

POLSKA AKADEMIA NAUK INSTYTUT FIZYKI



ROZPRAWA DOKTORSKA

**WPŁYW CIŚNIENIA HYDROSTATYCZNEGO I CHEMICZNEGO
ORAZ POLA MAGNETYCZNEGO NA ZJAWISKA KALORYCZNE
W CZYSTYCH I DOMIESZKOWANYCH MONOKRYSTAŁACH
 Fe_7Se_8**

Autor: Yaroslav Konopelnyk

Praca doktorska wykonana w Oddziale Fizyki Magnetyzmu

Promotor: prof. dr hab. Henryk Szymczak

Warszawa 2023

Abstract

This thesis is devoted to investigations of magnetic properties, magnetocaloric (MCE) and barocaloric (BCE) effects in pure and doped single crystals of Fe_7Se_8 (3c type). Innovative cooling solutions that do not rely on ecologically damaging refrigerants and can offer a greater energy-efficiency than the traditional vapor-compression technique are in demand due to the need for cooling equipment and the accompanying energy expenses. It is the reason why magnetocaloric cooling attract attention of researchers from the material and fundamental sciences, as well as engineers. The main aim of the studies was to determine and to understand the effect of replacing iron with nickel and cobalt on the structure, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Se}_8$ and $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{Se}_8$ single crystals (hexagonal NiAs-like structure) and to compare it with the effect of hydrostatic pressure. In order to check the mechanisms responsible for the observed effects, an attempt was made to determine the correlation between the MCE and magnetostriction. Measurements have been carried out in a magnetic field up to 10 T over the temperature range from 2 to 490 K.

Here is presented the analyse of the influence of Co and Ni ion doping on the crystal structure, phase transitions, and magnetic properties of the Fe_7Se_8 system for composition range: $(\text{Fe}_{0.987}\text{Ni}_{0.013})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0.955}\text{Ni}_{0.045})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0.915}\text{Ni}_{0.085})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0.89}\text{Ni}_{0.11})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0.79}\text{Ni}_{0.21})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0.975}\text{Co}_{0.025})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0.951}\text{Co}_{0.049})_7\text{Se}_8$ and $(\text{Fe}_{0.91}\text{Co}_{0.09})_7\text{Se}_8$ and the parent material Fe_7Se_8 . Because the ionic radii of doping ions are smaller than those of Fe^{2+} ions (responsible for magnetic properties of Fe_7Se_8 crystals), the substitution effect causes a systematic reduction in the unit-cell volume, affects the magnetic subsystem and determine the magnetic ordering temperature T_C and the spin-reorientation temperature (T_{SRT}). The most important result of this thesis was the demonstration of the substantial correlation between hydrostatic and chemical pressures in the studied systems. The nature of magnetic phase transitions has been characterized in the vicinity of T_C and T_{SRT} , the magnetic entropy change (ΔS_m) and refrigeration potential magnitudes have been established for this temperature range. The substantial dependence of these parameters on chemical and hydrostatic pressure has been demonstrated. It was found that a systematic change in the unit cell constants, induced by an external magnetic field, strongly correlates with the change in the T_{SRT} and the magnetic entropy change. The data suggests that the connection between magnetostriction and the MCE, reported previously for different materials, is universal, and magnetostriction can be used to predict the ΔS_m in Fe_7Se_8 single crystals doped with transition metals. Based on experimental results, a phenomenological model was developed, and it was shown that the hydrostatic pressure, the ratio of the quantity of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions, and the crystal field acting on Fe^{2+} ions all had a significant impact on the system's magnetic properties.

Streszczenie

Niniejsza praca poświęcona jest badaniom właściwości magnetycznych i efektu magnetokalorycznego (MCE) oraz barokalorycznego (BCE) w czystych i domieszkowanych monokryształach Fe_7Se_8 (typu 3c). Innowacyjne rozwiązania chłodnicze, które nie opierają się na czynnikach szkodliwych dla środowiska i które mogą oferować większą efektywność energetyczną niż tradycyjne sprężanie gazu, są ciągle poszukiwane. Z tego powodu chłodzenie magnetokaloryczne przyciąga uwagę badaczy z zakresu nauk materiałoznawczych i podstawowych, a także zastosowań praktycznych. Głównym celem badań było określenie i zrozumienie wpływu zastąpienia żelaza niklem i kobaltem na strukturę, właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne monokryształów $\text{Fe}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Se}_8$ i $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{Se}_8$ (o heksagonalnej strukturze NiAs) oraz porównanie tego efektu z wpływem ciśnienia hydrostatycznego. W celu sprawdzenia mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane efekty podjęto próbę określenia korelacji pomiędzy MCE a magnetostrycją. Pomiary prowadzono w polu magnetycznym do 10 T w zakresie temperatur od 2 do 490 K.

W rozprawie przedstawiono analizę wpływu domieszkowania jonami Co i Ni na strukturę kryształu, przemiany fazowe i właściwości magnetyczne układu Fe_7Se_8 dla składów: $(\text{Fe}_{0,987}\text{Ni}_{0,013})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,955}\text{Ni}_{0,045})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,915}\text{Ni}_{0,085})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,89}\text{Ni}_{0,11})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,79}\text{Ni}_{0,21})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,975}\text{Co}_{0,025})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,951}\text{Co}_{0,049})_7\text{Se}_8$ i $(\text{Fe}_{0,91}\text{Co}_{0,09})_7\text{Se}_8$ i materiału macierzystego Fe_7Se_8 . Ponieważ promienie jonów domieszkujących są mniejsze niż promienie jonów Fe^{2+} (określających podstawowe właściwości magnetyczne monokryształów Fe_7Se_8), efekt podstawienia powoduje systematyczne zmniejszanie objętości komórki elementarnej, wpływa na podsystem magnetyczny i na temperaturę uporządkowania magnetycznego T_C oraz temperaturę reorientacji spinów (T_{SRT}). Najważniejszym rezultatem tej pracy jest wykazanie istnienia istotnej korelacji pomiędzy ciśnieniem hydrostatycznym i chemicznym w badanych układach. Określono charakter magnetycznych przejść fazowych w pobliżu T_C i T_{SRT} oraz wyznaczono wartości zmiany entropii magnetycznej (ΔS_m) i potencjału chłodniczego dla tego zakresu temperatur. Wykazano znaczną zależność tych parametrów od ciśnienia chemicznego i hydrostatycznego. Stwierdzono, że systematyczna zmiana stałych komórki elementarnej, wywołana zewnętrznym polem magnetycznym, jest silnie skorelowana ze zmianą T_{SRT} i zmianą entropii magnetycznej. Dane te sugerują, że związek między magnetostrycją a MCE, sygnalizowany wcześniej dla różnych materiałów, ma charakter uniwersalny, a magnetostrykcję można wykorzystać do przewidywania ΔS_m w monokryształach Fe_7Se_8 domieszkowanych metalami przejściowymi. Na podstawie wyników eksperymentów opracowano model fenomenologiczny i wykazano, że ciśnienie hydrostatyczne, stosunek ilości jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} oraz pole krystaliczne działające na jony Fe^{2+} mają istotny wpływ na właściwości magnetyczne układu.

Podziękowania

Każda praca – niezależnie od jej złożoności – stoi na fundamencie zaangażowania, wkładu i talentu wielu ludzi. Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania wszystkim osobom, bez których ta praca by nie powstała:

Mojemu promotorowi, Panu Profesorowi dr. hab. Henrykowi Szymczakowi za życzliwość, wsparcie, oraz za bezcenne rady i uwagi.

Bardzo dziękuję także Panu Profesorowi dr. hab. Romanowi Puźniakowi, za wszechstronną pomoc podczas przygotowywania rozprawy.

Dr. Przemysławowi Iwanowskiemu i dr. Janowi Fink-Finowickiemu za pomoc w wytwarzaniu i przygotowaniu próbek.

Dr. Ryszardowi Diduszko za pomoc w przeprowadzeniu eksperymentów XRD oraz SEM.

Profesorowi dr. hab. Andrzejowi Szewczykowi i dr Tatianie Zajarniuk za pomoc w pomiarach ciepła właściwego.

Dr. hab. Adamowi Nabiałkowi – za pomoc w pomiarach magnetostrykcji.

Dziękuję również wszystkim Kolegom z Instytutu Fizyki PAN za nieocenioną pomoc w przeprowadzeniu eksperymentów, przydatne rady i przyjazną atmosferę.

Moim Rodzicom i całej mojej Rodzinie, która zawsze wspierała mnie i pomagała radzić sobie z wyzwaniami życia.

Dziękuję moim Przyjaciółom, starym i nowym, za wsparcie oraz pozytywne emocje.

Spis treści

Abstract.....	2
Streszczenie	3
Podziękowania	4
Spis treści	5
Terminologia	6
I. Wstęp i motywacja.....	7
II. Metody pomiarowe	12
2.1 Hodowla monokryształów	12
2.2 Pomiary składu chemicznego i dyfrakcja rentgenowska kryształów $Fe_{7-x}A_xSe_8$	13
2.3 Magnetometria SQUID-owa.....	14
2.4 Pomiar ciepła właściwego (PPMS).....	16
2.5 Pomiary ciśnieniowe.....	17
2.6 Pomiary magnetostrykcyjne	18
III. Podstawy teoretyczne.....	19
3.1 Przejścia fazowe i efekt magnetokaloryczny.....	19
3.2 Przemiany fazowe w monokryształach Fe_7Se_8	22
3.3 Fenomenologiczny model efektów magnetokalorycznego i barokalorycznego	25
3.4 Magnetostrykcja	27
3.5 Wybrane właściwości jonów Fe, Ni i Co.....	28
IV. Właściwości magnetyczne oraz indukowane ciśnieniem hydrostatycznym efekty kaloryczne w monokryształach Fe_7Se_8	31
4.1 Artykuł związany z tym rozdziałem	35
V. Efekty kaloryczne wywołane ciśnieniem i polem magnetycznym w monokryształach Fe_7Se_8 domieszkowanych jonami Ni i Co.....	52
5.1 Artykuł związany z tym rozdziałem	57
VI. Korelacja między magnetostrycją liniową a efektem magnetokalorycznym w monokryształach Fe_7Se_8	85
6.1 Artykuł związany z tym rozdziałem	87
Podsumowanie	99
Literatura	101
Spis publikacji autora rozprawy	110
Wystąpienia konferencyjne	111

Terminologia

FOPT – first order phase transition (przejście fazowe pierwszego rodzaju)

SOPT – second order phase transition (przejście fazowe drugiego rodzaju)

ECE – electrocaloric effect (zjawisko elektrokoloryczne)

EICE – elastocaloric effect (zjawisko elastokaloryczne)

BCE – barocaloric effect (zjawisko barokaloryczne)

MCE – magnetocaloric effect (zjawisko magnetokaloryczne)

M – namagnesowanie

T – temperatura

H – pole magnetyczne

B – indukcja pola magnetycznego ($B=\mu_0(H+M)$)

C – ciepło właściwe

P – ciśnienie

V – objętość

SQUID – superconductor quantum interference device (nadprzewodnikowe urządzenie do interferencji kwantowej)

PPMS – physical properties measurement system (układ do pomiaru właściwości fizycznych)

SEM – scanning electron microscope (skaningowy mikroskop elektronowy)

EDX – energy dispersive x-ray spectroscopy (spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii)

RC – refrigerating capacity (pojemność chłodzenia)

ΔS – zmiana entropii

HS – high spin (wysoki spin – stan wysokospinowy)

LS – low spin (niski spin – stan niskospinowy)

ZFC – zero field cooled (chłodzenie w zerowym polu)

FC – field cooled (chłodzenie w polu)

Θ – kąt

T_C – temperatura Curie

T_N – temperatura Neela

T_{SRT} – temperatura reorientacji spinów

FWHM – full width at the half maximum (szerokość w połowie maksimum)

Q_L – ciepło utajone przemiany fazowej

$\Delta\varepsilon$ –magnetostrykcja liniowa

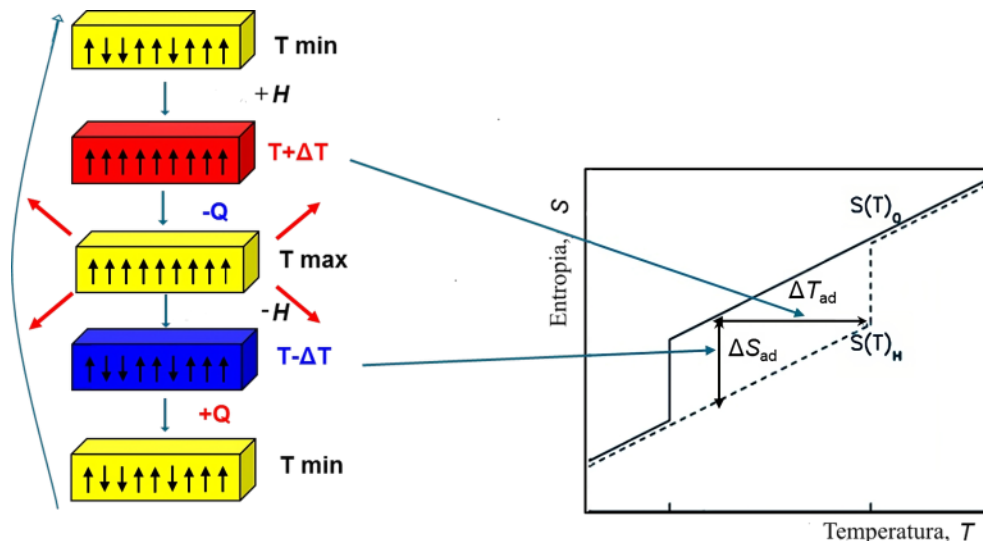
I. Wstęp i motywacja

Zmiana klimatu stanowi obecnie najtrudniejszy problem środowiskowy i przyciągnęła uwagę międzynarodowych organizacji i badaczy. Związek między światową populacją [1] a wzrostem gospodarczym, zużyciem energii i emisją dwutlenku węgla jest złożony i wieloaspektowy. Wzrostowi gospodarstwu i ludnościowemu towarzyszy wzrost zużycia energii, co może prowadzić do wzrostu emisji dwutlenku węgla do atmosfery, i jest jedną z przyczyn prowadzących do globalnych zmian klimatycznych, oraz do emisji innych substancji szkodliwych [2,3]. Wiele dziedzin nauki krok po kroku próbuje rozwiązywać te problemy, wprowadzając technologie energooszczędne, znajdując nowe źródła energii i tworząc metody eliminacji zanieczyszczeń środowiska. Niestety, badania naukowe wskazują na fakt, że nawet po wprowadzeniu bardziej energooszczędnej technologii zużycie energii często wzrasta [4,5]. Jednak, trzeba zaznaczyć, że taka zależność nie zawsze jest liniowa. Ograniczenia emisji dwutlenku węgla mogą prowadzić do zmniejszenia zużycia energii, co z kolei może mieć negatywny wpływ na wzrost gospodarczy. I odwrotnie, w niektórych przypadkach wzrost ekonomiczny można osiągnąć bez znacznego wzrostu zużycia energii lub emisji dwutlenku węgla, na przykład wprowadzając technologie energooszczędne [3]. Obecnie, w użyciu jest około 5 miliardów różnego typu urządzeń chłodniczych, a wkład sektora chłodniczego w zaśmiecanie środowiska jest stosunkowo duży [6]. Działalność sektora chłodniczego odpowiada za 4.14 Gt (7,8%) emisji gazów cieplarnianych oraz 20% światowego zużycia energii, a istniejące modele przewidują ich duży wzrost w przyszłości, co spowoduje intensyfikację użycia szkodliwych dla środowiska substancji (w tym wzrost zawartości CO₂) [6-8].

Jednym z najbardziej obiecujących sposobów rozwiązania problemów chłodnictwa jest chłodzenie wykorzystujące zjawisko magnetokaloryczne, zainteresowanie którym, w ostatnich latach, gwałtownie rośnie na co wskazuje m.in. znaczny wzrost liczby publikacji naukowych i patentów. Zgodnie z literaturą, technika chłodzenia magnetokalorycznego jest wydajna energetycznie i może stanowić efektywny substytut dla konwencjonalnego chłodzenia [9-16]. Efekt magnetokaloryczny to zjawisko, w którym temperatura pewnych materiałów zmienia się w odpowiedzi na przyłożenie lub usunięcie pola magnetycznego. Materiały magnetokaloryczne charakteryzują się zmianą entropii magnetycznej części układu, która jest miarą zmiany entropii związanej z przyłożeniem pola magnetycznego, i wynika z uporządkowania momentów magnetycznych lub indukowanego magnetostrukturalnego przejścia fazowego w zewnętrznym polu magnetycznym (Rys. 1. 1). W związku z tym zmienia się entropia sieci krystalicznej, co powoduje zmianę temperatury materiału [11]. Fonon (sieć krystaliczna) i magnon (sieć magnetyczna) takich podukładów sprzężone są poprzez oddziaływanie spin-sieć, w konsekwencji czego największych wartości efektu magnetokalorycznego można spodziewać się w związkach silnie

magnetostrykcyjnych [11]. Pozwala to na konwersję energii magnetycznej w energię cieplną. Jedną z kluczowych zalet MCE jest to, że pozwala on na rozwój systemów chłodniczych, które nie opierają się na szkodliwych chemikaliach lub gazach, takich jak chlorofluorowęglowodory (CFC) lub wodorofluorowęglowodory (HFC), które przyczyniają się do zmian klimatu i mogą mieć negatywny wpływ na środowisko i zdrowie ludzi. Efekt magnetokaloryczny pozwala również na tworzenie przyjaznych dla środowiska systemów chłodzenia, które można łatwo zintegrować z istniejącymi systemami chłodniczymi, aby zwiększyć ich efektywność energetyczną i obniżyć ich koszt [14].

Badania efektu magnetokalorycznego trwają od kilkudziesięciu lat i doprowadziły do znacznego postępu w zrozumieniu i rozwoju tego zjawiska. Efekt magnetokaloryczny, odkryty dla niklu na początku dwudziestego wieku przez Weissa i Piccarda [16], został bezpośrednio wykorzystany do osiągnięcia sub-helowej temperatury w 1933 roku [17]. Za osiągnięcie temperatury 0,25 K przy użyciu soli paramagnetycznych na bazie Gd w 1949 r. nagrodę Nobla przyznano Giauque i MacDougall [17], a odkrycie gigantycznego zjawiska magnetokalorycznego w związku $Gd_5(SiGe)_2$, przeniosło to pole badań na zupełnie nowy poziom rozwoju [18]. Naukowcy zaobserwowali efekt magnetokaloryczny w różnych materiałach i związkach, w tym w metalach ziem rzadkich oraz w związkach międzymetalicznych i organicznych [19-24]. Duży efekt chłodzenia uzyskano również w związkach Heuslera zawierających metale Ni i Mn [25], w których zmiana entropii magnetycznej silnie zależy od struktury. Materiały te wykorzystano do opracowania prototypów magnetycznych systemów chłodzenia [12,26-30], jednak wciąż istnieją problemy, które trzeba rozwiązać, takie jak, na przykład, efektywność energetyczna oraz wykorzystanie kosztownych pierwiastków (ind, gadolin, german) [31-35]. W takich materiałach mamy często do czynienia z magnetostrukturalnym przejściem fazowym pierwszego rodzaju, a histereza termiczna jest źródłem strat wydajności podczas każdego cyklu [32]. Innym problemem jest zastosowanie możliwie największego pola magnetycznego, jednak istniejące magnesy trwałe są wykonane z Nd-Fe-B, a wydobycie neodymu jest nieekologiczne i kosztowne [33,34]. Ostatnie badania koncentrują się na poprawie konstrukcji i wydajności magnetycznych systemów chłodzenia, a także na poszukiwaniu nowych materiałów i związków wykazujących efekt magnetokaloryczny [24,35], oraz na znalezieniu nowych strategii projektowych lub zastosowań tej technologii na przykład, do użytku w medycynie lub konserwacji żywności.

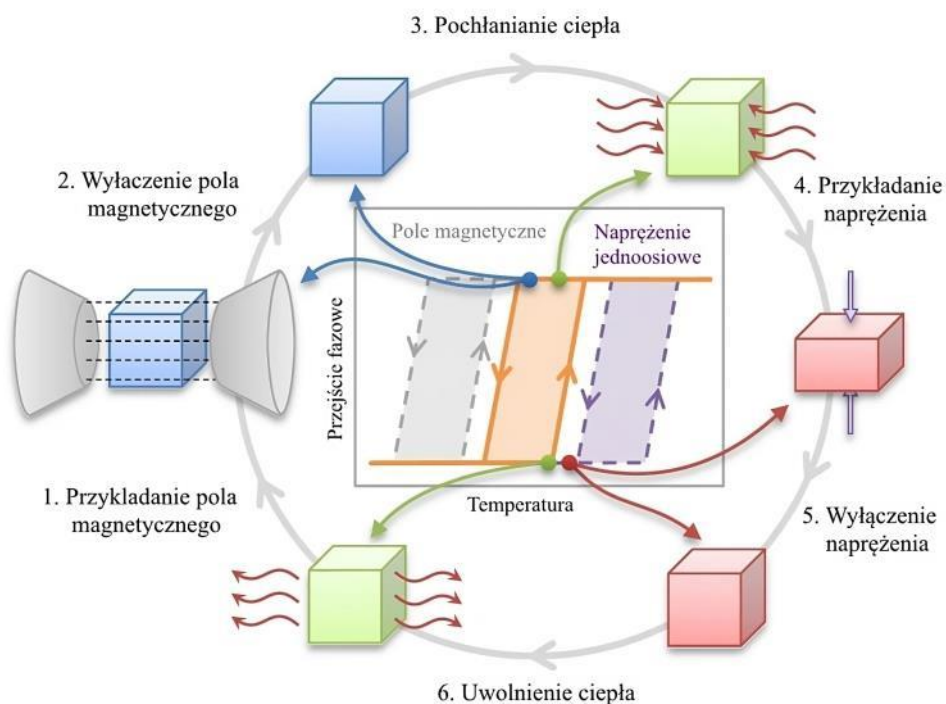


Rys.1.1. Proces adyabatycznej zmiany entropii magnetycznej.

Jednym z kolejnych sposobów realizacji MCE, zamiast włączania i wyłączania pola magnetycznego lub wkładania i wyciągania ciała chłodzonego w polu, jest obracanie próbki w stałym polu magnetycznym. Rotacyjny MCE (r-MCE) zaobserwowano w różnych związkach, takich jak np. TmMnO_3 [36] i Co_2B [37], przy temperaturach roboczych poniżej temperatury pokojowej, a także w monokryształach DyNiSi [38]. Obserwację silnego rotacyjnego MCE w heksagonalnych manganitach, takich jak HoMnO_3 , przedstawiono niedawno w pracy [39]. Doniesiono również o gigantycznym r-MCE w monokryształe NdCo_5 , w zakresie temperatur pracy zbliżonym do temperatury pokojowej [40]. Oczekuje się również silnej zmiany magnetycznej entropii rotacyjnej w materiałach anizotropowych, charakteryzujących się przejściem fazowym pierwszego rodzaju [41].

