

**POLSKA AKADEMIA NAUK INSTYTUT FIZYKI**



ROZPRAWA DOKTORSKA

**W PŁY W CIŚNIENIA HYDROSTATYCZNEGO I CHEMICZNEGO  
ORAZ POLA MAGNETYCZNEGO NA ZJAWISKA KALORYCZNE  
W CZYSTYCH I DOMIESZKOWANYCH MONOKRYSTAŁACH  
 $\text{Fe}_7\text{Se}_8$**

---

**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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  (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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . Because the ionic radii of doping ions are smaller than those of  $\text{Fe}^{2+}$  ions (responsible for magnetic properties of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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 ( $T_{\text{SRT}}$ ). 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  $T_{\text{SRT}}$ , the magnetic entropy change ( $\Delta S_m$ ) 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  $T_{\text{SRT}}$  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  $\Delta S_m$  in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions, and the crystal field acting on  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  (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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . Ponieważ promienie jonów domieszkujących są mniejsze niż promienie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  (określających podstawowe właściwości magnetyczne monokryształów  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ ), efekt podstawienia powoduje systematyczne zmniejszanie objętości komórki elementarnej, wpływa na podsystem magnetyczny i na temperaturę uporządkowania magnetycznego  $T_C$  oraz temperaturę reorientacji spinów ( $T_{\text{SRT}}$ ). 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  $T_{\text{SRT}}$  oraz wyznaczono wartości zmiany entropii magnetycznej ( $\Delta S_m$ ) 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  $T_{\text{SRT}}$  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  $\Delta S_m$  w monokryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  domieszkowanych metalami przejściowymi. Na podstawie wyników eksperymentów opracowano model fenomenologiczny i wykazano, że ciśnienie hydrostatyczne, stosunek ilości jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  oraz pole krystaliczne działające na jony  $\text{Fe}^{2+}$  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
<b>I. Wstęp i motywacja.....</b>	<b>7</b>
<b>II. Metody pomiarowe .....</b>	<b>12</b>
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
<b>III. Podstawy teoretyczne.....</b>	<b>19</b>
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
<b>IV. Właściwości magnetyczne oraz indukowane ciśnieniem hydrostatycznym efekty kaloryczne w monokryształach <math>Fe_7Se_8</math> .....</b>	<b>31</b>
4.1 Artykuł związany z tym rozdziałem .....	35
<b>V. Efekty kaloryczne wywołane ciśnieniem i polem magnetycznym w monokryształach <math>Fe_7Se_8</math> domieszkowanych jonami Ni i Co.....</b>	<b>52</b>
5.1 Artykuł związany z tym rozdziałem .....	57
<b>VI. Korelacja między magnetostrycją liniową a efektem magnetokalorycznym w monokryształach <math>Fe_7Se_8</math> .....</b>	<b>85</b>
6.1 Artykuł związany z tym rozdziałem .....	87
<b>Podsumowanie .....</b>	<b>99</b>
<b>Literatura .....</b>	<b>101</b>
<b>Spis publikacji autora rozprawy .....</b>	<b>110</b>
<b>Wystąpienia konferencyjne .....</b>	<b>111</b>

## 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)

$\Delta S$  – 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)

$\Theta$  – 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

---

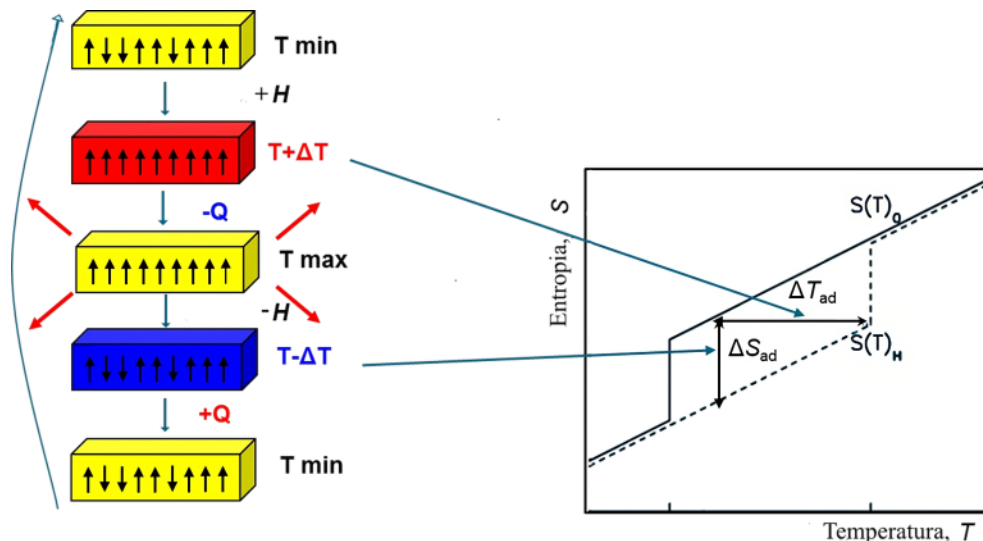
Zmiana klimatu stanowi obecnie najtrudniejszy problem środowiskowy i przyciągnęła uwagę międzynarodowych organizacji i badaczy. Związek między światową populacją [1] a wzrostem gospodarczym, zużyciem energii i emisją dwutlenku węgla jest złożony i wieloaspektowy. Wzrostowi gospodarstwu i ludnościowemu 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 CO<sub>2</sub>) [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.



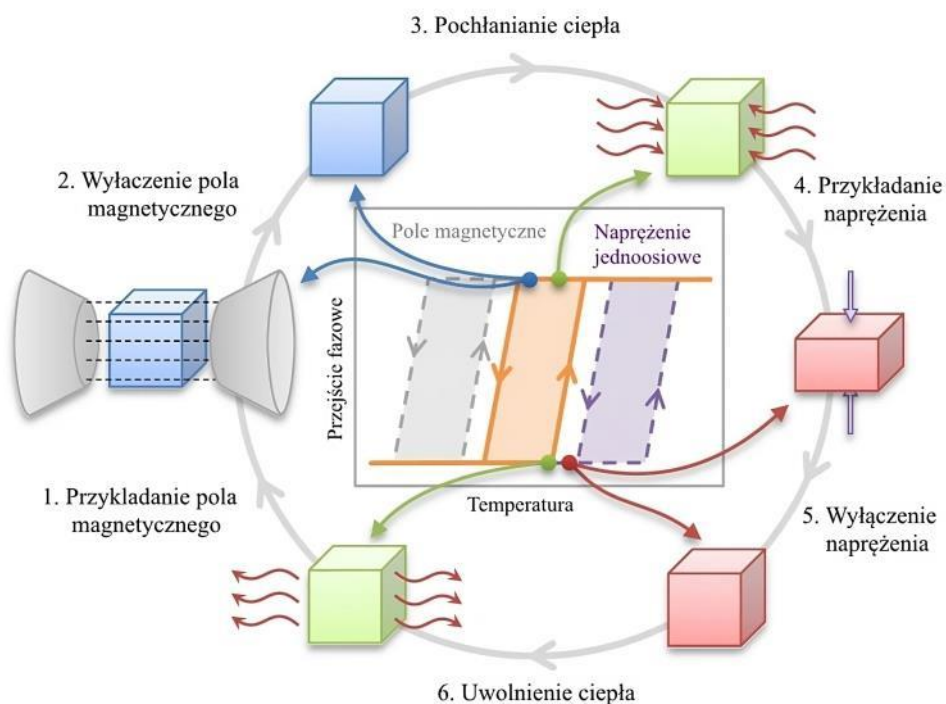


Rys.1.1. Proces adiabaticznej zmiany entropii magnetycznej.

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  $\text{NiMnGa}$  i  $\text{NiMnSn}$  [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 magnetostrycją a MCE, ponieważ oddziaływania magnetoelastyczne bardzo często determinowane są zależnością energii anizotropii od deformacji [65].

Rozprawa doktorska dotyczy rodziny materiałów magnetokalorycznych  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  traktowane są w pracy jako materiały modelowe. Dla sprawdzenia mechanizmów determinujących zaobserwowane efekty, podjęto próbę określenia korelacji między efektem magnetokalorycznym a magnetostrycją w tych monokryształach.

## II. Metody pomiarowe

---

### 2.1 Hodowla monokryształów

Monokryształy  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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 ampułkę 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  wykazał dobrze rozwinięte powierzchnie (001).

Monokryształy  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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). Próbki syntezowano w poziomym piecu w temperaturze 1000 °C przez dwa dni. W kolejnym kroku ampułki 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). Pomiary wykonano w zakresie kątów  $2\Theta$  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.

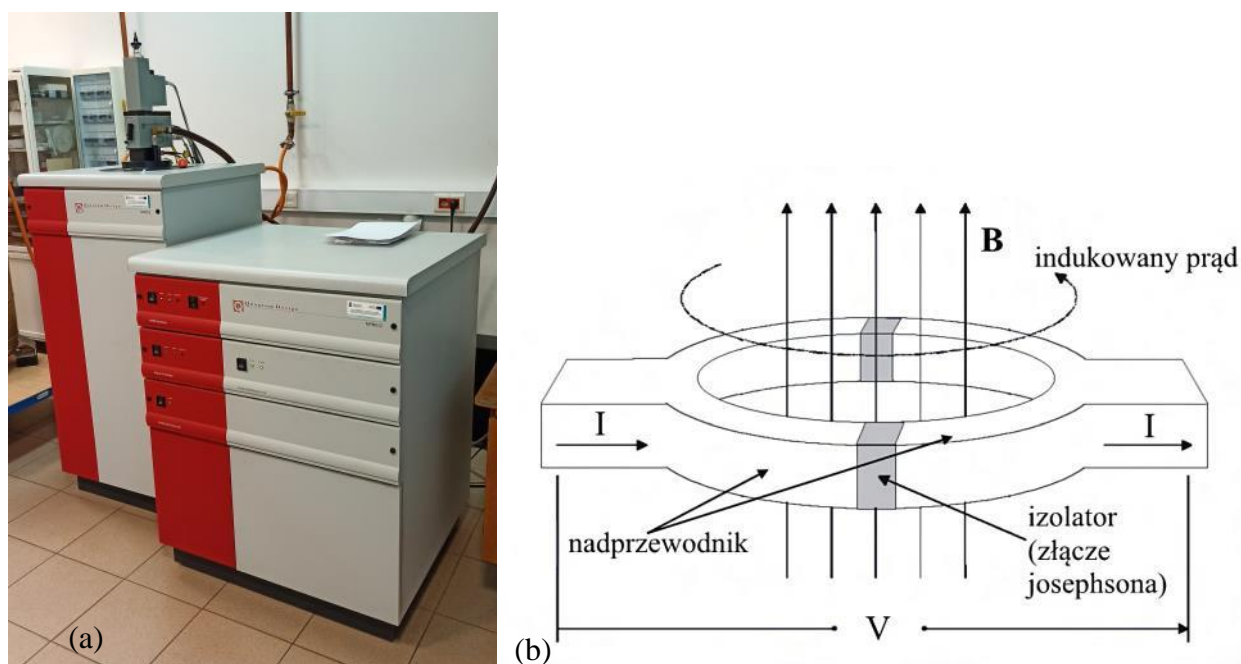


Rys. 2.1. Wnętrze dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku SmartLab 3kW (rysunek pochodzi ze strony internetowej firmy Rigaku [<http://www.rigaku.com/>]).

## 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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:  $\sigma M$  równe 0,5% lub mniej,  $\sigma H$  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  $\sigma RC$ ,  $\sigma RCP$ ,  $\sigma TEC$ ) 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.

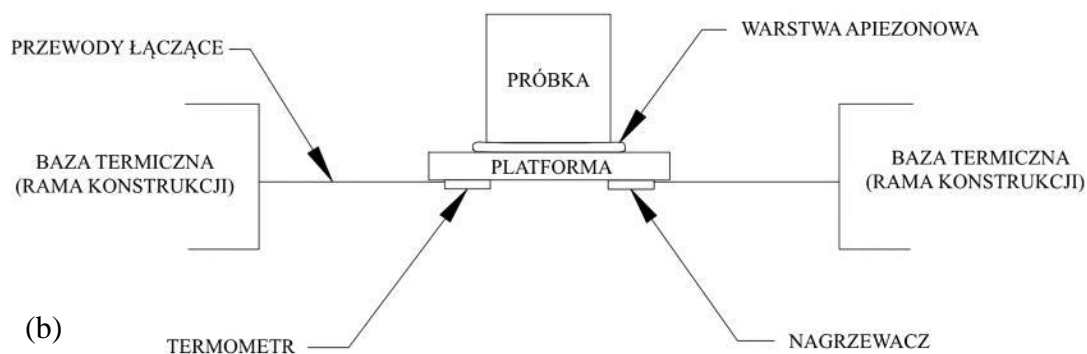
Pomiary magnetyczne w pobliżu temperatur Neela dla części próbek w zakresie temperatur 360 – 450 K wykonano za pomocą wagi Faradaya w polu magnetycznym 1,5 T. Zasada działania wagi Faradaya polega na pomiarze siły działającej na próbkę zawieszoną w niejednorodnym polu magnetycznym. Pomiary na wadze Faradaya 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  $\tau$ ) 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.

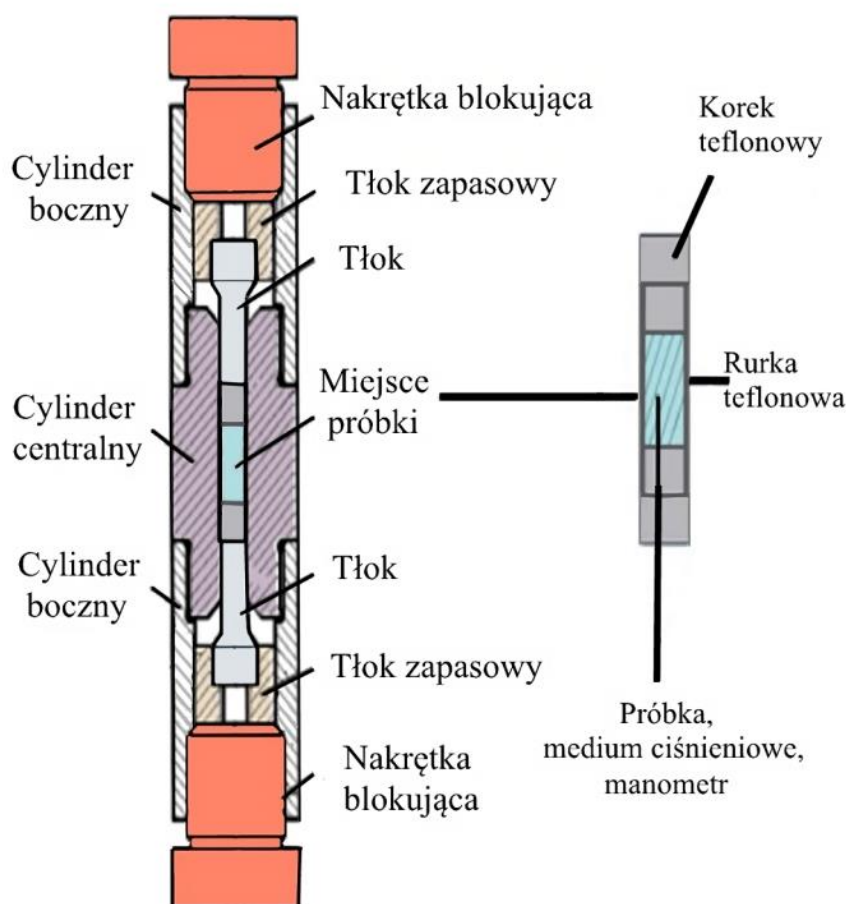


Rys. 2.4. (a) Wielofunkcyjne urządzenie PPMS (górny panel) oraz schematyczne połączenia termiczne z próbką i (b) platformą pomiarową (dolny panel, rysunek pochodzi z instrukcji Quantum Design [70]).



## 2.5 Pomiary ciśnieniowe

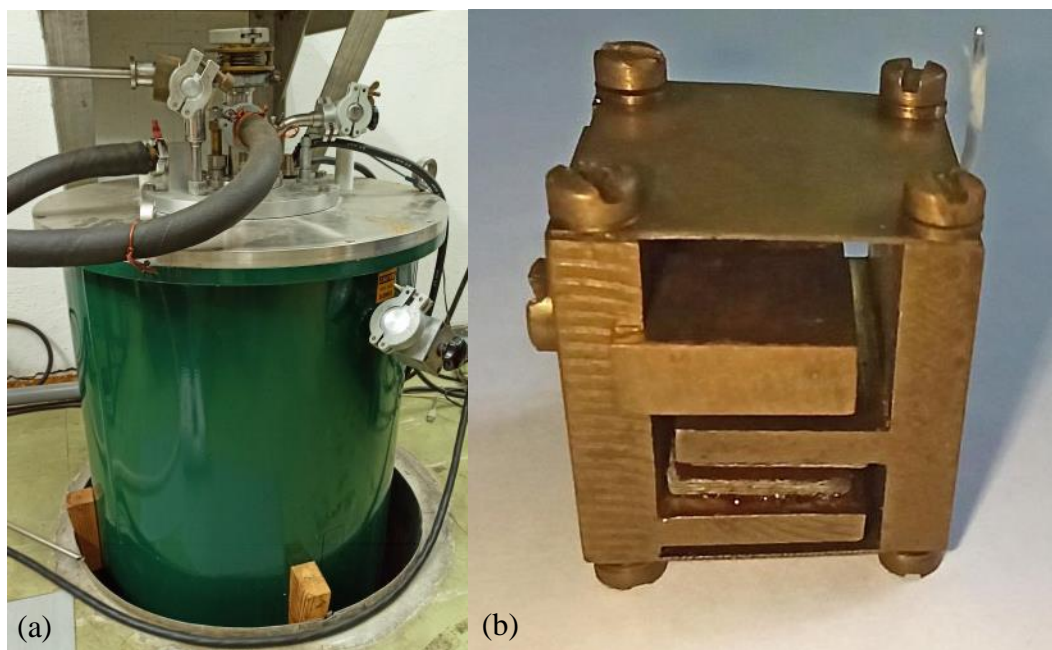
Pomiary przy ciśnieniu hydrostatycznym do 11,5 kbar wykonano za pomocą komórki ciśnieniowej easyLab Technologies Mcell 10 (Rys. 2.5) z wybranym jako medium ciśnieniowe olejem Daphne 7373 [71] ze względu na dobrą charakterystykę jego stabilności ciśnieniowej [72]. Jako manometr in-situ stosowano drut 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 przeprowadzono 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 byli z nim diskutowane, a rysunki zostały sporządzone przez autora pracy doktorskiej.



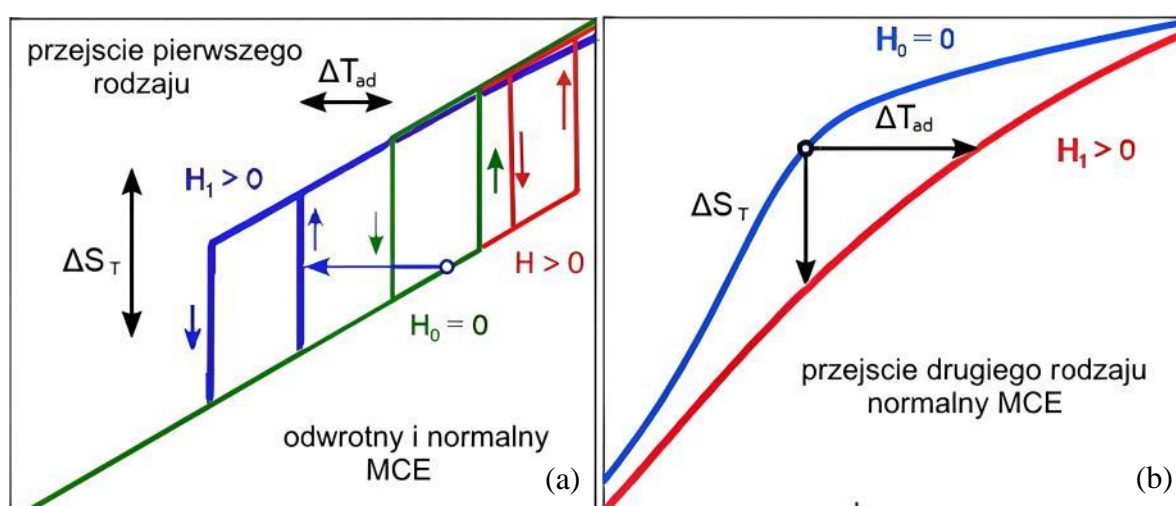
Rys. 2.6. (a) Urządzenie do pomiarów magnetostrykcji, (b) ultramikrometr Widdingtona (kondensator).

### 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  $\Delta S_m$  oraz adyabatyczną zmianę temperatury  $\Delta T_{ad}$ . 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  $\Delta S_m$ . 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 ( $\delta_{FWHM}$  – 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]]:

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

$\Delta T_{\text{lif}}$  jest szacowaną zmianą temperatury wywołaną zmianą pola magnetycznego,  $\Delta B$ . Wartości  $\Delta T_{\text{lif}} = 3$  K i 10 K wybrano do obliczeń wykonywanych w niniejszej pracy jako powszechnie stosowane w literaturze [76]. Zasugerowano [76], że TEC wyklucza potrzebę pomiarów  $\Delta T_{\text{ad}}$ . 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]:

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

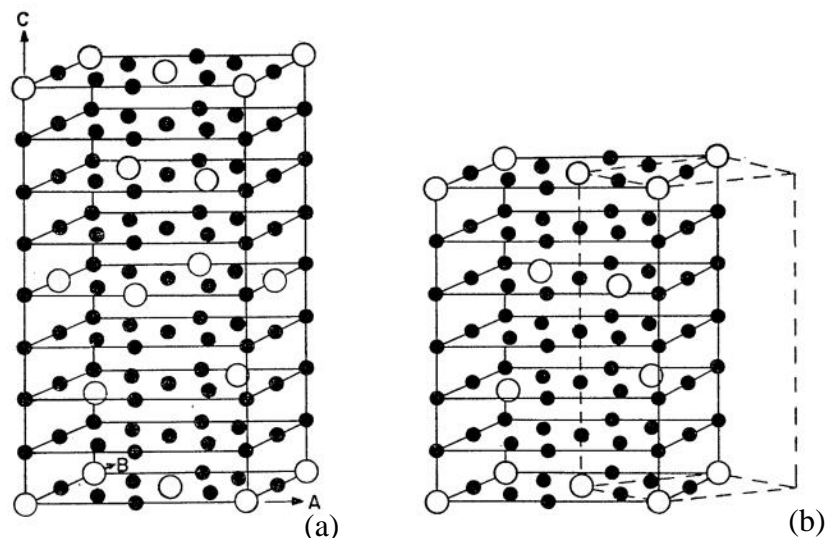
Za pomocą przybliżonej zależności opisanej w [78,79] można pośrednio wyznaczyć adiabaticzną zmianę temperatury  $\Delta T_{\text{ad}}$ , która jest odwrotnie proporcjonalna do  $C_{p,H}$ :

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

gdzie,  $\Delta S$  – 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  [79]. W kryształach zaobserwowano dwa magnetyczne przejścia fazowe i zbadano ich wkład do zjawiska magnetokalorycznego [79]. Ogólnie chalcogenki  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . 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  $\text{Fe}^{3+}$  i trzy nierównoważne pozycje jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w których jony Fe są związane z sześcioma atomami  $\text{Se}^{2-}$ , tworząc oktaedry  $\text{FeSe}_6$  [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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  pod ciśnieniem wykazały istotny wzrost anizotropii ściśliwości parametrów sieci krystalicznej wraz ze wzrostem ciśnienia [87-88]. Wyniki pomiarów spektroskopii Mössbauerowskiej przeprowadzone dla związków  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (analogi związków  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ ) 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . Opublikowano jednak wyniki badań wpływu ciśnienia na właściwości magnetyczne związków  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  [89]. Ze względu na podobieństwo w zachowaniu parametrów sieci krystalicznej  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  i  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  można założyć, że przyłożenie ciśnienia będzie miało silny wpływ na właściwości magnetyczne monokryształów  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  [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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Co}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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 ( $T_{\text{SRT}}$ ), 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  $\Delta S_m$ ) w polu magnetycznym [79]. Zbadano eksperymentalnie wpływ ciśnienia hydrostatycznego na właściwości magnetyczne i kaloryczne związków  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  [79], oraz niewielką ilość dostępnych danych przeprowadzono badania wpływu niklu i kobaltu na właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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

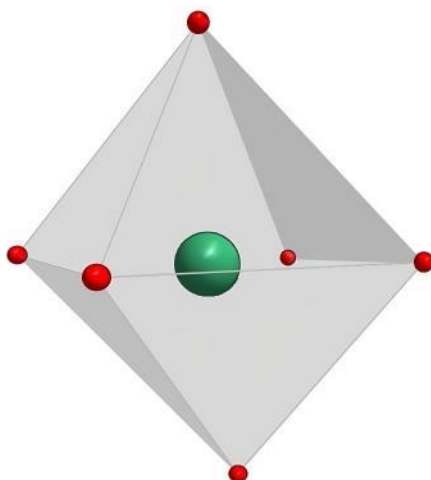
Aby zrozumieć mechanizmy determinujące właściwości magnetyczne i efekty kaloryczne monokryształów  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  w przyłożonym ciśnieniu hydrostatycznym oraz związków domieszkowanych jonami Co i Ni, przy założeniu, że domieszkowanie jest niewielkie, wykorzystano podejście teoretyczne opracowane przez Kamimurę [101], z uwzględnieniem jednoosiowej anizotropii magnetokrystalicznej i energii pola magnetycznego. Najniższe poziomy energetyczne jonów żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  są trzykrotnie orbitalnie zdegenerowane. Zakładając że w kryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  występują co najmniej dwa rodzaje jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  (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  $\theta$  na jednostkę masy  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , 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;  $\theta$  - kąt pomiędzy osią  $c$  i orientacją spinów,  $K_1$  to energia anizotropii, związana z ilością jonów  $\text{Fe}^{3+}$ ; a trzeci wyraz to energia Zeemana. Aby otrzymać najniższe wartości poziomów energii  $\varepsilon_i$ , należy rozwiązać równanie sześcienne, opisujące poziomy energii stanu podstawowego orbitalnego trypletu jonów  $\text{Fe}^{2+}$  [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  $\varepsilon_t$  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  $\Delta S_m$  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  $\phi_1$  i  $\phi_2$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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,  $\lambda$ , 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ .

