magnetic ions, pushes the ions closer together which typically increases interaction strengths too.

Current industrially used materials are water containing rare-earth salts, with magnetic ions spaced far apart to reduce the interaction strength. To increase cooling power, a higher density of magnetic ions is needed. *Frustrated magnets* are systems that use the geometry of the magnetic lattice to prevent magnetic order [1]. The pyrochlore iridate Pr₂Ir₂O₇ is a frustrated magnet that doesn't magnetically order [2], and this project will test it's potential as an adiabatic demagnetisation refrigerant.

The project will involve:

1. Low-temperature magnetocalorimetry, to characterise the changes in magnetic entropy of Pr₂Ir₂O₇ in zero-field, and when field is applied. The expected cooling power will then be calculated (Fig. 1a).
2. Testing the ability to adiabatically cool by demagnetisation (Fig. 1b).
3. [Possible extension as Bachelor project] Synthesis of new Pr₂Ir₂O₇ crystals, and other frustrated magnets.

[1] Tokiwa, Y. *et al.* Frustrated magnet for adiabatic demagnetization cooling to milli-Kelvin temperatures. *Commun. Mater.* **2**, 42 (2021).

[2] Nakatsuji, S. *et al.* Metallic spin-liquid behavior of the geometrically frustrated kondo lattice Pr₂Ir₂O₇. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 087204 (2006).

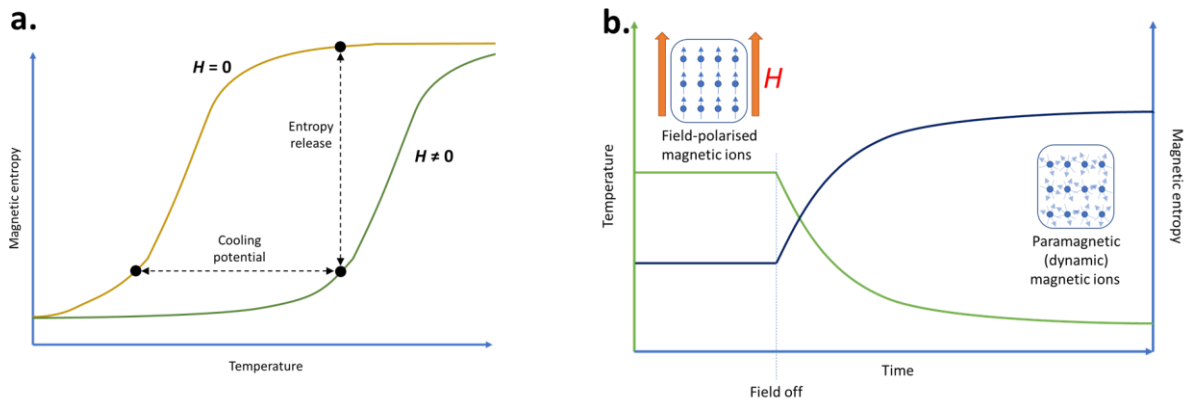


Fig. 1. a. The expected magnetic entropy behaviour of a frustrated magnet, with a shift of the entropy to high temperature when a field is applied. **b.** the possibility to use the entropy change when switching field to adiabatically cool a sample.

Project supervisors: Milan Klicpera

mi.klicpera@mag.mff.cuni.cz

Ross Colman

ross.colman@mag.mff.cuni.cz

Jan Prokleška

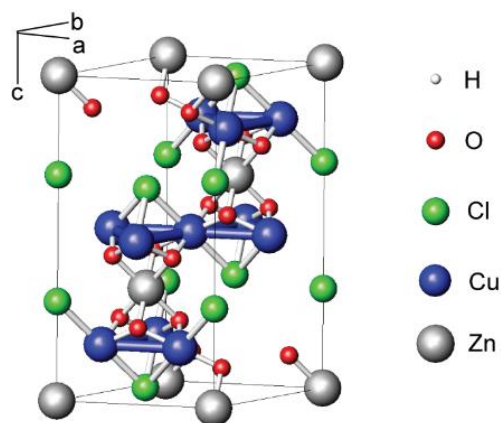
prokles@mag.mff.cuni.cz

Can kitchen-chemistry help solve a cutting-edge physics problem?

Supervisor: Ross H. Colman

Magnetic materials are a nice playground for testing our understanding of physics, as relatively simple interactions build up to complex magnetic properties, depending on how the magnetic atoms are arranged in the material's crystalline lattice. If we arrange the magnetic atoms such that the overall interaction is frustrated, where pair-wise interactions can't all be satisfied at the same time, we often get unexpected ground-state properties.