Co ważne, przemiana fazowa może być indukowana nie tylko polem magnetycznym, ale także polem elektrycznym (efekt elektrokaloryczny), ciśnieniem hydrostatycznym (efekt barokaloryczny) lub ciśnieniem jednoosiowym (efekt elastokaloryczny), które można wykorzystać do zmiany entropii próbki w taki sam sposób, jak pole magnetyczne w MCE (Rys. 1.2) [42,43]. Jako analog MCE, efekt kaloryczny, związany z ciśnieniem, nazwano efektem barokalorycznym (BCE) [44-46]. Warto zauważyć, że zainteresowanie efektem barokalorycznym znacznie wzrasta co przejawia się w wielu interesujących publikacjach w ostatnich latach [43,47-51]. W kilku pracach teoretycznych przewidziano pojawienie się dużego BCE w magnetycznych materiałach, w których przyłożone ciśnienie wpływa znacząco na namagnesowanie [52-53]. Obiecującym podejściem jest połączenie wspomnianych efektów w tak zwany wielokaloryczny cykl chłodzenia, który może być rozwiązaniem istniejących problemów (Rys. 1.2) [54]. Może on łączyć odwracalny/nieodwracalny efekt magnetokaloryczny z wpływem ciśnienia jednoosiowego, hydrostatycznego lub innym wpływem mechanicznym czy elektrycznym. W ten sposób, precyzyjnie projektując materiały

kaloryczne, można wyeliminować histerezę termiczną, zmniejszyć wymaganą wartość pola magnetycznego, lub dostosować temperaturę przejścia fazowego do zadanych warunków.



Rys. 1.2. Schematyczne etapy wielokalorycznego cyklu chłodzenia indukowanego polem magnetycznym i ciśnieniem dla materiału z odwrotnym MCE. Sumaryczny efekt kaloryczny (krzywa pomarańczowa), jest wynikiem przyłożenia pola magnetycznego (szara linia) i ciśnienia (fioletowa linia). Rysunek pochodzi z [54], Copyright permission – CCC Order License ID1352878-1.

Efekt magnetokaloryczny może być przydatny nie tylko dla chłodnictwa ale i dla innych celów praktycznych. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie wytwarzaniem energii z pomocą urządzeń magnetokalorycznych oraz wykorzystaniem tego zjawiska do budowy efektywnych pomp ciepła [55,56]. Materiały magnetokaloryczne szeroko stosuje się w medycynie, w szczególności w NMR – nuclear magnetic resonance (jądrowy rezonans magnetyczny), hipertermii, w kontrolowanym dostarczaniu leków i endoskopii kapsułkowej, a także w neurologii [57-59].

Dla głębszego zrozumienia właściwości fizycznych różnych materiałów korzystna jest analiza korelacji między właściwościami badanych materiałów. Taka analiza jest jedną z wielu fenomenologicznych metod badawczych. W fizyce powszechnie przyjmuje się, że termin „korelacja” używa się do opisu układów silnie oddziałujących, które często są silnie skorelowane (patrz np. [60]). Często też tym słowem określa się wielofunkcyjność niektórych grup materiałów i opisuje się obecność różnych właściwości fizycznych w jednym materiale. Typowymi przykładami takich materiałów są ferroelektryki, piezoelektryki, piezomagnetyki, materiały magnetostrykcyjne oraz elektrostrykcyjne itp. Wśród licznych przykładów w niedawno opublikowanych pracach,

bardzo ciekawe są wyniki korelacji między magnetooporem a efektem magnetokalorycznym w manganitach, w okolicy przejść fazowych (patrz [61] i tam zawarte odnośniki). Efekty korelacji powstają tutaj dzięki specyficznemu mechanizmowi magnetooporu w manganitach, związanemu z tłumieniem rozpraszania spinowego nośników, które jest bezpośrednio związane z entropią magnetyczną. Zupełnie inny mechanizm odpowiedzialny za efekt korelacji został niedawno odkryty [62] w związku o łańcuchu spinowym Haldane'a $\text{Er}_2\text{BaNiO}_5$. W tym materiale wykazano, że dwa przejścia zależne od pola magnetycznego są skorelowane z efektem współlistnienia konwencjonalnego i odwrotnego efektu magnetokalorycznego. W manganitach zaobserwowano że magnetostrykcja i efekty magnetokaloryczne są silnie skorelowane ze względu na magnetostrukturalne przejście fazowe pierwszego rodzaju [63]. Korelacja ta może być wykorzystana jako bardzo skuteczna metoda oszacowania parametrów efektu magnetokalorycznego. Interesującą korelację między efektami magnetoelastycznymi i magnetokalorycznymi zaobserwowano ostatnio w cienkich warstwach stopów Heuslera NiMnGa i NiMnSn [64]. Według autorów obserwowana korelacja jest prawdopodobnie związana z teksturą struktury warstw oraz współlistnieniem faz austenitycznej i martenzytycznej. W przypadku kiedy efekt magnetokaloryczny zależy od anizotropii magnetokrystalicznej, należy spodziewać się korelacji między magnetostrykcją a MCE, ponieważ oddziaływania magnetoelastyczne bardzo często determinowane są zależnością energii anizotropii od deformacji [65].

Rozprawa doktorska dotyczy rodziny materiałów magnetokalorycznych Fe_7Se_8 z magnetycznym przejściem fazowym pierwszego rodzaju, które przebiega jako reorientacja spinowa, oraz z przejściem fazowym drugiego rodzaju typu porządek-nieporządek. Badając zmiany zachowania przejścia spinowego pod wpływem wprowadzenia domieszek, ciśnienia zewnętrznego i pola magnetycznego dla różnych układów materiałowych, omówiono różnorodne aspekty modyfikacji materiału magnetokalorycznego. Monokryształy Fe_7Se_8 traktowane są w pracy jako materiały modelowe. Dla sprawdzenia mechanizmów determinujących zaobserwowane efekty, podjęto próbę określenia korelacji między efektem magnetokalorycznym a magnetostrykcją w tych monokryształach.

II. Metody pomiarowe

2.1 Hodowla monokryształów

Monokryształy Fe_7Se_8 badane w przedstawionej pracy hodowano zmodyfikowaną metodą Bridgmana. Do syntezy kryształów jako materiały wyjściowe zastosowano stechiometryczne ilości Fe (przetopiony próżniowo, niskotlenowy, Alfa Aesar) o czystości 4N oraz Se (bezpociowy, Puratronic®, Alfa Aesar) o czystości 5N. Wewnątrz komory wypełnionej argonem mieszanina odpowiednich proporcji odczynników została zamknięta w dwuściennych próżniowych ampułkach kwarcowych ($9,32 \cdot 10^{-5}$ Pa) i umieszczona w poziomym piecu w temperaturze 1000 °C na dwa dni. Następnie ampulkę umieszczono w pionowym piecu o gradiencie temperatury równym 1,3 °C/mm (maksymalnie do ~2,9 °C/mm – wzdłuż pierwszych 60 mm) i po stopieniu elementów w temperaturze 1075 °C [66] temperaturę utrzymywano na stałym poziomie przez 6 godzin. Wzrost kryształów prowadzono przez obniżanie temperatury z 1075 °C do 950 °C z szybkością 1 °C/h. Chłodzenie kryształów prowadzono w zakresie temperatur od 950 °C do około 350 °C z szybkością 2 °C/h, utrzymywano w tej temperaturze przez 18 godzin i zakończono schłodzeniem próbki do temperatury pokojowej. Regulacja gradientu temperatury i/lub szybkości chłodzenia pozwala na zmianę szybkości wzrostu kryształów w zakresie od ~0,5 do ~8 mm/h. Zsyntetyzowany monokryształ Fe_7Se_8 wykazał dobrze rozwinięte powierzchnie (001).

Monokryształy Fe_7Se_8 domieszkowane jonami niklu i kobaltu wyhodowano zmodyfikowaną metodą Bridgmana. Do przygotowania kryształów jako materiał wyjściowy zastosowano stechiometryczne proporcje Fe, Ni i Co o czystości 4N i Se o czystości 5N. Właściwą kombinację odczynników zmieszano wewnątrz komory rękawicowej w atmosferze argonu i szczelnie zamknięto w dwuściennych, próżniowych ampułkach kwarcowych ($9,32 \cdot 10^{-5}$ Pa). Próbkę syntezowano w poziomym piecu w temperaturze 1000 °C przez dwa dni. W kolejnym kroku ampulkę zainstalowano w pionowym piecu o gradiencie temperatury 1,5 °C/mm. Wzrost kryształów prowadzono przez obniżanie temperatury z 1075 °C do 950 °C z szybkością 1 °C/h. Następnie próbki schładzano do około 400 °C z szybkością 2 °C/h, a później hartowano do temperatury pokojowej. Technologię wytwarzania powyższych monokryształów opracowali dr Przemysław Iwanowski oraz dr Dariusz Gawryluk. Oni też przeprowadzili wzrost kryształów badanych w pracy.

2.2 Pomiary składu chemicznego i dyfrakcja rentgenowska kryształów

$Fe_{7-x}A_xSe_8$

Analizę faz i określenie struktury krystalicznej przeprowadzono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru Siemens D500, wyposażonego w półprzewodnikowy detektor Si:Li o wysokiej rozdzielczości.

Skład chemiczny kryształów zweryfikowano technikami SEM/EDX na detektorze X-MAX Silicon Drift Detector zamontowanym na skaningowym mikroskopie elektronowym JEOL JSM-7600F. Na podstawie pomiarów monokryształów i rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej wyznaczono parametry sieci krystalicznej badanego materiału. Analiza stałych sieci Fe_7Se_8 pokazuje, że $a = b = 7,245 \text{ \AA}$ i $c = 17,67 \text{ \AA}$ (grupa przestrzenna $P3_121$). Orientację kryształów w temperaturze pokojowej wykonano za pomocą monokryształowego dyfraktometru rentgenowskiego KM-4 KUMA Diffraction ze źródłem promieniowania Cu, monochromatorem grafitowym 002 na wiązce pierwotnej, czterokołowym goniometrem kappa i detektorem scyntylacyjnym. Parametry struktury i czystość fazy Fe_7Se_8 określono mierząc sproszkowane próbki na dyfraktometrze proszkowym Rigaku SmartLab 3kW z lampą Cu i detektorem liniowym Dtex250 (Rys. 2.1). Pomiaru wykonano w zakresie kątów 2Θ 10–100°, z krokiem co 0,01°, przy prędkości skanowania 2°/min z uchwytem do pomiaru bez materiału tła monokryształu Si510. Powyższe badanie przeprowadził dr Ryszard Diduszko, a uzyskane wyniki były z nim dyskutowane. Rysunki zostały sporządzone przez autora pracy doktorskiej.

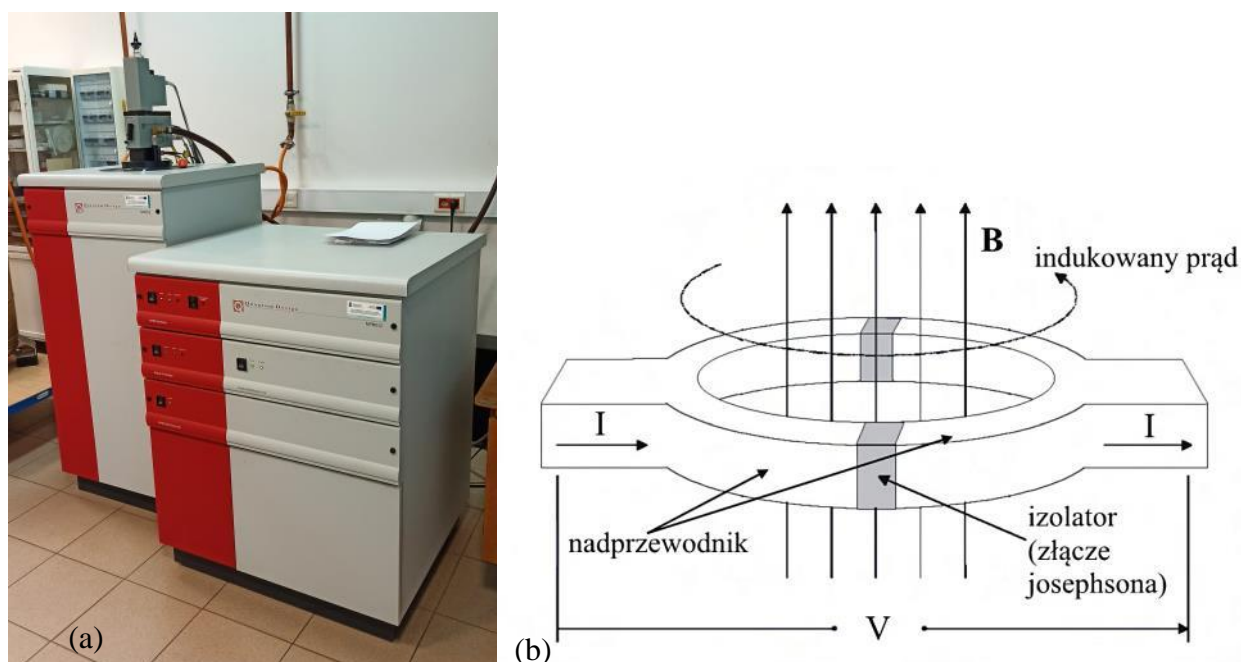


Rys. 2.1. Wnętrze dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku SmartLab 3kW (rysunek pochodzi ze strony internetowej firmy Rigaku [<http://www.rigaku.com/>]).

2.3 Magnetometria SQUID-owa

Pomiary namagnesowania przeprowadzono za pomocą magnetometru MPMS-7XL SQUID (firmy Quantum Design, Rys. 2.2) z dokładnością około $6 \cdot 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ($6 \cdot 10^{-7} \text{ emu}$). Głównym elementem urządzenia pomiarowego jest detektor SQUID (superconducting quantum interference device magnetometer), który zbudowany jest na bazie złącza Josephsona, czyli złącza nadprzewodnik/izolator/nadprzewodnik w kształcie pierścienia, umieszczonego w stabilnych adiabatycznych warunkach ciekłego helu i zerowego pola magnetycznego.

Przeprowadzono badania w polach magnetycznych do 5 T w zakresie temperatur od 4 do 380 K, a MCE oszacowano na podstawie danych $M(T,B)$. Do eksperymentów użyto zorientowane monokryształy Fe_7Se_8 o kształcie zbliżonym do sześciennego (około $1 \times 1 \times 1,3 \text{ mm}$) (Rys. 2.3), przyklejone do pręta kwarcowego. Główną część pomiarów właściwości magnetycznych wykonano metodą izotermiczną (najczęściej stosowana procedura), w której przy każdej ustalonej temperaturze (temperatura zmieniana z krokiem 2 K) zmienia się pole magnetyczne (od 0,01 T do 5 T z różnymi krokami). W pomiarach uwzględniano efekty odmagnesowania.



Rys. 2.2. (a) Magnetometr SQUID-owy (SQUID MPMS 7XL), (b) schematyczne przedstawienie złącza Josephsona.

Pomimo dużej dokładności pomiaru z użyciem magnetometru SQUID, obliczenia efektów kalorycznych i ich właściwości chłodzących zawsze mają dokładność mniejszą od tej, na którą pozwala aparatura pomiarowa, co związane jest z niedoskonałościami techniki numerycznej i eksperymentalnej. Zgodnie z wcześniejszymi badaniami [67,68] błędy systematyczne oszacowano jako: σM równe 0,5% lub mniej, σH 0,1% lub mniej, $\sigma T = 0,1 \text{ K} + 0,001 \text{ T}$ lub mniej, błędy losowe uważa się za nieistotne. W ślad za autorami [69] sugerującymi, że uśredniony błąd

całkowity w 1 T mieści się w zakresie 5 – 9%, wyznaczono błąd całkowity dla $\sigma\Delta S$ (a w konsekwencji dla σRC , σRCP , σTEC) jako równy 7 %.

Efekt magnetokaloryczny został wyznaczony numerycznie na podstawie pomiarów $M(B,T)$. Zastosowana procedura obliczeniowa opisana jest następująco:

1. Konstrukcja izopolowych krzywych namagnesowania $M(T, B=\text{const})$.

2. Obliczenie pochodnej dM/dT dla każdej izopolowej krzywej za pomocą funkcji Differentiate Gadget (The Differentiate Gadget wykorzystuje “centered difference formula” do aproksymacji pochodnej. Szczegółowy opis algorytmu dostępny jest pod adresem: <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Math-Differentiate>), wbudowany w program Origin (wersja 2019b).

3. Konstrukcja krzywych izotermicznych $dM/dT (T=\text{const}, B)$.

4. Całkowanie funkcji za pomocą Integration Tool (Integration Tool wykorzystuje podejście trapezowe do aproksymacji. Szczegółowy opis algorytmu dostępny jest pod adresem: <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Math-Integrate>), wbudowany w Program Origin (wersja 2019b).

MCE z danych pomiarów ciepła właściwego obliczono, w oparciu o podobne narzędzia programu Origin, jak opisano powyżej.

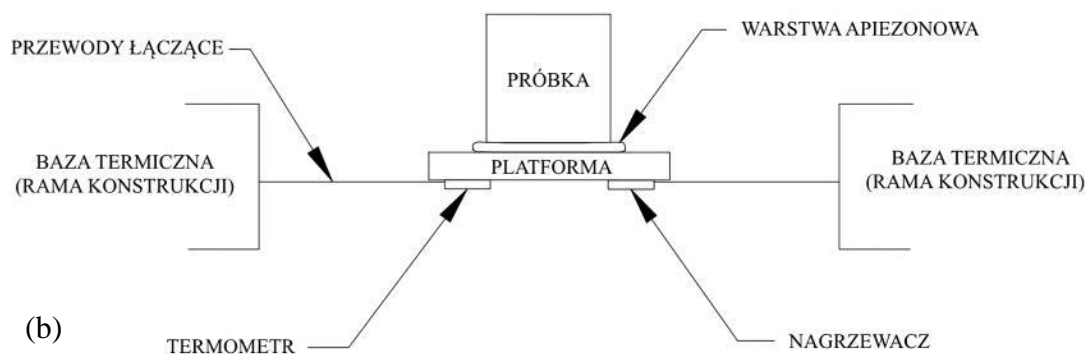
Pomiary magnetyczne w pobliżu temperatur Neela dla części próbek w zakresie temperatur 360 – 450 K wykonano za pomocą wagi Faradaya w polu magnetycznym 1,5 T. Zasada działania wagi Faradaya polega na pomiarze siły działającej na próbkę zawieszoną w niejednorodnym polu magnetycznym. Pomiary na wadze Faradaya wykonał dr Marek Pękała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.



Rys. 2.3. Próbką monokryształu $Fe_{7-x}A_xSe_8$ ($A = Ni$) przyklejona do pręta kwarcowego.

2.4 Pomiary ciepła właściwego (PPMS)

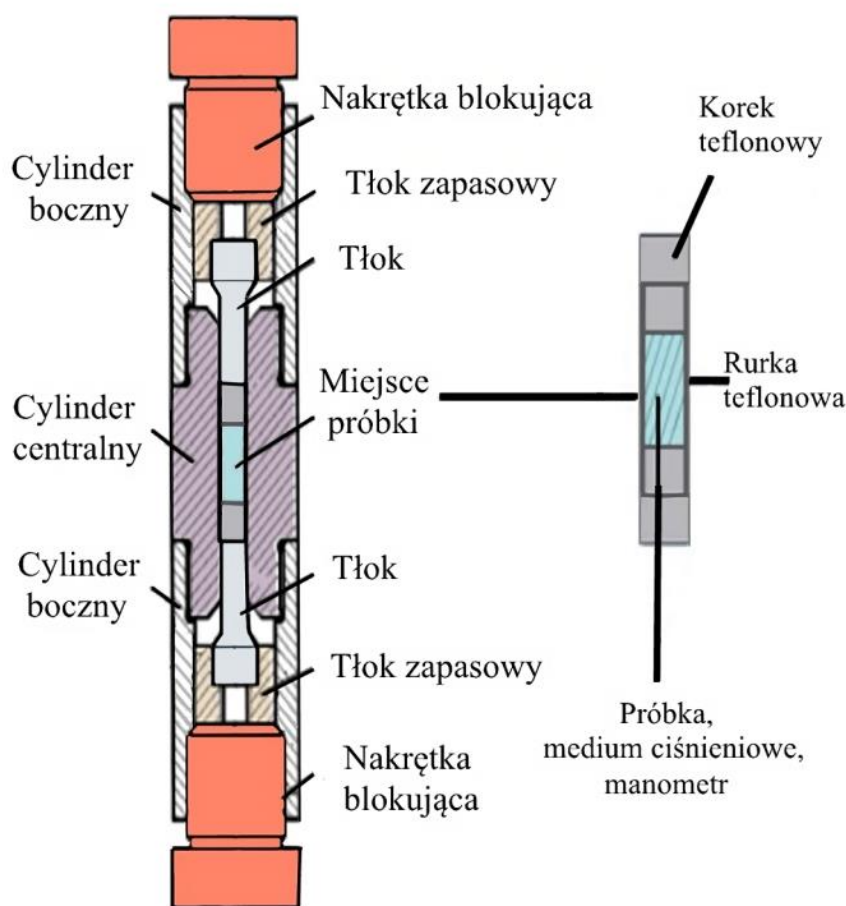
Ciepło właściwe zmierzono metodą relaksacyjną, przy użyciu standardowej opcji HC Systemu Pomiaru Właściwości Fizycznych (PPMS) firmy Quantum Design (Rys. 2.4). Metoda relaksacyjna opiera się na zastosowaniu małych sondujących impulsów ciepła. Przy założeniu, że pojemność cieplna $C(T)$ jest stała dla małego impulsu ciepła, czas potrzebny do ogrzania lub ochłodzenia próbki po przerwaniu impulsu (termiczną stałą czasową τ) służy do określenia ciepła właściwego. Oszacowana niepewność wyznaczonych wartości ciepła właściwego wyniosła $\sim 2\%$. Dla $B = 0$ badania prowadzono w zakresie temperatur od 2 do 300 K, a dla kilku stałych wartości pola magnetycznego do 2 T pomiary wykonano dla zakresu temperatur w pobliżu przejścia fazowego. Ciepło właściwe mierzono co 0,5 K w pobliżu przejścia fazowego i co 1 K w obszarach, w których nie spodziewano się wystąpienia przemiany fazowej. Na przedstawionych rysunkach nie wszystkie punkty doświadczalne są oznaczone symbolami dla zachowania czytelności. Pomiary wykonywano pod kierunkiem dr Tatiany Zajarniuk.



Rys. 2.4. (a) Wielofunkcyjne urządzenie PPMS (górny panel) oraz schematyczne połączenia termiczne z próbką i (b) platformą pomiarową (dolny panel, rysunek pochodzi z instrukcji Quantum Design [70]).