### 3.5 Wybrane właściwości jonów Fe, Ni i Co

Dla prawidłowego opisu kryształów  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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 ( $^6\text{S}$ ), 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  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}^{3+}$  nie ma niesparowanych elektronów, co skutkuje mniejszym momentem magnetycznym a w stanie HS  $\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}^{3+}$  ma odpowiednio dwa lub cztery niesparowane elektrony, co skutkuje większym momentem magnetycznym. Kompleksy  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  o geometrii oktaedrycznej mają zwykle wyższy moment magnetyczny niż kompleksy o geometrii tetraedrycznej.

W temperaturze pokojowej metaliczny Co jest silnie magnetyczny. W stanie LS  $\text{Co}^{2+}$  nie ma niesparowanych elektronów a w stanie HS  $\text{Co}^{2+}$  ma cztery niesparowane elektrony, co skutkuje większym momentem magnetycznym, podczas gdy kompleksy  $\text{Co}^{3+}$  mają tylko jeden niesparowany elektron. Kompleksy  $\text{Co}^{2+}$  w geometrii oktaedrycznej mają zwykle większy moment magnetyczny od kompleksów o geometrii tetraedrycznej. Oktaedryczny  $\text{Co}^{2+}$  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  $\text{Ni}^{2+}$  nie ma niesparowanych elektronów, podczas gdy w stanie HS  $\text{Ni}^{2+}$  ma dwa niesparowane elektrony. Kompleksy  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Co}^{2+}$  w stanie HS wynosi  $0,745 \text{ \AA}$ , co jest znacznie więcej niż promień jonowy  $\text{Ni}^{2+}$ , który w stanie HS jest równy  $0,69 \text{ \AA}$  i jest znacznie bliższy wartości promienia jonowego  $\text{Fe}^{2+}$  w stanie HS, która równa się  $0,78 \text{ \AA}$  (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 <sup>2+</sup>		0,69 Å
Ni <sup>3+</sup>	0,56 Å	0,60 Å
Co <sup>2+</sup>	0,65 Å	0,745 Å
Co <sup>3+</sup>	0,545 Å	0,61 Å
Fe <sup>2+</sup>	0,61 Å	0,78 Å
Fe <sup>3+</sup>	0,55 Å	0,645 Å

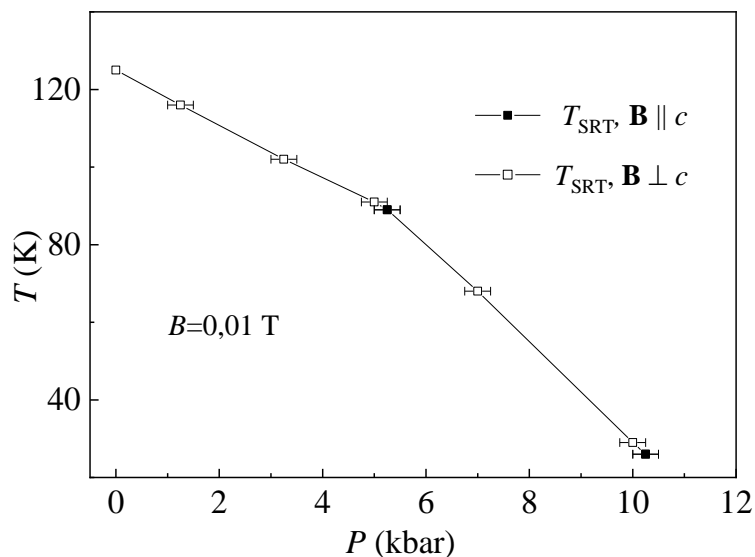
## IV. Właściwości magnetyczne oraz indukowane ciśnieniem hydrostatycznym efekty kaloryczne w monokryształach $\text{Fe}_7\text{Se}_8$

---

Wyniki szczegółowych badań  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  [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 ( $\mathbf{B} \perp c$ ).  $T_{\text{SRT}}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , od ciśnienia hydrostatycznego. Przejście fazowe w kryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  są bezpośrednio związane z magnetyzacją tych związków.



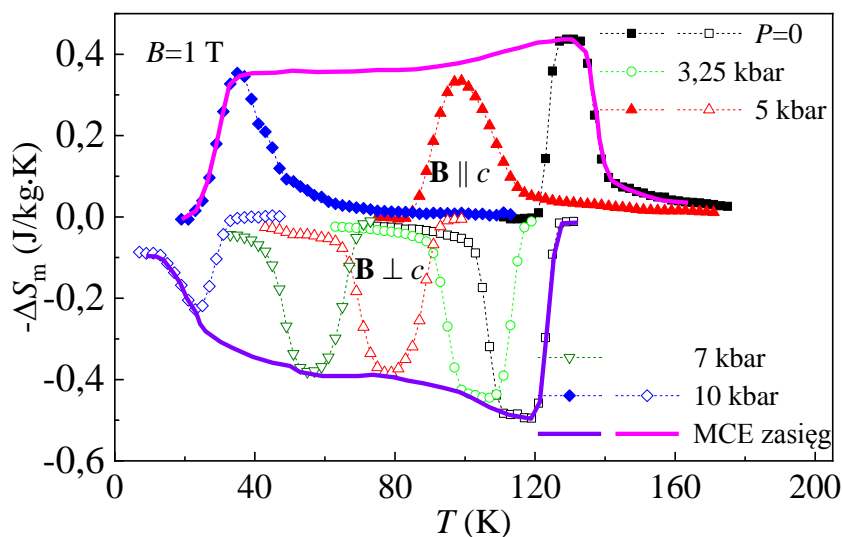
Rys.4.1. Zależność ciśnieniowa temperatury SRT dla  $B = 0,01$  T. [Rysunek pochodzi z Artykułu I przedstawionego na stronie 41]

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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , 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]

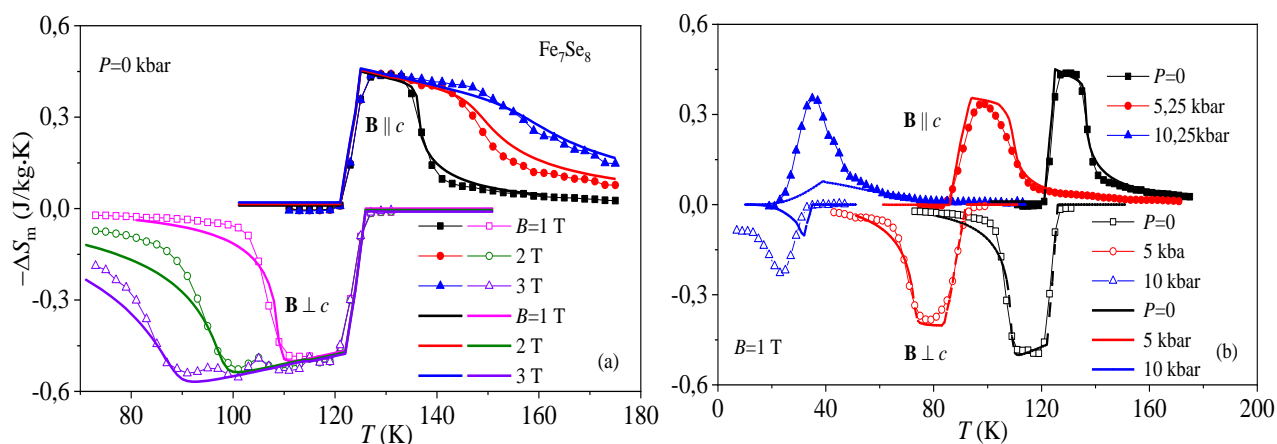
Badanie MCE budzi zainteresowanie już od dawna, w przypadku  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , ten efekt może być interesujący ze względu na istnienie dwóch przejść fazowych [79,81,113]. Jak już wspomniano, efekt barokaloryczny (BCE) występuje w każdym materiale o właściwościach magnetycznych zależnych od ciśnienia [49-53]; w związku z tym BCE ( $\Delta S_b$ ) można również wykryć w związku  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\alpha$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , uporządkowaniem układu magnetycznego, entropią magnetyczną i ciśnieniem.

W rozdziale „Podstawy teoretyczne” opisano model jednojonowy dla monokryształów  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  [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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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,  $\Delta S_m$ , in Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> in a field parallel to the *c*-axis monotonically decreases under increasing pressure.  $\Delta S_m$  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<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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. Konopelnika i współredagowanie publikacji zawierających te wyniki.

Dr Ryszard Diduszko



Warszawa, dnia 26-ego maja 2023 r.

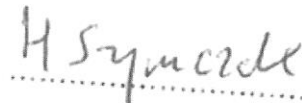
Prof. dr hab. Henryk Szymczak  
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk  
Al. Lotników 32/46  
02-668 Warszawa

### 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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:

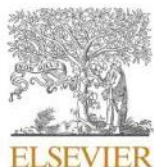
1. Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626
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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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





## Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> single crystals

Y. Konopelnyk<sup>a,\*</sup>, I. Radelytskyi<sup>a</sup>, P. Iwanowski<sup>a</sup>, D.J. Gawryluk<sup>a,b</sup>, M. Berkowski<sup>a</sup>,  
R. Diduszko<sup>a,c</sup>, J. Fink-Finowicki<sup>a</sup>, H. Szymczak<sup>a</sup>, R. Puzniak<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Aleja Lotników 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland

<sup>b</sup> Laboratory for Scientific Developments and Novel Materials, Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland

<sup>c</sup> Tele and Radio Research Institute, Ratuszowa 11, PL-03450 Warsaw, Poland

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Magnetism  
Magnetocaloric effect  
Phase transition  
Spin reorientation

### ABSTRACT

The effect of hydrostatic pressure on magnetic entropy change in a magnetic field,  $\Delta S_m$ , in Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> in a field parallel to the *c*-axis monotonically decreases under increasing pressure.  $\Delta S_m$  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.

### 1. Introduction

The magnetocaloric effect (MCE) is a magneto-thermodynamic phenomenon of entropy change under a varying applied magnetic field in magnetic material [1]. Historically, two important points in this field should be mentioned: The Nobel Prize given for reaching a temperature below 1 K using the MCE [2]; and the discovery of a giant magnetocaloric phenomenon in a Gd<sub>5</sub>(SiGe)<sub>2</sub> compound, which brought this field to a completely new level of development [3]. The large cooling effect was achieved in Heusler-type Ni- and Mn-based compounds [4], in which magnetic entropy change strongly depends on structure. Magnetocaloric effect is a fast developed topic and recently MCE was reported in number of new various materials [5–9]. Importantly, not only magnetic field but also pressure may be used to change entropy of the sample in the same way as a magnetic field does in the MCE. As an analogue of the MCE, the associated caloric effect has been called the barocaloric effect (BCE) [10–12]. One can find that an interest to a barocaloric effect grows significantly and a lot of researches published the results of their studies in the last years [13–17]. Several theoretical works have predicted the appearance of a large BCE in magnetic solid-state materials, in which applied pressure affects the magnetization [18,19]. Following this idea, it was suggested that the combined application of both a magnetic field and pressure could significantly affect the magnetic entropy change in the crystals. Instead

of using a switch-on, switch-off magnetic field or an in-plug, out-plug refrigerant, both of which require a large working space, the MCE can be induced in some materials by rotating a sample in a constant magnetic field. A large rotational MCE (r-MCE) has been observed in different compounds, such as rare-earth single crystals of TmMnO<sub>3</sub> [20] and Co<sub>2</sub>B [21], with working temperatures below room temperature, as well as in DyNiSi single crystals [22]. Observation of a strong rotational MCE in hexagonal manganites, such as HoMnO<sub>3</sub>, was recently presented in Ref. [23]. A giant r-MCE in a NdCo<sub>5</sub> single crystal, with a working temperature range close to room temperature, has been reported as well [24]. A strong rotational entropy change is also expected in anisotropic materials, with a first-order phase transition (FOPT).

A FOPT was reported recently for Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> single crystals [25] which are characterized by their unique physical properties. Generally, Fe<sub>1-x</sub>Se chalcogenides have a simple NiAs-type structure, and their magnetic properties depend on interatomic forces, the presence of inhomogeneities and vacancies, and strong coupling of magnetization with lattice deformations [26–29]. In particular, in Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, filled layers of a chalcogenide, with hexagonal packing, alternate with metal layers with vacancies [27]. The origin of the MCE in Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> is connected not only with antiferromagnetic transition at Neel temperature ( $T_N = 450$  K), but also with the spin-reorientation transition (SRT) from the easy *c*-axis to the easy *c*-plane. The origin of this MCE is related to the change in anisotropic energy sign in a temperature range of about 125–131 K, in

\* Corresponding author.

E-mail address: [konopelnyk@ifpan.edu.pl](mailto:konopelnyk@ifpan.edu.pl) (Y. Konopelnyk).

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

Received 1 June 2021; Received in revised form 8 September 2021; Accepted 30 September 2021

Available online 7 October 2021

0304-8853/© 2021 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

a magnetic field,  $B$ , as small as 0.01 T [25]. Recently, observed meta-magnetic field-induced transitions provided a huge shift in SRT temperature,  $T_{\text{SRT}}$ , to lower or higher temperatures, depending on the field orientation with respect to the crystallographic axes. This phenomenon allows a huge range of MCE working temperatures in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  compounds, as well as both negative ( $\Delta S_m < 0$ ) and positive ( $\Delta S_m > 0$ ) magnetic entropy changes in the magnetic field,  $\Delta S_m$  [25]. The results of x-ray diffraction studies of  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  and  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  compounds under pressure showed a significant increase in the anisotropy of crystal lattice parameter compressibility with increasing pressure [30,31]. A strong correlation between the magnetic properties and lattice constant  $c$  of these crystals was suggested [30,31]. An overlap of electron energy bands and delocalization leads to changes in the Fe electron configuration, resulting in the collapse of iron magnetic moments at a pressure higher than 60 kbar [32]. Along with previous results involving the crystal structure and magnetic properties of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  compounds [25], and because of the lack of relevant data, we experimentally investigate the effect of hydrostatic pressure on the magnetic properties of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  compounds. A comparison of the results of MCE based on magnetization with results based on heat capacity was given in our previous work [25], presenting the data at ambient pressure. In the current work, the scope of the studies was extended up to the 11 kbar. Unfortunately, we were unable to measure heat capacity of studied crystals under hydrostatic pressure because of a lack of appropriate experimental tools. Due to the similarity in the behavior of the lattice parameters of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  and  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  crystals [30,32,33], it can be assumed that the application of pressure will have a strong effect on the magnetic behavior of both  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  and  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ . In this work, the results of the hydrostatic pressure effect on the MCE in single  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals are presented and compared with magnetic field-induced effects.

## 2. Experimental

Single crystals of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  for present work were grown applying a modified Bridgman's method. For crystal synthesis stoichiometric quantities of Fe (vacuum remelted, low oxygen, Alfa Aesar) with 4 N purity and Se (amorphous, Puratronic®, Alfa Aesar) with 5 N purity were used as starting materials. Inside argon filled box a mixture of appropriate proportions of the reagents was sealed into double-walled evacuated ( $9.32 \cdot 10^{-5}$  Pa) quartz ampules and placed in a horizontal furnace at 1000 °C for two days. Then, the ampule was placed in a vertical furnace with a temperature gradient equal to 1.3 °C/mm (maximally up to  $\sim 2.9$  °C/mm – along the first 60 mm) and after melting the components at 1075 °C [34] the temperature was kept stable for 6 h. Crystal growth was carried out by decreasing the temperature from 1075 °C to 950 °C at a rate of 1 °C/h. Cooling of the crystals was carried out in a temperature range of 950 °C to about 350 °C at a rate of 2 °C/h, held at this temperature for 18 h, and it was finalized by quenching a sample to room temperature. Adjustment of temperature gradient and/or cooling velocity permits to change the crystal growth velocity in the  $\sim 0.5$  up to  $\sim 8$  mm/h range. The synthesized single crystal of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  showed well-developed (001) surfaces.

Phase analysis and structure determination were performed by x-ray powder diffraction using a Siemens D500 diffractometer, equipped with a semiconductor, high-resolution Si:Li detector. Magnetization measurements were carried out using an MPMS 7XL SQUID magnetometer with the accuracy about  $6 \cdot 10^{-7}$  emu. Investigations involving magnetic fields of up to 5 T in a temperature range of 5 to 300 K were conducted and MCE was estimated using  $M(T,B)$  data. For experiments oriented  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystal with almost cubic shape ( $1 \times 1 \times 1.2$  mm) were used.

Despite the high accuracy of measurement on SQUID magnetometer, calculation of caloric effects and its cooling properties always have a lower precision connected with imperfections of numerical and experimental technics. Following the previous researches [35,36], the systematic errors were estimated as:  $\sigma M$  is 0.5% or less,  $\sigma H$  is 0.1% or less,

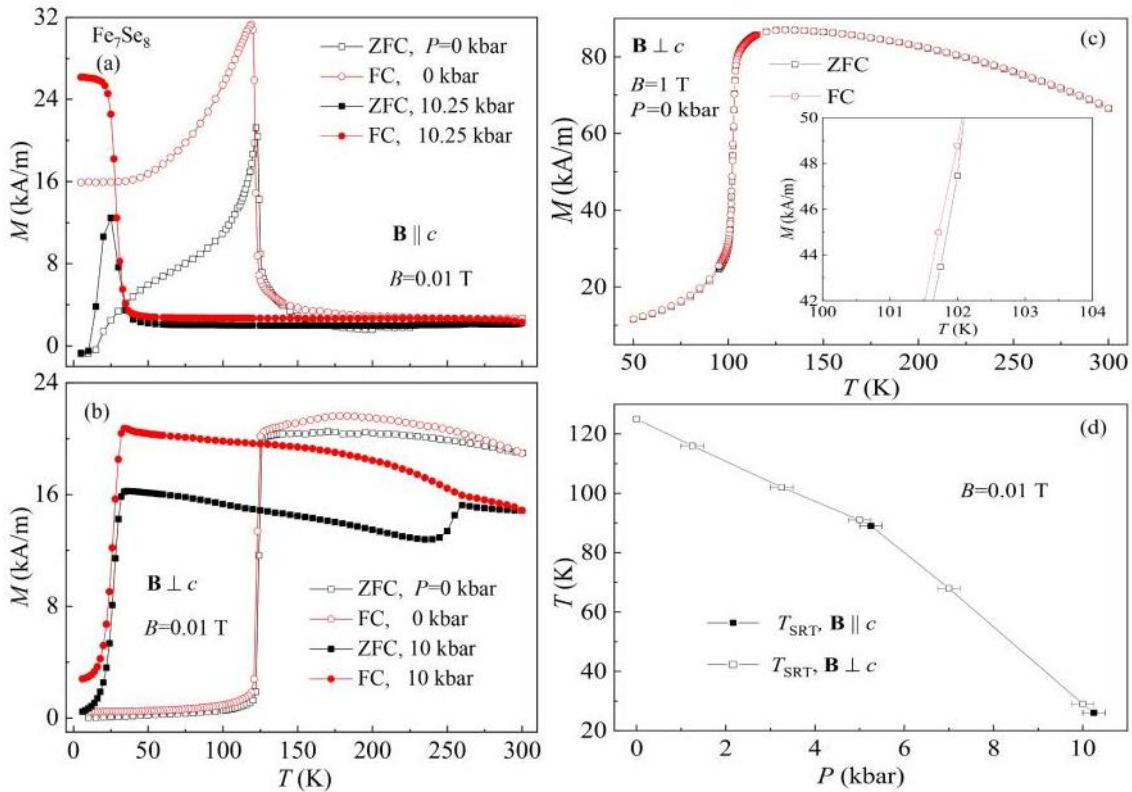
and  $\sigma T = 0.1 \text{ K} + 0.001 \text{ T}$  or less, random errors assume to be negligible. Following the authors of Ref. [37], where they suggest that averaged total error in 1 T is in the range of 5–9 %, it was decided to set the total error for  $\sigma \Delta S$  (and as consequent for  $\sigma RC$ ,  $\sigma RCP$ ,  $\sigma TEC$ ) equal to 7%.

The chemical composition of the crystals was verified by SEM/EDX techniques on the X-MAX Silicon Drift Detector with the scanning electron microscope JEOL JSM-7600F. Based on single-crystal and x-ray powder diffraction measurements, the lattice parameters of the studied material were determined. Lattice constant analysis of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  shows that  $a = b = 7.245 \text{ \AA}$  and  $c = 17.67 \text{ \AA}$  (P3<sub>1</sub>21 space group). Crystal orientation at room temperature was recorded using a KM-4 KUMA-Diffraction single-crystal x-ray diffractometer, with a Cu radiation source, a 002 graphite monochromator on the primary beam, a four-circle kappa goniometer, and a scintillation detector. Measurements under hydrostatic pressure up to 11 kbar were performed using an easyLab Technologies Mcell 10 pressure cell with Daphne 7373 oil [38] chosen as the pressure medium, as it has good pressure stability characteristics [39]. A high-purity Sn wire (0.25 mm in diameter) was used as an *in-situ* manometer, setting the limit of precision of pressure value measurement to about 0.25 kbar. In our experimental set-up, the hydrostatic pressure is fixed at room temperature. The room-temperature value of magnetization under pressure is different from that at low temperature. Thus, there are minute differences in the low-temperature pressure for experiments performed in the two field orientations. The contribution of the background signal, associated with the pressure cell, was shown to be negligible.

## 3. Spin reorientation transition and magnetic properties under hydrostatic pressure

The results of a careful investigation of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  [25] pushed us to continue the study of the physical properties of this interesting material. X-ray diffraction measurements confirmed that the studied crystal is a single-phase material with a 3c structure, meaning the size of the crystal lattice along the  $c$ -direction is three times larger than that in NiAs. Lattice-constant analysis shows that the  $a = b$  parameter increases with increasing temperature, while the  $c$  parameter has an almost constant value, in a temperature range of 100 to 250 K, before decreasing strongly [25]. It was decided to change the characteristics of the crystals using a mechanical (hydrostatic pressure) approach, since measurements under pressure showed that crystal properties varied widely [30,31]. Fig. 1(a) and 1(b) shows dc magnetization data recorded with increasing and decreasing temperature in magnetic field of 0.01 T for  $\mathbf{B} \parallel c$  and  $\mathbf{B} \perp c$  at ambient pressure and under hydrostatic pressure of 10.25 kbar ( $\mathbf{B} \parallel c$ ) and 10 kbar ( $\mathbf{B} \perp c$ ). Temperature dependences of magnetization in magnetic field of 0.01 T for the sample subjected to hydrostatic pressure from the range between ambient pressure and 10 kbar were recorded as well. Obtained data are not shown in Fig. 1 but they were used for the construction of Fig. 1(d). Temperature dependence of magnetization recorded with increasing and decreasing temperature in magnetic field of 1 T under ambient pressure is presented in Fig. 1(c).

The shift of phase transition temperature to lower temperatures under hydrostatic pressure, in the same way for both parallel ( $\mathbf{B} \parallel c$ ) and perpendicular ( $\mathbf{B} \perp c$ ) directions of the applied field, is well visible in Fig. 1(a) and 1(b). The  $T_{\text{SRT}}$  at ambient pressure is located in a temperature range of 124 to 130 K. In the case of the measurements performed at  $P = 5.25$  (not shown) and 10.25 kbar, the  $T_{\text{SRT}}$  for  $\mathbf{B} \parallel c$  is shifted to 90 and 25 K, respectively. The temperature dependence of magnetization at very low temperatures ( $T < 50$  K) differs for  $P = 0$  bar and 10.25 kbar [see, Fig. 1(a) for  $\mathbf{B} \parallel c$  axis]. The observed behavior seems to be due to the characteristic dependence of magnetocrystalline anisotropy on hydrostatic pressure. A shift in  $T_{\text{SRT}}$  similar to that for  $\mathbf{B} \parallel c$  was observed for the perpendicular direction of the applied field. For  $\mathbf{B} \parallel c$ , the magnetic moments flop from the  $c$ -axis direction to the very near  $c$ -plane direction [Fig. 1(a)]. In the case of  $B$  applied perpendicularly to the  $c$ -axis, the opposite is observed [Fig. 1(b)]. Reorientation



**Fig. 1.** Temperature dependence of ZFC and FC magnetization recorded in a magnetic field,  $B = 0.01$  T, oriented parallel (a) and perpendicular (b) to the  $c$ -axis of the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystal at  $P = 0, 10,$  and  $10.25$  kbar. Temperature hysteresis of magnetization in ZFC and FC measurements at ambient pressure in a field of 1 T for  $\mathbf{B} \perp c$  geometry (c). The inset zooms in on a region of the phase transition where hysteresis is expected to occur. Pressure dependence of the SRT temperature for  $B = 0.01$  T (d).