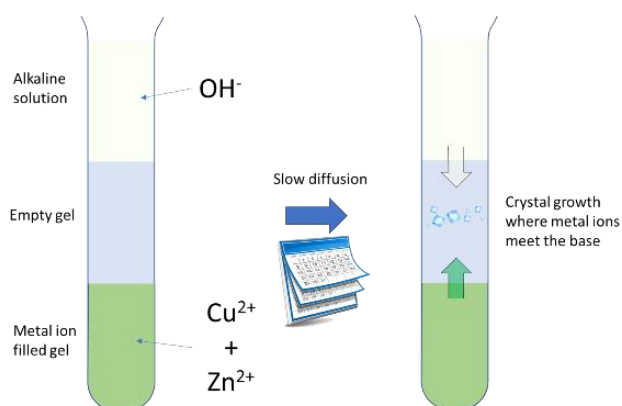
One of these unusual magnetic ground-states, is a quantum spin-liquid. The quantum spin-liquid state is predicted for a Kagome lattice of antiferromagnetically coupled low spin-state ions, but the exact properties are notoriously difficult to predict as they are strongly dependent on the method used for the theoretical calculations.



One material, that has the right arrangement of ions to test the model in real-life is the mineral Herbertsmithite, $\gamma\text{-Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. It can be synthesised as a single crystal by high-temperature hydrothermal recrystallisation, and has been extensively studied since it was first prepared in 2006.

Despite 18 years of intensive study and more than 136 papers written about Herbertsmithite, the ground-state still remains a contentious issue because of a small complication with the way the crystal samples are grown. During the crystallisation process, the formation of defects is inevitable (e.g. Zn^{2+} and Cu^{2+} swapping positions every now and again) [1,2]. These defects create a big problem in magnetic property measurements, because at very low temperatures they dominate the observed signals – masking the true physics of the Kagome lattice frustration and the properties of the quantum spin liquid ground-state. Defects form in higher concentrations when the material is crystallised at high temperatures, happening about once every 17 unit cells at the temperatures of the current crystal synthesis route. If the crystals can instead be grown at room temperature, the defect concentration is expected to be more than an order of magnitude smaller.

An old, and rarely used crystal growth technique – using slow diffusion through gels [3,4] – may be a solution to this problem. Initial tests using silicate gels hasn't worked due to sensitivity of the gel to the pH level needed for the crystallisation. Instead, this project will attempt to use gelatin based gels (identical to that use in food preparation) to



achieve crystal growth. An unrelated study has found that food gelatine may be just right for growing the material we want [5]. The project will involve setting up an extensive series of tests using varying gel thickness and solution concentrations. The tests will be monitored to identify the setup that leads to the best crystals, and then will be used to prepare crystals with different Cu:Zn ratios.

The Cu:Zn ratio will be determined using crystallography and spectroscopic techniques, and defect concentrations will be determined using temperature dependent magnetometry.

References:

- [1] A. Olariu, P. Mendels, F. Bert, et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 087202 (2008).
- [2] D. E. Freedman, T. H. Han, A. Prodi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16185 (2010).
- [3] A. R. Patel and A. Venkateswara Rao, *Bull. Mater. Sci.* **4**, 527 (1982).
- [4] L. Dong, T. Besara, A. Henderson, et al., *Cryst. Growth Des.* **17**, 5170 (2017).
- [5] C. J. S. Ibsen, B. F. Mikladal, U. B. Jensen, et al., *Chem. - A Eur. J.* **20**, 16112 (2014).

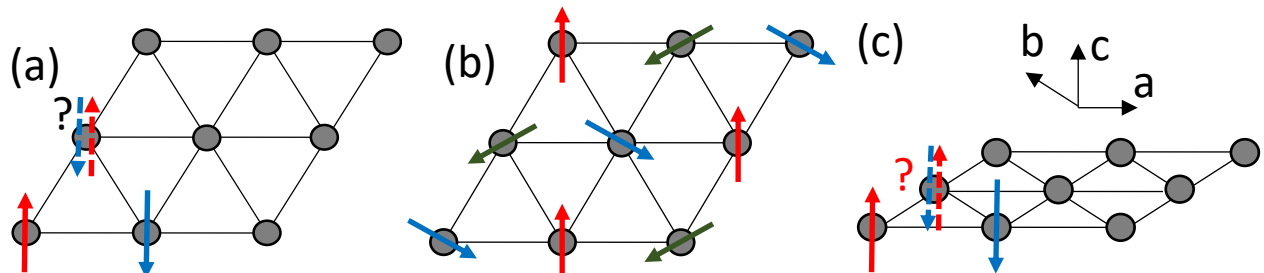
Frustrated magnetism and magnetic cooling in NdMgAl₁₁O₁₉

Supervisor: Gaël Bastien

Magnetism is a fascinating research area, because it is a nice playground to study many body physics and statistical mechanics, with potential uses in electronics, energy production or even refrigeration.