2.5 Pomiary ciśnieniowe

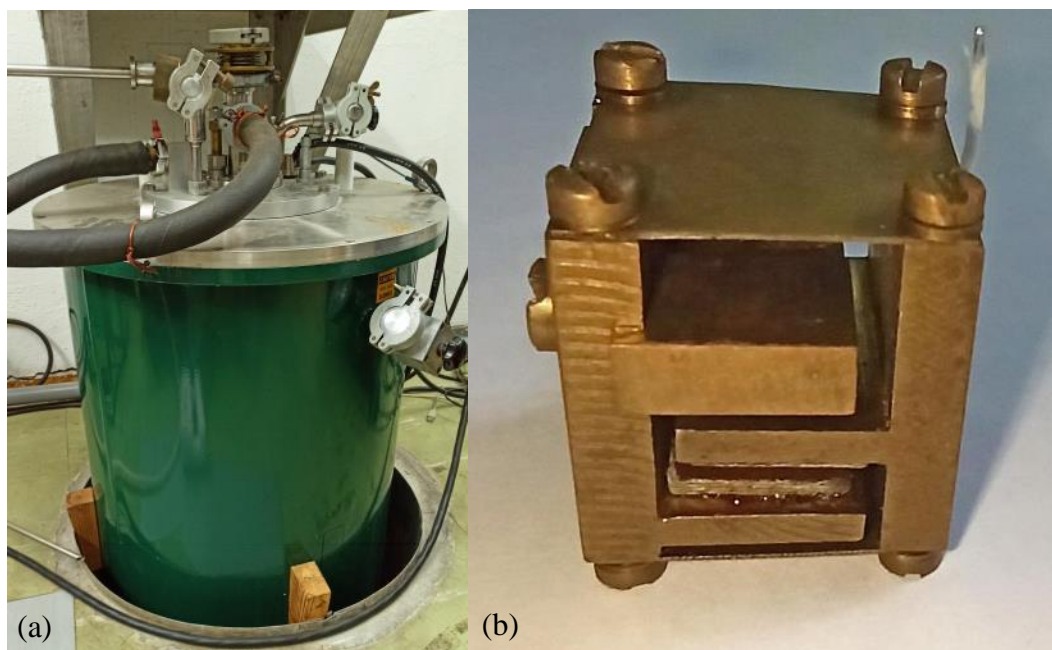
Pomiary przy ciśnieniu hydrostatycznym do 11,5 kbar wykonano za pomocą komórki ciśnieniowej easyLab Technologies Mcell 10 (Rys. 2.5) z wybranym jako medium ciśnieniowe olejem Daphne 7373 [71] ze względu na dobrą charakterystykę jego stabilności ciśnieniowej [72]. Jako manometr in-situ stosowano drut Sn o wysokiej czystości (o średnicy 0,25 mm), ustalając granicę precyzji pomiaru wartości ciśnienia na około 0,25 kbar. W zastosowanym układzie doświadczalnym kalibrację wartości przyłożonego ciśnienia hydrostatycznego przeprowadzano w temperaturze pokojowej. Zmiany temperatury powodują różnice w wartości ciśnienia co w przeprowadzonych eksperymentach połowych prowadzi do innych wartości ciśnienia podczas pomiarów. Wykazano, że udział sygnału tła związanego z komorą ciśnieniową jest pomijalny.



Rys. 2.5. Komora ciśnieniowa easyLab Technologies Mcell 10.

2.6 Pomiary magnetostrykcyjne

Jedną z najczęściej stosowanych metod pomiaru magnetostrykcji jest metoda pojemnościowa („three-terminal capacitance”), oparta na idei ultramikrometru Widdingtona [73,74]. W technice pojemnościowej jedna z elektrod kondensatora jest nieruchoma a druga jest poruszana przez próbkę, której wymiary zmieniają się w zewnętrznym polu magnetycznym (Rys. 2.6). Zmiany pojemności rejestrowano za pomocą mostka pojemnościowego o wysokiej dokładności 5 ppm i rozdzielczości 0,8 attofarad (firmy Andeen-Hagerling AH2550A). W przeprowadzonych badaniach zmierzone zostały zmiany grubości próbki o wartości wyjściowej 8 mm, czyli zmiany wymiaru próbki wzdłuż osi c kryształu. Eksperymenty przeprowadzono dla dwóch orientacji próbek: (1) dla zewnętrznego pola magnetycznego równoległego do osi c – pomiary magnetostrykcji podłużnej; (2) dla zewnętrznego pola magnetycznego prostopadłego do osi c – pomiary magnetostrykcji poprzecznej. Pomiary w temperaturze pokojowej przeprowadzono w konwencjonalnym magnesie z maksymalnym osiągalnym polem około 1 T. Do badania magnetostrykcji w zewnętrznym polu magnetycznym do 10 T oraz w szerokim zakresie temperatur (5 K – 240 K) wykorzystano nadprzewodzący magnes 12 T wyposażony we wkładkę o zmiennej temperaturze. Pomiary magnetostrykcji przeprowadził dr hab. Adam Nabiątek. Wszystkie uzyskane wyniki były z nim diskutowane, a rysunki zostały sporządzone przez autora pracy doktorskiej.



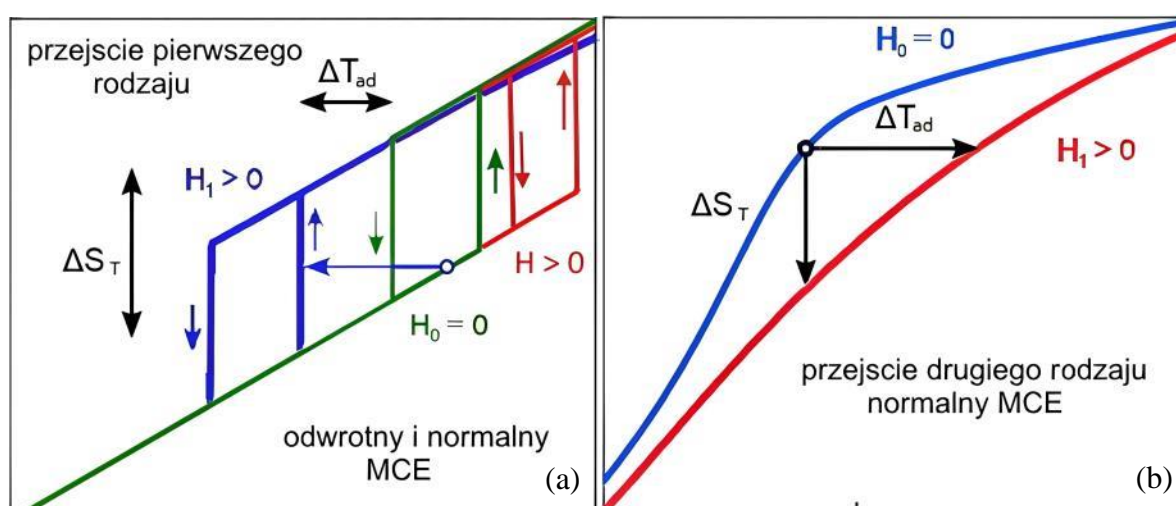
Rys. 2.6. (a) Urządzenie do pomiarów magnetostrykcji, (b) ultramikrometr Widdingtona (kondensator).

III. Podstawy teoretyczne

3.1 Przejścia fazowe i efekt magnetokaloryczny

Największy efekt magnetokaloryczny występuje w pobliżu przejść fazowych (pierwszego albo drugiego rodzaju, magnetycznych lub strukturalnych), dlatego jest bardzo ważne określenie typu przejścia fazowego w badanych materiałach (Rys. 3.1). Przejście fazowe jest pierwszego rodzaju, gdy zależna od temperatury (ciśnienia lub objętości) swobodna energia Gibbsa (G) wykazuje zmianę nachylenia funkcji w temperaturze przejścia fazowego, skutkiem czego jest nieciągła (skokowa) zmiana entropii i rozbieżność ciepła właściwego. Przejście fazowe jest przejściem drugiego rodzaju gdy zmiana entropii jest funkcją ciągłą temperatury lub ciśnienia, ale jest przy tym nieciągłą zmiana wartości ciepła właściwego. Zgodnie z innym kryterium: gdy nieciągła jest pierwsza pochodna potencjału termodynamicznego względem temperatury to przejście fazowe jest pierwszego rodzaju, a gdy nieciągła lub rozbieżna jest druga pochodna – to drugiego rodzaju. Charakterystyczną osobliwością przejścia fazowego pierwszego rodzaju jest bardziej ostre ekstremum entropii magnetycznej (S_m) oraz histereza temperaturowa (nie zawsze).

Ogólnie, rozróżnia się normalny i odwrotny efekt magnetokaloryczny. Normalny MCE charakteryzuje się ujemnym znakiem pochodnej dM/dT , czego skutkiem jest negatywna wartość zmiany entropii magnetycznej $\Delta S_m(T,H)$, a przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje nagrzewanie materiału. Natomiast w przypadku kiedy dM/dT ma dodatni znak, a wartość $\Delta S_m(T,H)$ jest dodatnia, efekt magnetokaloryczny jest odwrotny, czemu towarzyszy zmniejszenie temperatury materiału magnetycznego przy przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego.



Rys. 3.1. Schematyczny diagram entropii zależnej od temperatury dla idealnego przejścia fazowego pierwszego (a, konwencjonalne i odwrotne) oraz drugiego rodzaju (b) w zewnętrznym B .

W opisie MCE najczęściej stosuje się dwa parametry: izotermiczną zmianę entropii magnetycznej ΔS_m oraz adiabatyczną zmianę temperatury ΔT_{ad} . Na podstawie izotermicznych

pomiarów namagnesowania $M(B)$ można skonstruować izopolowe krzywe namagnesowania $M(T, B = \text{const.})$ dla określonego przedziału temperatur i wykorzystać je do pośredniego obliczenia ΔS_m . Ogólnie zmianę entropii magnetycznej w polu magnetycznym $\Delta S_m(T, B)$ można opisać za pomocą jednego z równań Maxwella [75]:

$$\Delta S_m(T, B) = \int_0^B \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB. \quad (1)$$

Równanie (1) można łatwo przekształcić do postaci numerycznej:

$$\Delta S_m(T, B) = \frac{1}{2} \left[\sum_{j=1}^{N-1} \left(\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_{B_{j+1}} + \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_{B_j} \right) (B_{j+1} - B_j) \right], \quad (2)$$

gdzie N jest liczbą pól magnetycznych (kroków zmian pola magnetycznego) w zależnościach $M(H)$.

Powyższy wzór da się z łatwością zastosować praktycznie i obliczyć (Origin, Python) MCE na podstawie otrzymanych danych pomiarowych. W takim pośrednim sposobie oceny MCE należy omówić źródło ewentualnych błędów. Ponieważ badany materiał jest magnetokaloryczny, szybka zmiana pola magnetycznego może zmieniać temperaturę próbki, co w połączeniu z ograniczeniami wynikającymi z obliczeń numerycznych (przejście fazowe pierwszego rodzaju jest nieciągłe i powoduje niedefiniowalność pochodnej w relacji Maxwella) może być przyczyną niedokładności uzyskanych wyników [75,76].

Do oszacowania mocy roboczej efektu magnetokalorycznego w rozważanych materiałach obliczono powszechnie stosowane parametry, tj. wydajność chłodniczą (RC) [Równanie (53) w pracy [75]], względną moc chłodniczą (RCP) [Równanie (54) w [75]], temperaturową uśrednioną zmianę entropii (TEC) [76]. Bardziej szczegółowy opis, pełny przegląd i porównanie wybranych podejść można znaleźć w pracach Smith i in. [75] oraz Griffith i in. [76]. Jednym z głównych parametrów szacowania mocy roboczej materiałów MCE jest ich wydajność chłodnicza [RC], obliczona z następującego równania:

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_m(T) dT \quad (3)$$

lub jego odmiana, znana jako względna moc chłodzenia [RCP]:

$$RCP = \Delta S_{\Delta B, T}^{\max} \delta_{FWHM}, \quad (4)$$

gdzie T_1 i T_2 to temperatury, w których wartość $\Delta S_{\Delta B, T}^{\max}$ jest równa wartości maksymalnej w połowie szerokości (δ_{FWHM} – full width at the half maximum).

W przypadku materiałów o bardzo szerokim pikie magnetokalorycznym i małej zmianie entropii kryteria RCP i RC mogą prowadzić do przeszacowania potencjału chłodniczego [75]. W przypadku takich materiałów do oceny MCE stosuje się temperaturową uśrednioną zmianę entropii [Równanie (11) w [76]]:

$$TEC(\Delta T_{\text{lif}}, \Delta B) = \frac{1}{\Delta T_{\text{lif}}} \max_{T_{\text{mid}}} \left[\int_{T_{\text{mid}} - \frac{\Delta T_{\text{lif}}}{2}}^{T_{\text{mid}} + \frac{\Delta T_{\text{lif}}}{2}} \Delta S_m(T)_{\Delta B} dT \right]. \quad (5)$$

ΔT_{lif} jest szacowaną zmianą temperatury wywołaną zmianą pola magnetycznego, ΔB . Wartości $\Delta T_{\text{lif}} = 3 \text{ K}$ i 10 K wybrano do obliczeń wykonywanych w niniejszej pracy jako powszechnie stosowane w literaturze [76]. Zasugerowano [76], że TEC wyklucza potrzebę pomiarów ΔT_{ad} . Pełny przegląd i porównanie wszystkich parametrów użytych do charakteryzacji materiałów MCE przedstawiono w pracach Smitha i in. [75] oraz Griffith i in. [76].

Inna metoda oszacowania MCE polega na wykorzystaniu pomiarów zmian wartości ciepła właściwego $C(T)$ zmierzonych w zależności od temperatury przy stałym ciśnieniu i w zewnętrznym polu magnetycznym.

Całkowita entropia jest określona równaniem:

$$S_B(T) = \int_0^T \frac{C_B(T)}{T} dT, \quad (6)$$

gdzie $C_B(T)$ to zależność ciepła właściwego od temperatury przy stałej wartości B . Zatem zmianę entropii magnetycznej $\Delta S_m(T)$ można obliczyć w następujący sposób:

$$\Delta S_m(T, B) = S_B(T) - S_0(T). \quad (7)$$

Zgodnie z prostym równaniem, ciepło utajone przemiany fazowej pierwszego rodzaju związane jest z iloczynem zmiany entropii magnetycznej i temperatury reorientacji spinów [77,78]:

$$Q_L = \Delta S_m T_{\text{SRT}} \quad (8)$$

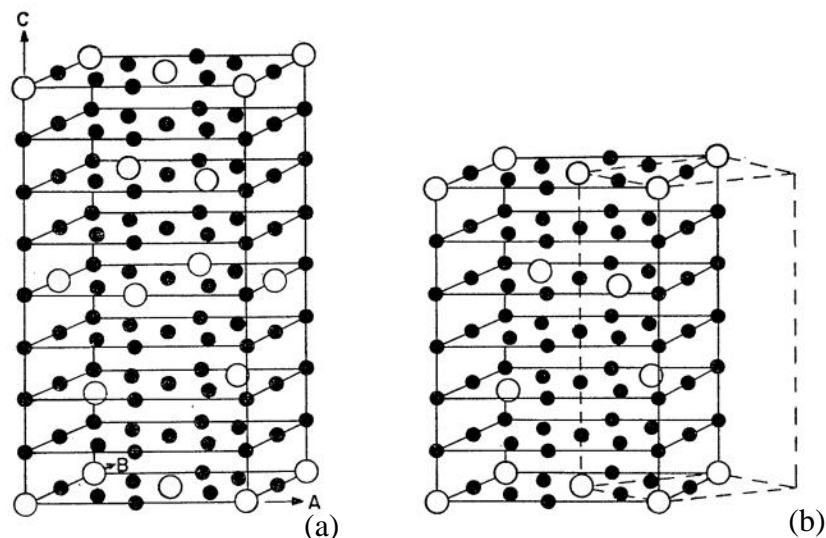
Za pomocą przybliżonej zależności opisanej w [78,79] można pośrednio wyznaczyć adiabaticzną zmianę temperatury ΔT_{ad} , która jest odwrotnie proporcjonalna do $C_{p,H}$:

$$\Delta T_{\text{ad}}(T, B) = -\frac{T \Delta S_B(T, B)}{C_B(T, B)}, \quad (9)$$

gdzie, ΔS – zmiana entropii wyznaczona z równania (1), a C – ciepło właściwe wyznaczone z eksperymentu.

3.2 Przejścia fazowe w monokryształach $\text{Fe}_{7-x}\text{As}_x\text{Se}_8$

Niedawno doniesiono o występowaniu normalnego i odwrotnego zjawiska MCE i o opracowaniu jego modelu jednojonowego w monokryształach Fe_7Se_8 [79]. W kryształach zaobserwowano dwa magnetyczne przejścia fazowe i zbadano ich wkład do zjawiska magnetokalorycznego [79]. Ogólnie chalcogenki Fe_{1-x}Se mają prostą strukturę typu NiAs, a ich właściwości magnetyczne zależą od sił międzyatomowych, obecności niejednorodności i luk oraz silnego sprzężenia namagnesowania z deformacjami sieci [80-83]. W szczególności w Fe_7Se_8 wypełnione warstwy chalcogenku, z upakowaniem heksagonalnym, występują naprzemiennie z warstwami metalowymi z lukami, gdzie wewnątrz każdej warstwy metalicznej spiny atomów Fe są zorientowane równolegle, a w warstwach sąsiednich antyrównolegle [80]. Założono [81,82], że odległości pomiędzy płaszczyznami, w których znajdują się jony metali 3d, determinują właściwości magnetyczne Fe_7Se_8 . Wzdłuż osi c w komórce elementarnej atomy żelaza tworzą strukturę (Rys. 2 w pracy [84]), która składa się z nieskończonych drutów -Fe1-Fe2-, oraz krótkich sekwencji pięcioatomowych drutów atomów -Fe4-Fe5-Fe3-Fe5-Fe4- oddzielonych od siebie lukami wzdłuż osi c [84]. W rezultacie istnieją dwie nierównoważne pozycje Fe^{3+} i trzy nierównoważne pozycje jonów Fe^{2+} w których jony Fe są związane z sześcioma atomami Se^{2-} , tworząc oktaedry FeSe_6 [84]. Jony żelaza znajdują się w trygonalnym polu krystalicznym sąsiednich jonów żelaza. Luki znajdują się w co drugiej warstwie Fe na miejscu dwóch jonów z ośmiu możliwych do obsadzenia. Obecność luk prowadzi do pojawienia się przypadkowego namagnesowania i ferrimagnetyzmu z powodu braku pełnej kompensacji momentów magnetycznych w warstwach żelaza. Uporządkowanie luk w warstwach powoduje powstawanie nadstruktur o różnych parametrach sieci krystalicznej wzdłuż kierunku prostopadłego do płaszczyzny warstwy. W zależności od temperatury, sposobu otrzymywania i obróbki, związek Fe_7Se_8 może mieć nadstrukturę trójskośną lub heksagonalną (Rys. 3.2). Trójskośna faza $4c$ (czterokrotne wartości stałej sieci c komórki elementarnej NiAs) jest stabilna w temperaturach poniżej 510 K; otrzymywana jest przez wolne chłodzenie od temperatury około 553 K. Natomiast heksagonalna faza $3c$ (trzykrotne wartości stałej sieci c komórki elementarnej NiAs) jest fazą wysokotemperaturową a stabilny w temperaturze pokojowej kryształ otrzymuje się przez hartowanie w temperaturze ok. 670 K [80,85].



Rys.3.2. Komórka elementarna związku Fe_7Se_8 w strukturze $4c$ (a) i $3c$ (b). Ciemne symbole reprezentują atomy żelaza a puste – luki po Fe (Se nie zaznaczono dla większej przejrzystości) Rysunek pochodzi z [80], © (1970) The Physical Society of Japan.

Właściwości magnetyczne warstwowych związków typu NiAs są silnie związane z ich strukturą krystaliczną [86]. Wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej związku Fe_7Se_8 pod ciśnieniem wykazały istotny wzrost anizotropii ściśliwości parametrów sieci krystalicznej wraz ze wzrostem ciśnienia [87-88]. Wyniki pomiarów spektroskopii Mössbauerowskiej przeprowadzone dla związków Fe_7S_8 (analogi związków Fe_7Se_8) wskazują na silną korelację między właściwościami magnetycznymi a stałą sieci c w tych kryształach przy przyłożeniu odpowiedniego ciśnienia w temperaturze pokojowej [87,88,89]. Autorzy tych badań sugerują, że wyjaśnieniem obserwowanego zachowania może być nakładanie pasm energetycznych elektronów i delokalizacja elektronów, które prowadzą do zmian w konfiguracji elektronów jonów Fe, powodując zanikanie momentów magnetycznych żelaza przy ciśnieniu wyższym niż 60 kbar [89]. Dotychczas nie opublikowano wyników żadnych badań dotyczących wpływu ciśnienia na właściwości magnetyczne związku Fe_7Se_8 . Opublikowano jednak wyniki badań wpływu ciśnienia na właściwości magnetyczne związków Fe_7S_8 [89]. Ze względu na podobieństwo w zachowaniu parametrów sieci krystalicznej Fe_7Se_8 i Fe_7S_8 można założyć, że przyłożenie ciśnienia będzie miało silny wpływ na właściwości magnetyczne monokryształów Fe_7Se_8 [87-91].

Kryształy typu NiAs, które składają się z żelaza i selenu, mają dużą liczbę możliwości rozkładu momentów magnetycznych kationu (Fe) [92,93]. Zastąpienie kationów pierwiastkiem z tej samej grupy chemicznej zmienia sprzężenie magnetyczne i anizotropię magnetokrystaliczną w kryształach. Prowadzi to do różnorodnych skomplikowanych właściwości magnetycznych. Zastąpienie żelaza innymi atomami metali przejściowych (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni) w Fe_7Se_8 wykazało [94], że nawet mała liczba tych atomów w zakresie od 3 do 10 at. %, może prowadzić do

silnych zmian właściwości magnetycznych [95,96]. Stwierdzono, że wzrost koncentracji kobaltu w układach $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_7\text{X}_8$, gdzie $X = \text{S}, \text{Se}$ prowadzi do zaniku dalekozasięgowego porządku magnetycznego i momentu magnetycznego atomów metali [96,97]. Po zastąpieniu żelaza kobaltem temperatura Néela $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_7\text{Se}_8$ zmniejsza się monotonicznie, aż w końcu Co_7Se_8 staje się paramagnetykiem Pauliego [94-97]. Przyjęto [94], że zanik dalekozasięgowego porządku magnetycznego i momentów magnetycznych w tych układach spowodowany był głównie zmniejszeniem odległości między warstwami krystalicznymi przy podstawieniu żelaza metalami przejściowymi.

Pochodzenie MCE w Fe_7Se_8 jest związane nie tylko z przejściem antyferromagnetycznym w temperaturze Neela ($T_N = 450 \text{ K}$), ale także z przejściem typu reorientacji spinowej od łatwej osi c do łatwej płaszczyzny c (SRT) [94,95], które związane jest ze zmianą znaku energii anizotropii w zakresie temperatur około 125–131 K, nawet w małym polu magnetycznym $B = 0,01 \text{ T}$ [79]. SRT to proces, w którym oś łatwego namagnesowania zmienia swoją orientację wzdłuż osi krystalograficznych (obrót może być ciągły lub nieciągły) pod wpływem pola zewnętrznego (może to być pole magnetyczne, temperatura, ciśnienie, impuls laserowy itp.) [97-99]. Interpretacja tego przejścia może być opisana jako łączny efekt różnych typów anizotropii; np. takiej która powstaje z oddziaływania spin-orbita, dipol-dipol oraz innych [100]. Wywołane polem przejścia magnetyczne powodują znaczne przesunięcie temperatury SRT kryształu (T_{SRT}), w zależności od orientacji pola względem osi krystalograficznych, w kierunku niższych lub wyższych temperatur. Takie zachowanie zjawiska SRT odpowiada za szeroki zakres temperatur w których obserwuje się MCE (zmiany entropii magnetycznej ΔS_m) w polu magnetycznym [79]. Zbadano eksperymentalnie wpływ ciśnienia hydrostatycznego na właściwości magnetyczne i kaloryczne związków Fe_7Se_8 . W pracy doktorskiej badania przeprowadzono przy ciśnieniach do 11 kbar.