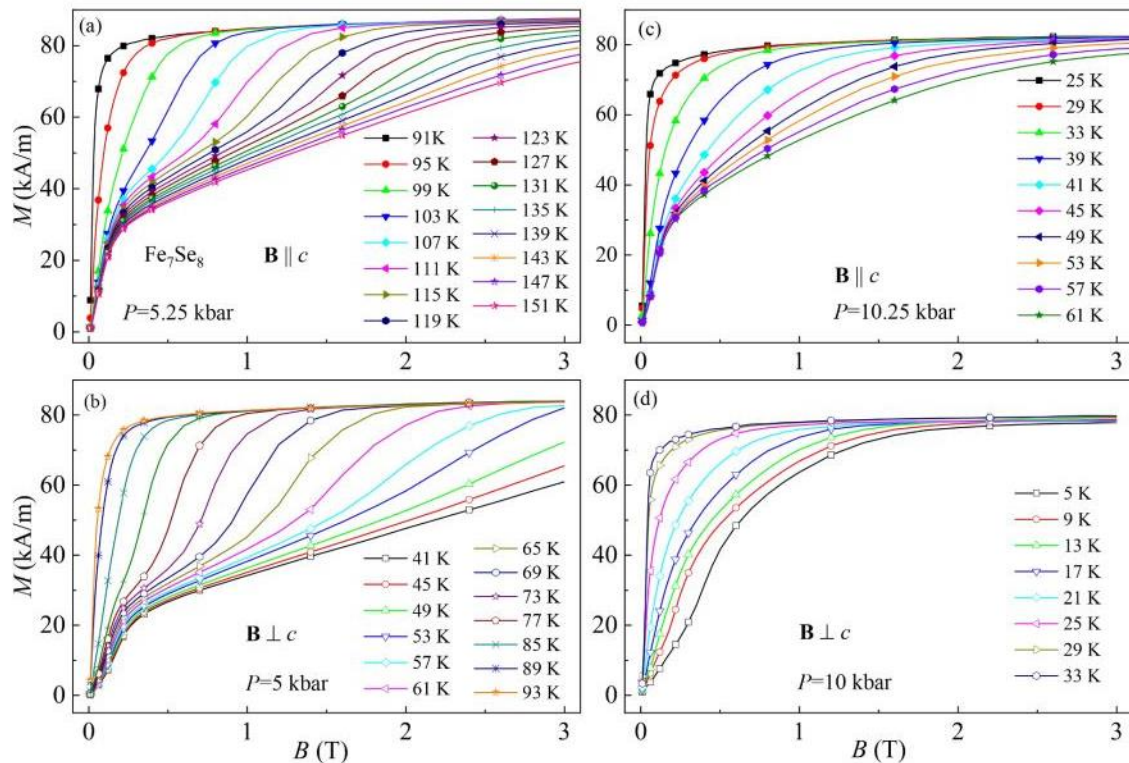
temperature decreases with increasing pressure at a rate of about 9 K/kbar [see, Fig. 1(d)]. This is caused by a change in magnetocrystalline energy, which depends on pressure variation. The sharp character of the magnetic transition in the zero-field cooled (ZFC) and field cooled (FC) magnetization curves  $M(T)$  at the region of SRT can indicate on a FOPT. Jump at 250 K in the ZFC curve for  $P = 10$  kbar [Fig. 1(b)] recorded with increasing temperature is most likely related to uncontrolled rotation of the sample by a few degrees, since the hydrostatic medium becomes liquid at higher temperatures while is frozen at lower temperatures. All these phase transitions belong to the specific ones in which the magnetic easy axis of an ordered spin system spontaneously reorients from one crystallographic direction to another. Such behavior has been observed in a large number of magnetic materials and has been the subject of several theoretical and experimental studies (see, e.g., [40]). To describe magnetic properties in the vicinity of phase transition an application of Landau's theory seems to be the most effective approach. For the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals the expansion of the thermodynamic potential  $\Phi$  may be taken in the following form (assuming that the modulus of the magnetization vector  $\mathbf{M}$  does not change during the transition and that magnetization rotates in  $xz$  plane):

$$\Phi = AM_z^2 + BM_x^2 + CM_z^4 + DM_x^4 + EM_z^2M_x^2 \quad (1)$$

Minimization of this potential leads to the following three phases in the studied system: I -  $M_z = M$ , II -  $M_x = M$  and III -  $M_z \neq M, M_x \neq M$ . Phases I and II are collinear, whereas phase III is angular. Knowing the parameters of thermodynamic potential, one is able to determine character of phase transitions in the studied system. Unfortunately, for the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals, these parameters have not been measured yet. Furthermore, it is not easy to determine the type of phase transition in

$\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals following changes in magnetization with temperature because temperature hysteresis, the presence of which would indicate that a FOPT occurs in the sample, is absent or hardly detectable due to the very small value of  $\Delta T_{\text{hist}} = 0.02$  K [see, magnetization data for increasing and decreasing temperature in Fig. 1(c)], close to the measurement error. Furthermore, the sharpness of the magnetization curve changes with increasing pressure and becomes smoother; it can be seen in MCE results, which are discussed later.

To determine the order of a phase transition, so-called Arrott plots, seems to be very effective. The Arrott plot method is widely used and based on the Banerjee criterion [41], which assumes that the material follows a mean-field approach. According to this criterion, the positive slope of an Arrott plot corresponds to a second-order phase transition (SOPT), and a negative slope corresponds to a FOPT. Unfortunately, the Arrott plots are effective only for the systems with single order parameter. For the systems with two order parameters (e.g.  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals), the Arrott plots cannot be effectively constructed. Therefore, one should look for other methods of phase transition characterization. For this purpose Kamimura [42] performed a detailed analysis of thermomagnetic curves obtained by transformation of experimentally completed field dependence of magnetization curves. Fig. 2 presents field dependence of magnetization for both field configurations, i.e., for  $\mathbf{B} \parallel c$  and for  $\mathbf{B} \perp c$ , at the temperatures from the range between 5 and 151 K, recorded under external pressure of 5.25 and 10.25 kbar ( $\mathbf{B} \parallel c$ ) and under external pressure of 5 and 10 kbar ( $\mathbf{B} \perp c$ ). The  $M(H)$  dependences were recorded for the temperatures increasing with 2 K step and half of the all recorded curves is presented in the figure, i.e., in order to avoid overlapping of presented dependences, the data in the plot were shown for temperatures increasing with 4 K step only. Furthermore, for clarity



**Fig. 2.** Field dependence of magnetization for different temperatures at  $P = 5.25$  (a) and 5 kbar (b) and at  $P = 10.25$  (c) and 10 kbar (d) for magnetic field geometries  $\mathbf{B} \parallel c$  [(a) and (c)] and  $\mathbf{B} \perp c$  [(b) and (d)].

of the figure, every fourth experimental point only in field dependence of magnetization is marked by a symbol. Data for field dependence of magnetization under ambient pressure were published by us already [25] and they were used in the current manuscript for construction of the figures referring to magnetic entropy change in a magnetic field at ambient pressure but they are not presented here.

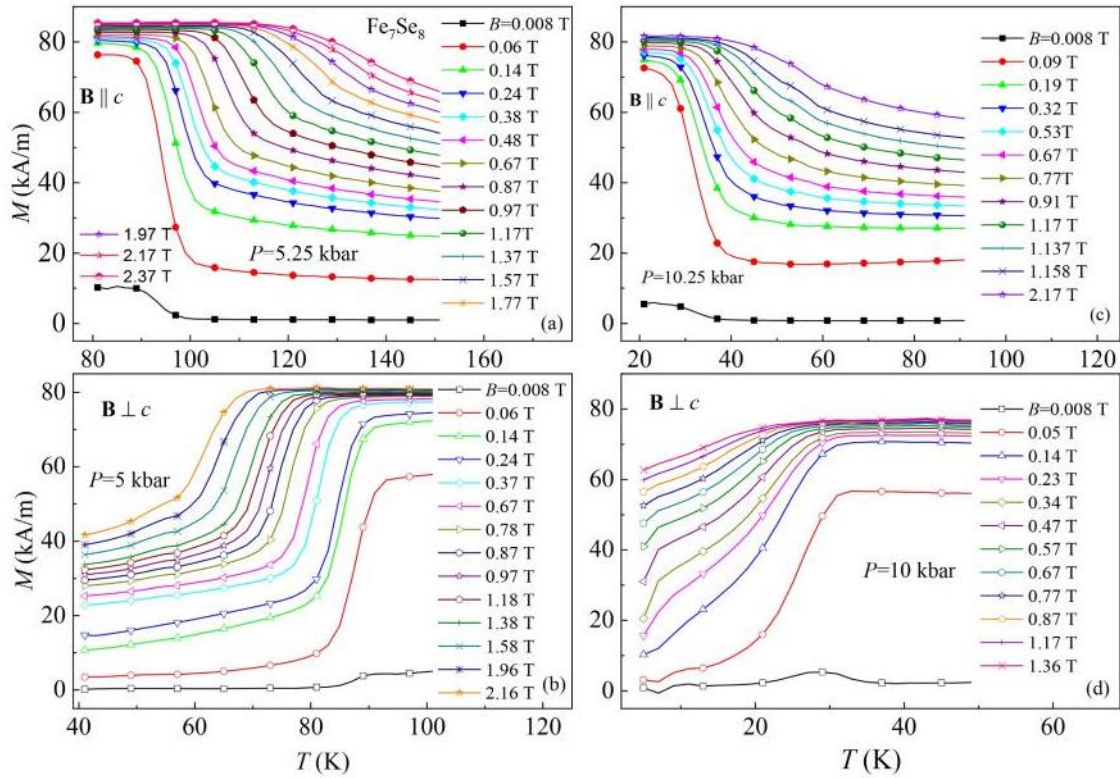
Thermomagnetic curves presented in Fig. 3 for both directions of external magnetic field and for two magnitudes of hydrostatic pressure were constructed basing on the field dependence of magnetization data of Fig. 2, similarly as it was done in Ref. 42. In all cases abrupt changes of magnetization is observed. It indicates that all measured phase transitions have first-order character (FOPT) in low and moderate magnetic field. Fig. 4 summarizes the results concerning field dependence of spin reorientation transition estimated from the data of Fig. 3 for various magnitude of hydrostatic pressures. The properties of spin reorientation transition are determined by the magnetocrystalline energy of the system. As a consequence transition temperature depends on the magnetic field and pressure and it is related with decreasing of uniaxial anisotropy with pressure. It has to be added that Figs. 2 and 3 indicate appearance of second-order phase transitions for high enough external magnetic field and/or high pressure, suggesting existence of angular phase in the high magnetic field region.

The majority of measurements of magnetic properties presented already and below were performed using an isothermal approach—the procedure used most often, in which the magnetic field is changed at a fixed temperature. The difference between the magnetization curves for different field orientations is clearly visible in the  $M(B)$  dependences given in Fig. 2. For both geometries, parallel and perpendicular to the  $c$ -axis directions of the applied field, there is a temperature region with saturated magnetization in a maximum applied magnetic field (Fig. 5). A decrease in magnetization of the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystal under applied pressure at  $T = 10$  K in the geometry  $\mathbf{B} \parallel c$  [Fig. 5(a)] at 140 K for both

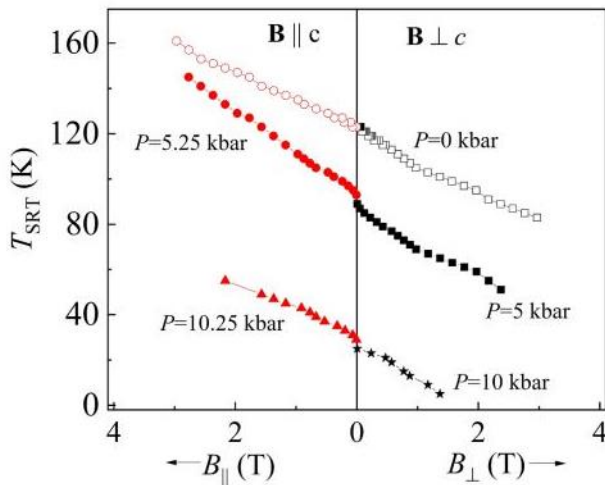
field directions [Fig. 5(b)] is clearly evident in the field dependences of magnetization.

The coercivity,  $B_c$ , at ambient pressure is very small, about 0.01–0.02 T, at 140 K for both directions of  $B$  and decreases with increasing pressure. At 10 K the coercivity is slightly larger and equal to about 0.04–0.07 T for  $\mathbf{B} \parallel c$ , while in the case of  $\mathbf{B} \perp c$  it becomes larger than 0.4 T before decreasing with increasing pressure to a value of approximately 0.09 T at  $P = 10$  kbar. Fig. 5(a) shows that the magnetization of the sample at temperatures below SRT increases with increasing field strength and comes closest to saturation for the highest applied field. However, for  $P = 0$  the magnetization at  $\mathbf{B} \perp c$  does not saturate in the applied magnetic field. The magnetization  $M_s$  values were obtained by extrapolation of high-field region values of the  $M(B)$  curve to zero field region [inset data given in Fig. 5(b)]. The SRT in Fig. 1(d) and  $M_s$  dependences in Fig. 5(b) show that both the spin-reorientation transition temperature and the saturation magnetization of the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  sample for  $\mathbf{B} \parallel c$  decrease with increasing pressure.

The curves in Fig. 3 represent parallel and perpendicular magnetic field orientations in the studied  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals and are typical for a metamagnetic field and/or pressure-induced transition. Such a transition can be determined by the shape of a magnetization curve [12]. At high temperatures ( $T > T_{\text{SRT}}$ ), the studied crystals had ferrimagnetic properties with high magnetization values for a magnetic field applied along the easy  $c$ -axis and low magnetization values for a field in the easy  $c$ -plane. The situation is opposite at low temperatures ( $T < T_{\text{SRT}}$ ), where a ferrimagnetic phase is observed for a magnetic field applied along the easy  $c$ -plane and a ferrimagnetic phase with antiferromagnetic ordering is observed for a magnetic field applied along easy  $c$ -axis. For both directions of the applied field, the phase transition shift has a slope of approximately 8–11 K/T in the full range of applied pressure (see, Figs. 1, 3, and 4). The similarity of both the effects of a field applied in the  $\mathbf{B} \perp c$  direction and pressure on the SRT behavior is clearly visible in



**Fig. 3.** Temperature dependence of magnetization for magnetic fields in the range of 0.008–2.37 T at  $P = 5.25$  (a) and 5 kbar (b) and at  $P = 10.25$  (c) and 10 kbar (d) for the  $\mathbf{B} \parallel c$  (closed symbols) and  $\mathbf{B} \perp c$  (empty symbols). Data presented in the figure were determined from  $M(H)$  dependences from various temperatures, presented in Fig. 2.



**Fig. 4.** Dependence of  $T_{\text{SRT}}$  on magnetic field at  $P = 0, 5.25,$  and  $10.25$  kbar for  $\mathbf{B} \parallel c$  and at  $P = 0, 5,$  and  $10$  kbar for  $\mathbf{B} \perp c$  orientations.

the temperature dependences of magnetization, while in the case of  $\mathbf{B} \parallel c$  the effects are opposite. The  $T_{\text{SRT}}$  shift induced by the magnetic field is associated with the Zeeman energy contribution  $HM$  to the magnetocrystalline field. Under applied pressure, the above temperature shift of SRT is related to the effect of interplanar distance decrease and the changes in magnetocrystalline energy [42].

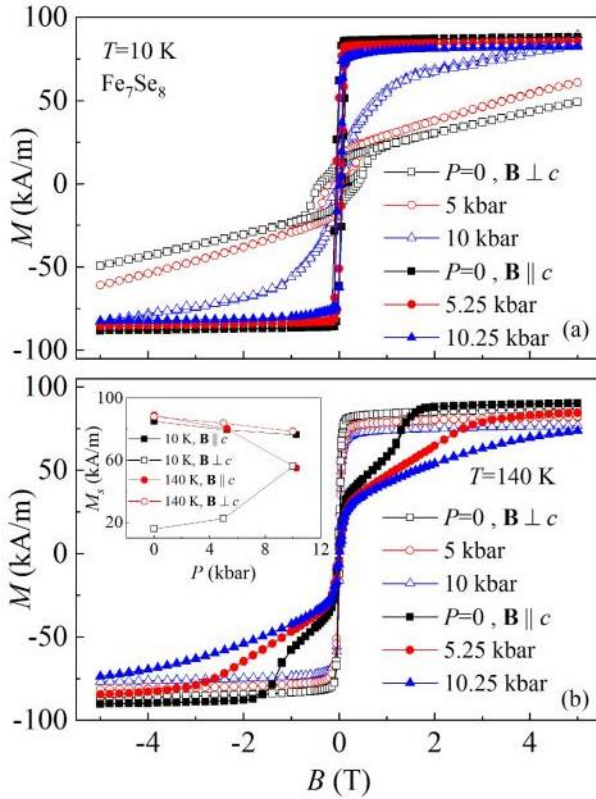
A field-induced metamagnetic transition from a low-magnetization

to a high-magnetization ferrimagnetic state during the spin-flop process in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals at ambient pressure has been reported already [25]. A similar metamagnetic transition at hydrostatic pressures with various values of temperature is presented in Fig. 2, where a typical step-like  $M(B)$  curve, is clearly visible at the ambient and applied pressure. Generally, the character of SRT and similar phase transitions under pressure depends on magnetocrystalline anisotropy. This anisotropy is clearly a function of pressure. Figs. 2 and 5 clearly show that the shape of a magnetization curve, determined mainly by magnetocrystalline anisotropy, strongly depends on applied pressure. Such field-induced metamagnetic transitions take place when the value of Zeeman energy overcomes the exchange coupling value. In the case of temperature-induced SRT, applied hydrostatic pressure leads to a shift in  $T_{\text{SRT}}$  to lower temperatures and to a decrease in  $B_c$ , as well as a decrease in Zeeman energy, the latter being required for spin reorientation. As a consequence, a metamagnetic transition in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  can be induced by pressure.

#### 4. Caloric effects in $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ crystals

There are two parameters most commonly used when describing the MCE: the isothermal change in magnetic entropy  $\Delta S_m$  and the adiabatic change in temperature  $\Delta T_{\text{ad}}$ . Based on isothermal measurements of magnetization  $M(B)$  performed for different hydrostatic pressures, iso-field magnetization curves  $M(T, B = \text{const.})$  for temperature intervals of 5 to 175 K were constructed and used for indirect calculation of  $\Delta S_m$ . In general, the magnetic entropy change in magnetic field  $\Delta S_m(T, B)$  can be described using one of Maxwell's equations [43]:

$$\Delta S_m(T, B) = \int_0^B \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (2)$$



**Fig. 5.** Comparison of magnetic hysteresis loops for  $T = 10$  K (a) and  $140$  K (b) at pressures  $P = 0, 5,$  and  $10$  kbar for  $\mathbf{B} \perp c$  and at  $P = 0, 5.25,$  and  $10.25$  kbar for  $\mathbf{B} \parallel c$ . Inset in panel (b): saturation magnetization  $M_s$  as a function of applied pressure. Black squares represent the data for  $T = 10$  K and red circles for  $T = 140$  K.

Eq. (2) is easily transformed into numerical form:

$$\Delta S_m(T, B) = \frac{1}{2} \left[ \sum_{j=1}^{N-1} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{B_{j+1}} + \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{B_j} \right) (B_{j+1} - B_j) \right] \quad (3)$$

In such an indirect path of MCE evaluation, the source of possible errors should be discussed. As the studied material is magnetocaloric, fast variation in the magnetic field can change the temperature of the sample—together with the limitations inherent to numerical calculation, this may be responsible for the inaccuracies of the obtained results [43,44].

The temperature dependence of magnetic entropy change in the magnetic field parallel to the  $c$ -axis of the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals indicates a normal MCE [ $\Delta S_m < 0$ ; Fig. 6(a) and 6(b)]; and for the perpendicular direction, an inverse MCE [ $\Delta S_m > 0$ ; Fig. 6(a) and 6(b)] for samples subjected to hydrostatic pressure. The MCE for  $\mathbf{B} \parallel c$  almost reaches its maximum magnitude for  $B = 1$  T; however, the magnitude of  $|\Delta S_m|$  for  $\mathbf{B} \perp c$  increases for stronger fields. An increase in  $B$  to values larger than 1 T leads to an increase in the width of  $-\Delta S_m$  for both orientations of the field, similar to the case for ambient pressure [25]. The last effect is related to the field shift of  $T_{\text{SRT}}$  to high temperatures for  $c$ -axis geometry and to low temperatures for  $c$ -plane geometry. A high magnetic field induces a metamagnetic transition and, consequently, leads to an extension of the  $\Delta S_m$  working range. This situation changes slightly at high values of pressure. An increase in  $B$  causes an increase in  $\Delta S_m$ , similar to the entropy behavior of SOPT crystals. The MCE, evaluated for different values of applied pressure, is shown in Fig. 6(c). In the case of ambient pressure, the calculated maximum change in magnetic entropy

for a magnetic field of magnitude  $B = 1$  T applied in the direction  $\mathbf{B} \parallel c$  at 127 K is  $-\Delta S_m \approx 0.437(31)$  J/kg-K [Fig. 6(c), filled black squares] and in the  $\mathbf{B} \perp c$  direction is  $-\Delta S_m \approx -0.494(35)$  J/kg-K at  $T = 95$  K [Fig. 6(c), empty black squares]. The inverse MCE in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals is stronger than the normal MCE. However, the maximum entropy change decreases monotonically with increasing pressure and in a magnetic field of 1 T is  $-\Delta S_m \approx 0.353(25)$  J/kg-K at  $T = 33$  K under  $P = 10.25$  kbar for a normal MCE [Fig. 6(b)] and  $-\Delta S_m \approx -0.295(21)$  J/kg-K at  $T = 22$  K under  $P = 10$  kbar for an inverse MCE [Fig. 6(b)]. Solid bold lines in Fig. 6(c), representing the MCE range, are schematically drawn by connecting together all the individual curves for different pressures. A sharp magnetic entropy peak at ambient pressure, typical for FOPTs, becomes under high pressure more symmetric and gradually similar to that observed for SOPT materials. These results indicate on a possible changeover in single  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals between FOPT and SOPT in a low-temperature range at hydrostatic pressures of about 10 kbar.

One of the main parameters for the estimation of the working power of MCE materials is their refrigeration capacity [RC; Fig. 6(d), black closed symbols], calculated from the following equation [Eq. (53) in Ref. 43]:

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_m(T) dT \quad (4)$$

or its variation, known as the relative cooling power [RCP, Fig. 6(d), red open symbols]:

$$RCP = \Delta S_m^{\max} \delta_{\Delta B, T} \delta_{FWHM} \quad (5)$$

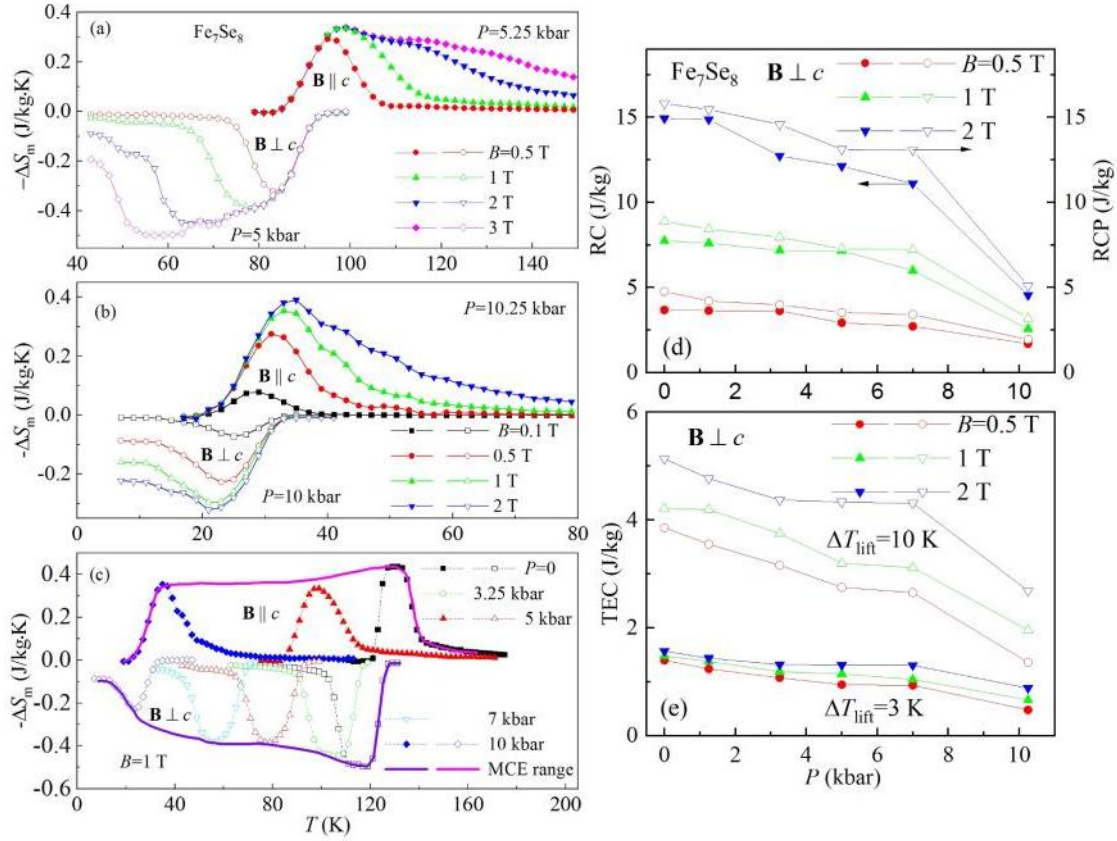
where  $T_1$  and  $T_2$  are the temperatures at which the value of  $-\Delta S_m$  is equal to half the maximum value, also known as the full-width-at-half maximum ( $\delta_{FWHM}$ ).

For materials with a very broad magnetocaloric peak and with a small entropy change, the RCP and RC criteria can overestimate their refrigerating potential [43]. For such materials, the temperature averaged entropy change (TEC) is used to evaluate the MCE [Eq. (11) in Ref. 44]:

$$TEC(\Delta T_{\text{lift}}, \Delta B) = \frac{1}{\Delta T_{\text{lift}}} \max_{T_{\text{mid}}} \left[ \int_{T_{\text{mid}} - \frac{\Delta T_{\text{lift}}}{2}}^{T_{\text{mid}} + \frac{\Delta T_{\text{lift}}}{2}} \Delta S_m(T)_{\Delta B} dT \right] \quad (6)$$

Here,  $\Delta T_{\text{lift}}$  is the estimated temperature change induced by the magnetic field change,  $\Delta B$ . The values of  $\Delta T_{\text{lift}} = 3$  K [Fig. 6(e), closed symbols] and 10 K [Fig. 6(e), empty symbols], commonly used in the literature [44], were chosen for the calculations performed in the current study. It has been suggested [44] that the TEC excludes the need for  $\Delta T_{\text{ad}}$  measurements. A complete overview and comparison of all quantities used for the characterization of MCE materials are presented in the papers of Smith *et al.* [43] and Griffith *et al.* [44]. Table 1 gives the magnitudes of  $-\Delta S_{\text{max}}$ , RC, RCP,  $TEC(\Delta T_{\text{lift}} = 3$  K), and  $TEC(\Delta T_{\text{lift}} = 10$  K) for both orientations of the magnetic field and for the various pressure values. These parameters decrease with increasing pressure. The values of RCP and RC calculated for  $-\Delta S_{b+m}$  (last row in Table 1) show that they overestimate the refrigerating potential of the studied  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystal. The enormous magnitude of RC and RCP, being in the case of  $-\Delta S_{b+m}$  ten times bigger than the one calculated for the case of pure MCE, is related to the large  $\delta_{FWHM}$  and does not represent the real value of the refrigerating potential, with  $|\Delta S_m|_{\text{max}}$  increasing only by 20%.