Frustrated magnets are magnetic materials where all the magnetic interactions cannot be simultaneously satisfied, implying a competition between various magnetic phases. One of the most studied examples of frustrated magnets is the triangular lattice antiferromagnet, consisting of magnetic moments on a two-dimensional triangular lattice with magnetic interactions favoring opposite alignment for neighboring spins (see Figure). In a few rare cases, such as the compound NdMgAl₁₁O₁₉, the magnetic moments point preferably out of the plane of the triangles [1]. This anisotropy combined with the magnetic frustration prevents the formation of an ordered state and it may lead to the **emergence of quantum states of matter such as a quantum spin liquid** [2]. These magnetic states are characterized by long range magnetic correlations and quantum entanglement despite an absence of magnetic ordering. They may be **relevant for applications in quantum computing**.

Our preliminary characterization of magnetic properties of NdMgAl₁₁O₁₉ down to 0.4 K revealed that



(a) *Triangular lattice antiferromagnet problem* : It is not possible to align each magnetic moment in an antiparallel direction compare to all his neighbors (b) *120° order*, a common magnetic ground state of triangular lattice antiferromagnets. (c) *Case of NdMgAl₁₁O₁₉*. The orientation of magnetic moments out of the plane of triangles prevents from the formation of the 120° order.

the magnetic interactions are particularly weak in this system. Thus temperatures much below 0.4 K are needed to test the possible occurrence of any correlated states such as magnetic order or quantum spin liquids. On the other hand, this weakness of the magnetic interactions combined with the magnetic frustration makes NdMgAl₁₁O₁₉ a **promising compound for application to magnetic cooling** from about 2 K towards temperatures below 0.1 K [3].

The work will consist in:

1. Selection of a crystal of NdMgAl₁₁O₁₉, orientation and geometry optimization via cutting and polishing.

2. Specific heat measurements from 0.4 K to 20 K using a PPMS under various magnetic fields (0 to 9 T).
3. Specific heat measurements from 0.03 K to 1 K using the newly developed dilution refrigerator in MGML (Triton). Magnetic fields up to 4T will be applied.
4. Extraction of the temperature and magnetic field dependence of the magnetic entropy. This will allow an estimate of the magnetic cooling power and the minimum reachable temperature.
5. Production of a short experimental report.

This work can be continued as a bachelor thesis. Depending on the experimental results, it may be extended with a proof of concept magnetic cooling experiments or it may consist of magnetization measurements of NdMgAl₁₁O₁₉ below 0.4 K to further characterize its magnetic phase diagram.

References:

- [1] M. Ashtar, Y. X. Gao, C. L. Wang, Y. Qiu, W. Tong, Y. M. Zou, X. W. Zhang, M. A. Marwat, S. L. Yuan, and Z. M. Tian, “*Synthesis, structure and magnetic properties of rare-earth REMgAl₁₁O₁₉ (RE=Pr, Nd) compounds with two-dimensional triangular lattice*” *Journal of Alloys and Compounds* **802**, 146, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.177>.
- [2] T. Arh, B. Sana, M. Pregelj, P. Khuntia, Z. Jagličić, M. D. Le, P. K. Biswas, P. Manuel, L. Mangin-Thro, A. Ozarowski and A. Zorko, *The Ising triangular-lattice antiferromagnet neodymium heptatantalate as a quantum spin liquid candidate*, *Nature Materials* **21**, 416–422, (2022), <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01169-y>
- [3] Y. Tokiwa, S. Bachus, K. Kavita, A. Jesche, A. A. Tsirlin and P. Gegenwart, *Frustrated magnet for adiabatic demagnetization cooling to milli-Kelvin temperatures*, *Communications Materials* **2**, 42 (2021), <https://doi.org/10.1038/s43246-021-00142-1>

Inspiration from the Heavens:

Crystal Growth of Meteorite-identified frustrated magnet $\text{FeAl}_{12}\text{O}_{19}$

Supervisors: Ross H. Colman and Gaël Bastien

Inspiration for interesting materials to study often comes from nature, where the planet has had millions of years and a near limitless range of environments to prepare the vast catalogue of solid state compounds that we call minerals. To go to an even greater extreme, new minerals can even be formed off-world and identified in fallen meteorites. One such compound, Hibonite-(Fe) or Chihuahuaite $\text{FeAl}_{12}\text{O}_{19}$, was discovered in the Allende meteorite (Chihuahua, Mexico) [1] and has some potentially interesting magnetic properties – so the goal of this project is to prepare a synthetic analogue of $\text{FeAl}_{12}\text{O}_{19}$ by solid state reaction and/or by floating zone crystal growth.

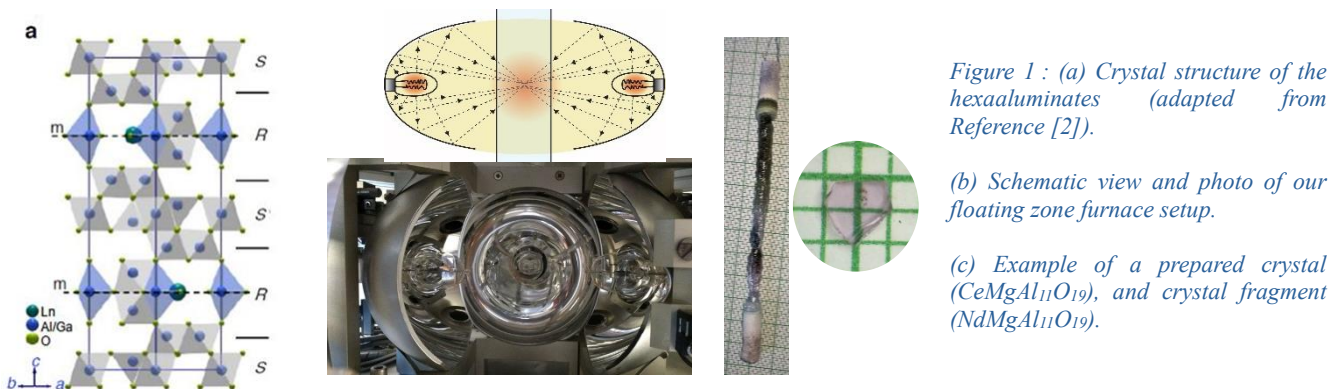


Figure 1 : (a) Crystal structure of the hexaaluminates (adapted from Reference [2]).

(b) Schematic view and photo of our floating zone furnace setup.

(c) Example of a prepared crystal ($\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$), and crystal fragment ($\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$).

Frustrated magnets are magnetic materials where all the magnetic interactions cannot be simultaneously satisfied and thus compete with each other. In these materials a large variety of magnetically ordered states and disorder states are possible, often with very small energy differences between them. Interacting electric dipolar moments may also lead to similar frustration in compounds with the magnetoplumbite crystal structure [2] and our recent work has revealed this phenomena in the compound $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$. The new compound $\text{FeAl}_{12}\text{O}_{19}$ is expected to combine both a frustrated lattice of electric dipoles and a frustrated lattice of magnetic dipoles and we expect both problems to be related via a magnetoelectric coupling offering us the possible realization of exotic magnetoelectric phases.

Investigating the ground-state properties of these materials is best performed using single-crystals. The work will consist of growth attempts of single crystal $\text{FeAl}_{12}\text{O}_{19}$ by the floating zone technique [3]. Either using optical heating through focusing of IR light using parabolic mirrors, or by laser heating. The total synthesis involves several preparative steps to first pre-synthesise polycrystalline material through solid-state reactions of the oxides; prepare precursor rods through cold pressing; sinter the precursor rods to increase density whilst also increasing structural strength; and finally shape them for mounting within the floating zone furnace.

After the growth, the crystals will be characterized by x-ray diffraction and composition analysis to confirm crystal quality, before characterisation of the magnetic and electric properties are undertaken.

References:

[1] Ma, C. H. I. *Am. Mineral.* 2010, **95**, 188.

[2] S.-P. Shen, et al., *Nature Communications* 2016, **7**.

[3] Alemayehu S. Admasu and Durga Sankar Vavilapa, <https://arxiv.org/abs/2103.05587>.