Praca ma na celu określenie wpływu zastąpienia żelaza niklem i/lub kobaltem na strukturę, właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne monokryształów $\text{Fe}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Se}_8$ i $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{Se}_8$ oraz porównanie wpływu podstawień z wpływem ciśnienia hydrostatycznego. W związku z wszystkimi dotychczasowymi badaniami, bardzo interesujące jest zbadanie zmian właściwości magnetycznych, przejść fazowych i zjawiska magnetokalorycznego w związkach, gdy atomy żelaza są zastępowane niklem lub kobaltem. Biorąc pod uwagę dotychczasowe wyniki badań związków Fe_7Se_8 [79], oraz niewielką ilość dostępnych danych przeprowadzono badania wpływu niklu i kobaltu na właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne Fe_7Se_8 a wyniki tych pomiarów są przedstawione w niniejszej pracy. Podjęto próbę obliczenia i porównania danych eksperymentalnych MCE z danymi teoretycznymi.

3.3 Fenomenologiczny model efektów magnetokalorycznych i barokalorycznych

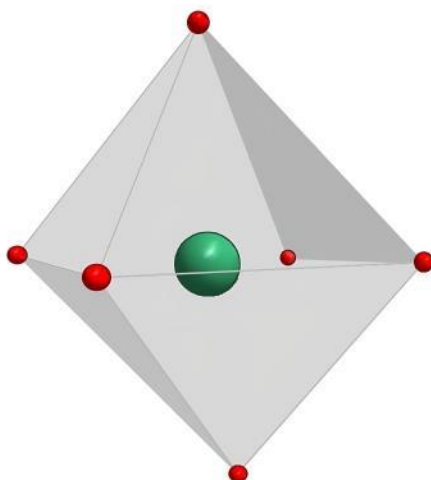
Aby zrozumieć mechanizmy determinujące właściwości magnetyczne i efekty kaloryczne monokryształów Fe_7Se_8 w przyłożonym ciśnieniu hydrostatycznym oraz związków domieszkowanych jonami Co i Ni, przy założeniu, że domieszkowanie jest niewielkie, wykorzystano podejście teoretyczne opracowane przez Kamimurę [101], z uwzględnieniem jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej i energii pola magnetycznego. Najniższe poziomy energetyczne jonów żelaza Fe^{2+} są trzykrotnie orbitalnie zdegenerowane. Zakładając że w kryształach Fe_7Se_8 występują co najmniej dwa rodzaje jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} (Rys. 3.3. – najbliższe magnetyczne otoczenie jonów żelaza), Kamimura zaproponował metodę, która pozwala obliczyć energię swobodną tego związku. Równanie na całkowitą energię swobodną w funkcji kąta θ na jednostkę masy Fe_7Se_8 , w przybliżeniu jednojonowym, można zapisać:

$$E(\theta) = -Nk_B T \ln \sum_i \exp[-\varepsilon_i(\theta)/k_B T] + K_1 \cos^2 \theta - HM_s \cos(\theta - \theta_H), \quad (10)$$

gdzie Nk_B - ilość energii zależna od frakcji jonów w najniższym zdegenerowanym stanie orbitalnym; θ - kąt pomiędzy osią c i orientacją spinów, K_1 to energia anizotropii, związana z ilością jonów Fe^{3+} ; a trzeci wyraz to energia Zeemana. Aby otrzymać najniższe wartości poziomów energii ε_i , należy rozwiązać równanie sześcienne, opisujące poziomy energii stanu podstawowego orbitalnego trypletu jonów Fe^{2+} [79,101]:

$$\varepsilon^3 - \varepsilon_t \varepsilon^2 - \eta^2 [(l_z^2 - l_z - 2) \cos^2 \theta + (l_z + 2)] \varepsilon + \eta^2 l_z^2 \varepsilon_t \cos^2 \theta = 0, \quad (11)$$

gdzie ε_t to rozszczepienie stanu podstawowego spowodowane przez pole trygonalne, l_z to składowa orbitalnego momentu pędu w zdegenerowanym stanie orbitalnym, a $\eta = \lambda S$ to sprzężenie spin-orbita.



Rys. 3.3. Najbliższe magnetyczne otoczenie jonów żelaza. Zielona kula – $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, najbliższe otoczenie - jony $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ – czerwone kule.

Wykorzystując równanie na energię swobodną można numerycznie wyznaczyć właściwości badanych kryształów, tj. MCE i BCE badanego związku które opisuje się za pomocą następujących równań:

$$-\Delta S_m = -(S(T, B) - S(T, 0)) = \frac{\partial E(T, B)}{\partial T} - \frac{\partial E(T, 0)}{\partial T} \quad (12)$$

i

$$-\Delta S_b = -(S(T, B=0, P) - S(T, B=0, P=0)) = \frac{\partial E(T, P)}{\partial T} - \frac{\partial E(T, 0)}{\partial T}. \quad (13)$$

Wartości parametrów przy zerowym ciśnieniu zaproponowane przez Kamimurę [101] w rozprawie doktorskiej zostały nieco zmodyfikowane dla bardziej dokładnego dopasowania temperatury przejścia fazowego. W pierwszym przybliżeniu obliczenia wykorzystujące zależną od temperatury stałą anizotropii K_1 mogą opisać charakter ΔS_m w kryształach z SRT. Obliczenia numeryczne według tej metody i dopasowania do wyników eksperymentalnych są przedstawione w kolejnych rozdziałach. Wykorzystując wszystkie wymienione powyżej parametry i oszacowania możliwe jest symulowanie BCE poprzez bezpośrednie obliczenie temperaturowych zależności entropii dla różnych wartości ciśnienia hydrostatycznego (równanie 13).

W celu potwierdzenia poprawności wybranych parametrów w pracy doktorskiej obliczono energię anizotropii E_a dla kryształów domieszkowanych 1,3%, 4,5% i 8,5% Ni oraz poddanych ciśnieniu hydrostatycznemu. Podejście oparte na gęstości energii magnetycznej jest jednym z najczęstszych spotykanym w literaturze, np. w [65], i wykorzystuje równanie:

$$E_a = W_{mag}(\phi_1) - W_{mag}(\phi_2) \quad (14)$$

gdzie

$$W_{mag}(\phi) = \int_0^{M_s} M dB. \quad (15)$$

Tutaj ϕ_1 i ϕ_2 są kątami odpowiednio między kierunkiem przyłożonego pola magnetycznego B a łatwą osią c i łatwą płaszczyzną c .

Porównanie E_a dla domieszkowanych kryształów z E_a dla czystego Fe_7Se_8 pod ciśnieniem hydrostatycznym może być dobrą ilustracją podobieństwa efektu ciśnienia chemicznego domieszki analogicznie do efektu ciśnienia hydrostatycznego. Duża część energii anizotropii w badanych próbkach to energia anizotropii jednoosiowej spowodowana oddziaływaniem spin-orbita w zdegenerowanym najniższym stanie energetycznym. Ta energia odpowiada za przejście fazowe pierwszego rodzaju w strukturach $3c$ z koncentracjami domieszki do 11% [100].

Ograniczenia stosowanego modelu fenomenologicznego wynikają głównie z jego jednojonowego charakteru. Wyjście poza to przybliżenie jest nietrywialne i wymaga m.in. uwzględnienia różnego rodzaju oddziaływań wymiennych. W konsekwencji liczba parametrów dopasowania znacznie się zwiększa, a model traci swoją fizyczną przejrzystość. Możliwym

wyjaśnieniem błędów i niezgodności pomiędzy teorią a eksperymentem w sytuacji próbek domieszkowanych oraz w przypadku przyłożonego ciśnienia może być wpływ struktury domenowej na namagnesowanie i bardziej istotną rolę, jaką odgrywają dodatkowe stałe anizotropii (np. związane z oddziaływaniami dwóch jonów), które nie są uwzględnione w zastosowanym modelu. Dodatkowym źródłem różnic między teorią a eksperymentem mogą być błędy w orientacji próbki.

3.4 Magnetostrykcja

Magnetostrykcję definiuje się zwykle jako zmianę rozmiarów materiału magnetycznego pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego. Odkąd Joule odkrył magnetostrykcję w żelazie, zjawisko to badano w wielu materiałach magnetycznych, zarówno uporządkowanych, jak i nieuporządkowanych (szkła spinowe, paramagnetyki, diamagnetyki, nadprzewodniki). Efekty magnetosprężyste można rozdzielić na dwa typy: magnetostrykcja objętościowa (izotropowa zmiana kształtu) oraz magnetostrykcja Joule'a (anizotropowa zmiana kształtu w kierunku przyłożonego pola magnetycznego przy stałej objętości), które oparte są na zjawisku sprzężenia spin-orbita oraz innych efektach kwantowych. W ciałach krystalicznych momenty magnetyczne oddziałują z zewnętrznym polem magnetycznym i między sobą oraz z siecią krystaliczną i magnetostrykcja związana jest ze stałymi anizotropii magnetokrystalicznej. Oddziaływania momentów magnetycznych i sieci są zwykle nazywane oddziaływaniami magnetosprężystymi. Określają one wiele właściwości ciał stałych uporządkowanych magnetycznie [65,102]. Magnetostrykcja występuje, gdy istnieje zależny od odkształcenia wkład magnetyczny do energii swobodnej. Modele fenomenologiczne opisujące magnetostrykcję oparte są na jedno- i/lub dwujonowej aproksymacji. W materiałach magnetycznych różnica energii swobodnej między fazą magnetycznie uporządkowaną a fazą magnetycznie nieuporządkowaną prowadzi do zmiany objętości przy przejściu fazowym.

Wartość magnetostrykcji liniowej (definiowanej jako względna zmiana długości, λ , indukowana przez pole magnetyczne) wynosi od prawie 1% dla związków międzymetalicznych ziem rzadkich [103] do prawie zera ($<10^{-7}$) w stopach nanokrystalicznych [104]. Międzymetaliczny stop terbu, dysprozu i żelaza, tak zwany Terfenol D ($Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9}$) wykazuje względny wzrost długości o 0,2% (w przypadku Fe efekt jest 100 razy mniejszy). Szczególnie silnych zmian magnetostrykcji należy spodziewać się w pobliżu przejść fazowych - spontanicznych lub indukowanych polem magnetycznym [105,106].

Dotychczas nie przeprowadzono badań eksperymentalnych poświęconych poznaniu mechanizmów odpowiedzialnych za magnetostrykcję w monokryształach Fe_7Se_8 . Ponieważ magnetostrykcja, anizotropia magnetyczna oraz entropia magnetyczna mają, ogólnie mówiąc, to

samo pochodzenie (powiązane z anizotropią magnetokrystaliczną, którą określa struktura elektronowa jonów magnetycznych), w rozprawie doktorskiej przedstawione są wyniki badań korelacji magnetostrykcji i zmiany entropii magnetycznej w monokryształach Fe_7Se_8 .

3.5 Wybrane właściwości jonów Fe, Ni i Co

Dla prawidłowego opisu kryształów Fe_7Se_8 niezbędne jest określenie podstawowych właściwości jonów żelaza (Fe), niklu (Ni) i kobaltu (Co) które są ferromagnetycznymi metalami przejściowymi. Fe, Ni i Co mają wiele podobnych właściwości ze względu na ich bliskość w układzie okresowym, ale mają również wyraźne różnice. Właściwości magnetyczne jonów Fe, Co i Ni są określane głównie przez ich niesparowane elektrony na częściowo wypełnionych orbitalach d . Stan spinowy jonów metali przejściowych jest określony przez równowagę między energią rozszczepienia w polu krystalicznym a energią parowania. Zależność między promieniem jonowym a stanem spinowym jest ściśle związana z rozszczepieniem poziomów energetycznych na orbitalach d . Wartość tego rozszczepienia zależy od geometrii kompleksu i pola krystalicznego, które zależy od rozmiarów i ładunku otaczających jonów.

W większości przypadków żelazo(III) posiada stosunkowo prostą magnetochemię. Stan podstawowy (^6S), paramagnetyczny (wysokospinowy) w przypadku pięciu niesparowanych elektronów jest dobrze odizolowany od najniżej leżących stanów wzbudzonych. Czynniki żyromagnetyczny g jest najczęściej izotropowy i jego wartość jest zbliżona do wartości dla swobodnych jonów ($g = 2$) [107]. Jon żelaza $2+$ w większości przypadków też jest paramagnetyczny. Jednak, jeżeli Fe^{2+} występuje w związkach z ligandami w konfiguracji oktaedrycznej, to jony te mogą być w diamagnetycznym stanie niskospinowym, a równowagę między stanami HS i LS opisano już w dużej liczbie prac [107,108]. W stanie LS Fe^{2+} lub Fe^{3+} nie ma niesparowanych elektronów, co skutkuje mniejszym momentem magnetycznym a w stanie HS Fe^{2+} lub Fe^{3+} ma odpowiednio dwa lub cztery niesparowane elektrony, co skutkuje większym momentem magnetycznym. Kompleksy Fe^{2+} i Fe^{3+} o geometrii oktaedrycznej mają zwykle wyższy moment magnetyczny niż kompleksy o geometrii tetraedrycznej.

W temperaturze pokojowej metaliczny Co jest silnie magnetyczny. W stanie LS Co^{2+} nie ma niesparowanych elektronów a w stanie HS Co^{2+} ma cztery niesparowane elektrony, co skutkuje większym momentem magnetycznym, podczas gdy kompleksy Co^{3+} mają tylko jeden niesparowany elektron. Kompleksy Co^{2+} w geometrii oktaedrycznej mają zwykle większy moment magnetyczny od kompleksów o geometrii tetraedrycznej. Oktaedryczny Co^{2+} z trzema niesparowanymi elektronami wnosi istotny wkład orbitalny w zakresie wysokich temperatur. Dublet podstawowy w polu sześciennym ma izotropową wartość $g = 4,33$, ale w bardziej zniekształconym polu krystalicznym oczekiwana jest duża anizotropia wartości g [107]. Kobalt jest bardzo ciekawym

obiektem wśród jonów metali przejściowych, ponieważ może występować w stanie wysokospinowym (HS), niskospinowym (LS) i pośrednim (IS). Rodzaj jonów otoczenia, a także zmiany temperatury lub ciśnienia mogą wpływać na stan spinowy kobaltu. W większości przypadków, wysokie ciśnienie i niska temperatura w związkach z kobaltem prowadzą do stanu LS [109,110].

W stanie niskospinowym Ni^{2+} nie ma niesparowanych elektronów, podczas gdy w stanie HS Ni^{2+} ma dwa niesparowane elektrony. Kompleksy Ni^{2+} o geometrii oktaedrycznej mają zwykle wyższy moment magnetyczny niż kompleksy o geometrii tetraedrycznej. Nikiel dwuwartościowy w oktaedrycznym otoczeniu jest zazwyczaj w stanie wysokospinowym.

Przedstawiając właściwości jonów, które są przedmiotem badań w tej rozprawie, trzeba też uwzględnić ich rozmiary fizyczne, ponieważ różnica w promieniu jonowym domieszkowanych jonów może mieć istotny wpływ na odległość między warstwami kryształów $\text{Fe}_{7-x}\text{A}_x\text{Se}_8$ i w konsekwencji na oddziaływanie między jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} ulokowanymi w tych warstwach. Wraz ze wzrostem promienia jonowego kobaltu, jego moment magnetyczny generalnie wzrasta z powodu zwiększenia pola krystalicznego wokół jonu Co. Może to prowadzić do wzrostu anizotropii magnetycznej. W przypadku Ni oraz Fe jest odwrotnie, gdyż ze wzrostem promienia jonowego ich moment magnetyczny generalnie maleje z powodu osłabienia pola krystalicznego wokół jonów Fe i Ni, co może prowadzić do zmniejszenia anizotropii magnetycznej. W przypadku jonów Fe i Ni mniejszy promień jonowy generalnie sprzyja stanowi HS, podczas gdy większy promień jonowy sprzyja stanowi LS. Przyczyną tego jest większa energia rozszczepienia w polu krystalicznym, co powoduje, że elektrony łączą się w pary na orbitalach o niższej energii, co prowadzi do stanu LS. I odwrotnie, większy promień skutkuje mniejszą energią rozszczepienia w polu krystalicznym, pozwalając na niesparowanie elektronów na orbitalach o wyższej energii, co prowadzi do stanu HS. W przypadku jonów Co związek między promieniem jonowym a stanem spinowym jest mniej wyraźny. W niektórych przypadkach większy promień jonowy może wywoływać stan LS, ze względu na silniejsze interakcje między elektronami *d* a otaczającymi ich ligandami. Jednak w większości przypadków większy promień jonowy powoduje stan HS. W przypadku podstawienia kobaltem oczekuje się, że zmiany rozmiarów komórki elementarnej kryształu będą znacznie mniejsze od zmian w próbkach domieszkowanych nikiem, ponieważ promień jonowy Co^{2+} w stanie HS wynosi 0,745 Å, co jest znacznie więcej niż promień jonowy Ni^{2+} , który w stanie HS jest równy 0,69 Å i jest znacznie bliższy wartości promienia jonowego Fe^{2+} w stanie HS, która równa się 0,78 Å (patrz Tabela I) [111,112].

Tabela I. Promienie jonowe metali przejściowych w pozycjach oktaedrycznych (liczba koordynacyjna VI) [111,112]. HS – stan wysokospinowy, LS – stan niskospinowy.

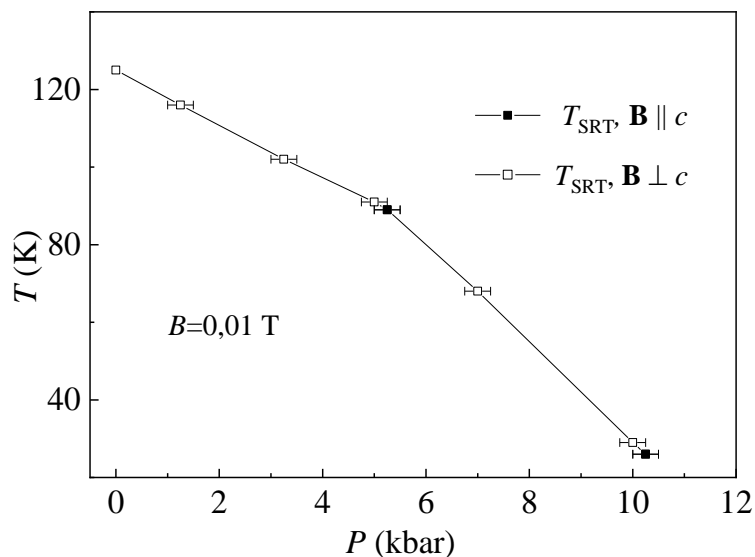
Jon	LS	HS
Ni ²⁺		0,69 Å
Ni ³⁺	0,56 Å	0,60 Å
Co ²⁺	0,65 Å	0,745 Å
Co ³⁺	0,545 Å	0,61 Å
Fe ²⁺	0,61 Å	0,78 Å
Fe ³⁺	0,55 Å	0,645 Å

IV. Właściwości magnetyczne oraz indukowane ciśnieniem hydrostatycznym efekty kaloryczne w monokryształach Fe_7Se_8

Wyniki szczegółowych badań Fe_7Se_8 [79] były motywacją do kontynuowania badań właściwości fizycznych tego materiału. Wcześniejsze pomiary dyfrakcji promieni rentgenowskich, przedstawione w [79] i analiza stałych sieci pokazuje, że parametr $a = b$ rośnie wraz ze wzrostem temperatury, podczas gdy parametr c ma prawie stałą wartość w zakresie temperatur od 100 do 250 K, a powyżej tej temperatury jego wartość zaczyna mocno spadać [79]. Uzyskane wyniki sugerują, że pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego właściwości badanych kryształów powinny podlegać dużym zmianom.

Przesunięcie temperatury przejścia fazowego do niższych temperatur pod ciśnieniem hydrostatycznym, odbywa się w ten sam sposób zarówno dla kierunku pola przyłożonego równoległe ($\mathbf{B} \parallel c$) jak i prostopadłe ($\mathbf{B} \perp c$). T_{SRT} przy zerowym ciśnieniu znajduje się w zakresie temperatur od 124 do 130 K co zgadza się z danymi literaturowymi [77,79,113]. Temperatura reorientacji spada wraz ze wzrostem ciśnienia z szybkością około 9 K/kbar i przy $P = 10,25$ kbar, dla $\mathbf{B} \parallel c$ równa się około 25 K [patrz Rys. 4.1]. Obserwowane zachowanie prawdopodobnie wynika ze specyficznej zależności anizotropii magnetokrystalicznej, związanej z jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} , od ciśnienia hydrostatycznego. Przejście fazowe w kryształach Fe_7Se_8 , choć według wyników eksperymentalnych oraz informacji podanej w literaturze jest przejściem pierwszego rodzaju, ma charakter bardzo zbliżony do przejścia drugiego rodzaju. Wszystkie badane przejścia fazowe należą do specyficznych, w których magnetyczna oś łatwego uporządkowania spinów przeorientowuje się z jednego kierunku krystalograficznego do innego. Takie zachowanie zaobserwowano w wielu materiałach magnetycznych i było przedmiotem kilku teoretycznych i eksperymentalnych prac (patrz np. [99]).

Większość przedstawionych tutaj pomiarów właściwości magnetycznych została wykonana metodą izotermiczną – najczęściej stosowaną procedurą, w której pole magnetyczne zmienia się w ustalonej temperaturze. W pracy [79] opisano indukowane polem przejście magnetyczne od stanu ferrimagnetycznego o niskim namagnesowaniu do stanu ferrimagnetycznego o wysokim namagnesowaniu w kryształach Fe_7Se_8 bez ciśnienia zewnętrznego. Podobne przejście magnetyczne, z typową schodkową krzywą $M(B)$, przy ciśnieniach hydrostatycznych o różnych wartościach temperatury przedstawiono w rozprawie doktorskiej. O właściwościach przejścia typu reorientacji spinów i podobnych przejść fazowych decyduje magnetokrystaliczna energia układu, a temperatura tego przejścia zależy od pola magnetycznego i ciśnienia. Dlatego rozmiary komórki krystalicznej Fe_7Se_8 są bezpośrednio związane z magnetyzacją tych związków.