Combining a magnetic field with pressure in materials like  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  could increase their TEC, because the BCE now influences  $\Delta S_m$ . Fig. 6(c) (solid lines) shows that the MCE working temperature range becomes large under the simultaneous variation in magnetic field and application of pressure compared with that at ambient pressure. However, the separate effects of MCE and BCE are not considered here. As already mentioned, the BCE occurs in any material with pressure-dependent magnetic properties [18,19]; therefore, the BCE ( $-\Delta S_b$ ) can also be detected in the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  compound and separated from the MCE.



**Fig. 6.** Temperature dependence of isothermal entropy change in magnetic field for the range of 0.1–3 T at hydrostatic pressures of 5 and 5.25 kbar (a), 10 and 10.25 kbar (b). The data for  $\mathbf{B} \parallel c$  are indicated by closed symbols (a), and the data for  $\mathbf{B} \perp c$  are indicated by empty symbols (b). Entropy change for  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , with magnetic field variation from 0 to 1 T at constant pressure in the range of 0 to 10 kbar, as a function of temperature (c). The symbols representing the results of calculations are connected by dashed lines. Pressure dependences of RC [(d), closed symbols], RCP [(d), open symbols], and TEC (e), with  $\Delta T_{\text{lift}} = 3$  K (closed symbols) and 10 K (open symbols) for a field of 0.5, 1, and 2 T applied in a  $\mathbf{B} \perp c$  geometry.

**Table 1**

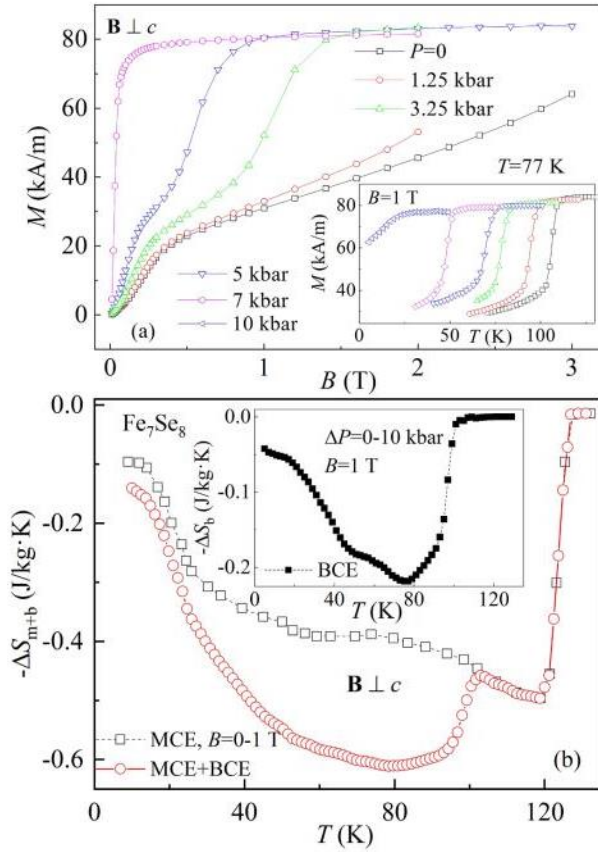
Comparison of different MCE parameters for a single  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystal in a magnetic field  $B = 1$  T for various values of hydrostatic pressure in both magnetic field configurations,  $\mathbf{B} \parallel c$  and  $\mathbf{B} \perp c$ . The data show that the RC, RCP, temperature averaged entropy change, and maximum entropy change decrease with increasing pressure. The results for the case of simultaneous variation in pressure and application of magnetic field are given in the last row.

Pressure (kbar) and geometry	Studied effect	RC  (J/kg)	RCP  (J/kg)	TEC (J/kg)		$ \Delta S_m _{\text{max}}$ (J/kg·K)
				$\Delta T_{\text{lift}} = 3$ K	$\Delta T_{\text{lift}} = 10$ K	
$P = 0, \mathbf{B} \parallel c$	$-\Delta S_m$	5.4 (4)	5.7(4)	1.5(1)	4.2(3)	0.437 (31)
$P = 0, \mathbf{B} \perp c$	$-\Delta S_m$	7.7 (6)	8.9(6)	1.5(1)	4.9(3)	0.494 (35)
$P = 5.25, \mathbf{B} \parallel c$	$-\Delta S_m$	5.3 (4)	6.6(5)	0.99 (7)	3.1(2)	0.332 (23)
$P = 5, \mathbf{B} \perp c$	$-\Delta S_m$	7.2 (5)	7.3(5)	1.14 (8)	3.7(3)	0.383 (27)
$P = 10.25, \mathbf{B} \parallel c$	$-\Delta S_m$	4.4 (3)	5.6(4)	1.04 (7)	3.1(2)	0.353 (25)
$P = 10, \mathbf{B} \perp c$	$-\Delta S_m$	2.6 (2)	3.2(2)	0.67 (5)	2.0(1)	0.295 (21)
$\Delta P = 0-10, \mathbf{B} \perp c$	$-\Delta S_{b+m}$	52(4)	61(5)	1.8(1)	6.1(4)	0.610 (43)

The effect of hydrostatic pressure on magnetic entropy change in a magnetic field,  $\Delta S_m$ , in single  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals is related to the shift in spin reorientation transition temperature,  $T_{\text{SRT}}$ , to lower temperatures. Such a shift is weakly dependent only on magnetic field orientation (Figs. 1 and 4), and therefore, we expect insignificant changes in the BCE when the direction of the magnetic field is changed. The behavior of  $T_{\text{SRT}}$  under applied pressure is similar to the effect of applying the magnetic field perpendicularly to the  $c$ -axis. Therefore, the effects of combining pressure with the magnetic field induced caloric effect were studied for a magnetic field applied perpendicularly to the  $c$ -axis.

The simultaneous influences of both the magnetic field and the pressure on the phase transition temperature are significant, as shown in Fig. 7(a). The  $T_{\text{SRT}}$  shifts to a lower temperature with  $\mathbf{B} \perp c$  geometry by both magnetic field and pressure [see, Fig. 1(d) and 4]. This clearly illustrates the strong coupling between  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystal structure, magnetic system ordering, magnetic entropy, and pressure. BCE estimation based on magnetic measurements in such a case is suggested in the current paper. The effects of a magnetic field and pressure on  $-\Delta S$  counteract one another in the  $c$ -axis direction (Fig. 6) but are superposed in the  $c$ -plane [inset in Fig. 7(b)]. This leads to a considerable reduction in the strength of the magnetic field required to induce spin reorientation.

Due to the difficulty of directly measuring the BCE and the lack of indirect methods for its calculation, the easiest way to evaluate the possible caloric effects in FOPT materials, like  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  under both a magnetic field and hydrostatic pressure, is to use a simple combined experimental method, like the one proposed by Jun-Ding Zou [45].



**Fig. 7.** Field dependence of magnetization (a) and temperature dependence of magnetization [inset in (a)] at various applied hydrostatic pressures for  $\mathbf{B} \perp c$ . Temperature dependence of entropy change in hydrostatic pressure [inset in (b)] and in magnetic field (b) and entropy change induced by a combined variation of magnetic field and applied pressure (b) for  $\mathbf{B} \perp c$ .

Taking into account analogies between BCE and MCE the entropy changes induced by pressure may be written as follows:

$$\Delta S_b(T, P) = \Delta S_m(T, P_1) - \Delta S_m(T, P_0) = \int_{P_0}^{P_1} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dP \quad (7)$$

The BCE values obtained in such calculations,  $-\Delta S_b = -0.220(18)$  J/kg·K, are nearly half the MCE values and reach a maximum magnitude at  $T \approx 80$  K [inset in Fig. 7(b)]. The resulting effect of magnetic field combined with pressure variation (MCE + BCE) leads to an increase in all parameters used to characterize the MCE: maximum  $-\Delta S_{b+m}$  magnitude, RC, RCP, TEC, and the working range [Fig. 7(b)]. The MCE + BCE curve shown in Fig. 7(b) was drawn out schematically and obtained by adding the magnitude of MCE, calculated using a standard method [Eq. (2)], to the magnitude of BCE, calculated using the method proposed in the current paper. The obtained MCE + BCE values are given in Table 1; for convenient comparison,  $\Delta B = 1$  T and  $\Delta P = 10$  kbar were chosen. The results shown in Fig. 7 and in Table 1 can be explained by the mechanism suggested by Baranov *et al.* [46], in which the application of pressure leads to a high-spin to low-spin transition (spin-crossover) of  $\text{Fe}^{2+}$  ions due to changes in the crystal field.

## 5. Phenomenological model of magnetocaloric and barocaloric effects

To understand the origin of the magnetic properties and caloric effects of single  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals under applied hydrostatic pressure,

Kamimura's theory [42], with uniaxial anisotropy and magnetic field energy taken into account, was used. The equation for total free energy as a function of angle  $\theta$  per unit mass of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  can be written:

$$E(\theta) = -Nk_B T \ln \sum_i \exp[-\varepsilon_i(\theta)/k_B T] + K_1 \cos^2 \theta - HM_s \cos(\theta - \theta_H) \quad (8)$$

$Nk_B$  is the quantity of energy dependent on the number of ferrous ions in the lowest non-degenerate state;  $K_1$  is anisotropic energy, related to the number of  $\text{Fe}^{3+}$  ions; and the third term is the Zeeman energy. To obtain the values for  $\varepsilon_i$ , a cubic equation, describing the orbital triplet ground state energy levels of  $\text{Fe}^{2+}$  ions, must be solved:

$$\varepsilon^3 - \varepsilon_t \varepsilon^2 - \eta^2 [(l_z^2 - l_z - 2) \cos^2 \theta + (l_z + 2)] \varepsilon + \eta^2 l_z^2 \varepsilon_t \cos^2 \theta = 0 \quad (9)$$

where  $\varepsilon_t$  is the splitting of the ground state caused by the trigonal field,  $-l_z$  is the  $z$ -component of the orbital angular momentum in the degenerate orbital state, and  $\eta = \lambda S$  is the spin-orbit coupling.

Using the equation for free energy, the properties of the studied crystals can be numerically calculated. The MCEs and BCEs of the studied compound are simulated using the following equations:

$$-\Delta S_m = -(S(T, B) - S(T, 0)) = \frac{\partial E(T, B)}{\partial T} - \frac{\partial E(T, 0)}{\partial T} \quad (10)$$

and

$$-\Delta S_b = -(S(T, B = 0, P) - S(T, B = 0, P = 0)) = \frac{\partial E(T, P)}{\partial T} - \frac{\partial E(T, 0)}{\partial T} \quad (11)$$

The parameter values for ambient pressure proposed by Kamimura [42] were slightly modified here, and it was assumed  $l_z = -0.55$ ,  $\eta = 252$  K, and  $\varepsilon_t = 750$  K. The parameter  $Nk_B = 1.55$  J/kg·K is proportional to the ferrous ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ions fraction, and  $M_s = 13.5-14.5$  Am<sup>2</sup>/kg was determined from experimental data at ambient pressure. To a first approximation, calculations involving the temperature-dependent anisotropy constant  $K_1$  can describe the character of  $\Delta S_m$  in the crystal with SRT. Entropy change as a function of  $T$  was computed and compared with that of the experiment.

According to the calculation results for  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystal at ambient pressure [Fig. 8(a)], the temperature of the FOPT is in the range of  $T = 120$  to 125 K. All the results obtained using different values of  $K_1$ , which is a fitting parameter, for the studied range of temperatures, are consistent with experimental observation. In the approach by Kamimura *et al.* [42], a constant value of  $K_1$  in a much narrower temperature range of 25 K was used. To confirm the appropriateness of the chosen parameter values, the anisotropy energy  $E_a$  and anisotropy constant  $K_1$  were calculated based on the experimental data. The magnetic energy density approach uses the equation:

$$E_a = W_{\text{mag}}(\varphi_1) - W_{\text{mag}}(\varphi_2) \quad (12)$$

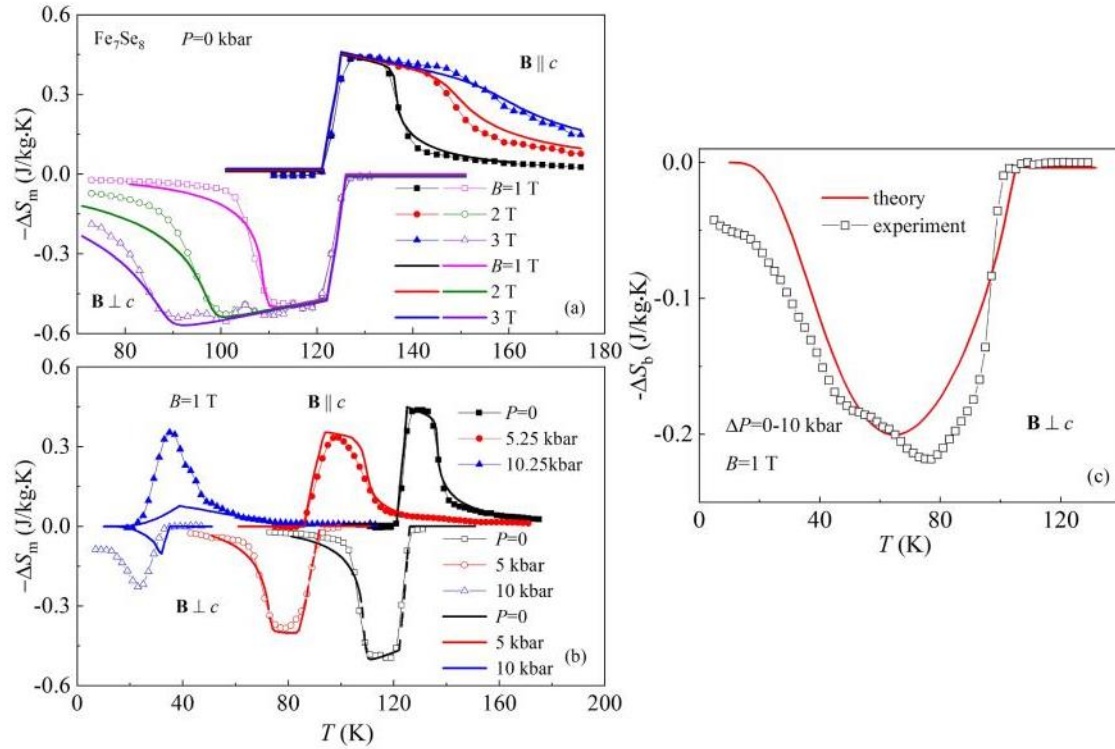
with

$$W_{\text{mag}}(\varphi) = \int_0^M M dB \quad (13)$$

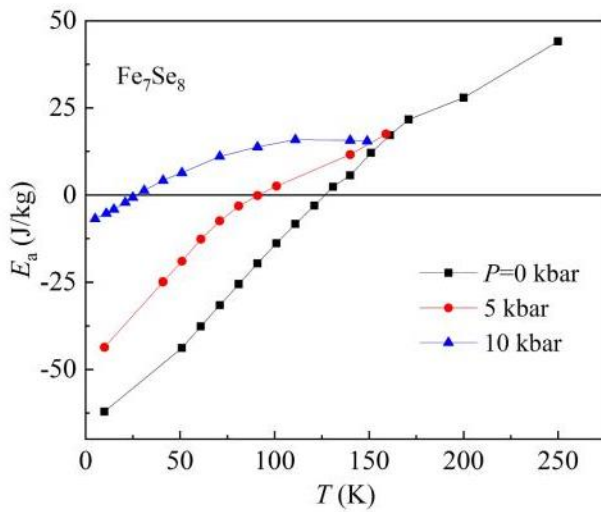
being one of the most common in the literature, e.g., in Ref. [47], both equations were used for the evaluation of these numbers. Here,  $\varphi_1$  and  $\varphi_2$  are the angles between the direction of the applied magnetic field  $\mathbf{B}$  and the easy  $c$ -axis and the easy  $c$ -plane, respectively. The results of  $E_a$  calculations are presented in Fig. 9—magnetocrystalline anisotropy decreases with increasing hydrostatic pressure. At  $P = 10$  kbar (Fig. 9, blue triangles) magnetocrystalline anisotropy changes with temperature more gradually compared to the fast growth at ambient pressure, and at approximately 120 K, the positive slope becomes negative.

A comparison of experimental results for ambient pressure, two field directions, and different field and temperature values with calculation results is presented in Fig. 8(a). Calculations were made with fairly crude approximations due to theoretical limitations, but despite this, the





**Fig. 8.** Temperature dependence of entropy change in magnetic field with various amplitudes, applied along and perpendicularly to the *c*-axis at ambient pressure (a) and in a magnetic field of 1 T for  $B \parallel c$  and  $B \perp c$  at various values of applied pressure (b). Points represent experimental results, continuous lines are the results of calculations. Comparison of experimental data (symbols) and calculated temperature dependence (red line) of barocaloric effect for  $B \perp c$  at a magnetic field of 1 T (c).



**Fig. 9.** Anisotropy energy  $E_a$  calculated from the density of magnetizing energy as a function of temperature for various pressures.

agreement between experiment and calculation is around 90%. However, such agreement was not observed for data at low magnetic field, below 0.2 T. Entropy change at the low  $B$  likely depends on the effect of crystal domain structure on magnetization and on errors in sample orientation, which are not considered in the theory. These errors could also be due to the role played by additional anisotropy constants (e.g., related to two-ion interactions) that are not included in our model.

Because fittings are not very good at low fields and close to the  $T_{SRT}$  region, they are not presented here. In the presented results, the values of the anisotropy parameter  $K_1$  were chosen in the range of  $-3.1$  J/kg for  $T = 91$  K to  $11.1$  J/kg for  $T = 161$  K, in agreement with the experiment, for applied field angles  $\theta = 3^\circ$ , to the *c*-axis direction, and  $88^\circ$  to the *c*-plane (Table 2).

A comparison of the experimental results with the calculations for three values of hydrostatic pressure in  $B = 1$  T field applied along the *c*-axis and in the *c*-plane is presented in Fig. 8(b). The agreement of theoretical calculations with experiment for  $P = 0$  and 5 kbar is good for both parallel and perpendicular orientations of the magnetic field. The parameters used are presented in Table 3. It is assumed that  $K_1$ ,  $Nk_B$ ,  $M_s$ ,  $\epsilon_i$ , and the magnetic moment  $-l_z$  decrease monotonically with increasing pressure, while spin-orbit coupling  $\eta$  increases (Table 3). Such behavior is related to lattice deformation under pressure, affecting crystal-field splitting,  $\eta$ , and  $-l_z$ . In such a case, at a high pressure of 10 kbar, the spin reorientation temperature can still be obtained accurately, but the calculation of  $\Delta S_m$  no longer approximates the experimental results because the proposed model is no longer valid [Fig. 8(b), solid blue lines]. The proposed explanation is that the Bean-Rodbell type contribution takes place at high values of pressure, and dipole-dipole interactions can give rise to magnetization.

Using all the parameters and estimations mentioned above, it is

**Table 2**

Anisotropy energy  $K_1$  for different temperatures used as a parameter in the calculations of the magnetocaloric effect. Please note that  $K_1$  changes sign at the temperature of spin reorientation.

$T$ (K)	91	101	111	121	131	141	151	161
$K_1$ (J/kg)	-3.1	-1.8	-1.1	-0.6	2.5	5.5	8.5	11.1

**Table 3**

Calculated values of the anisotropy energy, energy depending on the number of ferrous ions, saturation magnetization, splitting of the ground state, orbital angular momentum, and the spin-orbit coupling. Please note that  $K_1$ ,  $Nk_B$ ,  $M_s$ ,  $\epsilon_t$ , and  $l_z$  decrease, while  $\eta$  increases with increasing hydrostatic pressure.

$P$ (kbar)	$K_1$ (J/ kg)	$Nk_B$ (J/ kg·K)	$\theta$	$M_s$ (Am <sup>2</sup> / kg)	$\eta$ (K)	$\epsilon_t$ (K)	$l_z$
0	2.5	15.5	3°	14	252	750	−0.55
5	2.3	12.5	3°	13	260	710	−0.53
10	2.0	10	3°	12	274	650	−0.50

possible to simulate the BCE by direct calculation of the temperature dependences of entropy for different values of hydrostatic pressure. To compare the results of calculations with those of experiment, a value of  $B = 1$  T was chosen. As shown in Fig. 8(c), both data sets are in good agreement and show that  $-\Delta S_b$  is half the value of  $-\Delta S_m$ . The results confirm the validity of the indirect method of BCE estimation using magnetic measurements described in section 4.

## 6. Conclusions

Both  $T_{SRT}$  and magnetization tend to decrease under hydrostatic pressure. A metamagnetic transition, which shifts towards high temperatures in the case of a magnetic field directed along the  $c$ -axis and towards low temperatures in the case of a magnetic field directed in the  $c$ -plane, is observed for all values of hydrostatic pressure. The experimental results show that the  $Fe_7Se_8$  compound is a ferrimagnet, and a small magnetic field can induce magnetization. Analysis of thermomagnetic curves suggests that magnetic phase transitions in  $Fe_7Se_8$  have first-order character but in some special cases second-order transitions are additionally observed.

The existence of both a normal MCE above  $T_{SRT}$  and inverse MCE below  $T_{SRT}$  in a magnetic field directed parallel and then perpendicular to the  $c$ -axis, respectively, is observed for all studied pressures. Entropy change,  $\Delta S_m$ , in magnetic materials, such as  $Fe_7Se_8$ , which are subjected to a combined variation in the magnetic field and application of hydrostatic pressure, attains large values in a wide range of temperatures; the application of hydrostatic pressure induces a strong BCE.

According to calculation results (Table 3), the shift in phase transition temperature under hydrostatic pressure is related to changes in the crystal lattice constants and anisotropy parameter  $K_1$ . The spin reorientation effect likely originates from the dependence of the magneto-crystalline energy on temperature and can be induced by applied hydrostatic pressure and/or a magnetic field. This proves that a one-ion model, as developed in Ref. 25, can be used to describe  $Fe_7Se_8$  crystal behavior, with  $P$  and  $T$  up to  $P = 8$  kbar and  $T = 40$  K, respectively; and therefore, such a model can be used to predict a crystal's physical properties.

## CRedit authorship contribution statement

**Y. Konopelnyk:** Investigation, Data curation, Formal analysis, Visualization, Writing – original draft. **I. Radelytskyi:** Investigation. **P. Iwanowski:** Resources. **D.J. Gawryluk:** Resources. **M. Berkowski:** Resources. **R. Diduszko:** Resources. **J. Fink-Finowicki:** Resources. **H. Szymczak:** Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing – review & editing. **R. Puzniak:** Writing – review & editing.

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgements

This study was partly financed by the National Center for Research and Development, Research Project No. PBS2/A5/36/2013; by the National Science Center of Poland, decision No. DEC-2013/08/M/ST3/00927; and by the European Union, within the European Regional Development Fund, through the Innovative Economy Grant, No. POIG.01.01.02-00-108/09.

## Data availability

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

## References

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, The magnetocaloric effect and its applications, Institute of Physics, Bristol, Philadelphia, 2003.
- [2] W.F. Giauque, D.P. MacDougall, Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , Phys. Rev. 43 (1933) 768.
- [3] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., Giant magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ , Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4494.
- [4] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys, Nat. Mater. 4 (2005) 450.
- [5] X.-H. Luo, W.-J. Ren, Z.-D. Zhang, Magnetic properties and magnetocaloric effect of a trigonal Te-rich  $Cr_7Te_8$  single crystal, J. Magn. Magn. Mater. 445 (2018) 37.
- [6] L.S. Paixao, G. Rangel, E.O. Usuda, W. Inamura, J.C.G. Tedesco, J.C. Patino, A. M. Gomes, C.S. Alves, A.M.G. Carvalho, Magnetic and magnetocaloric properties of  $(Gd,Nd)_2Si_4$  compounds, J. Magn. Magn. Mater. 493 (2020) 165693.
- [7] 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  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ , J. Magn. Magn. Mater. 496 (2020) 165887.
- [8] 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 (2018) 236.
- [9] L.W. Li, M. Yan, Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration, J. Alloys Compd. 823 (2020) 153810.
- [10] K.A. Müller, F. Fauth, S. Fischer, M. Koch, A. Furrer, P. Lacorre, Cooling by adiabatic pressure application in  $Pr_{1-x}La_xNiO_3$ , Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1056.
- [11] R. Szymczak, R. Kolano, A. Kolano-Burian, J. Pietosa, H. Szymczak, Cooling by adiabatic pressure application in  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  magnetocaloric effect material, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 1589.
- [12] T.h. Strässle, A. Furrer, Z. Hossain, C.h. Geibel, Magnetic cooling by the application of external pressure in rare-earth compounds, Phys. Rev. B 67 (2003) 054407.
- [13] 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  $MnCoGeB_{0.03}$ , Adv. Mat. 31 (2019) 1903577.
- [14] 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 (2019) 1047.
- [15] P. Lloveras, T. Samanta, M. Barrio, I. Dubenko, N. Ali, S. Tamarit Stadler, Giant reversible barocaloric response of  $(MnNiSi)_{1-x}(FeCoGe)_x$  ( $x = 0.39, 0.40, 0.41$ ), APL Mater 7 (2019), 061106.
- [16] M.S. Reis, Magnetocaloric and barocaloric effects of metal complexes for solid state cooling: Review, trends and perspectives, Coord. Chem. Rev. 417 (2020) 213357.
- [17] 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 (2019) 66.
- [18] N.A. de Oliveira, Entropy change upon magnetic field and pressure variations, Appl. Phys. Lett. 90 (5) (2007) 052501.
- [19] L.G. de Medeiros, N.A. de Oliveira, A. Troper, Giant magnetocaloric and barocaloric effects in  $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ , J. Alloys Compd. 501 (2) (2010) 177.
- [20] J.-L. Jin, X.-Q. Zhang, H. Ge, Z.-H. Cheng, Rotating field entropy change in hexagonal  $TmMnO_3$  single crystal with anisotropic paramagnetic response, Phys. Rev. B 85 (2012) 214426.
- [21] M. Fries, K.P. Skokov, D.Y. Karpenkov, V. Franco, S. Ener, O. Gutfleisch, The influence of magnetocrystalline anisotropy on the magnetocaloric effect: A case study on  $Co_2B$ , Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 232406.
- [22] H. Zhang, Y.W. Li, E. Liu, Y.J. Ke, J.L. Jin, Y. Long, B.G. Shen, Giant rotating magnetocaloric effect induced by highly texturing in polycrystalline  $DyNiSi$  compound, Sci. Rep. 5 (2015) 11929.
- [23] M. Balli, B. Roberge, J. Vermette, S. Jandl, P. Fournier, M.M. Gospodinov, Magnetocaloric properties of the hexagonal  $HoMnO_3$  single crystal revisited, Physica B 478 (2015) 77.
- [24] S.A. Nikitin, K.P. Skokov, Y.S. Koshkid'ko, Y.G. Pastushenkov, T.I. Ivanova, Giant rotating magnetocaloric effect in the region of spin-reorientation transition in the  $NdCo_5$  single crystal, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 137205.

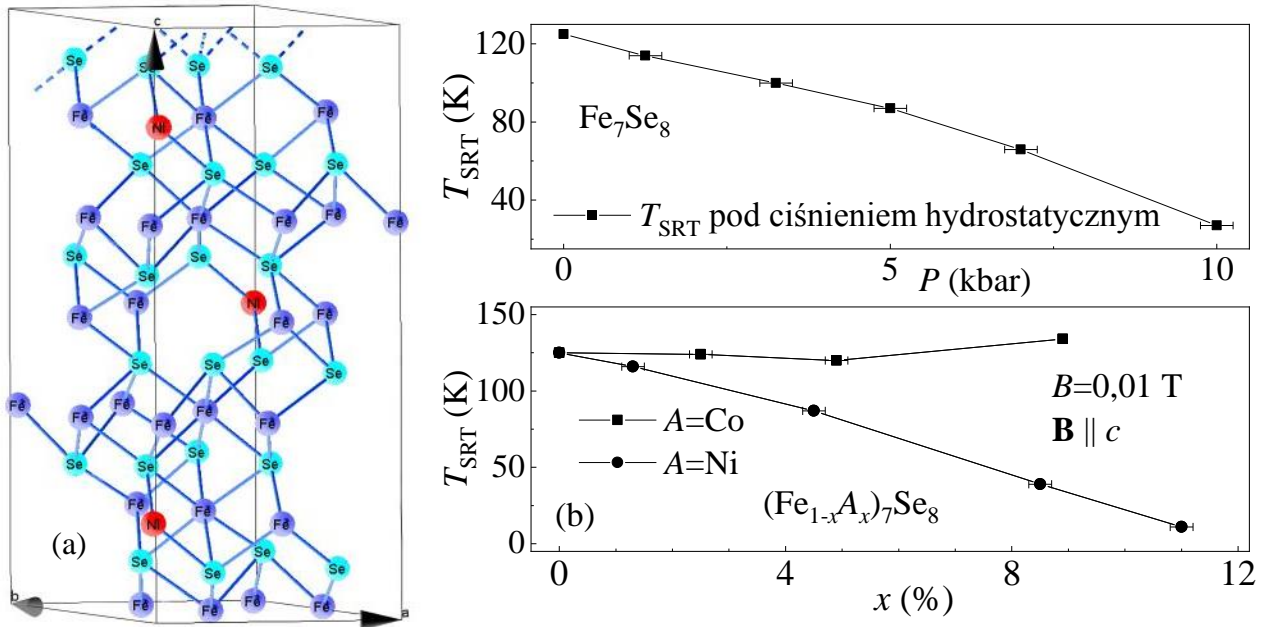
- [25] I. Radelytskyi, P. Aleshkevych, D.J. Gawryluk, M. Berkowski, T. Zajarniuk, A. Szweczyk, M. Gutowska, L. Hawelek, P. Włodarczyk, J. Fink-Finowicki, R. Minikayev, R. Didusko, Y. Konopelnyk, M. Kozłowski, R. Puźniak, H. Szymczak, Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals, *J. Appl. Phys.* 124 (14) (2018) 143902.
- [26] A. Okazaki, K. Hirakawa, Structural study of iron selenides  $\text{FeSe}_x$ . I. Ordered arrangement of defects of Fe atoms, *J. Phys. Soc. Jpn.* 11 (1956) 930.
- [27] M. Kawaminami, A. Okazaki, Neutron diffraction study of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . II, *J. Phys. Soc. Jpn.* 29 (1970) 649.
- [28] Peter Terzieff, Kurt L. Komarek, The antiferromagnetic and ferrimagnetic properties of iron selenides with NiAs-type structure Die antiferromagnetischen und ferrimagnetischen Eigenschaften von Eisenseleniden mit NiAs-Struktur, *Mh. Chemie* 109 (5) (1978) 1037.
- [29] K. Adachi, K. Sato, Origin of magnetic anisotropy energy of  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  and  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1343.
- [30] T. Kamimura, M. Sato, H. Takahashi, N. Mori, H. Yoshida, T. Koneko, Pressure-induced phase transition in Fe-Se and Fe-S systems with a NiAs-type structure, *J. Magn. Magn. Mater.* 104–107 (1992) 255.
- [31] H. Kobayashi, T. Kamimura, M. Sakai, H. Onodera, N. Kuroda, Y. Yamaguchi, The effect of pressure on the electronic states of FeS and  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  studied by Mössbauer spectroscopy, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 515.
- [32] D. Tsatis, A. Theodossiou, Thermal diffusivity in pyrrhotite ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), *J. Phys. Chem. Solids* 43 (8) (1982) 771.
- [33] Charles R.S. Haines, Christopher J. Howard, Richard J. Harrison, Michael A. Carpenter, Group theoretical analysis of structural instability, vacancy ordering and magnetic transitions in the system troilite (FeS)–pyrrhotite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), *Acta Cryst. B* 75 (6) (2019) 1208.
- [34] H. Okamoto, The Fe-Se (Iron-selenium) system, *J. Phase Equilib.* 12 (1991) 383.
- [35] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 565.
- [36] M. Földeáki, R. Chahine, T.K. Bose, Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 3528.
- [37] H.N. Bez, H. Yibole, A. Pathak, Y. Mudryk, V.K. Pecharsky, Best practices in evaluation of the magnetocaloric effect from bulk magnetization measurements, *J. Magn. Magn. Mater.* 458 (2018) 301.
- [38] K. Murata, H. Yoshino, H.O. Yadav, Y. Honda, N. Shirakawa, Pt resistor thermometry and pressure calibration in a clamped pressure cell with the medium, *Daphne* 7373, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 2490.
- [39] J. Kamarad, Z. Machatova, Z. Arnold, High pressure cells for magnetic measurements—Destruction and functional tests, *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004) 5022.
- [40] Konstantin P. Belov, Anatolii K. Zvezdin, Antonina M. Kadomtseva, R. Z. Levitin, Spin-reorientation transitions in rare-earth magnets, *Soviet Physics Uspekhi* 19 (7) (1976) 574.
- [41] B.K. Banerjee, On a generalised approach to first and second order magnetic transitions, *Phys. Lett.* 12 (1964) 16.
- [42] T. Kamimura, On the spin axis transition in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8(3c)$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* 43 (1977) 1594.
- [43] A. Smith, C.R.H. Bahl, R. Bjørk, K. Engelbrecht, K.K. Nielsen, N. Pryds, Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 1288.
- [44] L.D. Griffith, Y. Mudryk, J. Slaughter, V.K. Pecharsky, Material-based figure of merit for caloric materials, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 034902.
- [45] Jun-Ding Zou, Magnetocaloric and barocaloric effects in a  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  compound, *Chin. Phys. B* 21 (3) (2012) 037503.
- [46] N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.F. Gubkin, A.S. Volegov, D. A. Shishkin, L. Keller, D. Sheptyakov, E.A. Sherstobitova, Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type  $\text{Fe}_{7-x}\text{M}_x\text{X}_8$  chalcogenides ( $X = \text{S}, \text{Se}; M = \text{Ti}, \text{Co}$ ), *J. Phys.: Condens. Matter* 27 (2015) 286003.
- [47] R.C. O'Handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*, Wiley, New York, 2000.

## V. Efekty kaloryczne wywołane ciśnieniem i polem magnetycznym w monokryształach $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ domieszkowanych jonami Ni i Co

---

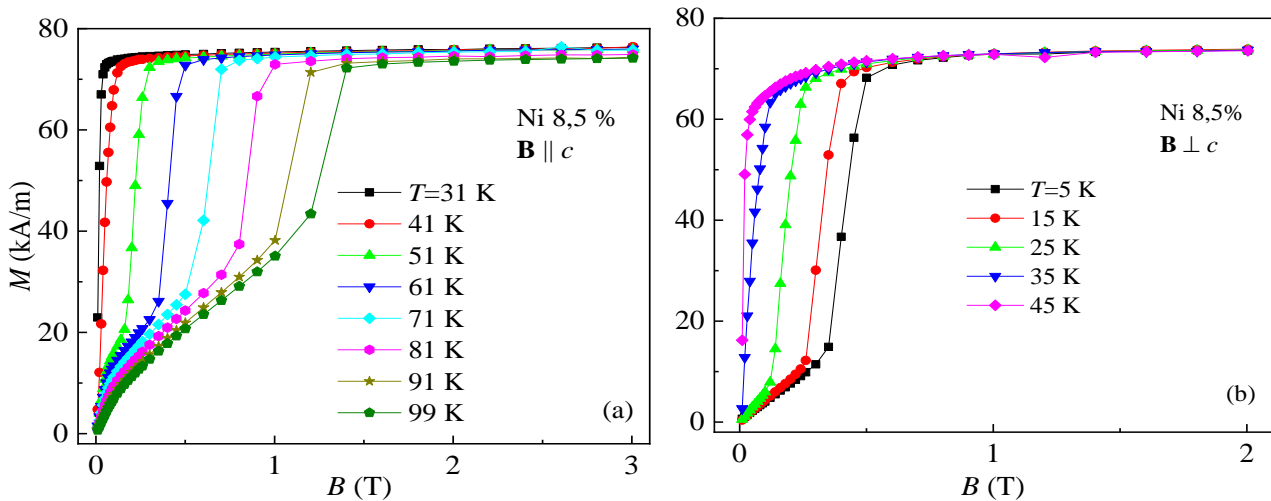
W literaturze brak systematycznych badań wpływu domieszkowania monokryształów  $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$  jonami metali przejściowych grupy żelaza o niskich koncentracjach na strukturę krystaliczną, właściwości magnetyczne oraz kaloryczne. Na podstawie wyników przedstawionych wcześniej [79] (patrz rozdział I) postanowiono rozszerzyć badania właściwości magnetycznych związku  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  [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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $T_{\text{SRT}}$  jest różny ze względu na różne stany magnetyczne tych jonów w polu krystalicznym.



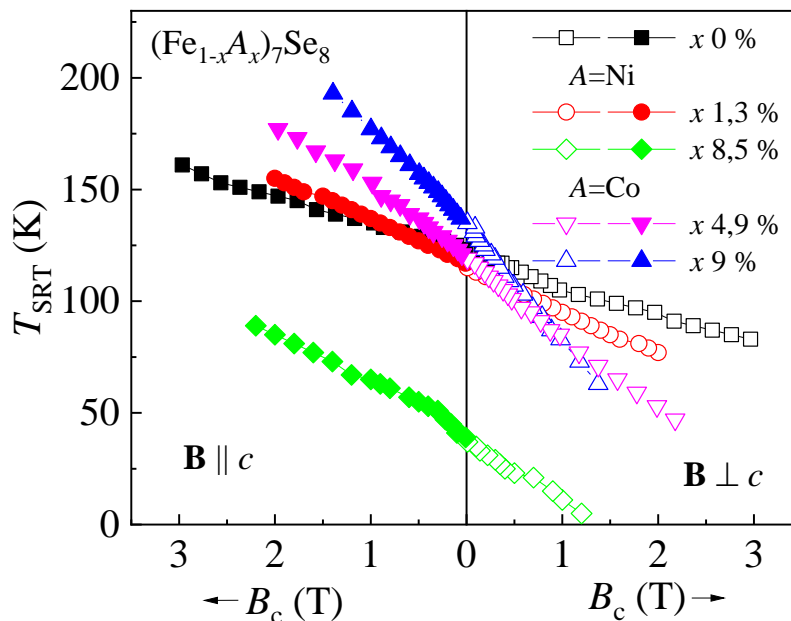
Rys. 5.1. (a) Położenia atomów w komórce elementarnej w płaszczyźnie  $ac$  (czerwony – Ni, fioletowy – Fe, niebieski – Se) dla  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  domieszkowanego 21% Ni. Luki (puste miejsca) są rozmieszczone wzdłuż osi  $c$  w taki sposób, że ciągłe łańcuchy Fe są oddzielone lukami. (b) Zależność między temperaturą reorientacji spinowej a koncentracją domieszkowanych jonów,  $x$  (dolny panel), w porównaniu z wpływem ciśnienia hydrostatycznego na  $T_{\text{SRT}}$  dla czystego  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  (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  $T_{\text{SRT}}$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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].

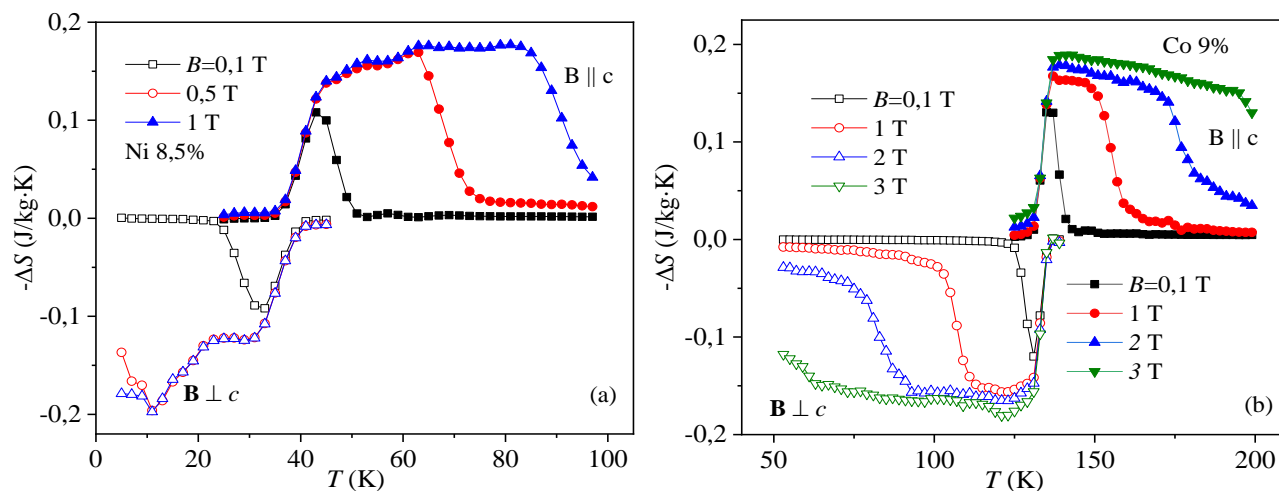


Rys. 5. 3. Diagram fazowy  $T_{\text{SRT}}-B_c$  dla próbek o różnych koncentracjach domieszek. Symbole puste przedstawiają dane uzyskane w konfiguracji pola magnetycznego  $\mathbf{B} \perp c$ , a symbole pełne w konfiguracji  $\mathbf{B} \parallel c$ . [Rysunek pochodzi z Artykułu II przedstawionego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

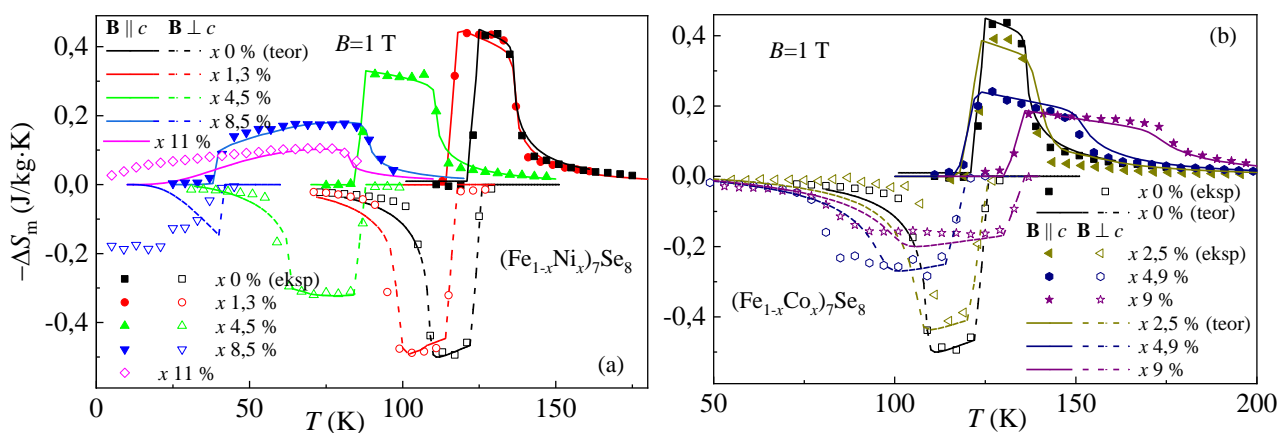
Pomiary ciepła właściwego ( $C$ ) i wyznaczenia zmian entropii magnetycznej na ich podstawie wykonano dla monokryształów  $Fe_7Se_8$  domieszkowanych 4,5% niklu oraz 4,9% kobaltu dla  $B = 0$  w zakresie temperatur 2 – 300 K oraz dla  $B$  w zakresie od 0,5 do 2 T, dla temperatur do 150 K, dla  $\mathbf{B}$  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  $\Delta T_{ad}$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . 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 równolegle 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> system has been investigated. The compounds studied are (Fe<sub>0.987</sub>Ni<sub>0.013</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, (Fe<sub>0.955</sub>Ni<sub>0.045</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, (Fe<sub>0.915</sub>Ni<sub>0.085</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, (Fe<sub>0.89</sub>Ni<sub>0.11</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, (Fe<sub>0.79</sub>Ni<sub>0.21</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, (Fe<sub>0.975</sub>Co<sub>0.025</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, (Fe<sub>0.951</sub>Co<sub>0.049</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, and (Fe<sub>0.91</sub>Co<sub>0.09</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> as well as the parent compound Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>. 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 Fe<sup>2+</sup> 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  $\Delta S_m$  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 Fe<sup>2+</sup> ions and the ratio of the numbers of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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.

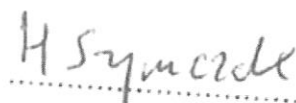
Prof. dr hab. Henryk Szymczak  
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk  
Al. Lotników 32/46  
02-668 Warszawa

### 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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.

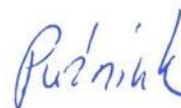
Prof. dr hab. Roman Puźniak  
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk  
Al. Lotników 32/46  
02-668 Warszawa

### 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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

# Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ single crystals doped with Ni and Co ions

Cite as: J. Appl. Phys. **132**, 173904 (2022); doi: 10.1063/5.0093024

Submitted: 25 March 2022 · Accepted: 9 October 2022 ·

Published Online: 3 November 2022



Y. Konopelnyk,<sup>1,a)</sup> P. Iwanowski,<sup>1</sup> R. Diduszko,<sup>2</sup> T. Zajarniuk,<sup>1</sup> J. Fink-Finowicki,<sup>1</sup> I. Radelytskyi,<sup>1</sup> A. Szewczyk,<sup>1</sup> H. Szymczak,<sup>1</sup> M. Pękala,<sup>3</sup> and R. Puzniak<sup>1</sup>

## AFFILIATIONS

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

<sup>2</sup>Tele and Radio Research Institute, Ratuszowa 11, PL-03450 Warsaw, Poland

<sup>3</sup>Chemistry Department, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, PL-02089 Warsaw, Poland

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed: [konopelnyk@ifpan.edu.pl](mailto:konopelnyk@ifpan.edu.pl)

## ABSTRACT

The influence of Co and Ni ion doping on the crystal structure, phase transitions, and magnetic properties of the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  system has been investigated. The compounds studied are  $(\text{Fe}_{0.987}\text{Ni}_{0.013})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.955}\text{Ni}_{0.045})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.915}\text{Ni}_{0.085})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.89}\text{Ni}_{0.11})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.79}\text{Ni}_{0.21})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.975}\text{Co}_{0.025})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.951}\text{Co}_{0.049})_7\text{Se}_8$ , and  $(\text{Fe}_{0.91}\text{Co}_{0.09})_7\text{Se}_8$  as well as the parent compound  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . 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  $\text{Fe}^{2+}$  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 ( $T_{\text{SRT}}$ ). 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  $T_{\text{SRT}}$  temperatures, and the magnetic entropy change  $\Delta S_m$  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  $\text{Fe}^{2+}$  ions and the ratio of the numbers of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions.

Published under an exclusive license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0093024>

## I. INTRODUCTION

Iron-chalcogenides have recently attracted significant interest because of superconductivity discovered in iron-based compounds.<sup>1</sup> Among these materials, FeSe, composed only of conducting planes, exhibits the simplest crystal structure, while the stoichiometric  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  compound exhibits a long-range magnetic order. The vacancies compensate for the iron deficiency in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  at the cation sites, which may be ordered. It was shown that the magnetic field induces a shift of spontaneous transition, consisting of spin reorientation. The magnetocaloric effect (MCE) exhibits unusual properties near the spin-reorientation temperature  $T_{\text{SRT}}$ . The normal magnetocaloric effect is observed above  $T_{\text{SRT}}$  in a magnetic field directed parallel to the  $c$ -axis, while the inverse magnetocaloric

effect appears below  $T_{\text{SRT}}$  in a magnetic field directed perpendicular to the  $c$ -axis.<sup>2</sup>

As the subject of the current work, this material crystallizes in the NiAs structure, where one-eighth of the metal positions are vacant.<sup>3</sup> Filled layers of the chalcogen in NiAs-type  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  compounds alternate with metal layers, where the spins of Fe atoms are aligned parallel to each other inside each metallic layer and are ordered antiparallel in neighboring layers.<sup>3</sup> It was shown in the literature<sup>2</sup> that the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  compound is a ferrimagnet with Néel temperature  $T_N$  equal to 450 K. As the temperature increases, the spin-reorientation transition phenomenon from an easy  $c$ -axis to an easy  $c$ -plane, measured in a small  $B = 0.01$  T field, proceeds as a first-order phase transition in the narrow temperature range of 124–131 K.<sup>2</sup>



The NiAs-type crystals consisting of iron and selenium have a large number of possibilities for cation (Fe) magnetic moment distributions.<sup>4,5</sup> Replacing cations with an element of the same chemical group changes the crystal's magnetic coupling and magnetocrystalline anisotropy, leading to various complex magnetic properties. Substitution of iron with atoms of other transition metals (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni) in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  showed that small concentrations of these atoms, from 3% to 10%, can lead to strong changes in magnetic properties.<sup>6,7</sup> It was found that an increase in the cobalt concentration in  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_7\text{X}_8$  systems, where  $X = \text{S}$  or  $\text{Se}$ , leads to the vanishing of the long-range magnetic order and the average magnetic moments of metal ions.<sup>8,9</sup> Upon replacing iron with cobalt, the Néel temperature of  $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_7\text{Se}_8$  decreases monotonically, and finally, the  $\text{Co}_7\text{Se}_8$  becomes a Pauli paramagnet.<sup>9</sup>

It was assumed<sup>6</sup> that the disappearance of the long-range magnetic order of the magnetic moments in these systems was caused mainly by the decrease in the interlayer's distance with the replacement of iron by other transition metals and is well illustrated in the case of substitution with  $\text{Ni}^{2+}$  ions. The ionic radius of  $\text{Ni}^{2+}$  in the high spin (HS) state is 0.69 Å, while the size of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in the HS state is 0.78 Å.<sup>10,11</sup> It has been established that the lattice parameter  $c$  decreases considerably with increasing nickel content, but the lattice parameter  $a = b$  varies little, indicating strong anisotropy of the crystal compressibility. This agrees with pressure experiments when the long-range magnetic order and the magnetic moments on Fe atoms in the  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  compound disappear under the action of sufficiently high hydrostatic pressure.<sup>12</sup> In the case of cobalt substitution, the effect is expected to be much smaller since the ionic radius of  $\text{Co}^{2+}$  in the HS state is 0.745 Å, which is significantly larger than the ionic radius of  $\text{Ni}^{2+}$  in the HS state (0.69 Å) and is much closer to the size of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in the HS state (0.78 Å).<sup>11</sup>

Combined pressure and magnetic field-induced caloric effects are particularly interesting in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  because of the existence of two phase transitions.<sup>2,3</sup> This work is aimed at determining the effect of the replacement of iron with nickel and cobalt on the structure, magnetic, and magnetocaloric properties of single-crystal  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_7\text{Se}_8$  and  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Se}_8$  compounds with various chemical compositions:  $(\text{Fe}_{0.987}\text{Ni}_{0.013})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.955}\text{Ni}_{0.045})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.915}\text{Ni}_{0.085})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.89}\text{Ni}_{0.11})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.79}\text{Ni}_{0.21})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.975}\text{Co}_{0.025})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.951}\text{Co}_{0.049})_7\text{Se}_8$ , and  $(\text{Fe}_{0.91}\text{Co}_{0.09})_7\text{Se}_8$ , and the comparison of this effect with the effect of hydrostatic pressure. The Ni and Co ions have been chosen because their ionic radii depend not only on their valency but also on their spin state (low or high spin state).

In connection with previous research on the magnetocaloric effect<sup>13,14</sup> and on ferrites,<sup>15</sup> it is of great interest to investigate magnetic property changes, phase transitions, and magnetocaloric phenomena in iron-chalcogenides when iron atoms are replaced by nickel or cobalt. These investigations of the nickel and cobalt effect on the magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  were performed considering previous investigations of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  compounds<sup>2,16</sup> as well as the small amount of available data. The very simple crystal structure of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  allows us to develop a phenomenological model of the magnetocaloric effect for pure and doped  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals. Although the model has some limitations (it is a single-ion model, and interactions between magnetic ions are neglected), it correctly describes the experimental data.