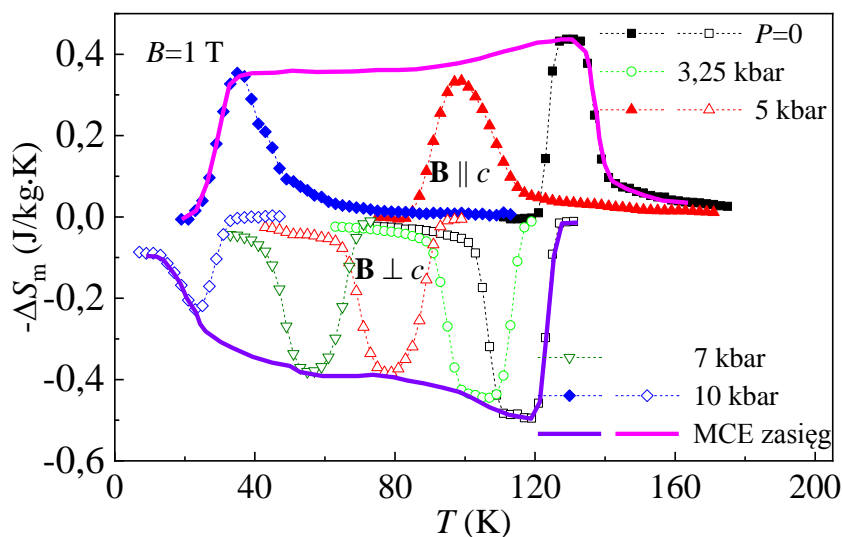


Rys.4.1. Zależność ciśnieniowa temperatury SRT dla $B = 0,01$ T. [Rysunek pochodzi z Artykułu I przedstawionego na stronie 41]

W wysokich temperaturach ($T > T_{SRT}$) badane kryształy wykazywały właściwości ferrimagnetyczne z wysokimi wartościami namagnesowania dla pola magnetycznego przyłożonego wzdłuż łatwej osi c i niskimi wartościami namagnesowania dla pola w łatwej płaszczyźnie c . Sytuacja jest odwrotna w niskich temperaturach ($T < T_{SRT}$), gdzie fazę ferrimagnetyczną o wysokim namagnesowaniu obserwuje się dla pola magnetycznego przyłożonego wzdłuż łatwej płaszczyzny c , a fazę ferrimagnetyczną o niskim namagnesowaniu obserwuje się dla pola magnetycznego przyłożonego wzdłuż łatwej osi c . Koercja, B_c , przy zerowym ciśnieniu jest bardzo mała, około 0,01 – 0,02 T w 140 K dla obu kierunków \mathbf{B} i maleje wraz ze wzrostem ciśnienia. W 10 K koercja jest nieco większa i wynosi około 0,04 – 0,07 T dla $\mathbf{B} \parallel c$, natomiast w przypadku $\mathbf{B} \perp c$ staje się większa od 0,4 T i ze wzrostem ciśnienia spada do wartości około 0,09 T przy $P = 10$ kbar.

MCE w czystym związku Fe_7Se_8 wykazuje interesujące właściwości w pobliżu T_{SRT} . Zależność temperaturowa zmiany entropii magnetycznej w polu magnetycznym równoległym do osi c kryształów Fe_7Se_8 , powyżej T_{SRT} , wskazuje na normalny MCE [$\Delta S_m < 0$; Rys. 4.2]; a dla kierunku prostopadłego, poniżej T_{SRT} , odwrotny MCE [$\Delta S_m > 0$; Rys. 4.2] dla próbek poddanych działaniu ciśnienia hydrostatycznego. W przedstawionej pracy doktorskiej wykazano, że zarówno efekty kaloryczne, jak i efekt reorientacji spinów zdeterminowane są zależnościami anizotropii magnetokrystalicznej od temperatury i ciśnienia. Ostry pik entropii magnetycznej przy ciśnieniu zerowym, typowy dla FOPT (przejście fazowe pierwszego rodzaju), staje się pod wysokim ciśnieniem bardziej symetryczny i stopniowy, podobny do obserwowanego dla materiałów SOPT. Wyniki te wskazują na to, że możliwe w monokryształach Fe_7Se_8 przejście fazowe typu FOPT zmienia się w SOPT w zakresie niskich temperatur przy ciśnieniu hydrostatycznym około 10 kbar. Ciągłe, pogrubione linie na Rys. 4.2, reprezentujące zakres temperatur (zwiększony przy

równoczesnych zmianach pola magnetycznego i przyłożeniu ciśnienia) w którym występuje zjawisko MCE, narysowano schematycznie, łącząc ze sobą wszystkie indywidualne krzywe dla różnych ciśnień.



Rys. 4.2. Zmiana entropii dla Fe_7Se_8 , przy zmianach pola magnetycznego od 0 do 1 T przy stałym ciśnieniu w zakresie od 0 do 10 kbar, w funkcji temperatury. Symbole reprezentujące wyniki obliczeń są połączone liniami przerywanymi. [Rysunek pochodzi z Artykułu I przedstawionego na stronie 41]

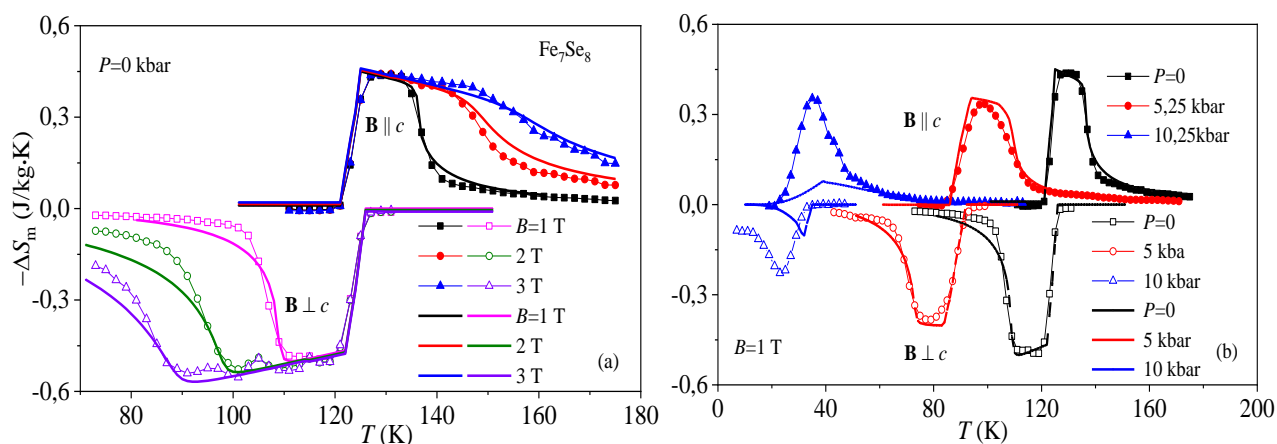
Badanie MCE budzi zainteresowanie już od dawna, w przypadku Fe_7Se_8 , ten efekt może być interesujący ze względu na istnienie dwóch przejść fazowych [79,81,113]. Jak już wspomniano, efekt barokaloryczny (BCE) występuje w każdym materiale o właściwościach magnetycznych zależnych od ciśnienia [49-53]; w związku z tym BCE (ΔS_b) można również wykryć w związku Fe_7Se_8 i oddzielić od MCE. Ze względu na trudność bezpośredniego pomiaru BCE i brak pośrednich metod jego obliczania, najłatwiejszym sposobem oceny możliwych efektów kalorycznych w materiałach FOPT, takich jak Fe_7Se_8 zarówno pod wpływem pola magnetycznego, jak i ciśnienia hydrostatycznego, jest zastosowanie prostej kombinowanej eksperymentalnej metody, podobnej do tej która została zaproponowana przez Jun-Ding Zou [114]. Zakładając podobieństwo między BCE i MCE w niektórych przypadkach, zmiany entropii wywołane ciśnieniem można zapisać w następujący sposób:

$$\Delta S_b(T, P) = \alpha[\Delta S_m(T, P_1) - \Delta S_m(T, P_0)] = \alpha \int_{P_0}^{P_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dP, \quad (16)$$

gdzie współczynnik α jest podany w jednostkach T/kbar i ustalony w taki sposób, że całkowanie po ciśnieniu pochodnej ($\partial M/\partial T$), zapewnia te same wyniki jak całkowanie po polu magnetycznym pochodnej ($\partial M/\partial T$), a obliczenia są wykonane dla zakresu ciśnień, w którym zmiany namagnesowania indukowane ciśnieniem są identyczne ze zmianami namagnesowania

indukowanymi wpływem pola magnetycznego. Zachowanie T_{SRT} w warunkach przyłożonego ciśnienia jest podobne do efektu przyłożenia pola magnetycznego prostopadle do osi c . Dlatego efekt połączenia ciśnienia wspólnie z efektem kalorycznym indukowanym polem magnetycznym badano dla $\mathbf{B} \perp c$. To potwierdza istnienie silnego sprzężenia między siecią krystaliczną Fe_7Se_8 , uporządkowaniem układu magnetycznego, entropią magnetyczną i ciśnieniem.

W rozdziale „Podstawy teoretyczne” opisano model jednojonowy dla monokryształów Fe_7Se_8 zaproponowany przez Kamimure [101]. Na podstawie tego modelu i wybranych parametrów badanych kryształów obliczono właściwości magnetyczne i efekty kaloryczne dla czystych monokryształów w warunkach ciśnienia hydrostatycznego oraz domieszkowanych jonami Ni i Co (wyniki dla domieszkowanych próbek są podane w rozdziale V) monokryształów Fe_7Se_8 [Rys. 4.3]. W rozprawie za parametr dopasowania przyjęto współczynnik K_1 i stwierdzono, że ma on różne wartości dla różnych koncentracji jonów domieszkujących i wartości ciśnień. W podejściu Kamimury i in. [101] zastosowano stałą wartość K_1 w znacznie węższym zakresie temperatur wynoszącym 25 K. Zmiana entropii w funkcji temperatury została obliczona i porównana z eksperymentem.



Rys. 4.3. Zależność zmiany entropii od temperatury w polu magnetycznym o różnych amplitudach, przyłożonym wzdłuż i prostopadle do osi c przy $P = 0$ (a) oraz w polu magnetycznym 1 T dla $\mathbf{B} \parallel c$ i $\mathbf{B} \perp c$ przy różnych wartościach przyłożonego ciśnienia (b). Punkty reprezentują wyniki doświadczalne, linie ciągłe są wynikami obliczeń. [Rysunek pochodzi z Artykułu I przedstawionego na stronie 41]

Porównanie wyników eksperymentalnych dla ciśnienia zerowego, dla dwóch kierunków pola oraz różnych wartości pola i temperatury z wynikami obliczeń przedstawiono na Rys. 4.3. Obliczenia zostały wykonane w dość grubym przybliżeniu ze względu na ograniczenia teoretyczne, ale mimo tego zgodność między eksperymentem a obliczeniami wynosi około 90%.

Artykuł powiązany z rozdziałem IV

Artykuł I: Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals

Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D.J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink–Finowicki, H. Szymczak, R. Puźniak

Journal of Magnetism and Magnetic Materials **543**, 168626(2022)

Abstract

The effect of hydrostatic pressure on magnetic entropy change in a magnetic field, ΔS_m , in Fe₇Se₈ single crystals is determined. The application of hydrostatic pressure shifts the spin-reorientation transition temperature, T_{SRT} , to lower temperatures, similar to the action of a magnetic field applied perpendicularly to the *c*-axis. The magnetization of Fe₇Se₈ in a field parallel to the *c*-axis monotonically decreases under increasing pressure. ΔS_m and the refrigeration capacity of investigated crystals strongly depend on T_{SRT} and thus on hydrostatic pressure. Experimental results are described in the frame of a one-ion model of magnetic anisotropy.

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168626>.

Oryginalna publikacja jest dostępna pod adresem

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885321008660>

Warszawa, dnia 25-ego maja 2023 r.

Mgr Yaroslav Konopelnyk
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626
2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024
3. Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe_7Se_8 single crystals, *Mater. Res. Express* **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

oświadczam, że mój wkład w ich powstanie był około 80 % i polegał na przeprowadzeniu pomiarów SQUID-owych, opracowaniu, obliczeniu i dyskusji większości otrzymanych wyników, oraz na pisaniu i współredagowaniu publikacji zawierających te wyniki.

Mgr Yaroslav Konopelnyk



Warszawa, 05.06.2023 r.

Dr Przemysław Iwanowski
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626

2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024

oświadczam, że moim wkładem w ich powstanie było otrzymanie monokryształów badanych w tych pracach, oraz współredagowanie publikacji zawierających wyniki badań otrzymane przez mgra Y. Konopelnyka.



Dr Przemysław Iwanowski

Warszawa, dnia 31-ego maja 2023 r.

Dr Ryszard Diduszko
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626

2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024

oświadczam, że moim wkładem w ich powstanie były: pomiary składu chemicznego i dyfrakcji rentgenowskiej kryształów wymienionych w tych pracach, dyskusja wyników otrzymanych przez mgra Y. Konopelnyka i współredagowanie publikacji zawierających te wyniki.

Dr Ryszard Diduszko



Warszawa, dnia 26-ego maja 2023 r.

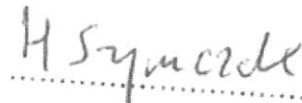
Prof. dr hab. Henryk Szymczak
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626
2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękała and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024
3. Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe_7Se_8 single crystals, *Mater. Res. Express* **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

oświadczam, że mój wkład w ich powstanie był niewielki i ograniczał się do dyskusji wyników otrzymanych przez mgra Y. Konopelnyka.


.....

Warszawa, dnia 26-ego maja 2023 r.

Prof. dr hab. Roman Puźniak
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626
2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękała and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024
3. Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe_7Se_8 single crystals, *Mater. Res. Express* **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

oświadczam, że mój wkład w ich powstanie był stosunkowo niewielki i ograniczał się do dyskusji wyników otrzymanych przez mgra Y. Konopelnyka i do współredagowania publikacji zawierających te wyniki.

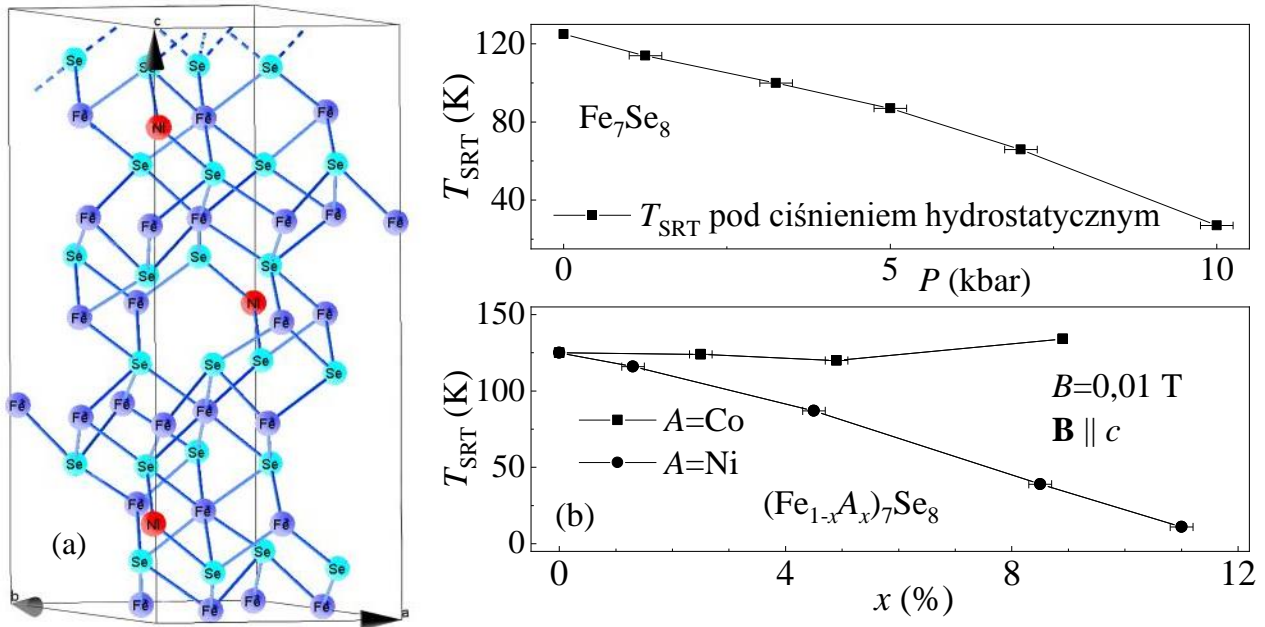


Prof. dr hab. Roman Puźniak

V. Efekty kaloryczne wywołane ciśnieniem i polem magnetycznym w monokryształach Fe_7Se_8 domieszkowanych jonami Ni i Co

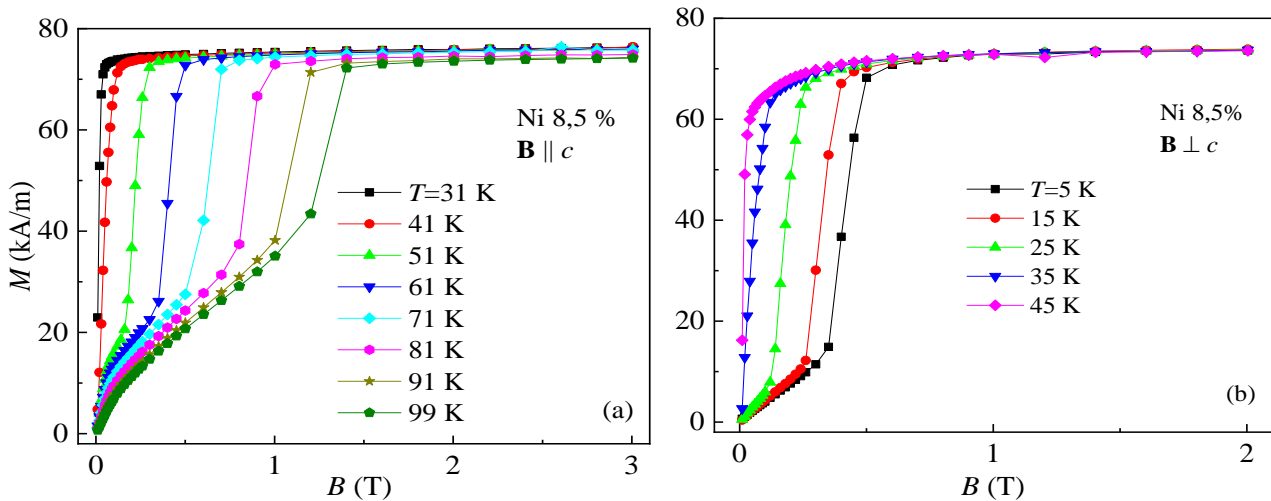
W literaturze brak systematycznych badań wpływu domieszkowania monokryształów $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ jonami metali przejściowych grupy żelaza o niskich koncentracjach na strukturę krystaliczną, właściwości magnetyczne oraz kaloryczne. Na podstawie wyników przedstawionych wcześniej [79] (patrz rozdział I) postanowiono rozszerzyć badania właściwości magnetycznych związku Fe_7Se_8 , o zastosowanie ciśnienia chemicznego zamiast hydrostatycznego. Biorąc pod uwagę dostępne w literaturze dane dotyczące kompresji sieci krystalicznej w przypadku domieszkowania Co lub Ni, aby pokazać efekty podstawienia atomów żelaza wybrano koncentracje domieszek w zakresie do 21 %. Skład chemiczny otrzymanych próbek określono jako: $(\text{Fe}_{0,987}\text{Ni}_{0,013})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,955}\text{Ni}_{0,045})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,915}\text{Ni}_{0,085})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,89}\text{Ni}_{0,11})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,79}\text{Ni}_{0,21})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,975}\text{Co}_{0,025})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,951}\text{Co}_{0,049})_7\text{Se}_8$, i $(\text{Fe}_{0,91}\text{Co}_{0,09})_7\text{Se}_8$. Przeprowadzono analizę dyfrakcji rentgenowskiej w celu określenia zmian w strukturze krystalicznej badanych związków. Na podstawie danych dyfrakcji rentgenowskiej próbek proszkowych i monokrystalicznych wyznaczono parametry sieci krystalicznej oraz potwierdzono że wszystkie monokryształy są jednofazowymi kryształami o strukturze $3c$ typu Fe_7Se_8 [115,116,83]. Analiza Rietvelda zmierzonych widm dyfrakcyjnych została przeprowadzona przy użyciu pakietu oprogramowania PDXL firmy Rigaku i bazy danych ICDD PDF+4. Stwierdzono, że monokryształy Fe_7Se_8 z jonami Ni i Co, częściowo zastępującymi jony Fe, wykazują symetrię trygonalną (opisaną przez grupę przestrzenną $P3_121$, nr. 152) [Rys. 5.1(a)] [aut. dr Diduszko - informacja prywatna].

Aby uzyskać informacje o charakterze podstawienia i określić zmiany właściwości magnetycznych w wyniku domieszkowania, zmierzono temperaturowe i polowe zależności namagnesowania. Analizując wyniki zakładano, że stan magnetyczny w badanym zakresie koncentracji jest realizowany przez proste zastąpienie momentów magnetycznych jonów Fe momentami magnetycznymi jonów Co i Ni. Przeprowadzone badania pokazały że temperatura przejścia fazowego pierwszego rodzaju przesuwają się monotonicznie do niższych temperatur wraz ze wzrostem koncentracji niklu. Widać ogromną różnicę właściwości magnetycznych próbek domieszkowanych niklem i kobaltem ponieważ, pomimo podobieństwa zmian stałych sieci, wpływ Co i Ni na T_{SRT} jest różny ze względu na różne stany magnetyczne tych jonów w polu krystalicznym.



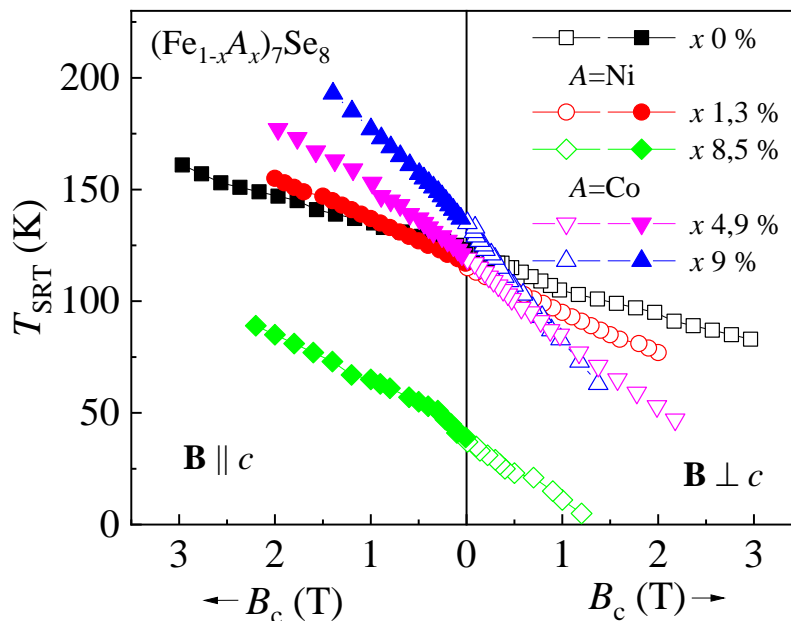
Rys. 5.1. (a) Położenia atomów w komórce elementarnej w płaszczyźnie ac (czerwony – Ni, fioletowy – Fe, niebieski – Se) dla Fe_7Se_8 domieszkowanego 21% Ni. Luki (puste miejsca) są rozmieszczone wzdłuż osi c w taki sposób, że ciągłe łańcuchy Fe są oddzielone lukami. (b) Zależność między temperaturą reorientacji spinowej a koncentracją domieszkowanych jonów, x (dolny panel), w porównaniu z wpływem ciśnienia hydrostatycznego na T_{SRT} dla czystego Fe_7Se_8 (górny panel), mierzonego w polu magnetycznym $B = 0,01$ T. [Rysunek pochodzi z Artykułu II przedstawionego na stronie 64]

Obserwowana zależność magnetyzacji od pola wskazuje że badane kryształy znajdują się w fazie ferrimagnetycznej o niskim namagnesowaniu dla \mathbf{B} wzdłuż osi c i w fazie o wysokim namagnesowaniu dla \mathbf{B} w łatwej płaszczyźnie c przy $T > T_{\text{SRT}}$, tj. oś c powyżej T_{SRT} nie jest osią „łatwą”, ale „trudną”. Należy zauważyć, że wpływ podstawienia Ni na krzywe $M(T)$ jest podobny do działania ciśnienia hydrostatycznego. W wynikach przedstawionych w poniższej publikacji widoczna jest korelacja między zawartością jonów niklu a kształtem krzywej magnesowania pojawiająca się dla koncentracji Ni poniżej 11%. Takie zachowanie namagnesowania wskazuje, że rodzaj przejścia fazowego w czystych i domieszkowanych monokryształach Fe_7Se_8 koreluje się ze zmianami sieci krystalicznej, podobnie jak w przypadku przyłożenia ciśnienia hydrostatycznego.