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

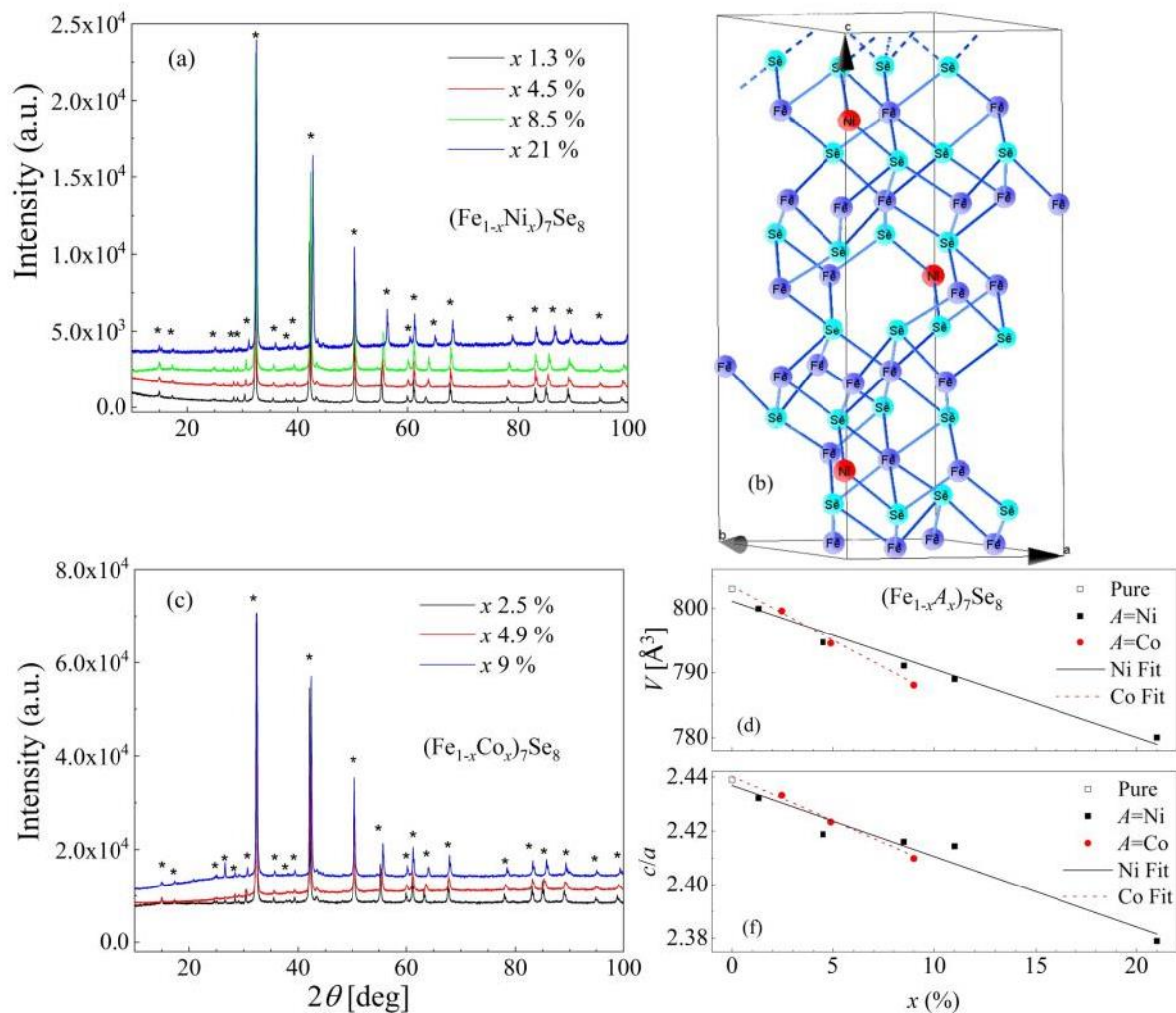
The  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals doped with Ni and Co ions were grown using a modified Bridgman method. For the crystal preparation, stoichiometric proportions of Fe (Ni/Co) with 4N and Se with 5N purities were used as a starting material. A proper combination of the reagents was mixed inside a glovebox under an argon atmosphere and sealed into double-walled evacuated ( $9.32 \times 10^{-5}$  Pa) quartz ampoules. Samples were synthesized in a horizontal furnace at 1000 °C for 2 days. Next, the ampoules were placed in a vertical furnace with a 1.5 °C/mm temperature gradient. Crystal growth was carried out by decreasing the temperature from 1075 to 950 °C at a 1 °C/h rate. After growth, the samples were cooled to about 400 °C at a 2 °C/h rate and then quenched to room temperature.

The primary phase and structure analysis of the obtained compounds was performed by x-ray powder diffraction using a Siemens D500 diffractometer equipped with a high-resolution Si:Li detector. The chemical compositions of the obtained samples were examined by SEM/EDX techniques on an X-MAX silicon drift detector with a JEOL JSM-7600F scanning electron microscope and determined as  $(\text{Fe}_{0.987}\text{Ni}_{0.013})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.955}\text{Ni}_{0.045})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.915}\text{Ni}_{0.085})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.89}\text{Ni}_{0.11})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.79}\text{Ni}_{0.21})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.975}\text{Co}_{0.025})_7\text{Se}_8$ ,  $(\text{Fe}_{0.951}\text{Co}_{0.049})_7\text{Se}_8$ , and  $(\text{Fe}_{0.91}\text{Co}_{0.09})_7\text{Se}_8$ . The error of concentration measurements on EDX is approximately 0.2%, and for unit-cell measurements, it is approximately 0.001 Å.

The crystals were orientated at room temperature using a KM-4 KUMA-diffraction single-crystal x-ray diffractometer with a filtered Cu radiation source, a 002 graphite monochromator on the primary beam, a four-circle kappa goniometer, and a scintillation detector. The structure parameters and the purity of the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  phase were determined by measuring the powdered samples on a Rigaku SmartLab 3 kW powder diffractometer with a filtered Cu radiation source and a  $\text{D}_{\text{Tex}}250$  linear detector. Measurements were made in the  $2\Theta$  range of 10–100°, in 0.01° steps, and a 2° per min scan speed. The Si510 single crystal without a background material was used as the holder. A Rietveld refinement analysis of the measured diffraction patterns [Figs. 1(a) and 1(c)] was performed using the PDXL software package by Rigaku and the ICDD PDF4 database.

Magnetization measurements have been performed on the SQUID MPMS 7XL magnetometer in magnetic fields up to 5 T in the 5–380 K temperature range with an accuracy of about  $6 \times 10^{-7}$  emu. The magnetocaloric effect was calculated based on  $M(B, T)$  measurement data. Magnetic measurements in the vicinity of the Néel temperature (300–450 K) were performed using a Faraday balance in a 1.5 T magnetic field.

Specific heat was measured using the relaxation method, with the standard HC option of the physical property measurement system (PPMS) made by Quantum Design. The estimated uncertainty of the determined specific heat values was approximately 2%. For  $B = 0$ , the studies were performed in the 2–300 K temperature range, and for several fixed magnetic field values up to 2 T, measurements were made for the temperatures in the vicinity of a phase transition. The specific heat was measured every 0.5 K near the phase transition and every 1 K in regions where a phase transition was not expected. Not all experimental points are marked with symbols in the figures presented to maintain legibility.



**FIG. 1.** (a) and (c) X-ray diffraction patterns recorded at 300 K for  $(\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x)_7\text{Se}_8$  crystals, where  $A = \text{Ni}$  or  $\text{Co}$  for various Ni and Co concentrations. The \* symbols indicate the positions of the diffraction peaks of the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  phase (weaker reflections are not marked). (b) The arrangement of atoms in the unit cell in the  $ac$  plane (the displayed crystal structure represents one of many ion distribution possibilities; all ion positions are filled randomly, either with Fe ions or with the corresponding probability for Ni or Co ions: red—Ni(Fe), violet—Fe(Ni), and blue—Se) for  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  doped with 11% Ni. The vacancies (empty spaces) are located along the  $c$  axis such that vacancies separate continuous Fe chains. (d) The volume of the crystal unit cell,  $V$ , and the  $c/a$  ratio (f) as a function of doping, determined from the Rietveld refinement analysis. Squares and dots represent experimental data, and straight lines are fitted to the data.

Experiments under external hydrostatic pressure, in the range of 0–10.25 kbar, were performed with the easyLab Technologies Mcell 10 pressure cell with Daphne 7373 oil<sup>17</sup> chosen as a medium with stable pressure characteristics.<sup>18</sup> The hydrostatic pressure in our experimental setup was fixed at room temperature, and the sample was cooled to low temperatures. A high-purity Sn wire (0.25 mm diameter) was applied as an *in situ* manometer with a precision of about 0.25 kbar. The background noise from the

pressure cell was very small compared to the sample signal and was, therefore, neglected in the data analysis.

Inaccuracies in numerical and experimental techniques always lead to lower precision in MCE estimation. Following the method presented in our previous work,<sup>16</sup> the systematic errors were estimated as follows:  $\sigma_M$  is equal to 0.5% or less,  $\sigma_H$  is equal to 0.1% or less, and  $\sigma_T = 0.1 \text{ K} + 0.001 T$  or less. Random errors were assumed to be negligible. Following the authors of Ref. 19, where the average

TABLE I. The unit-cell parameters of pure Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> and Ni and Co doped samples.

	Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>		(Fe <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> ) <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>				(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>			
	0	1.3	4.5	8.5	11	21	2.5	4.9	9	
$x$ (%)										
$a = b$ (Å)	7.245	7.241	7.239	7.232	7.232	7.235	7.239	7.236	7.228	
$c$ (Å)	17.67	17.613	17.509	17.473	17.462	17.205	17.615	17.534	17.41	
$c/a$	2.439	2.432	2.419	2.416	2.415	2.378	2.433	2.423	2.409	
$V$ (Å <sup>3</sup> )	803.24	799.76	794.60	791.43	790.94	779.94	799.41	795.08	787.71	

total error in 1 T was suggested to be in the range of 5%–9%, the total uncertainty of  $\Delta S_m$  [and as a consequence of refrigerating capacity (RC), relative cooling power (RCP), and temperature-averaged entropy change (TEC)] was assessed at  $\sigma_{\Delta S} \sim 7\%$ .

### III. X-RAY DIFFRACTION

The lattice parameters of the crystals were determined from the single-crystal and powder x-ray diffraction data and are listed in Table I. The parameters obtained agree well with previously reported results.<sup>20,21</sup> According to the x-ray diffraction results [Figs. 1(a) and 1(c)], all of the single crystals are crystallized in a single-phase 3c structure of the Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> type.<sup>21–23</sup> It was determined that the Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> single crystals with Ni and Co ions partially substituting Fe ions exhibited trigonal symmetry (described by the space group P3<sub>1</sub>21, no. 152). There are five Wyckoff positions of Fe ions in the unit cell: Fe1 in 3b ( $x,0,5/6$ ), Fe2 and Fe3 in 3a ( $x,0,1/3$ ), and Fe4 and Fe5 in 6c ( $x,y,z$ ). Four selenium ions (from Se1 to Se4) are located in 6c ( $x,y,z$ ) positions.<sup>2</sup> Figure 1(b) presents the arrangement of atoms in the unit cell in the  $ac$  plane for Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> doped with 11% Ni.

Figures 1(d) and 1(f) present the unit-cell volume  $V$  and the lattice constants  $c/a$  ratio as a function of Ni and Co content. It is seen that the  $c$  parameter (17.67 Å for pure Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>) decreases much faster with increasing Ni and Co concentration (17.205 Å for 21% Ni and 17.41 Å for 9% Co) than the  $a = b$  parameter (7.245 Å for pure Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, 7.235 Å for 21% Ni, and 7.228 Å for 9% Co) (see Table I). Smaller-sized doped ions cause a decrease in the lattice constants with increasing Ni or Co concentrations. The lattice constant dependency for the samples doped with Ni is less sloped than that for the samples doped with Co, which may indicate that some fraction of the Co ions are in the low spin state because Co<sup>2+</sup> ions in low spin states have lower ionic radii than Ni<sup>2+</sup>, while the ionic radii of Co<sup>2+</sup> ions in the high spin state are higher than Ni<sup>2+</sup>.

### IV. SPIN-REORIENTATION TRANSITION AND MAGNETIC PROPERTIES OF DOPED Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> SINGLE CRYSTALS

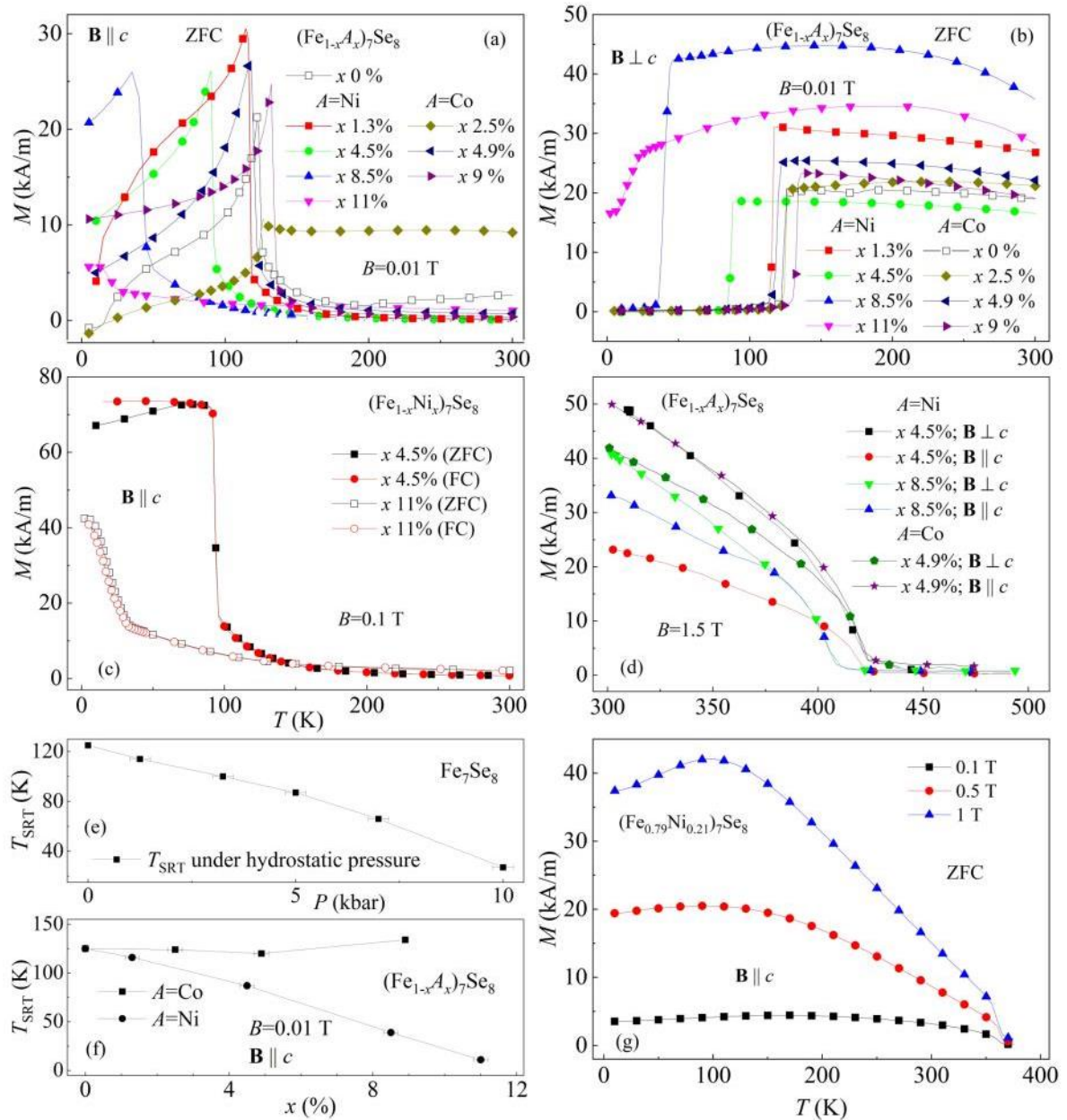
Based on data from previous papers,<sup>2,16</sup> it was decided to extend the research of pressure-dependent Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> magnetic properties by applying chemical pressure instead of a hydrostatic one. For this purpose, the magnetic properties of Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> single crystals doped with 1.3%, 4.5%, 8.5%, 11%, and 21% Ni and 2.5%, 4.9%, and 9% Co have been studied.

Figures 2(a) and 2(b) show the temperature dependencies of zero-field cooled (ZFC) magnetization in a  $B = 0.01$  T magnetic

field applied parallel [Fig. 2(a)] and perpendicular [Fig. 2(b)] to the  $c$ -axis for the crystals with various Ni and Co concentrations. The temperature of spin reorientation from the easy  $c$ -axis to the easy  $c$ -plane [Fig. 2(a)] at about 116 K for the sample doped with 1.3% Ni was lower than that at 125 K for pure Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, as determined from the magnetization temperature dependency. The temperature of the first-order phase transition is monotonically shifted to lower temperatures with increasing nickel concentration. For the crystal with 11% Ni ions, the spin-reorientation temperature was  $T_{\text{SRT}} = 9$  K [Fig. 2(a)], and for 21% Ni content,  $T_{\text{SRT}}$  is no longer visible [Fig. 2(g)]. The spin-reorientation temperature equals nearly 124 K for the sample doped with 2.5% Co ions, while  $T_{\text{SRT}}$  is shifted to  $\sim 133$  K for 9% Co. A significant difference in the magnetic properties for nickel- and cobalt-doped samples is observed because the effect of Co and Ni on  $T_{\text{SRT}}$  is different because of the difference in the crystal field acting on these ions despite the similarity in the lattice constant changes.

The magnetization in the vicinity of the Néel temperature of Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> samples doped with nickel and cobalt, recorded in a  $B = 1.5$  T external field perpendicular and parallel to the  $c$ -axis, is presented in Fig. 2(d). The recorded dependencies are typical for materials exhibiting a second-order transition from the ferrimagnetic to paramagnetic phase. The samples were oriented in a magnetic field with an accuracy of about 10°. Even a small rotation of the samples caused significant changes in the magnetization because strong anisotropy was observed below the Néel temperature ( $T_N$ ).  $T_N$  was determined from the minimum of the magnetization derivative, with an accuracy of a few Kelvins, and the following values were obtained: 416 K (4.5% Ni), 403 K (8.5% Ni), 361 K (21% Ni) [see Fig. 2(g)], and 415–418 K (4.9% Co). The Néel temperature tends to decrease with increasing Ni concentration similar to the tendency observed for  $T_{\text{SRT}}$  but at a few times slower rate [see Figs. 2(e) and 2(f)].

Because SRT temperature hysteresis, indicating a first-order phase transition (FOPT) in the sample, is close to the measurement accuracy [ $\Delta T_{\text{hist}} = 0.02$  K; see Fig. 2(c)], it was decided to confirm the type of phase transition using a method similar to the one used for pure Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> crystals under hydrostatic pressure.<sup>16</sup> The applied method is based on the qualitative analysis of magnetization temperature dependency at various field values, obtained by transforming experimentally measured magnetization as a function of the field value. Observation of abrupt changes in magnetization indicates the FOPT. However, the sharp jump in magnetization becomes smoother at higher Ni concentrations similar to pure Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> at high hydrostatic pressure values. Such behavior indicates a possible crossover of the FOPT to the SOPT (second-order phase transition).



**FIG. 2.** (a) and (b) Zero-field cooled (ZFC) magnetization as a function of temperature for the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystal doped with various Ni and Co concentrations, measured in a  $B=0.01$  T magnetic field applied parallel (a) and perpendicular (b) to the crystallographic  $c$ -axis. (c) Temperature hysteresis curve for  $B=0.1$  T directed parallel to the  $c$ -axis for crystals with 4.5% and 11% Ni concentrations. The zero-field cooled curve is denoted ZFC, and the field-cooled curve is denoted FC. (d) Magnetization at high temperatures for samples with various Ni and Co concentrations in a  $B=1.5$  T magnetic field oriented parallel and perpendicular to the  $c$ -axis of the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystal. (e) and (f) Correlation between spin-reorientation temperature ( $T_{\text{SRT}}$ ) and concentration of doped ions ( $x$ ) compared with the influence of hydrostatic pressure on  $T_{\text{SRT}}$  for pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  measured in a  $B=0.01$  T magnetic field. (g) Temperature dependency of magnetization for the sample doped with 21% Ni in various magnetic fields.

The difference between magnetization curves for various Ni and Co concentrations parallel to the  $c$  axis orientation of the applied field is evident in the  $M(B)$  dependencies given in Fig. 3, obtained in the isothermal measurements. The decrease in the saturation magnetization for the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals doped with nickel at  $T=10$  K for  $\mathbf{B} \parallel c$  is well illustrated in the inset of Fig. 3(b). However, for the external magnetic field applied along the hard direction, no saturation of the hysteresis loop was observed even for  $B=5$  T (not shown). The observed magnetization field dependency demonstrates strong magnetocrystalline anisotropy for the doped  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystal.

The coercivity  $B_c$  is about 0.1 T at 10 K for  $\mathbf{B} \parallel c$  at ambient pressure, decreasing to about 0.02 T with an increase in the Ni concentration to 8.5%. For the samples doped with 11% Ni, coercivity increases slightly to approximately 0.04 T. The increase in  $B_c$  for higher Ni concentrations could be related to  $T=10$  K being in the

region above  $T_{\text{SRT}}$ . For lower concentrations, this temperature is in the region below  $T_{\text{SRT}}$ . Therefore, the measurements were done for different phases.

Saturation magnetization ( $M_s$ ) values, presented in the inset of Fig. 3(b), were obtained by extrapolation of the high-field region of  $M(B)$  dependency to the zero field [see the data given in Fig. 3(a)]. As seen from the  $T_{\text{SRT}}$  concentration dependencies [Figs. 2(e) and 2(f)] and  $M_s$  [inset to Fig. 3(b)], both the spin-reorientation transition temperature and the saturation magnetization decrease with increasing Ni concentration for  $\mathbf{B} \parallel c$ . However, for Co-doped samples, only the saturation magnetization and  $B_c$  decrease.

Figure 4 presents the field dependence of magnetization at various temperatures for the studied system. Presented curves are apparently the curves characteristic for antiferromagnets. However, the studied system is an anisotropic ferrimagnet. Magnetic properties of such a system were described in details by Asti.<sup>24</sup> The observed change has the same character as in pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals. However, the reorientation temperature shift in the doped samples is larger than in the pure samples. For  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , a field change from 0.01 to 3 T induces a 20 K difference in the SRT, while in the sample doped with 2.5% Co, the shift is equal to 43 K and exceeds 90 K for the crystal with 9% Co.

Magnetization as a function of temperature for crystals with various Ni and Co concentrations, measured in magnetic fields from 0.01 to 3 T, is shown in Fig. 5. The crystals are in the ferrimagnetic phase of low magnetization for  $B$  applied along the  $c$ -axis and in the high magnetization phase for  $B$  in the easy  $c$ -plane at  $T > T_{\text{SRT}}$ ; i.e., the  $c$ -axis above  $T_{\text{SRT}}$  is not “easy” but “hard.” It should be noted that the effect of Ni doping on the  $M(T)$  curves is similar to the action of hydrostatic pressure.<sup>16</sup>

The spin-reorientation temperature of  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_7\text{Se}_8$  compounds increases ( $\mathbf{B} \parallel c$ ) or decreases ( $\mathbf{B} \perp c$ ) with an increasing magnetic field, similar to pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  with/without applying hydrostatic pressure. However, the phase-transition temperature shift increases with increasing Ni concentration for both applied field directions. For  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , the change occurs with a slope of approximately 8–11 K/T, while in the sample doped with 4.5% Ni, the slope is 20 K/T and becomes 75 K/T for 11% Ni.

In the case of doped crystals, the above temperature shift is related to the effect of decreasing interplanar distance shown in Fig. 1. According to Ref. 25, the nickel content stabilizes the ferrimagnetic state of the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystal. The decrease in magnetization is related to the large reduction in the lattice constant  $c$  and a consequent increase in the interaction between 3D wave functions, broadening the energy band and causing the collapse of the metal atom’s magnetic moment. Therefore, the decrease in magnetization in the Ni-doped compounds is caused by the decrease in the unit-cell constant  $c$ .<sup>25</sup> The situation is similar in the case of Co doping. However, increasing cobalt concentration does not lead to a decrease in  $T_{\text{SRT}}$  but may be related to the fact that  $\text{Co}^{3+}$  is non-magnetic in the low spin state.

Magnetization temperature dependencies measured in the vicinity of the Néel temperature for the magnetic field directed parallel to the  $c$ -axis for the sample doped with 21% Ni ions are shown in Fig. 2(g). As mentioned above, the second-order phase transition from the ferrimagnetic to paramagnetic phase is depressed to  $T_C=365$  K in the sample doped with 21% Ni ions,

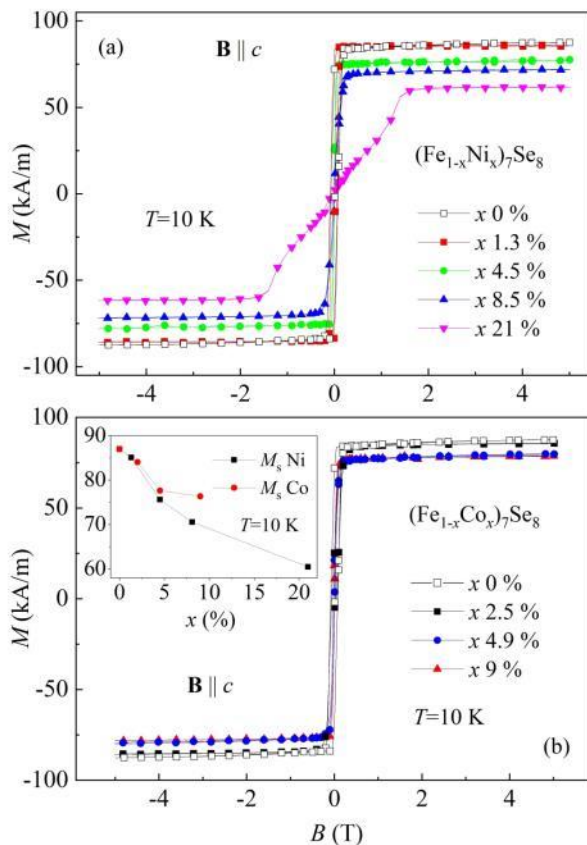


FIG. 3. Comparison of magnetic hysteresis loops at  $T=10$  K for crystals doped with various nickel (a) and cobalt (b) concentrations for  $\mathbf{B} \parallel c$ . The inset in panel (b) is the saturation magnetization  $M_s$  at  $T=10$  K as a function of the doped crystal concentration.