Rys. 5.2. Zależność namagnesowania od pola magnetycznego w różnych temperaturach dla kryształu podstawionego 8,5% jonów Ni dla $\mathbf{B} \parallel c$ (a) i $\mathbf{B} \perp c$ (b).

Przeprowadzone badania wykazały istnienia indukowanego polem przejścia magnetycznego dla próbek domieszkowanych Ni i Co. Przedstawione krzywe namagnesowania i ewolucja ich kształtu są najwyraźniej krzywymi charakterystycznymi dla antyferromagnetyków [Rys. 5.2]. Jednak badany układ jest anizotropowym ferrimagnetykiem. Właściwości magnetyczne takiego układu [117,118,119] szczegółowo opisał Asti [120].

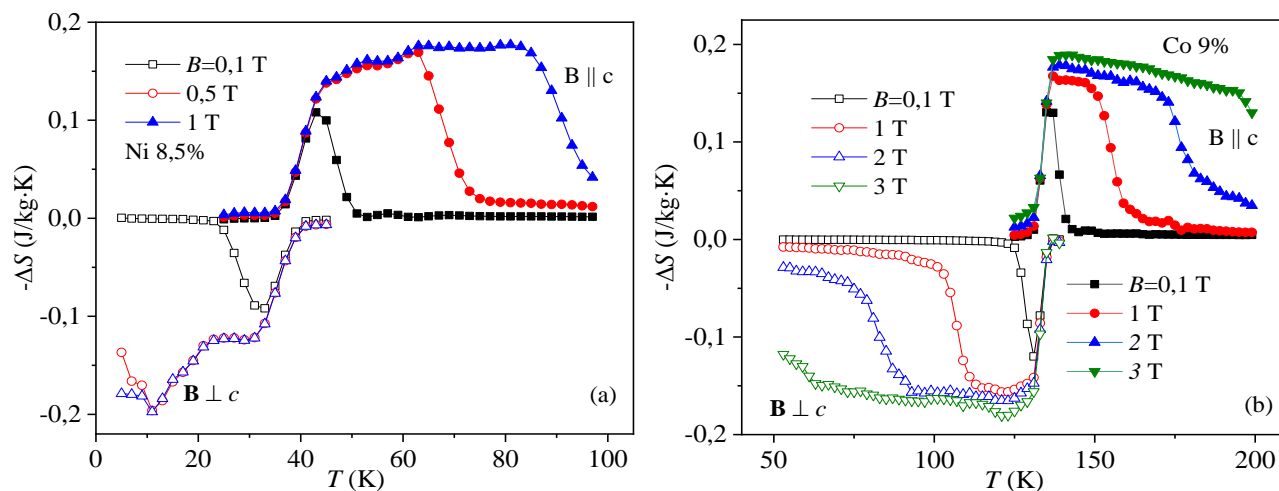


Rys. 5. 3. Diagram fazowy $T_{\text{SRT}}-B_c$ dla próbek o różnych koncentracjach domieszek. Symbole puste przedstawiają dane uzyskane w konfiguracji pola magnetycznego $\mathbf{B} \perp c$, a symbole pełne w konfiguracji $\mathbf{B} \parallel c$. [Rysunek pochodzi z Artykułu II przedstawionego na stronie 64]

Zgodnie z wynikami badań efektów kalorycznych, normalny MCE ($\Delta S_m < 0$) jest obserwowany w polu magnetycznym przyłożonym wzdłuż osi c kryształów $\text{Fe}_{7-x}\text{A}_x\text{Se}_8$, podczas gdy

dla pola magnetycznego skierowanego wzdłuż płaszczyzny c obserwuje się odwrotny MCE ($\Delta S_m > 0$) (Rys. 5.4). Zaobserwowano że wpływ ciśnienia chemicznego na T_{SRT} i w konsekwencji na efekt magnetokaloryczny jest znaczący. Główne różnice w MCE między kryształami podstawionymi Ni i Co są następujące: 1) różne są temperatury występowania maksimum MCE, ze względu na różnicę temperatur SRT; 2) różna jest szybkość rozszerzenia MCE wraz ze wzrostem pola magnetycznego. Obliczenia MCE wykonano również w pobliżu przejścia fazowego drugiego rodzaju (zakres temperatur od 350 do 380 K) dla prostopadłego i równoległego kierunku pola dla próbki o koncentracji 21% Ni.

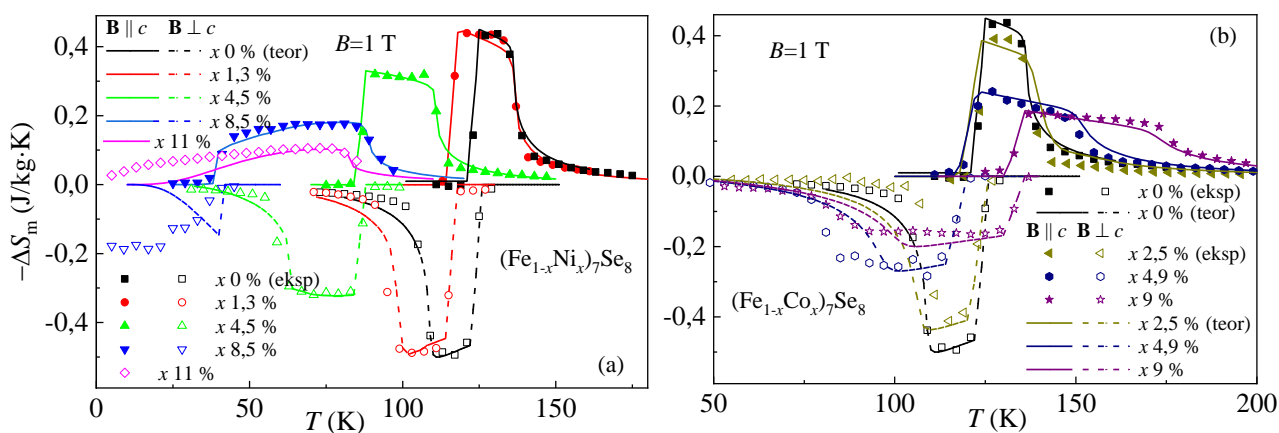
Pomiary ciepła właściwego (C) i wyznaczenia zmian entropii magnetycznej na ich podstawie wykonano dla monokryształów Fe_7Se_8 domieszkowanych 4,5% niklu oraz 4,9% kobaltu dla $B = 0$ w zakresie temperatur 2 – 300 K oraz dla B w zakresie od 0,5 do 2 T, dla temperatur do 150 K, dla \mathbf{B} przyłożonego wzdłuż osi c oraz w płaszczyźnie c . W obu przypadkach podstawienia maksima ciepła właściwego mają zbliżoną wartość dla obu kierunków przyłożonego pola magnetycznego. W pobliżu FOPT, całkowite ciepło właściwe jest sumą wkładu fononowego i wkładu związanego z utajonym ciepłem przejścia. Zależność temperaturową ΔT_{ad} obliczono zarówno dla równoległej, jak i prostopadłej geometrii pola magnetycznego względem osi c , dla zakresu pola od 0 do 1 T.



Rys. 5.4. Zmiany entropii izotermicznej pod wpływem zmiany pola magnetycznego w funkcji temperatury dla kryształów Fe_7Se_8 domieszkowanych 8,5% jonów Ni (a) i 9% jonów Co (b).

Przeprowadzono również pomiary kryształów $(Fe_{0,955}Ni_{0,045})_7Se_8$ i $(Fe_{0,91}Co_{0,09})_7Se_8$ pod ciśnieniem hydrostatycznym. Szybkość przesunięcia T_{SRT} w kierunku niższych temperatur dla próbek podstawionych Ni i Co jest 2,5 – 3 razy większa niż w przypadku czystego Fe_7Se_8 . Prawdopodobnie przyczyną przesunięcia w czystych i domieszkowanych kryształach Fe_7Se_8 jest specyficzna zmiana energii magnetokryształicznej, która jest wrażliwa na zmiany ciśnienia.

W rozdziale „Podstawy teoretyczne” opisano model jednojonowy dla monokryształów Fe_7Se_8 zaproponowany przez Kamimurę. Na podstawie tego modelu i wybranych parametrów badanych kryształów obliczono właściwości magnetyczne i efekty kaloryczne dla czystych i domieszkowanych jonami Ni i Co monokryształów Fe_7Se_8 . Na Rysunku 5.5 przedstawiono porównanie teoretycznych (obliczonych przez różniczkowanie energii swobodnej [Równanie (11)]) [101] i eksperymentalnych (obliczonych za pomocą równania (1)) wyników zmiany entropii magnetycznej. Obliczenia zostały przeprowadzone dla $B = 1$ T przyłożonego równoległe i prostopadłe do osi c kryształów zawierających 1,3%, 4,5%, 8,5% i 11% jonów Ni (Rys. 5.5(a)) i dla kryształów domieszkowanych jonami Co o koncentracji 2,5%, 4,5% i 9% (Rys. 5.5(b)). Zgodnie z wynikami modelowania zachowanie domieszkowanych próbek koreluje się z wynikami obliczeń dla ciśnienia hydrostatycznego.



Rys. 5.5. Zależność zmiany entropii od temperatury i pola magnetycznego przyłożonego wzdłuż i prostopadłe do osi c przy zerowym ciśnieniu w polu magnetycznym 1 T dla kryształów o różnych wartościach koncentracji Ni (a) i Co (b). Punkty reprezentują wyniki eksperymentalne, grube linie to wyniki obliczeń. [Rysunek pochodzi z Artykułu II przedstawionego na stronie 64]

Celem pracy było ustalenie wpływu podstawiania w podsieci żelaza atomów $3d$ metali przejściowych na zmiany struktury krystalicznej, właściwości fizycznych i przemian fazowych w warstwowych chalcogenkach metali przejściowych typu $\text{Fe}_{7-x}\text{A}_x\text{Se}_8$. Uzyskane w tej pracy wyniki pogłębiają nasze zrozumienie roli Ni i Co w kształtowaniu struktury krystalicznej i właściwości fizycznych takich związków oraz mogą posłużyć do konstruowania nowych modeli teoretycznych opisujących te właściwości fizyczne. Znalezienie korelacji i zrozumienie związku między zmianami strukturalnymi a zachowaniem właściwości domieszkowanych związków poszerzy możliwości ukierunkowanej syntezy nowych materiałów funkcjonalnych o żądanej kombinacji cech fizycznych.

Artykuł powiązany z rozdziałem V

Artykuł II: Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals doped with Ni and Co ions

Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink-Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala, and R. Puźniak

Journal of Applied Physics 132, 173904 (2022)

Abstract

The influence of Co and Ni ion doping on the crystal structure, phase transitions, and magnetic properties of the Fe₇Se₈ system has been investigated. The compounds studied are (Fe_{0.987}Ni_{0.013})₇Se₈, (Fe_{0.955}Ni_{0.045})₇Se₈, (Fe_{0.915}Ni_{0.085})₇Se₈, (Fe_{0.89}Ni_{0.11})₇Se₈, (Fe_{0.79}Ni_{0.21})₇Se₈, (Fe_{0.975}Co_{0.025})₇Se₈, (Fe_{0.951}Co_{0.049})₇Se₈, and (Fe_{0.91}Co_{0.09})₇Se₈ as well as the parent compound Fe₇Se₈. The crystals are grown using a modified Bridgman method and exist as a hexagonal NiAs-like structure with an ordered distribution of Fe vacancies that determine their magnetic properties. The substitution effect, inducing a systematic decrease in the unit-cell volume due to the ionic radii of doping ions being smaller than the radii of Fe²⁺ ions, is a source of chemical pressure, acting on the magnetic subsystem and determining the magnetic ordering temperature T_C and the spin-reorientation temperature (T_{SRT}). As the most important result of this paper, it was shown that hydrostatic and chemical pressures are strongly correlated in the investigated system. The character of magnetic phase transitions has been designated in the vicinity of T_C and T_{SRT} temperatures, and the magnetic entropy change ΔS_m and refrigeration potential magnitudes have been determined for this temperature range. These magnetocaloric parameters were shown to depend strongly on chemical pressure. A phenomenological model developed based on the experimental measurements demonstrated that the magnetic properties of the system depend strongly on the crystal field acting on Fe²⁺ ions and the ratio of the numbers of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions.

<https://doi.org/10.1063/5.0093024>

Oryginalna publikacja jest dostępna pod adresem

<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0093024>

Warszawa, dnia 25-ego maja 2023 r.

Mgr Yaroslav Konopelnyk
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626
2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024
3. Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe_7Se_8 single crystals, *Mater. Res. Express* **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

oświadczam, że mój wkład w ich powstanie był około 80 % i polegał na przeprowadzeniu pomiarów SQUID-owych, opracowaniu, obliczeniu i dyskusji większości otrzymanych wyników, oraz na pisaniu i współredagowaniu publikacji zawierających te wyniki.

Mgr Yaroslav Konopelnyk



Warszawa, 05.06.2023 r.

Dr Przemysław Iwanowski
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626
2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024

oświadczam, że moim wkładem w ich powstanie było otrzymanie monokryształów badanych w tych pracach, oraz współredagowanie publikacji zawierających wyniki badań otrzymane przez mgra Y. Konopelnyka.



Dr Przemysław Iwanowski

Warszawa, dnia 29-ego maja 2023 r.

Dr Tatiana Zajarniuk
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionej poniżej pracy:

I. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024

oświadczam, że mój wkład w ją powstanie był stosunkowo niewielki i ograniczał się do pomiaru ciepła właściwego materiałów, wymienionych w tej pracy i do współredagowania publikacji zawierającej te wyniki.

Tatiana Zajarniuk



Warszawa, dnia 31-ego maja 2023 r.

Dr Ryszard Diduszko
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626

2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024

oświadczam, że moim wkładem w ich powstanie były: pomiary składu chemicznego i dyfrakcji rentgenowskiej kryształów wymienionych w tych pracach, dyskusja wyników otrzymanych przez mgra Y. Konopelnyka i współredagowanie publikacji zawierających te wyniki.

Dr Ryszard Diduszko



Warszawa, dnia 26-ego maja 2023 r.

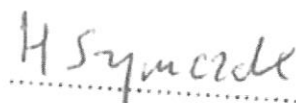
Prof. dr hab. Henryk Szymczak
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626
2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024
3. Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe_7Se_8 single crystals, *Mater. Res. Express* **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

oświadczam, że mój wkład w ich powstanie był niewielki i ograniczał się do dyskusji wyników otrzymanych przez mgra Y. Konopelnyka.


.....

Warszawa, dnia 26-ego maja 2023 r.

Prof. dr hab. Roman Puźniak
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626
2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024
3. Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe_7Se_8 single crystals, *Mater. Res. Express* **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

oświadczam, że mój wkład w ich powstanie był stosunkowo niewielki i ograniczał się do dyskusji wyników otrzymanych przez mgra Y. Konopelnyka i do współredagowania publikacji zawierających te wyniki.



Prof. dr hab. Roman Puźniak

Supplemental material for:

Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals doped with Ni and Co ions

Y. Konopelnyk¹, P. Iwanowski¹, R. Diduszko², T. Zajarniuk¹, J. Fink-Finowicki¹,
I. Radelytskyi¹, A. Szewczyk¹, H. Szymczak¹, M. Pękała³ and R. Puzniak¹

¹*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Aleja Lotników 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland*

²*Tele and Radio Research Institute, Ratuszowa 11, PL-03450 Warsaw, Poland*

³*Chemistry Department, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, PL-02089 Warsaw, Poland*

Experimental details

An oriented Fe₇Se₈ single crystals doped with Ni and Co ions with a shape close to a cubic (approximately 1×1×1.3 mm, slightly vary for different samples) were glued on the quartz rod, placed in the plastic tube and used for magnetization measurements. The main part of magnetic properties measurements were performed using an isothermal approach (the most often used procedure), in which at each fixed temperature (temperature was changed with 2 K step) the magnetic field is changed (from 0.01 T to 5 T with various steps).

The method that was used to measure and calculate MCE is based on isothermal measurements of magnetization $M(B)$ performed for temperature intervals of 5 to 175 K with 2 K steps. The isofield magnetization curves $M(T, B=\text{const})$ were constructed and used as input data for indirect calculation of the magnetic entropy change. Generally, $\Delta S_m(T, B)$ can be described using Maxwell's equation [24]:

$$\Delta S_m(T, B) = \int_0^B \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB. \quad (\text{S1})$$

For the practical application, this equation is transformed into numerical form:

$$\Delta S_m(T, B) = \frac{1}{2} \left[\sum_{j=1}^{N-1} \left(\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_{B_{j+1}} + \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_{B_j} \right) (B_{j+1} - B_j) \right]. \quad (\text{S2})$$

Applied procedure of calculation is described as follows:

1. Isofield magnetization curves $M(T, B=\text{const})$ construction.
2. Calculation of derivative dM/dT for each isofield curve, using Differentiate Gadget function (The Differentiate Gadget use a centered difference formula to approximate the derivative. Detailed description of algorithm is available at: <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Math-Differentiate>), built in Origin program (2019b version).
3. Isothermal curves dM/dT ($T=\text{const}, B$) construction.
4. Calculation of integral function, using Integration Tool (Integration Tool use trapezoid approach for approximating. Detailed description of algorithm is available at: <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Math-Integrate>), built in Origin program.

The refrigeration capacity (RC) was calculated applying following equation [Eq. (53) in Ref. 24]:

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_m(T) dT \quad (S3)$$

Calculations were made in Origin program using Integration Tool.

The relative cooling power (RCP) was estimated from the following formula:

$$RCP = \Delta S_{\Delta B, T}^{max} \delta_{FWHM}, \quad (S4)$$

where T_1 and T_2 are the temperatures at which the value of $-\Delta S_m$ is equal to half the maximum value, also known as the full-width-at-half maximum (δ_{FWHM}).

The temperature averaged entropy change (TEC) was calculated using approach described in Ref. 25 (Eq. (11)):

$$TEC(\Delta T_{lift}, \Delta B) = \frac{1}{\Delta T_{lift}} \max_{T_{mid}} \left[\int_{T_{mid} - \frac{\Delta T_{lift}}{2}}^{T_{mid} + \frac{\Delta T_{lift}}{2}} \Delta S_m(T)_{\Delta B} dT \right]. \quad (S5)$$

Here, ΔT_{lift} is the estimated temperature change induced by the magnetic field change, ΔB . The values of $\Delta T_{lift} = 3$ K and 10 K were chosen as commonly used in the literature [25]. A complete overview and comparison of all quantities used for the characterization of MCE materials are presented in the papers of Smith *et al.* [24] and Griffith *et al.* [25]. Calculations were made in Origin program using standard Integration Tool.

The MCE data from heat capacity measurements were calculated, applying appropriate Eqs. (2) and (3), given in the manuscript, basing on the similar Origin program tools as described above.

X-ray diffraction

Describing crystal structure of $(Fe_{0.89}Ni_{0.11})_7Se_8$ [Fig. 1(b)] it should be noted, that the Fe and Ni positions suggest a special filling of the positions with these cations, but performed simulations showed that such precise information cannot be obtained from x-ray measurements (Fe, Ni and Co scatter x-rays very similarly). In Rietveld's calculations was assumed that all positions are mixed (randomly: either it is Fe or, with the corresponding probability, Ni or Co), so that all Fe (and Ni) positions should be rather Fe/Ni.

All samples studied in this work were single-phase single crystals. In Figs. 1(a) and 1(c), not all reflections were marked to avoid obscuring of the figure (weaker reflections are not marked). In experimental setup not x-ray tubes ("Cu lamp" and "Cu tube"), but "filtered Cu radiation source" were used. It may explain the residual K_β lines in the diffraction patterns.

The Rietveld refinement analysis results, to explain and proof of the samples monophasic nature, (we believe, that figures would be informative enough), are attached here. Experimental diffractograms of the samples, in the article marked as $(Fe_{0.915}Ni_{0.085})_7Se_8$ and $(Fe_{0.91}Co_{0.09})_7Se_8$ (8.5% of Ni and 9% of Co respectively) with the Fe_7Se_8 standard applied from the Rigaku and ICDD PDF4 database, are presented below on the Figs. S1 and S2. One can see that all the observed reflections are filled with the pattern lines (slightly shifted, because slightly different unit-cell constants as a consequence of Ni or Co impact). In the 9% Co sample, the intensity is a bit too high for the 112 line (angle approx. 26.7° at 2Θ). It results from the inaccurate grinding of the single crystal in this case [some larger crystal was positioned with the plane (112) parallel to the specimen surface]. One can see that the experiment and simulation fitting are good - all lines are filled. For

smaller angles and stronger reflections, one can see imperfect profiles of simulation. This is because the observed reflections are very narrow and it is difficult to simulate the ideal profile of reflections during the step-by-step measurement (the split pseudo-Voigt profile function was used in the analysis), but it does not effect on calculations of real unit-cell constants.

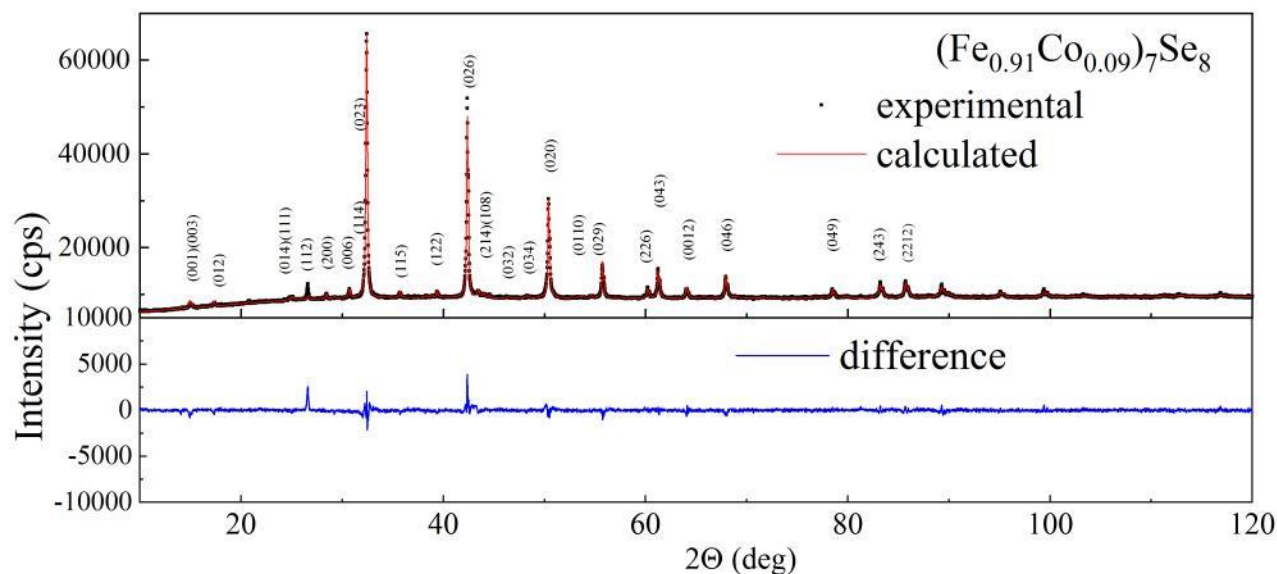


FIG. S1. X-ray data (black squares) with the Fe_7Se_8 standard applied from the Rigaku ICDD PDF4 database and Rietveld refinement calculations (red line) for the sample doped with 9 % Co. The difference between experimental and theoretical sets of data is given in lower panel (blue line).