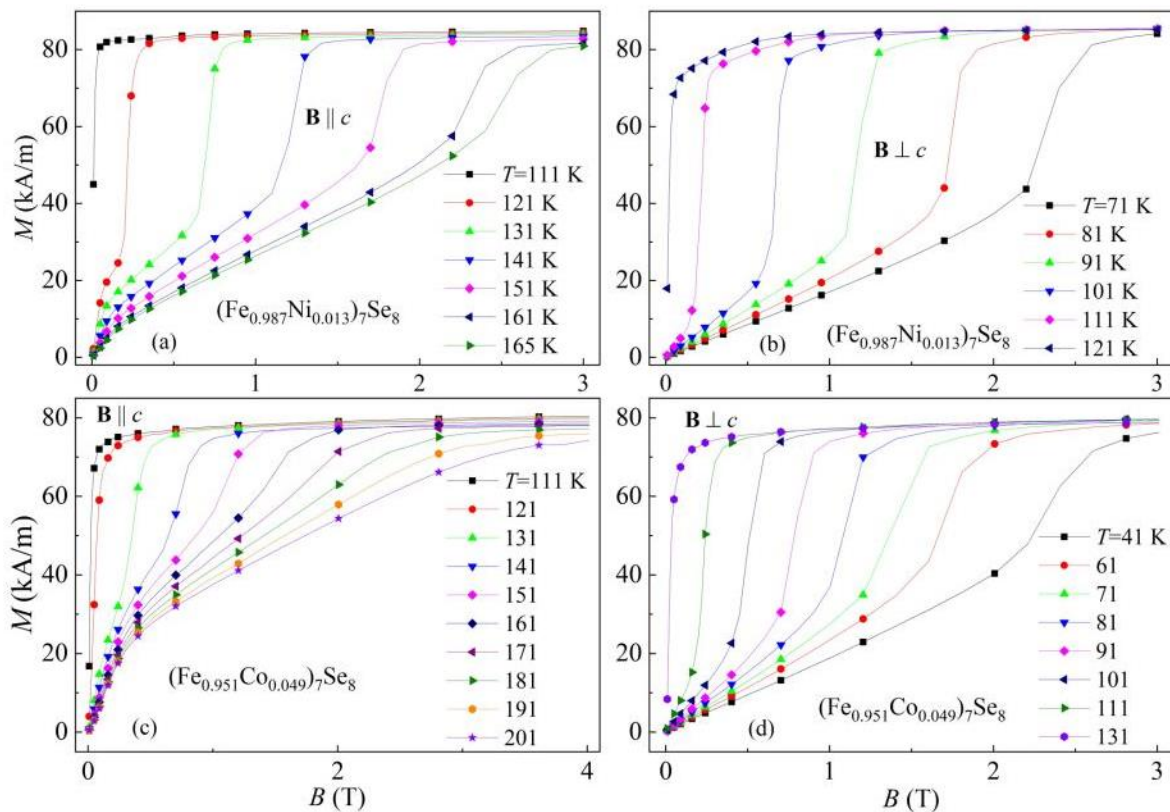


FIG. 4. (a) and (b) Magnetization field dependencies at various temperatures for the crystal doped with 1.3% Ni ions for  $\mathbf{B} \parallel c$  and  $\mathbf{B} \perp c$ . (c) and (d) Magnetization field dependencies at various temperatures for the crystal doped with 4.9% Co ions for  $\mathbf{B} \parallel c$  and  $\mathbf{B} \perp c$ .

compared with  $T_C = 450$  K for pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . One can see that, unlike the first-order transition, increasing the magnetic field does not shift the second-order phase-transition temperature.

The magnetization temperature dependencies are presented for samples doped with 1.3% Ni ions [Fig. 5(a)], 8.5% Ni ions [Fig. 5(b)], 4.9% Co ions [Fig. 5(c)], and 9% Co ions [Fig. 5(d)] for  $\mathbf{B} \parallel c$  and  $\mathbf{B} \perp c$ . These results were obtained from the magnetization field dependency of Fig. 4, similar to Ref. 26. The abrupt magnetization change indicates that all measured phase transitions exhibit first-order characteristics in low and moderate magnetic fields. Figure 5(e) summarizes the results of the SRT field dependency estimated from the data given in Figs. 5(a)–5(d) for the measurements performed at various chemical pressure magnitudes. It is noted that the results presented in Figs. 4 and 5 may be interpreted as indicating the appearance of the second-order phase transition for a sufficiently high external magnetic field or doped ion concentration, suggesting the existence of an angular phase in the high magnetic field region. However, this interpretation is not well-grounded and has a rather qualitative character. Definitely, it is not

a simple case of a ferrimagnetic material with easy-plane anisotropy.

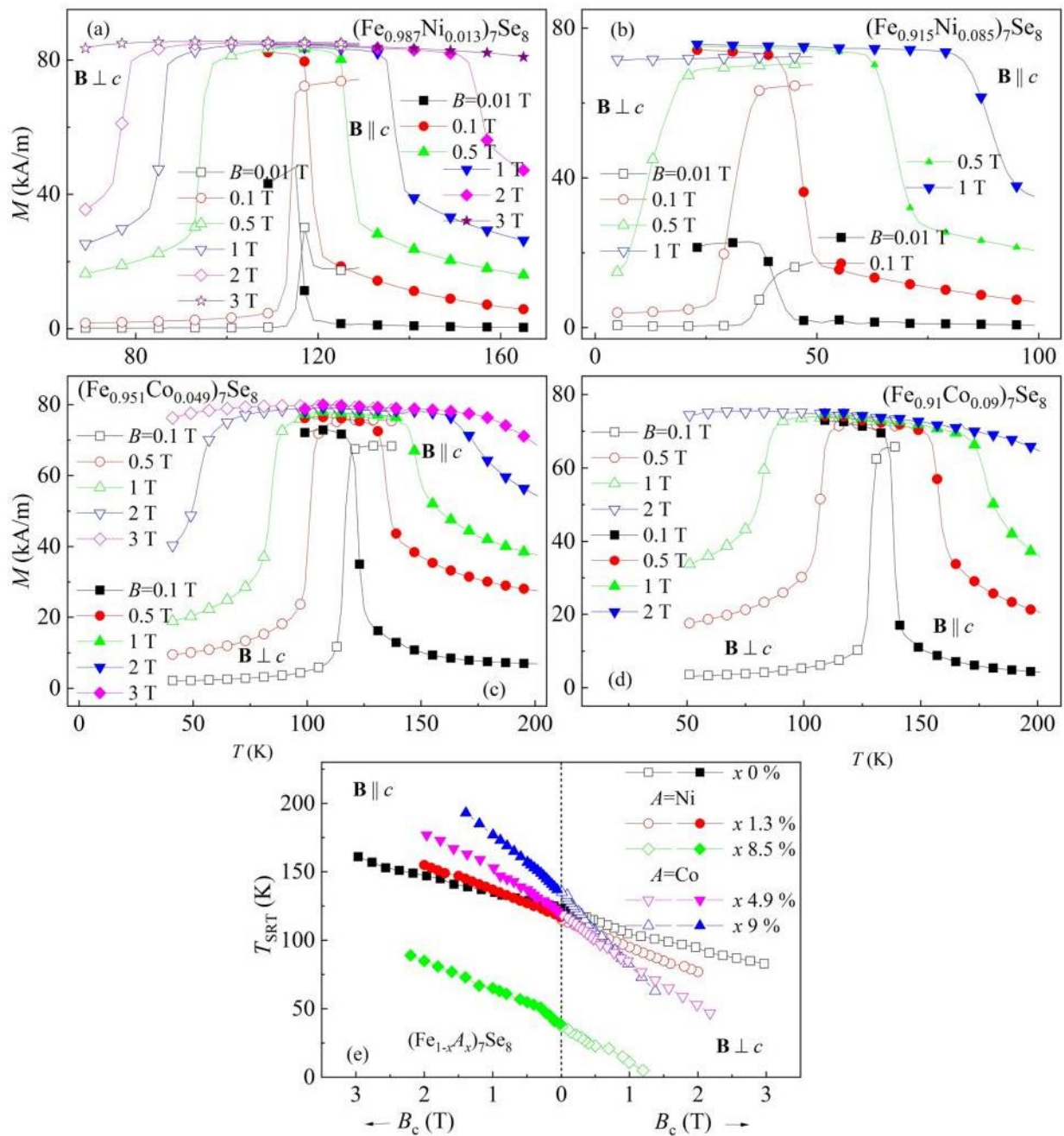
## V. MAGNETOCALORIC EFFECT IN DOPED $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ CRYSTALS

The isothermal magnetic entropy change  $\Delta S_m$  in the crystals with various Ni and Co concentrations was calculated using Maxwell's relation,<sup>27</sup>

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

The isofield magnetization  $M(T, B)$  curves appearing in Eq. (1) were measured for the interval from 5 to 210 K.

Detailed descriptions of the chosen approach (see the supplementary material), as well as the sources of possible errors in determining the MCE, were presented in previous works.<sup>2,16,27</sup> A normal MCE ( $\Delta S_m < 0$ ) is observed in a magnetic field applied



**FIG. 5.** (a) and (b) Magnetization temperature dependencies in magnetic fields ranging from 0.1 to 3 T for samples doped with 1.3% Ni (a) and 8.5% Ni (b) ions for  $B \parallel c$  and  $B \perp c$ . (c) and (d) Magnetization temperature dependencies in magnetic fields ranging from 0.1 to 3 T for samples doped with 4.9% Co (c) and 9% Co (d) ions for  $B \parallel c$  and  $B \perp c$ . (e)  $T_{\text{SRT}} - B_c$  phase diagram for samples with various doped ion concentrations. Unfilled symbols represent data obtained in the  $B \perp c$  magnetic field configuration, and filled symbols represent data obtained in the  $B \parallel c$  configuration.

along the  $c$ -axis of the  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_7\text{Se}_8$  crystals, while for a magnetic field directed along the  $c$ -plane, an inverse MCE ( $\Delta S_m > 0$ ) is observed (Fig. 6). The impact of chemical pressure on  $T_{\text{SRT}}$ , and consequently on the magnetocaloric effect, is significant. The shift in the phase transition with increasing Ni concentration is comparable to that induced by the magnetic field directed perpendicular to the  $c$ -axis or by hydrostatic pressure in pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . This effect clearly illustrates the strong coupling between the crystal structure, magnetic system ordering, and magnetic entropy. Consequently, Ni doping considerably reduces the required magnetic field at a fixed temperature below  $T_{\text{SRT}}$  to induce spin reorientation. For the studied range of nickel concentrations (1.3%–21%), the maximum possible value of the magnetocaloric effect for each composition was reached even below 1 T.

An increase in the Ni ion concentration led to an increase in the field-induced  $T_{\text{SRT}}$  shift, increasing the  $-\Delta S_m$  peak width. A high magnetic field induces magnetic transitions and affects the

extension of the  $\Delta S_m$  peak. The MCE curve is broader for all doped samples than for pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . The calculated maximum change of magnetic entropy in a 1 T field parallel to the  $c$ -axis is  $-\Delta S_m \approx 0.439(30)$  J/kg K and  $-\Delta S_m \approx 0.176(12)$  J/kg K for the samples with 1.3% and 8.5% Ni concentrations, respectively (data for the sample doped with 8.5% Ni are not presented in Fig. 6; these data are presented in Fig. 12(c) comparing the experimental data with the phenomenological model predictions).

For the  $\mathbf{B} \perp c$  magnetic field direction, the maximum values of the inverse magnetocaloric effect are  $-\Delta S_m \approx -0.489(35)$  J/kg K and  $-\Delta S_m \approx -0.188(13)$  J/kg K, respectively [see Fig. 6(a)]. The decrease in the  $|\Delta S_m|$  value with increasing Ni concentration is stronger than in pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  under hydrostatic pressure. However, the correspondence between Ni content and pressure should be specified to reach firmer conclusions. Further increases in the magnetic field do not affect the maximum  $|\Delta S_m|$  magnitude for magnetic field  $\mathbf{B} \parallel c$  but lead to an increase in  $|\Delta S_m|$  for  $\mathbf{B} \perp c$ .

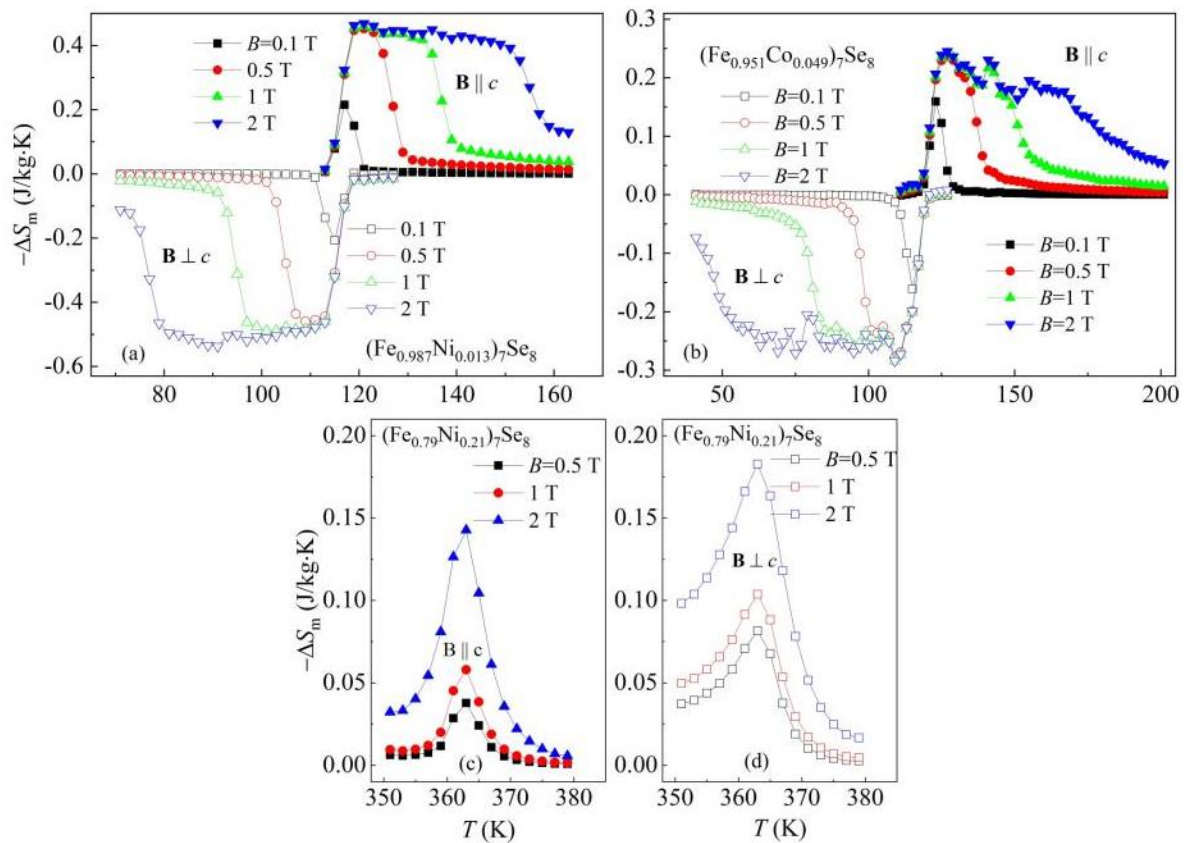


FIG. 6. (a) and (b) Isothermal entropy changes for varying magnetic fields from 0 to 2 T as a function of temperature for  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals doped with 1.3% Ni ions (a) and with 4.9% Co ions (b). (c) and (d) High-temperature entropy changes for the crystal doped with 21% Ni ions for varying magnetic fields from 0 to 2 T, recorded in the vicinity of the Néel temperature for  $\mathbf{B} \parallel c$  (c) and  $\mathbf{B} \perp c$  (d).



A sharp magnetic entropy peak for pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  becomes gradual and very wide for 11% Ni, which is quite different from the case of hydrostatic pressure application to the pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  compound, where the curves are more symmetrical and narrow.<sup>16</sup>

In the case of Co doping, MCE behavior is similar to the Ni-doped samples. The MCE reaches its maximum magnitude at  $\sim 0.5$  T, and an increase in the external magnetic field results in MCE peak expansion [Fig. 6(b)]. The calculated maximum changes in magnetic entropy for a 1 T,  $\mathbf{B} \parallel c$  magnetic field at 127 K are  $-\Delta S_m \approx 0.39(3)$  J/kg K for the 2.5% Co sample and  $-\Delta S_m \approx 0.18(1)$  J/kg K for the 9% Co sample (data for the sample doped with 2.5% and 9% Co are not presented in Fig. 6; these data are presented in Fig. 12(d) comparing experimental data with phenomenological model predictions). For  $\mathbf{B} \perp c$ , the maximum changes in magnetic entropy for 2.5% Co-doped and 9% Co-doped  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  are  $-\Delta S_m \approx -0.41(3)$  J/kg K and  $-\Delta S_m \approx -0.17(1)$  J/kg K, respectively. The main differences in the MCEs of crystals doped with Ni and Co are as follows: (1) different temperatures for the MCE maximum because of the difference in SRT temperatures and (2) different MCE expansion rates with an increasing magnetic field.

To estimate the working power of the magnetocaloric effect in the materials considered, commonly used parameters, i.e., the refrigeration capacity (RC),<sup>27</sup> relative cooling power (RCP) [Eq. (54) in Ref. 27], and the “temperature-averaged entropy change” (TEC),<sup>28</sup> were calculated. More detailed descriptions, with complete overviews and comparisons of chosen approaches, are available in Smith *et al.*,<sup>27</sup> Griffith *et al.*,<sup>28</sup> and in Ref. 1. Calculated magnitudes of  $|\Delta S_m|_{\text{max}}$ , RC, RCP,  $\text{TEC}(\Delta T_{\text{lift}} = 3 \text{ K})$ , and  $\text{TEC}(\Delta T_{\text{lift}} = 10 \text{ K})$  are given in Table II for crystals with various Ni and Co concentrations for both applied magnetic field orientations. The symbol  $\Delta T_{\text{lift}}$  indicates the estimated temperature change induced by the magnetic field variation, and the values of  $\Delta T_{\text{lift}}$  given here are commonly used in the literature.<sup>28</sup>

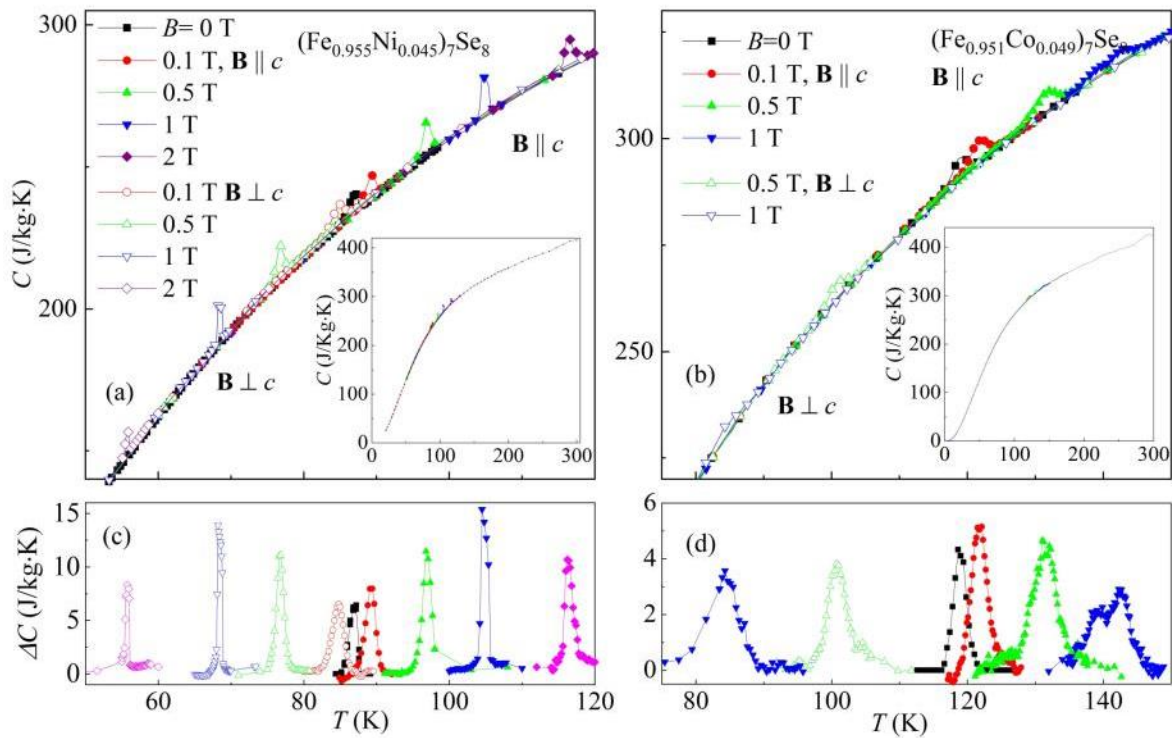
The values in Table II generally tend to decrease with increasing Ni concentration. However, a slight increase in the refrigeration potential magnitude compared with the pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  compound can be seen for the crystal with a 1.3% Ni content [Fig. 6(a) and Table II]. This effect is related to the fact that the  $|\Delta S_m|_{\text{max}}$  value is comparable to pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  for this crystal, but the full width at the half maximum ( $\delta_{\text{FWHM}}$ ) is 40% larger for  $\mathbf{B} \parallel c$  and 25% larger for  $\mathbf{B} \perp c$  than for pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . The relative cooling power and refrigeration capacity values tend to grow for wide  $\Delta S_m$  curves even if  $|\Delta S_m|_{\text{max}}$  does not change, and they do not represent the actual merit of the material. Together with the RC and RCP, the TEC gives additional information about the refrigeration potential of materials with wide entropy change curves and avoids the overestimation of a material's actual merit.<sup>27,28</sup>

MCE calculations were also performed in the vicinity of the second-order phase transition (temperature range from 350 to 380 K) for the perpendicular and parallel field directions for the sample doped with 21% Ni [Figs. 6(c) and 6(d)]. This  $-\Delta S_m$  curve represents a standard temperature dependency of the magnetocaloric effect around the Néel temperature, occurring because of the transition from the ferrimagnetic to paramagnetic phase. As usual, an increase in the magnetic field magnitude increases the  $|\Delta S_m|_{\text{max}}$  maximum value. Near  $T_N \approx 363$  K, the maximum entropy change at  $B = 2$  T is  $-\Delta S_m \approx 0.15(1)$  J/kg K for  $\mathbf{B} \parallel c$  and  $-\Delta S_m \approx 0.19(1)$  J/kg K for  $\mathbf{B} \perp c$ . These values are approximately one-fifth those of pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ .

The corresponding refrigeration capacity is equal to  $|\text{RC}| \approx 0.92(6)$  J/kg for  $\mathbf{B} \parallel c$  and  $|\text{RC}| \approx 0.94(7)$  J/kg for  $\mathbf{B} \perp c$ . These values are one-sixth those determined in the vicinity of the first-order phase transition for 11% Ni and one-fourth those determined in the vicinity of the Néel temperature for pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ .<sup>2</sup> The temperature-averaged entropy changes at  $B = 2$  T for  $\mathbf{B} \parallel c$  are equal to  $\text{TEC}(\Delta T_{\text{lift}} = 3 \text{ K}) = 0.133(10)$  J/kg K and  $\text{TEC}$

**TABLE II.** Comparison of various MCE parameters obtained in the vicinity of the SRT at  $B = 1$  T for the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystal and crystals doped with various doping ion concentrations. All parameters decrease with increasing doped ion concentration.

Doping content in $(\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x)_7\text{Se}_8$ and the geometry	FWHM (K)	RC  (J/kg)	RCP  (J/kg)	TEC (J/kg K)		$ \Delta S_m _{\text{max}}$ (J/kg K)
				$\Delta T_{\text{lift}} = 3$ (K)	$\Delta T_{\text{lift}} = 10$ (K)	
Pure $x = 0$ , $\mathbf{B} \parallel c$	13(1)	5.4(4)	5.68(40)	0.493(31)	0.421(29)	0.435(30)
Pure $x = 0$ , $\mathbf{B} \perp c$	18(1)	7.75(54)	8.89(62)	0.493(31)	0.487(34)	0.494(35)
Ni 1.3%, $\mathbf{B} \parallel c$	21(1)	8.4(6)	9.15(64)	0.437(30)	0.435(30)	0.439(30)
Ni 1.3%, $\mathbf{B} \perp c$	22(1)	9.75(68)	10.8(8)	0.493(31)	0.484(33)	0.489(35)
Ni 4.5%, $\mathbf{B} \parallel c$	25(1)	7.45(54)	8.0(6)	0.316(22)	0.314(22)	0.32(2)
Ni 4.5%, $\mathbf{B} \perp c$	27(1)	8.14(57)	8.75(61)	0.32(22)	0.317(22)	0.324(30)
Ni 8.5%, $\mathbf{B} \parallel c$	50(1)	8.1(6)	8.8(6)	0.177(12)	0.175(12)	0.176(12)
Ni 8.5%, $\mathbf{B} \perp c$	29(1)	4.6(3)	5.54(39)	0.187(13)	0.183(13)	0.188(13)
Ni 11%, $\mathbf{B} \parallel c$	58(1)	6.17(43)	7.63(53)	0.107(7)	0.105(7)	0.106(7)
Co 2.5%, $\mathbf{B} \parallel c$	14(1)	5.1(4)	5.5(4)	0.387(27)	0.378(26)	0.39(3)
Co 2.5%, $\mathbf{B} \perp c$	15(1)	4.9(3)	6.2(4)	0.403(28)	0.385(27)	0.41(3)
Co 4.9%, $\mathbf{B} \parallel c$	30(1)	5.9(4)	7.2(5)	0.24(17)	0.227(16)	0.24(2)
Co 4.9%, $\mathbf{B} \perp c$	35(1)	8.5(6)	9.8(7)	0.27(19)	0.257(18)	0.28(2)
Co 9%, $\mathbf{B} \parallel c$	43(1)	6.9(5)	7.7(5)	0.180(12)	0.176(12)	0.18(1)
Co 9%, $\mathbf{B} \perp c$	49(1)	7.7(5)	8.4(6)	0.163(11)	0.164(11)	0.17(1)



**FIG. 7.** (a) and (b) Specific heat temperature dependencies recorded in various magnetic fields for  $\mathbf{B} \parallel c$  and  $\mathbf{B} \perp c$  for the crystal doped with 4.5% Ni ions (a) and for the crystal doped with 4.9% Co ions (b). Insets in both panels present heat capacity curves in the extended temperature range from 5 to 300 K. (c) and (d) Shift of the peaks related to the latent heat of the phase transition at  $T_{\text{SRT}}$  with increasing  $B$  to lower temperatures for  $\mathbf{B} \perp c$  and to higher temperatures for  $\mathbf{B} \parallel c$ , determined by subtracting the estimated phonon contribution from the total specific heat.