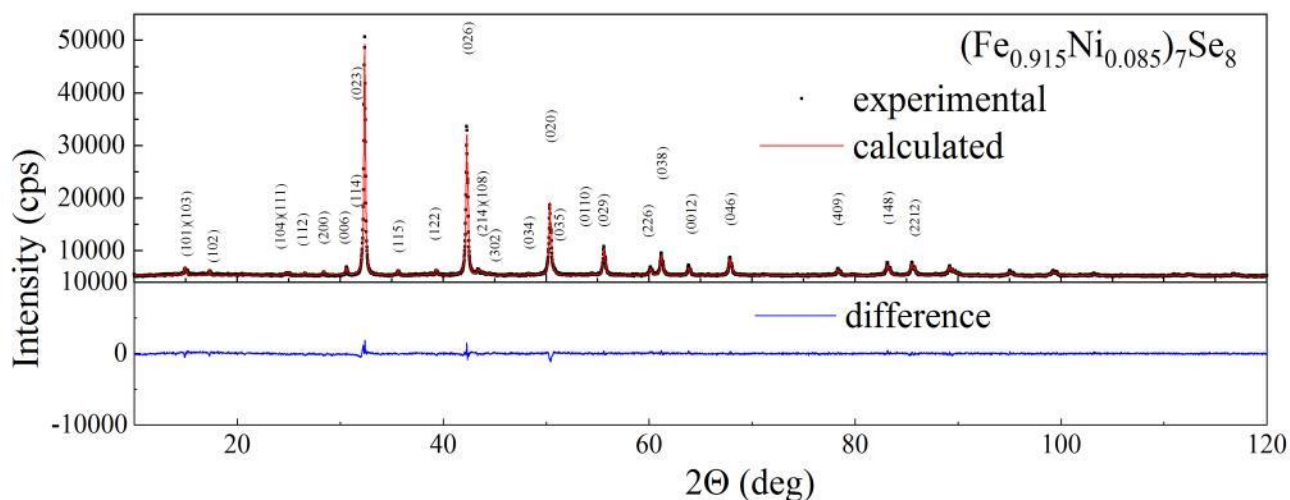
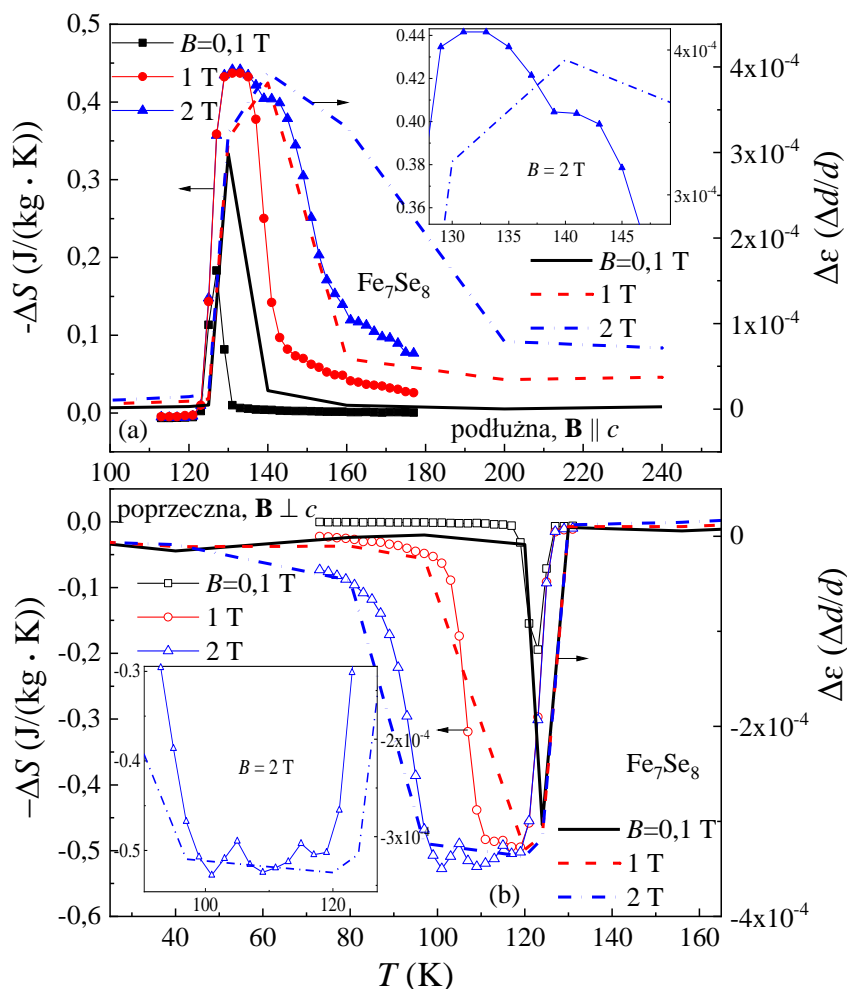


FIG. S2. X-ray data (black squares) with the Fe_7Se_8 standard applied from the Rigaku ICDD PDF4 database and Rietveld refinement calculations (red line) for the sample doped with 8.5 % Ni. The difference between experimental and theoretical sets of data is given in lower panel (blue line).

VI. Korelacja między magnetostrycją liniową a efektem magnetokalorycznym w monokryształach Fe_7Se_8 .

W pracy doktorskiej przedstawiono wyniki badania magnetostrykcji liniowej dla różnych wartości temperatur i pola magnetycznego. Na podstawie poprzednich badań, przewidywano silną anizotropię magnetostrykcji, która zależy od kierunku pola, podobnie do zachowania magnetyzacji. W temperaturze pokojowej przy maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym 0,9 T, zarejestrowana została poprzeczna magnetostrykcja, o wartości około $8 \cdot 10^{-5}$ i $2 \cdot 10^{-5}$ w przypadku magnetostrykcji podłużnej. W niskich temperaturach niewielki wzrost pola magnetycznego prowadzi do gwałtownego zwiększenia rozmiarów liniowych próbki [magnetostrykcja $\Delta\varepsilon (= \Delta d/d)$ rzędu $3 \cdot 10^{-4}$]. Najbardziej drastyczne zmiany magnetostrykcji w funkcji temperatury i pola magnetycznego zachodzą w obszarze temperatur zbliżonym do przejścia fazowego pierwszego rodzaju (SRT przy około 125 K w niskim polu magnetycznym) [79]. Maksymalne wartości osiągnięto dla $B = 10$ T, czyli dla maksymalnego pola osiągalnego w wykorzystanym układzie doświadczalnym.

Zależności temperaturowe podłużnej i poprzecznej magnetostrykcji przy różnych wartościach i orientacji zewnętrznego pola magnetycznego, pokazane na Rys. 6.1(a, b), wykazują bardzo silną korelację $\Delta\varepsilon$ z wynikami badań efektu magnetokalorycznego (MCE) przedstawionymi w [79]. Jak wykazują wyniki przedstawione w rozprawie, Fe_7Se_8 jest układem o silnej korelacji między właściwościami magnetycznymi i parametrami sieci krystalicznej oraz między efektem magnetokalorycznym, magnetostrycją i efektem barokalorycznym w monokryształach Fe_7Se_8 . Analizując korelację między magnetostrycją a danymi magnetokalorycznymi (Rys. 6.1), można zasugerować istnienie bezpośredniej proporcjonalności MCE i magnetostrykcji $\Delta S_m \sim \Delta\varepsilon$ dla monokryształów Fe_7Se_8 w różnych polach magnetycznych (w rozprawie przedstawiono wyniki tylko dla 0 – 2 T).



Rys. 6.1. Liniowa magnetostrykcja $\Delta\epsilon$ ($= \Delta d/d$) w funkcji temperatury dla różnych wartości indukcji zewnętrznego pola magnetycznego \mathbf{B} mierzona wzdłuż osi c . (a) magnetostrykcja podłużna, (b) magnetostrykcja poprzeczna. Entropię w funkcji temperatury przy zmianach pola magnetycznego od 0 do 2 T dla konfiguracji $\mathbf{B} \parallel c$ i $\mathbf{B} \perp c$, pokazano odpowiednio na górnym (a) i dolnym panelu (b). [Rysunek pochodzi z Artykułu III przedstawionego na stronie 92]

Model, opisujący związek pomiędzy magnetostrycją a efektem magnetokalorycznym został przedstawiony w publikacji [63]. Zgodnie z tą ideą, może istnieć współczynnik proporcjonalności α (J/kg K), niezależny od temperatury i pola magnetycznego, opisujący przejście od magnetostrykcji $\Delta\epsilon$ do zmiany entropii ΔS_m . Przedstawione w rozprawie wyniki są prostą ilustracją obserwacji [121] istnienia proporcjonalności pomiędzy magnetostrycją a krótkozasięgową korelacją spinową $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$, która determinuje oddziaływanie pomiędzy różnymi spinami w rozpatrywanym układzie.

Artykuł powiązany z rozdziałem VI

Artykuł III: Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe₇Se₈ single crystals

Y. Konopelnyk, R. Żuberek, H. Szymczak and R. Puźniak

Mater. Res. Express **9**, 106102 (2022)

Abstract

The effect of the change in size under the influence of an applied magnetic field (magnetostriction) was studied in Fe₇Se₈ single crystals. It was shown that a systematic change in the unit-cell constants, induced by an external magnetic field and dependent on the direction and magnitude of this field, strongly correlates with the change in the spin reorientation temperature (T_{SRT}) and the magnetic entropy change, which is strongly dependent on T_{SRT} and magnetization. The obtained results suggest that the relation between magnetostriction and the change in magnetic entropy (ΔS_{m}), reported previously for different materials, seems to have universal character, and magnetostriction can be used as an indirect method to estimate the change in magnetic entropy in Fe₇Se₈ single crystals substituted with transition metals.

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac9777>

Oryginalna publikacja jest dostępna pod adresem

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ac9777>

Warszawa, dnia 25-ego maja 2023 r.

Mgr Yaroslav Konopelnyk
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626
2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024
3. Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabałek, H. Szymczak, R. Puźniak, Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe_7Se_8 single crystals, *Mater. Res. Express* **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

oświadczam, że mój wkład w ich powstanie był około 80 % i polegał na przeprowadzeniu pomiarów SQUID-owych, opracowaniu, obliczeniu i dyskusji większości otrzymanych wyników, oraz na pisaniu i współredagowaniu publikacji zawierających te wyniki.

Mgr Yaroslav Konopelnyk



Warszawa, dnia 31-ego maja 2023 r.

Dr hab. Adam Nabiałek
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionej poniżej pracy:

Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe_7Se_8 single crystals, *Mater. Res. Express* **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

oświadczam, że moim wkładem w jej powstanie był pomiar magnetostrykcji liniowej w monokryształach Fe_7Se_8 , dyskusja otrzymanych wyników i współredagowanie publikacji zawierającej te wyniki.



Dr hab. Adam Nabiałek

Warszawa, dnia 26-ego maja 2023 r.

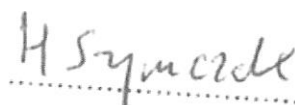
Prof. dr hab. Henryk Szymczak
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626
2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękała and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024
3. Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe_7Se_8 single crystals, *Mater. Res. Express* **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

oświadczam, że mój wkład w ich powstanie był niewielki i ograniczał się do dyskusji wyników otrzymanych przez mgra Y. Konopelnyka.


.....

Warszawa, dnia 26-ego maja 2023 r.

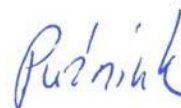
Prof. dr hab. Roman Puźniak
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Oświadczenie

Jako współautor wymienionych poniżej prac:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626
2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals doped with Ni and Co ions, *J. Appl. Phys.* **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024
3. Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe_7Se_8 single crystals, *Mater. Res. Express* **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

oświadczam, że mój wkład w ich powstanie był stosunkowo niewielki i ograniczał się do dyskusji wyników otrzymanych przez mgra Y. Konopelnyka i do współredagowania publikacji zawierających te wyniki.



Prof. dr hab. Roman Puźniak

Podsumowanie

I. W rozprawie pokazano, że zarówno T_{SRT} , jak i namagnesowanie mają tendencję do zmniejszania w warunkach ciśnienia hydrostatycznego. Dla wszystkich wartości ciśnienia hydrostatycznego obserwuje się przejście magnetyczne, które przesuwają się w kierunku wysokich temperatur w przypadku pola magnetycznego skierowanego wzdłuż osi c oraz w kierunku niskich temperatur w przypadku pola magnetycznego skierowanego w płaszczyźnie c . Wyniki eksperymentalne pokazują, że związek Fe_7Se_8 jest ferrimagnetykiem, a małe pole magnetyczne może w nim indukować namagnesowanie. Analiza krzywych termomagnetycznych sugeruje, że magnetyczne przejścia fazowe w Fe_7Se_8 mają charakter przejść pierwszego rodzaju, ale w niektórych szczególnych przypadkach obserwuje się dodatkowo przejścia drugiego rodzaju.

II. Istnienie zarówno normalnego MCE powyżej T_{SRT} , jak i odwrotnego MCE poniżej T_{SRT} w polu magnetycznym skierowanym odpowiednio równoległe, oraz prostopadle do osi c , obserwuje się dla wszystkich badanych ciśnień. Zmiana entropii, ΔS_m , w materiałach magnetycznych, takich jak Fe_7Se_8 , które poddawane są połączonej zmianie pola magnetycznego i działaniu ciśnienia hydrostatycznego, osiąga duże wartości w szerokim zakresie temperatur; zastosowanie ciśnienia hydrostatycznego wywołuje silny BCE.

III. Stwierdzono silną korelację między wpływem koncentracji Ni i Co w monokryształach Fe_7Se_8 z Fe częściowo zastąpionym przez Ni i Co (ciśnienie chemiczne) a wpływem ciśnienia hydrostatycznego w monokryształach Fe_7Se_8 na temperaturę przejścia reorientacji spinowej. Wykazano, że w przypadku podstawienia Ni oba te czynniki prowadzą do jednostajnego spadku stałych sieci, a tym samym do zmniejszenia namagnesowania i T_{SRT} .

IV. Przejście magnetyczne indukowane polem można zidentyfikować na podstawie zależności namagnesowania od pola jako źródła rozszerzenia maksimum entropii magnetycznej. ΔS_m obliczono na podstawie krzywych izotermicznego namagnesowania w pobliżu T_{SRT} (dla przedziału temperatur od 10 K do 210 K) oraz w zakresie zbliżonym do T_N (przedział od 345 K do 380 K). Normalny i odwrotny efekt magnetokaloryczny zaobserwowano w monokryształach Fe_7Se_8 domieszkowanych nikiem i kobaltem w zewnętrznym polu magnetycznym.

V. Obliczone wyniki potwierdziły silną korelację pomiędzy ciśnieniem hydrostatycznym i chemicznym w kryształach Fe_7Se_8 . Przeprowadzone pomiary wykazały różnicę w ciepłe właściwym, namagnesowaniu i MCE po zastąpieniu żelaza nikiem i kobaltem. Temperatura reorientacji spinów jest nieznacznie przesunięta w kierunku wyższych temperatur z częściowym (do $x \leq 0.09$) zastąpieniem żelaza kobaltem. W związku $(\text{Fe}_{0.91}\text{Co}_{0.09})_7\text{Se}_8$ temperatura reorientacji spinów wzrasta do $T_{\text{SRT}} \sim 133$ K, czyli jest o około 10 K wyższa niż w Fe_7Se_8 .

VI. Zmierzono zależności magnetostrykcji podłużnej i poprzecznej od temperatury i pola w czystych monokryształach Fe_7Se_8 i porównano je z danymi efektu magnetokalorycznego,

potwierdzającymi istnienie FOPT przy $T = 125$ K, uzyskanymi z pomiarów namagnesowania. Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego prowadzi do magnetostrykcji ujemnej (ze znakiem „-”) w zakresie temperatur poniżej T_{SRT} oraz do magnetostrykcji dodatniej (ze znakiem „+”) w zakresie temperatur powyżej T_{SRT} . Zależność magnetostrykcji $\Delta\epsilon$ od temperatury i pola magnetycznego koreluje się z zależnością temperaturową MCE w różnych polach za pomocą prostej zależności $\Delta S_m \sim \Delta\epsilon$. Korelacja ta wskazuje, że: 1) mechanizm determinujący zarówno magnetostrykcję, jak i efekt magnetokaloryczny w przypadku Fe_7Se_8 ma to samo pochodzenie (związane z anizotropią magnetokrystaliczną); 2) zależność $\Delta S_m \sim \Delta\epsilon$ obserwowana w różnych materiałach wydaje się mieć charakter uniwersalny; oraz 3) pomiar magnetostrykcji można zastosować jako metodę pośrednią do oszacowania zmiany entropii magnetycznej w monokryształach Fe_7Se_8 domieszkowanych metalami przejściowymi.

VII. Zgodnie z wynikami obliczeń zmiana temperatury przejścia fazowego w warunkach ciśnienia hydrostatycznego oraz chemicznego związana jest ze zmianami stałych sieci krystalicznej i parametru anizotropii K_1 . Efekt reorientacji spinów prawdopodobnie wynika z zależności energii magnetokrystalicznej od temperatury i może być wywołany przyłożonym ciśnieniem hydrostatycznym/chemicznym i/lub polem magnetycznym. Dowodzi to, że model jednojonowy, opracowany w [79,81], można wykorzystać do opisanego zachowania kryształu Fe_7Se_8 , przy różnych ciśnieniach i temperaturach odpowiednio do $P = 8$ kbar i $T = 40$ K oraz koncentracji Ni do 8 – 9% i Co do 9% ; a zatem taki model można wykorzystać do przewidywania fizycznych właściwości kryształu. Badania tych monokryształów pomagają głębiej zrozumieć mechanizmy fizyczne odpowiedzialne za zjawisko magnetokaloryczne, a uzyskane dane mogą być pomocne w poszukiwaniu lepszych materiałów chłodniczych w przyszłości.

Literatura

- [1] United Nations Department of Economic and Social Affairs, World population prospects: Summary of results, 2022.
- [2] P. Nejat, F. Jomehzadeh, M. M. Taheri, M. Gohari, and M. Z. Abd. Majid, A global review of energy consumption, CO₂ emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO₂ emitting countries), *Renew. Sustain. Energy Rev*, **43**, 843(2015).
- [3] A. Acheampong, Economic growth, CO₂ emissions and energy consumption: What causes what and where? *Energy Econ*, **74**, 677(2018).
- [4] A. Sharif, S.A. Raza, I. Ozturk, S. Afshan, The dynamic relationship of renewable and nonrenewable energy consumption with carbon emission: A global study with the application of heterogeneous panel estimations. *Renew. Energy* **133**, 685(2019).
- [5] S. Sorrell, J. Dimitropoulos, M. Sommerville, Empirical estimates of the direct rebound effect: A review, *Energy Policy*, **37**, 1356(2009).
- [6] International Institute of Refrigeration (IIR), The Role of Refrigeration in the Global Economy, *38th Informatory Note on Refrigeration Technologies* (2019).
- [7] International Institute of Refrigeration (IIR), The impact of the refrigeration sector on climate change, *35th Informatory Note on Refrigeration Technologies* (2017).
- [8] United Nations Environment Programme (UNEP), Global warming potential (GWP) of refrigerants: why are particular values used? *Fact Sheet*, 2020.
- [9] V. Franco, Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices, *Prog. Mater. Sci.* **93**, 112(2018).
- [10] A. Kitanovski, Energy Applications of Magnetocaloric Materials, *Adv. Energy Mater.* **10**, 1903741(2020).
- [11] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, The magnetocaloric effect and its applications, *Institute of Physics*, Bristol, Philadelphia, (2003).
- [12] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneidner, M. Osborne, and I. Anderson, Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator, *Springer US*, Boston, MA, 1759(1998). ISBN 978-1-4757-9047-4.
- [13] M. Ismail, M. Yebiyo, and I. Chaer, A Review of Recent Advances in Emerging Alternative Heating and Cooling Technologies. *Energies* **14**, 502(2021).
- [14] J. S. Brown and P. A. Domanski, Review of alternative cooling technologies, *Appl. Therm. Eng*, **64**, 252(2014).
- [15] S. Qian, D. Nasuta, A. Rhoads, Y. Wang, Y. Geng, Y. Hwang, R. Radermacher, and I. Takeuchi, Not-in-kind cooling technologies: A quantitative comparison of refrigerants and system performance, *Int. J. of Ref.*, **62**, 177(2016).

- [16] P. Weiss, A. Piccard, Le phénomène magnétocalorique, *J. Phys.* **7**, 103(1917).
- [17] W. F. Giaque and D. P. MacDougall, Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Phys. Rev.* **43**, 768(1933).
- [18] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, *Phys Rev. Lett.* **78**, 4494(1997).
- [19] X.-H. Luo, W.-J. Ren, Z.-D. Zhang, Magnetic properties and magnetocaloric effect of a trigonal Te-rich Cr_5Te_8 single crystal, *J. Magn. Magn. Mater.* **445**, 37(2018).
- [20] L. S. Paixao, G. Rangel, E. O. Usuda, W. Imamura, J. C. G. Tedesco, J. C. Patino, A. M. Gomes, C. S. Alves, A. M. G. Carvalho, Magnetic and magnetocaloric properties of $(\text{Gd,Nd})_5\text{Si}_4$ compounds, *J. Magn. Magn. Mater.* **493**, 165693(2020).
- [21] C. A. Taboada-Moreno, F. Sanchez-De Jesus, F. Pedro-Garcia, C. A. Cortes-Escobedo, J.A. Betancourt-Cantera, M. Ramirez-Cardona, A. M. Bolarin-Miro, Large magnetocaloric effect near to room temperature in Sr doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *J. Magn. Magn. Mater.* **496**, 165887 (2020).
- [22] B. Maji, M. K. Ray, M. Modak, S. Mondal, K. G. Suresh, S. Banerjee, Magnetic properties and large reversible magnetocaloric effect in Er_3Pd_2 , *J. Magn. Magn. Mater.* **456**, 236(2018).
- [23] LW. Li, M. Yan, Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration, *J. Alloys Compd.* **823**, 153810(2020).
- [24] T. Gottschall, K. Skokov, M. Fries, A. Taubel, I. Radulov, F. Scheibel, D. Benke, S. Riegg, O. Gutfleisch, Making a Cool Choice: The Materials Library of Magnetic Refrigeration, *Adv. Energy Mater.* **9**, 1901322 (2019).
- [25] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys, *Nat. Mater.* **4**, 450(2005).
- [26] B. Huang, J.W. Lai, D.C. Zeng, Z.G. Zheng, B. Harrison, A. Oort, N.H. van Dijk, E. Brück, Development of an experimental rotary magnetic refrigerator prototype, *Int. J. Refrig.* **104**, 42(2019).
- [27] K. Engelbrecht, C. R. H. Bahl, and K. K. Nielsen, Experimental results for a magnetic refrigerator using three different types of magnetocaloric material regenerators, *Int. J. Refrig.* **34**, 1132(2011).
- [28] M. Balli, O. Sari, C. Mahmed, Ch. Besson, Ph. Bonhote, D. Duc, and J. Forchelet, A pre-industrial magnetic cooling system for room temperature application, *Appl. Energy*, **98**, 556(2012).
- [29] R. Gimaev, Y. Spichkin, B. Kovalev, K. Kamilov, V. Zverev, A. Tishin, Review on magnetic refrigeration devices based on HTSC materials, *Int. J. Refrig.* **100**, 1(2019).

- [30] A. Nakashima, F. Fortkamp, N. de Sá, V. dos Santos, G. Hoffmann, G. Peixer, S. Dutra, M. Ribeiro, J. Lozano, J. Barbosa, A magnetic wine cooler prototype, *Int. J. Refrig.* **122**, 110(2021).
- [31] R. Gauss, G. Homm, and O. Gutfleisch, The resource basis of magnetic refrigeration, *Journal of Industrial Ecology*, 2016. ISSN 1530-9290.
- [32] F. Scheibel, T. Gottschall, A. Taubel, M. Fries, K. P. Skokov, A. Terwey, W. Keune, K. Ollefs, H. Wende, M. Farle, M. Acet, O. Gutfleisch, and M. E. Gruner, Hysteresis Design of Magnetocaloric Materials - From Basic Mechanisms to Applications, *Energy Technology*, **6**, 1397(2018).
- [33] R. Bjork, C. R. H. Bahl, A. Smith, and N. Pryds, Review and comparison of magnet designs for magnetic refrigeration, *Int. J. Refrig.*, **33**, 437(2010).
- [34] E. Garbarino, F. Ardente, D. Blagoeva, et al., Critical raw materials and the circular economy: background report, European Commission, *Joint Research Centre, Publications Office*, 2018.
- [35] Z. Yaokang, W. Jianghong, H. Jing, W. Kai, Y. Guoxin, Solutions to obstacles in the commercialization of room-temperature magnetic refrigeration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **143**, 110933(2021).
- [36] J. L. Jin, X. Q. Zhang, H. Ge, and Z. H. Cheng, Rotating field entropy change in hexagonal TmMnO₃ single crystal with anisotropic paramagnetic response, *Phys. Rev. B* **85**, 214426(2012).
- [37] M. Fries, K. P. Skokov, D. Y. Karpenkov, V. Franco, S. Ener, and O. Gutfleisch, The influence of magnetocrystalline anisotropy on the magnetocaloric effect: A case study on Co₂B, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 232406(2016).
- [38] H. Zhang, Y. W. Li, E. Liu, Y. J. Ke, J. L. Jin, Y. Long, and B. G. Shen, Giant rotating magnetocaloric effect induced by highly texturing in polycrystalline DyNiSi compound, *Sci. Rep.* **5**, 11929(2015).
- [39] M. Balli, B. Roberge, J. Vermette, S. Jandl, P. Fournier, and M. M. Gospodinov, Magnetocaloric properties of the hexagonal HoMnO₃ single crystal revisited, *Physica B* **478**, 77(2015).
- [40] S. A. Nikitin, K. P. Skokov, Y. S. Koshkid'ko, Y. G. Pastushenkov, and T. I. Ivanova, Giant rotating magnetocaloric effect in the region of spin-reorientation transition in the NdCo₅ single crystal, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 137205(2010).
- [41] M.D. Kuz'min and A. M. Tishin, Magnetic refrigerants for the 4.2-20 K region: garnets or perovskites?, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 2039(1991)
- [42] A. Kitanovski, U. Plaznik, U. Tomc, and A. Poredoš, Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies, *Int. J. Refrig.*, **57**, 288(2015).

- [43] A. Greco, C. Aprea, A. Maiorino, and C. Masselli, A review of the state of the art of solid-state caloric cooling processes at room-temperature before 2019, *Int. J. Refrig.*, **106**, 66(2019).
- [44] P. Loveras, J.L. Tamarit, Advances and obstacles in pressure-driven solid-state cooling: A review of barocaloric materials, *MRS Energy Sustain* **8**, 3 (2021).
- [45] R. Szymczak, R. Kolano, A. Kolano-Burian, J. Pietosa, and H. Szymczak, Cooling by adiabatic pressure application in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ magnetocaloric effect material, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1589(2010).
- [46] T. Strässle, A. Furrer, Z. Hossain, and C. Geibel, Magnetic cooling by the application of external pressure in rare-earth compounds, *Phys. Rev. B* **67**, 054407(2003).
- [47] A. Aznar, P. Lloveras, J. Y. Kim, E. Stern-Taulats, M. Barrio, J. L. Tamarit, C. F. Sanchez-Valdes, J. L. S. Llamazares, N. D. Mathur, X. Moya, Giant and reversible inverse barocaloric effects near room temperature in ferromagnetic $\text{MnCoGeB}_{0.03}$, *Adv. Mat.* **31**, 1903577(2019).
- [48] M. V. Gorev, E. A. Mikhaleva, I. N. Flerov, E. V. Bogdanov, Conventional and inverse barocaloric effects in ferroelectric NH_4HSO_4 , *J. Alloys Compd.* **806**, 1047(2019).
- [49] P. Lloveras, T. Samanta, M. Barrio, I. Dubenko, N. Ali, J. L., Tamarit, S. Stadler, Giant reversible barocaloric response of $(\text{MnNiSi})_{1-x}(\text{FeCoGe})_x$ ($x = 0.39, 0.40, 0.41$), *APL Mater.* **7**, 061106(2019).
- [50] M. S. Reis, Magnetocaloric and barocaloric effects of metal complexes for solid state cooling: Review, trends and perspectives, *Coord. Chem. Rev.* **417**, 213357(2020).
- [51] A. Greco, C. Aprea, A. Maiorino, C. Masselli, A review of the state of the art of solid-state caloric cooling processes at room-temperature before 2019, *Int. J. Refrig.* **106**, 66(2019).
- [52] N. A. de Oliveira, Entropy change upon magnetic field and pressure variations, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052501(2007).
- [53] L. G. de Medeiros Jr., N. A. de Oliveira, and A. Troper, Giant magnetocaloric and barocaloric effects in $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$, *J. Alloys Compd.* **501**, 177(2010).
- [54] T. Gottschall, A. Gracia-Condal, M. Fries, A. Taubel, L. Pfeuffer, L. Macosa, A. Planes, K. P. Skokov, and O. Gutfleisch. A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis. *Nat. Mater.*, **17**, 929(2018).
- [55] R.A. Kishore, S. Priya, A review on design and performance of thermomagnetic devices, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **81**, 33(2018).
- [56] L.D.R. Ferreira, Development of a Rotary Thermomagnetic Motor For Thermal Energy Conversion. *Universidade de São Paulo*, (2019).
- [57] V.I. Zverev, A.P. Pyatakov, A.A. Shtil, et al., Novel applications of magnetic materials and technologies for medicine. *J. Magn. Magn. Mater.* **459**, 182(2018).

- [58] N. Shamsudhin, V.I. Zverev, H. Keller, et al., Magnetically guided capsule endoscopy. *Med. Phys.* **44**, 91(2017).
- [59] G. Duret, S. Polali, E.D. Anderson, et al., Magnetic entropy as a proposed gating mechanism for magnetogenetics ion channels, *Biophys. J.* **116**, 454(2019).
- [60] P. Fulde, Correlated Electrons in Quantum Matter, *World Scientific*, Singapore, 2012.
- [61] V. Markovich, A. Wisniewski and H. Szymczak, Magnetic Properties of Perovskite Manganites and Their Modifications in *Handbook of Magnetic Materials* **22**, (2014)
- [62] P. Arnab, F. Zhenjie, W. Hao, W. Ke, S. Jingying, C. Jiafeng, C. Yanhong, Z. Yifeng, C. Fei, G. Jun-Yi, C. Shixun, and Z. Jincang, Investigation of field-controlled magnetocaloric switching and magnetodielectric phenomena in spin-chain compound $\text{Er}_2\text{BaNiO}_5$, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55**, 135001(2022).
- [63] A. G. Gamzatov, A. M. Aliev, P. D. H. Yen, L. Khanov, K. X. Hau, T. D. Thanh, N. T. Dung, and S.-C. Yu, Correlation of the magnetocaloric effect and magnetostriction near the first-order phase transition in $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ manganite, *J. Appl. Phys.* **124**, 183902(2018).
- [64] R. Żuberek, O.M. Chumak, A. Nabałek, M. Chojnacki, I. Radelytskyi, H. Szymczak, Magnetocaloric effect and magnetoelastic properties of NiMnGa and NiMnSn Heusler alloy thin films, *J. Alloys Compd.* **748**, 1(2018).
- [65] R. C. O’Handley, Modern Magnetic Material: Principles and Application, *John Wiley&Sons.Inc.* (2000)
- [66] H. Okamoto, The Fe-Se (Iron-selenium) system, *J. Phase Equilib.* **12**, 383(1991).
- [67] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *J. Appl. Phys.* **86**, 565(1999).
- [68] M. Földeàki, R. Chahine and T.K. Bose, Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design, *J. Appl. Phys.* **77**, 3528(1995).
- [69] N. Bez, H. Yibole, A. Pathak, Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky, Best practices in evaluation of the magnetocaloric effect from bulk magnetization measurements, *J. Magn. Magn. Mater.* **458**, 301–309 (2018).
- [70] Quantum Design PPMS Heat Capacity Option User’s Manual, 1085-150, Rev. L3, October 2010
- [71] K. Murata, H. Yoshino, H. O. Yadav, Y. Honda, and N. Shirakawa, Pt resistor thermometry and pressure calibration in a clamped pressure cell with the medium, Daphne 7373, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2490(1997).
- [72] J. Kamarad, Z. Machatova, and Z. Arnold, High pressure cells for magnetic measurements—Destruction and functional tests, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 5022(2004).

- [73] B. Kundys, Yu. Bukhantsev, H. Szymczak, M.R.J. Gibbs, R. Zuberek, Determination of temperature dependence of saturation magnetostriction for $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{13.5}\text{C}_2$ amorphous film using strained substrate technique, *J. Magn. Magn. Mater.* **258**, 551(2003).
- [74] M. Rotter, H. Muller, E. Gratz, M. Doerr, and M. Loewenhaupt, A miniature capacitance dilatometer for thermal expansion and magnetostriction, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 2742(1998).
- [75] A. Smith, C. R. H. Bahl, R. Bjørk, K. Engelbrecht, K. K. Nielsen, and N. Pryds, Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices, *Adv. Energy Mater.* **2**, 1288(2012).
- [76] L. D. Griffith, Y. Mudryk, J. Slaughter, and V. K. Pecharsky, Material-based figure of merit for caloric materials, *J. Appl. Phys.* **123**, 034902(2018).
- [77] A. Giguère, M. Foldeaki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman, and J. A. Barclay, Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2262(1999).
- [78] R. Szymczak, N. Nedelko, S. Lewińska, E. Zubov, A. Sivachenko, I. Gribanov, A. Sazanovich, I. Radelytskyi, K. Dyakonov, A. Slawska-Waniewska, V. Valkov, V. Varyukhin, V. Dyakonov, and H. Szymczak, Comparison of magnetocaloric properties of the $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ ($x = 1.0$ and 0.7) compounds, *Solid State Sci.* **36**, 29(2014).
- [79] I. Radelytskyi, P. Aleshkevych, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, M. Gutowska, L. Hawelek, P. Włodarczyk, J. Fink-Finowicki, R. Minikayev, R. Diduszko, Y. Konopelnyk, M. Kozłowski, R. Puźniak, and H. Szymczak, Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Fe_7Se_8 single crystals, *J. Appl. Phys.* **124**, 143902(2018).
- [80] M. Kawaminami and A. Okazaki, Neutron diffraction study of Fe_7Se_8 II, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 649(1970).
- [81] A. Okazaki and K. Hirakawa, Structural study of iron selenides FeSe_x . 1. Ordered arrangement of defects of Fe atoms, *J. Phys. Soc. Jpn.* **11**, 930(1956).
- [82] P. Terzieff and K. L. Komarek, The antiferromagnetic and ferrimagnetic properties of iron selenides with NiAs-type structure, *Mh. Chemie* **109**, 1037(1978).
- [83] K. Adachi and K. Sato, Origin of magnetic anisotropy energy of Fe_7S_8 and Fe_7Se_8 , *J. Appl. Phys.* **39**, 1343(1968).
- [84] J. B. Parise, A. Nakano, M. Tokonami, & N. Morimoto, Structure of iron selenide 3C- Fe_7Se_8 . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **35**, 1210 (1979).
- [85] A. Okazaki, The superstructure of iron selenide Fe_7Se_8 , *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 1961(1162).
- [86] H. Wang, I. Salveson, A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulfide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$), *Ph. Transit.* **78**, 547(2005).

- [87] T. Kamimura, M. Sato, H. Takahashi, N. Mori, H. Yoshida, and T. Koneko, Pressure-induced phase transition in Fe-Se and Fe-S systems with a NiAs-type structure, *J. Magn. Magn. Mater.* **104**, 255(1992).
- [88] H. Kobayashi, T. Kamimura, M. Sakai, H. Onodera, N. Kuroda, and Y. Yamaguchi, The effect of pressure on the electronic states of FeS and Fe₇Se₈ studied by Mössbauer spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 515(1997).
- [89] S. Takele , G.R. Hearne, Magnetic–electronic properties of FeS and Fe₇S₈ studied by Mossbauer and electric measurements at high pressure and variable temperatures, *J. Condens. Matter Phys.* **13**, 10077(2001).
- [90] A. Tsatis and A. Theodossiou, Thermal diffusivity in pyrrhotite (Fe₇S₈), *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 771(1982).
- [91] Ch. R. S. Hainesa, C. J. Howardb, R. J. Harrisona and M. A. Carpentera, Group theoretical analysis of structural instability, vacancy ordering and magnetic transitions in the system troilite (FeS)–pyrrhotite (Fe_{1-x}S), *Acta Cryst. B* **75**, 1208(2019).
- [92] J. R. Gosselin, M. G. Townsend, R. J. Trembley and A. H. Webster, Mössbauer effect in single-crystal Fe_{1-x}S, *J. Solid State Chem.* **17**, 43(1976).
- [93] J. Trahan, R. G. Goodrich, and S. F. Watkins, X-Ray Diffraction Measurements on Metallic and Semiconducting Hexagonal NiS, *Phys. Rev. B* **2**, 2859(1970).
- [94] P. Terzieff, The paramagnetism of transition metal substituted Fe₇Se₈, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 305(1982).
- [95] N. V. Baranov, P. N. G. Ibrahim, N. V. Selezneva, A. F. Gubkin, A. S. Volegov, D. A. Shishkin, L. Keller, and D. Sheptyakov, Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type Fe_{7-y}M_yX₈ chalcogenides (X = S, Se; M = Ti, Co), *J. Phys.: Cond. Matter* **27**, 286003 (2015).
- [96] V. L. Miller, W. L. Lee, G. Lawes, N. P. Ong, and R. J. Cava, Synthesis and properties of the Co₇Se_{8-x}S_x and Ni₇Se_{8-x}S_x solid solutions, *J. Solid State Chem.* **178**, 150 (2005).
- [97] F. J. Garcia-Garcia, A. Larsson, L. Noren, and R. L. Withers, The crystal structures of Co₃Se₄ and Co₇Se₈, *Solid State Sci.* **6**, 725 (2004).
- [98] K.P. Belov, A. K. Zvezdin, A.M. Kadomtseva, R. Levitin, Spin-reorientation transitions in rare-earth magnets, *Phys.-Usp* **19**, 574(1976).
- [99] H. Horner and C. M. Varma, Nature of Spin-Reorientation Transitions, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 845(1968).
- [100] M. Sato, T. Kamimura, and T. Iwata, Magnetic properties and anisotropy of (Fe_{1-x}Co_x)₇Se₈, *College of General Education, Tohoku University, Sendai 980, Japan*
- [101] T. Kamimura, On the spin axis transition in Fe₇Se₈(3c), *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 1594(1977).

- [102] Etienne du Tremolet de Lacheisserie. Magnetostriction: theory and applications of magnetoelasticity. *Boca Raton : CRC Press*, 1993.
- [103] A.E. Clark, Magnetostrictive Rare Earth-Fe₂ Compounds, *Ferromagnetic Materials*, ed. E.P. Wohlfarth, North Holland, **1**, 531(1980).
- [104] G. Herzer, Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets, *IEEE Trans. Magn. MAG* **26**, 1397(1990).
- [105] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura, A structural phase transition induced by an external magnetic field, *Nature* **407**, 373(1995).
- [106] B. Dabrowski, L. Gladczuk, A. Wisniewski, Z. Bukowski, R. Dybziński, A. Szewczyk, M. Gutowska, S. Kolesnik, C.M. Kimball, H. Szymczak, Magnetostriction study of structural and magnetic transitions in La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 < x < 0.2), *J. Appl. Phys.* **87**, 3011(2000).
- [107] R. L. Carlin, Magnetochemistry, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 1986.
- [108] P. Gütlich, Spin Crossover in Iron(II)-Complexes, *Structure and Bonding* **44**, 83(1981)
- [109] I. Krivokapic, M. Zerara, M. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, Spin-crossover in cobalt(II) imine complexes, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 364(2007).
- [110] H. Goodwin, Spin Crossover in Cobalt(II) Systems. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds II. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Topics in Current Chemistry* **234**.
- [111] L. Pauling, The nature of the chemical bond, Cornell University Press - Ithaca, *New York*, 1960.
- [112] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A* **32**, 751(1976).
- [113] C. Boumford and A.H. Morrish, Magnetic properties of the iron selenide Fe₇Se₈, *Phys. Stat. Sol. (a)* **22**, 435(1974).
- [114] Jun-Ding Zou, Magnetocaloric and barocaloric effects in a Gd₅Si₂Ge₂ compound, *Chin. Phys. B* **21**, 037503(2012).
- [115] L. Calvert, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, ICDD Grant-in-Aid (1980).
- [116] J. B. Parise, A. Nakano, M. Tokonami, and N. Morimoto, Structure of iron selenide 3_c-Fe₇Se₈ *Acta Cryst. B* **35**, 1210 (1979).
- [117] M. M. Abd-El Aal, Magnetic properties of (Fe_{1-x}M_x)₇Se₈, *J. Mater. Sci.* **23**, 3490 (1988).
- [118] T. Kamimura, Correlation between magnetism and lattice spacing *c* in compounds with NiAs-type structures, *J. Phys., Colloq* **49**, 191 (1988).
- [119] R. Przeniosło, P. Fabrykiewicz, and I. Sosnowska, Crystal symmetry aspects of materials with magnetic spin reorientation, *Acta Cryst. A* **74**, 705 (2018).

- [120] G. Asti, First-order magnetic processes, in Handbook of Ferromagnetic Materials, *Elsevier* **5**, 397 (1990).
- [121] V. S. Zapf, V. F. Correa, P. Sengupta, C. D. Batista, M. Tsukamoto, N. Kawashima, P. Egan, C. Pantea, A. Migliori, J. B. Betts, M. Jaime, and A. Paduan-Filho, Direct measurement of spin correlations using magnetostriction, *Phys. Rev. B* **77**, 020404(R) (2008).

Spis publikacji autora rozprawy

ResearcherID: A-2254-2017

ORCID: 0000-0001-6348-4779

Całkowita liczba cytowań: 18 (Web of Science, czerwiec 2023)

Indeks Hirsha: 2

1. I. Radelytskyi, P. Aleshkevych, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, M. Gutowska, L. Hawelek, P. Włodarczyk, J. Fink-Finowicki, R. Minikayev, R. Diduszko, Y. Konopelnyk, M. Kozłowski, R. Puźniak, H. Szymczak, *Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Fe₇Se₈ single crystals*, J. Appl. Phys. **124**, 143902 (2018). DOI:10.1063/1.5042344

2. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, *Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals*, J. Magn. Magn. Mater. **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626

3. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękala and R. Puźniak, *Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals doped with Ni and Co ions*, J. Appl. Phys. **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024

4. Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, *Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe₇Se₈ single crystals*, Mater. Res. Express **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

Wystąpienia konferencyjne

1. ESM-22, European School on Magnetism 2022, Saarbrücken, Niemcy, 11-23 wrzesnia 2022. *Different types of correlations in $Fe_{7-x}A_xSe_8$ single crystals ($A=Ni, Co$)*, Y. Konopelnyk. **Plakat**

2. II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics 2021 (CM<P2021), Ukraine, Kharkiv, 6-12 czerwca 2021. *Electric and magnetic properties of $Fe_{7-x}A_xSe_8$ single crystals*, Y. Konopelnyk, M. Pękała, I. Radelytskyi, and P. Iwanowski. **Plakat**

3. 65th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2020, Virtual conference), USA, Palm Beach, Florida, 2-6 listopada 2020. *Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals*, Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink-Finowicki, R. Puźniak, and H. Szymczak. **Wystąpienie ustne**

4. The Joint European Magnetic Symposia 2020 (JEMS2020, Virtual conference), Portugal, Lisbon, 7-11 grudnia 2020. *Effect of hydrostatic and chemical pressures on spin-reorientation transition, magnetic and magnetocaloric properties of Fe_7Se_8 single crystals*, Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink-Finowicki, R. Puźniak, and H. Szymczak. **Plakat**

5. Physics of magnetism 2017, Poland, Poznan, 26 – 30 czerwca 2017. *Magnetic and magnetocaloric properties of cobalt substituted Fe_7Se_8 single crystal*, Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink-Finowicki, and H. Szymczak. **Plakat**

6. PhD Symposium w Białobrzegach nad Zalewem Zegrzyńskim, 4 – 6 czerwca 2018. *Magnetic and magnetocaloric properties of Fe_7Se_8 single crystals doped with cobalt and nickel ions*, Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, R. Diduszko, J. Fink-Finowicki, H. Szymczak. **Wystąpienie ustne**

7. IX PhD Symposium w Kazimierze Dolnym, 29 – 31 maja 2017. *Magnetic and magnetocaloric properties of cobalt substituted Fe_7Se_8 single crystals*, Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, R. Diduszko, J. Fink-Finowicki, H. Szymczak. **Wystąpienie ustne**

Dostępny do artykułów:

1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, *Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals*, J. Magn. Magn. Mater. **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626

2. Y. Konopelnyk, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękała and R. Puźniak, *Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals doped with Ni and Co ions*, J. Appl. Phys. **132**, 173904 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024

3. Y. Konopelnyk, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, *Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe₇Se₈ single crystals*, Mater. Res. Express **9**, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777