$(\Delta T_{\text{lift}} = 10 \text{ K}) = 0.103(7) \text{ J/kg K}$ . When  $\mathbf{B} \perp c$ , these values are  $\text{TEC}(\Delta T_{\text{lift}} = 3 \text{ K}) = 0.177(12) \text{ J/kg K}$  and  $\text{TEC}(\Delta T_{\text{lift}} = 10 \text{ K}) = 0.155(11) \text{ J/kg K}$ . These values are comparable or slightly higher than those determined in the vicinity of  $T_{\text{SRT}}$  for 11% Ni at 1 T and are half of those determined in the vicinity of  $T_{\text{N}}$  for pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ .<sup>2</sup>

## VI. CALCULATIONS OF A MAGNETOCALORIC EFFECT BASED ON THE HEAT CAPACITY MEASUREMENTS

Magnetic entropy changes from magnetization measurements were compared with those determined from specific heat ( $C$ ) data. The measurements were performed for  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals doped with 4.5% Ni and 4.9% Co. Data were obtained for  $B=0$  at 2–300 K and  $B=0.5$ –2 T for temperatures up to 150 K, with  $\mathbf{B}$  applied along the  $c$ -axis and in the  $c$ -plane.

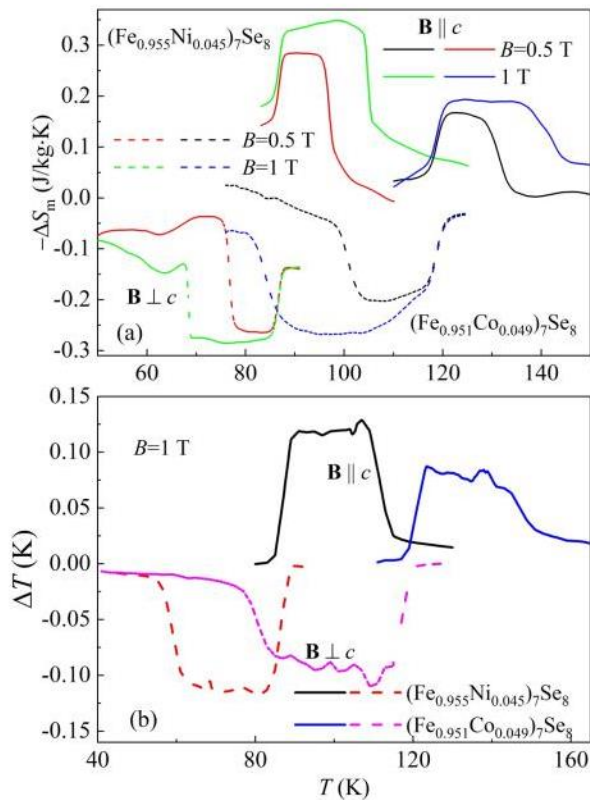
Temperature dependencies of the heat capacity in various magnetic fields in the  $\mathbf{B} \parallel c$  and  $\mathbf{B} \perp c$  geometries for the crystal doped with 4.5% Ni ions are presented in Fig. 7(a) and for the crystal doped with 4.9% Co ions in Fig. 7(b). The maximum heat capacity value, related to the FOPT, is observed at a temperature of about 86–88 K for  $B=0$  for Ni doping and 120 K for the Co-doped sample. The spin-reorientation transition shifts with an increase in

the external magnetic field to lower temperatures for  $\mathbf{B} \perp c$  and to higher temperatures for  $\mathbf{B} \parallel c$  for both the Ni- and Co-doped samples. These results are in good agreement with those obtained from magnetization measurements presented in Figs. 6(a) and 6(b).

In the range of temperatures considered, the total specific heat value is smaller by 3.4% for the crystal with 4.5% Ni doping and by 3.5% for the crystal with 4.9% Co doping compared with pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ .<sup>2</sup> It is noted that the heat capacity peaks are similar in size for both directions of the applied magnetic field for both doping cases. Additionally, the peaks of the  $\Delta C(T)$  dependencies for Ni-doped crystals [Fig. 7(c)] are much narrower than the Co-doped crystals [Fig. 7(d)], possibly indicating that Ni ions are distributed more homogeneously than Co ions. The samples doped with Ni ions probably have only one valence (2+ ions), while those doped with Co ions possess  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  valences, meaning that the system doped with Ni ions is more homogeneous than the system doped with Co ions.

The total entropy is defined by the equation

$$S_B(T) = \int_0^T \frac{C_B(T)}{T} dT, \quad (2)$$



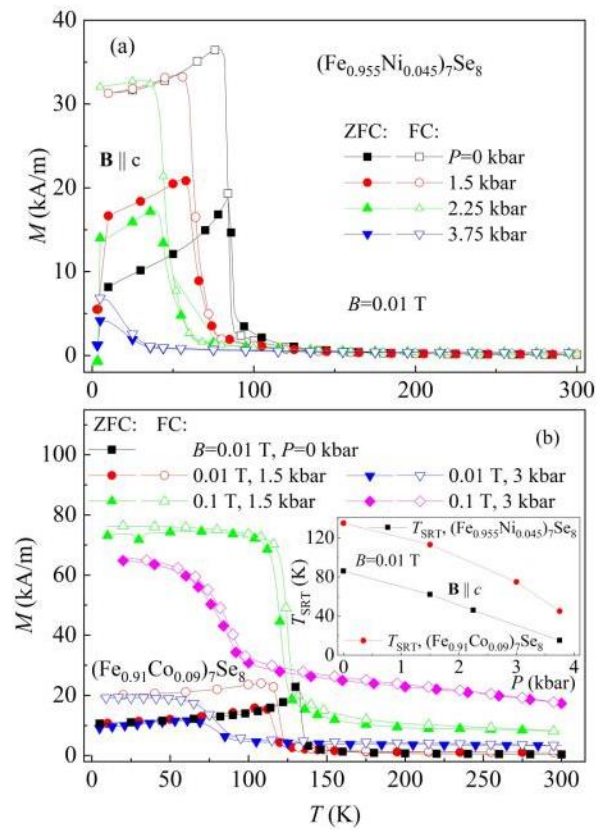
**FIG. 8.** (a) Entropy change  $\Delta S_m$  calculated from the specific heat data for  $B \parallel c$  and  $B \perp c$  in 0.5 and 1 T magnetic fields for  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals doped with 4.5% Ni ions and 4.9% Co ions. (b) Adiabatic change in temperature  $\Delta T$  estimated using the magnetization and specific heat data presented above.

where  $C_B(T)$  is the temperature dependency of specific heat at a fixed  $B$  value. Thus, the magnetic entropy change  $\Delta S_m(T)$  can be calculated as follows:

$$\Delta S_m(T, B) = S_B(T) - S_0(T). \quad (3)$$

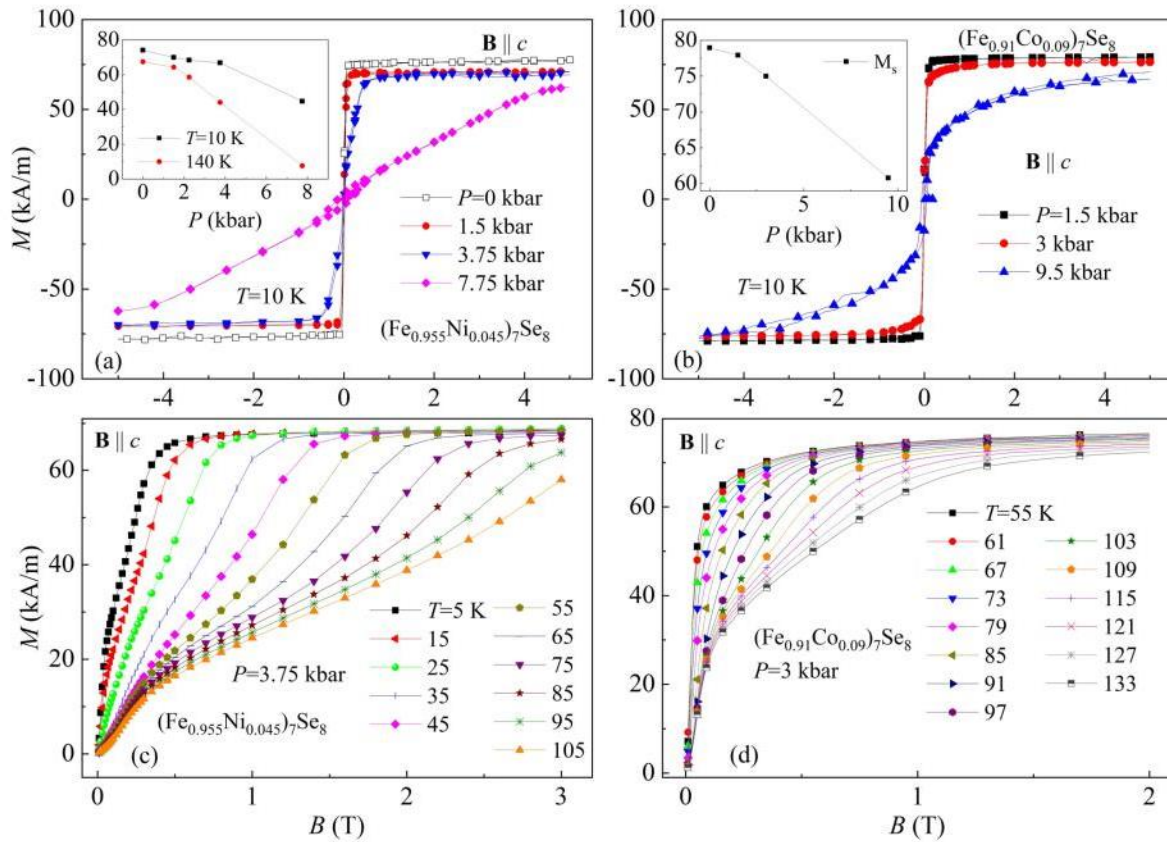
In Fig. 8(a), one can see the  $\Delta S_m$  peak extension with an increase in the magnetic field value, similar to the value calculated from the magnetization measurements (Fig. 6). In the case of the Ni-doped sample,  $\Delta S_m$  calculated for the field variation from 0 to 1 T from the  $C$  data is larger by 10% for  $B \parallel c$  and smaller by 11% for  $B \perp c$  than  $\Delta S_m$  obtained from the  $M(T, B)$  dependencies. For the Co-doped crystals, these values are larger by 13% and 4% for  $B \parallel c$  and  $B \perp c$ , respectively.

Figures 7(a) and 7(b) show the experimental temperature dependence of the total specific heat  $C$ , which is the sum of the phonon, magnetic, and electron contributions and of the contribution related to the latent heat of the first-order spin-reorientation



**FIG. 9.** Zero-field cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization as a function of temperature in magnetic fields  $B = 0.01$  and  $0.1$  T directed parallel to the crystallographic  $c$ -axis of  $(\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x)_7\text{Se}_8$  single crystals doped with 4.5% Ni ions (a) and 9% Co ions (b), recorded for  $P = 0, 1.5, 2.25, 3,$  and  $3.75$  kbar. The inset in panel (b) shows the dependency of the spin-reorientation temperature on the applied pressure.

transition. As mentioned above, the transition point [i.e., the peak related to the latent heat of the transition, Figs. 7(c) and 7(d)] shifts significantly under the influence of the external magnetic field of 2 T. Such behavior allows one to extract the contributions other than that related to the transition from the measured specific heat based on the relation  $-[C(B=0) - C(B=2\text{ T})]$ . The approximate value of the latent heat of the first-order phase transition,  $Q_L$ , is then estimated by calculating the area below the peak of the specific heat anomaly related to the SRT [Figs. 7(c) and 7(d)]. As explained in Refs. 29 and 30, for example, this is an approximate approach because the relaxation method used in the present study is based on the application of small probing heating pulses that disturb the shape of the specific heat anomaly. As one can see, in the case of the crystal with a 4.5% Ni concentration, the peak is approximately a factor of 2.5 smaller than that for the pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystal, and its width is equal to 2 K compared to 5 K for pure



**FIG. 10.** (a) Comparison of magnetic hysteresis loops for Ni-doped samples at  $T = 10$  K and pressures  $P = 0, 1.5, 3.75,$  and  $7.75$  kbar for  $\mathbf{B} \parallel c$ . (b) Comparison of magnetic hysteresis loops for Co-doped samples at  $T = 10$  K and pressures  $P = 1.5, 3,$  and  $9.5$  kbar for  $\mathbf{B} \parallel c$ . Insets in panels (a) and (b) show the dependencies of  $M_s$  on the applied pressure. Black lines are for  $T = 10$  K, and the red line is for  $T = 140$  K. (c) and (d) Magnetization field dependencies for  $\mathbf{B} \parallel c$  at various temperatures and  $P = 3.75$  kbar for the crystal doped with Ni (c) and at  $P = 3$  kbar for the crystal doped with Co (d).

$\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . The peak for the crystal with a 4.9% Co concentration is smaller but wider than for  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  doped with 4.5% Ni ions.

Following a simple equation relating the latent heat of the first-order phase transition to the product of a magnetic entropy change and a spin-reorientation temperature,

$$Q_L = \Delta S_m T_{\text{SRT}}, \quad (4)$$

the entropy jump near the SRT for  $B = 0$  was calculated as  $\Delta S_m = 0.14(1)$  J/kg K for the Ni-doped crystal and as  $\Delta S_m = 0.15(1)$  J/kg K for the Co-doped sample.

Additionally, the temperature dependency of adiabatic temperature changes  $\Delta T_{\text{ad}}$  induced by an external field variation [Fig. 8(b)] was assessed using the approximate relation described in

Refs. 31 and 32,

$$\Delta T_{\text{ad}} = -\frac{T\Delta S}{C}. \quad (5)$$

The temperature dependency of  $\Delta T_{\text{ad}}$  was calculated for magnetic field geometries both parallel and perpendicular to the  $c$ -axis over the range from 0 to 1 T. In the case of Ni doping, the value of  $\Delta T_{\text{ad}}$  is equal to  $\sim 0.12$  K, which is slightly more than half that of pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . For the Co-doped crystal,  $\Delta T_{\text{ad}} = 0.08$  K. However, the working temperature range in both cases is 60%–65% larger than for undoped  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals. Because the calculated  $\Delta T_{\text{ad}}$  is in good agreement with the values measured directly for pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , we can assume that the calculated  $\Delta T_{\text{ad}}$  data for the crystals with Ni and Co doping presented in this work should accurately describe the adiabatic temperature changes as well.<sup>2</sup>

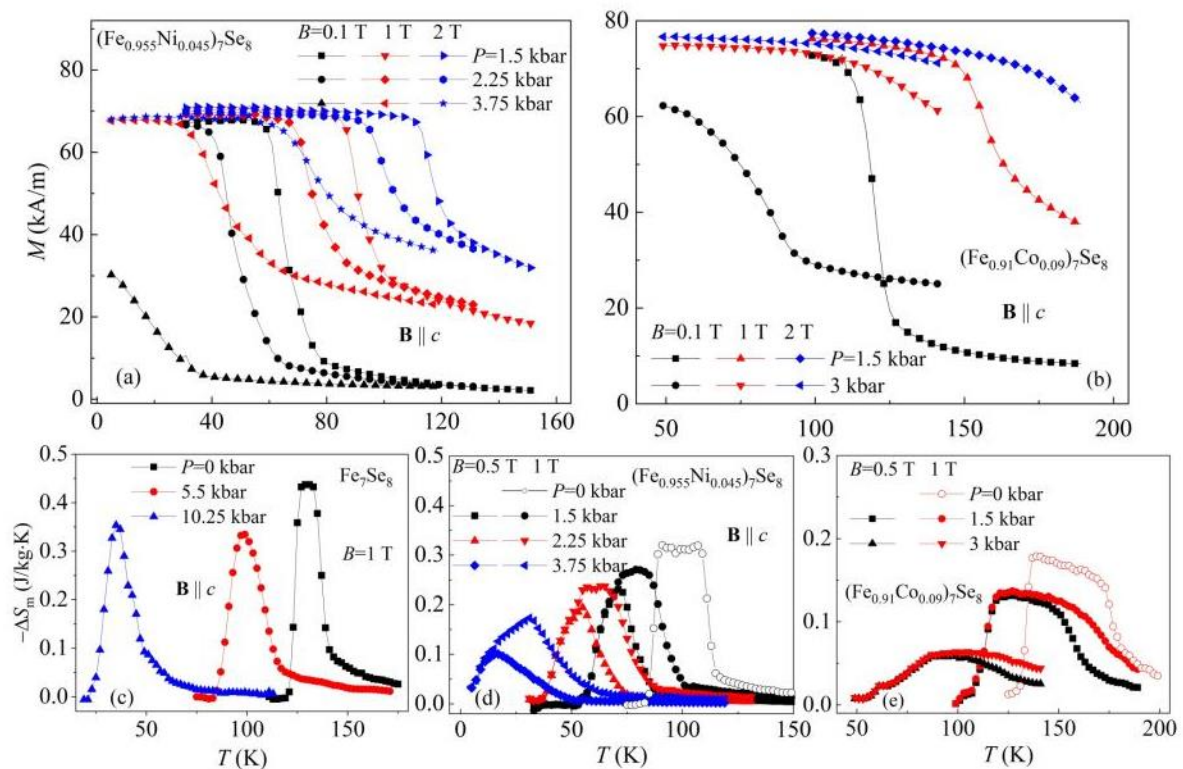
## VII. THE SPIN-REORIENTATION TRANSITION, MAGNETIC PROPERTIES, AND CALORIC EFFECTS IN NICKEL- AND COBALT-DOPED $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ CRYSTALS UNDER HYDROSTATIC PRESSURE

As shown in Fig. 1, an increase in nickel concentration in  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_7\text{Se}_8$  compounds is accompanied by anisotropic compression of the lattice. The most significant compression occurs in the direction perpendicular to the plane of the layers, while the average distances inside the layers change little. The measurements of the  $(\text{Fe}_{0.955}\text{Ni}_{0.045})_7\text{Se}_8$  and  $(\text{Fe}_{0.91}\text{Co}_{0.09})_7\text{Se}_8$  crystals under pressure showed that their properties varied widely.

It was shown in the magnetization measurements that the hydrostatic pressure depresses  $T_{\text{SRT}}$  for a magnetic field applied parallel to the  $c$ -axis (see Fig. 9), while the spin-reorientation temperature of the  $(\text{Fe}_{0.955}\text{Ni}_{0.045})_7\text{Se}_8$  crystal is located between 85 and 90 K at ambient pressure. For  $P = 1.5$  and 3.75 kbar,  $T_{\text{SRT}}$  moves to 62 and 15 K, respectively [see Fig. 9(a)]. At higher pressures, the phase transition is no longer observed. The rate of a reorientation temperature decrease is about 20 K/kbar, 2.5 times larger than for

pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . A similar effect was observed in the Co-doped sample. However, the rate of  $T_{\text{SRT}}$  shifting toward lower temperatures is faster at approximately 25 K/kbar. This shift in pure and doped  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals is probably caused by a specific change in the metacrySTALLINE energy, which is sensitive to pressure variation.<sup>16</sup>

Temperature hysteresis in the Ni-doped crystals is absent or hardly detectable even at high hydrostatic pressures [see Fig. 9(a)], proving the first-order character of the phase transition in the sample as in pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals. Furthermore, the  $M(T)$  curve becomes less sharp with increasing pressure, similar to that in pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , and is clearly visible at  $P = 3.75$  kbar when the SRT occurs over an approximately 30 K range, much wider than the range of 6 K observed at ambient pressure. This may indicate that the first-order phase transition does not change into the second-order phase transition under applied pressure. However, a second-order/continuous transition cannot be excluded if the transition becomes more smeared but can also indicate widening of the phase coexistence range, characteristic of the first-order transition. The situation is different for the crystals doped with Co ions, where the



**FIG. 11.** (a) and (b) Magnetization temperature dependencies for various values of applied magnetic fields with  $\mathbf{B} \parallel c$  for crystals doped with 4.5% Ni ions at  $P = 1.5$ , 2.25, and 3.75 kbar (a) and doped with 9% Co ions at  $P = 1.5$  and 3 kbar (b). (c)–(e) Temperature dependencies of isothermal entropy changes upon a magnetic field variation from 0 to 1 T with  $\mathbf{B} \parallel c$  for the pure crystal at  $P = 0$ , 5.5, and 10.25 kbar (c), for the crystals doped with 4.5% Ni ions at  $P = 0$ , 1.5, 2.25, and 3.75 kbar (d), and doped with 9% Co ions at  $P = 0$ , 1.5, and 3 kbar (e).

**TABLE III.** Comparison of various MCE parameters obtained in the vicinity of the SRT at  $B = 1$  T for various hydrostatic pressure values in the  $\mathbf{B} \parallel c$  magnetic field configuration for a  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystal doped with 4.5% Ni ions and 9% Co ions. The data show that the refrigeration capacity, relative cooling power, temperature-averaged entropy change, and maximum entropy change all decrease with increasing pressure.

Pressure (kbar) and composition	FWHM (K)	RC  (J/kg)	RCP  (J/kg)	TEC (J/kg K)		$ \Delta S_m _{\max}$ (J/kg K)
				$\Delta T_{\text{lift}} = 3$ (K)	$\Delta T_{\text{lift}} = 10$ (K)	
$P = 0$ , Ni 4.5%	25(1)	7.45(54)	8.0(6)	0.316(22)	0.314(22)	0.32(2)
$P = 1.5$ , Ni 4.5%	30(1)	6.9(5)	8.1(6)	0.27(2)	0.267(19)	0.27(2)
$P = 2.25$ , Ni 4.5%	32(1)	6.6(4)	7.6(5)	0.236(17)	0.234(17)	0.237(17)
$P = 3.75$ , Ni 4.5%	34(1)	4.6 (3)	5.9(4)	0.17(1)	0.171(12)	0.173(12)
$P = 0$ , Co 9%	43(1)	6.9(5)	7.7(5)	0.18(1)	0.176(12)	0.18(1)
$P = 1.5$ , Co 9%	41(1)	5.1 (4)	5.5(4)	0.136(9)	0.135(9)	0.133(9)
$P = 3$ , Co 9%	49(1)	2.6(2)	3.1(2)	0.063(4)	0.063(4)	0.063(4)

temperature hysteresis appears [Fig. 9(b)] and the  $M(T)$  curve becomes less sharp than those in Ni-doped samples under the action of hydrostatic pressure.

Magnetization field dependencies for the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals doped with nickel and cobalt under applied pressure at  $T = 10$  K in the  $\mathbf{B} \parallel c$  geometry are shown in Figs. 10(a) and 10(b), respectively. For  $P \leq 3.75$  kbar, the regions where magnetization reaches saturation below the highest applied magnetic field can be distinguished. The magnetization  $M_s$  values for them were obtained by extrapolating the high-field  $M(B)$  to the zero field [see the data in Fig. 10(a)]. The coercivity  $B_c$  at ambient pressure is very small, equal to about 0.01–0.015 T at 10 K for  $\mathbf{B} \parallel c$ , and does not change up to 3.75 kbar but increases to approximately 0.075 T at  $P = 7.75$  kbar. The origin of such effects is the same as mentioned above for the 11% Ni-doped sample and could be related to the fact that the measurements were made for different phases. As one can see, both  $T_{\text{SRT}}$  [see Fig. 9(b)] and  $M_s$  [see Fig. 10(b)] of the Ni- and Co-doped  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  decrease with increasing pressure for  $\mathbf{B} \parallel c$ .

Field-induced magnetic transitions at ambient and applied hydrostatic pressures were reported previously for  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ <sup>2,16</sup> and Ni- and Co-doped crystals, as described earlier. A step-like shape of the  $M(B)$  curve, appearing at ambient pressure in all measured samples, disappears under pressure in the Ni- and Co-doped crystals and the spin-reorientation transition proceeds more gradually. This effect is more pronounced for the crystals doped with Co. However, the difference between the SRT at ambient and high pressures is less visible than in pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . Nevertheless, pressure in the doped crystals strongly affects the transitions.

Magnetization as a function of temperature for the crystals doped with 4.5% Ni ions and 9% Co ions at various pressures and magnetic fields is presented in Figs. 11(a) and 11(b). As described in Secs. IV–VI, the ferrimagnetic phase for  $\mathbf{B} \parallel c$  with a high magnetization value occurs in the region of  $T < T_{\text{SRT}}$ , and the phase with a low magnetization value appears at  $T > T_{\text{SRT}}$ . At  $P = 1.5$  kbar, the phase-transition shift occurs with a  $\sim 19$  K/T slope, increasing to 23 K/T for  $P = 3.75$  kbar. The field-induced shift of  $T_{\text{SRT}}$  is associated with the contribution of the Zeeman energy to the free energy, whereas the pressure-induced SRT change is related to the effect of a lattice size decrease.<sup>33,34</sup> The similarity between the  $M(T)$  curve changes caused by an increase in the Ni concentration and an increase in pressure is noteworthy.

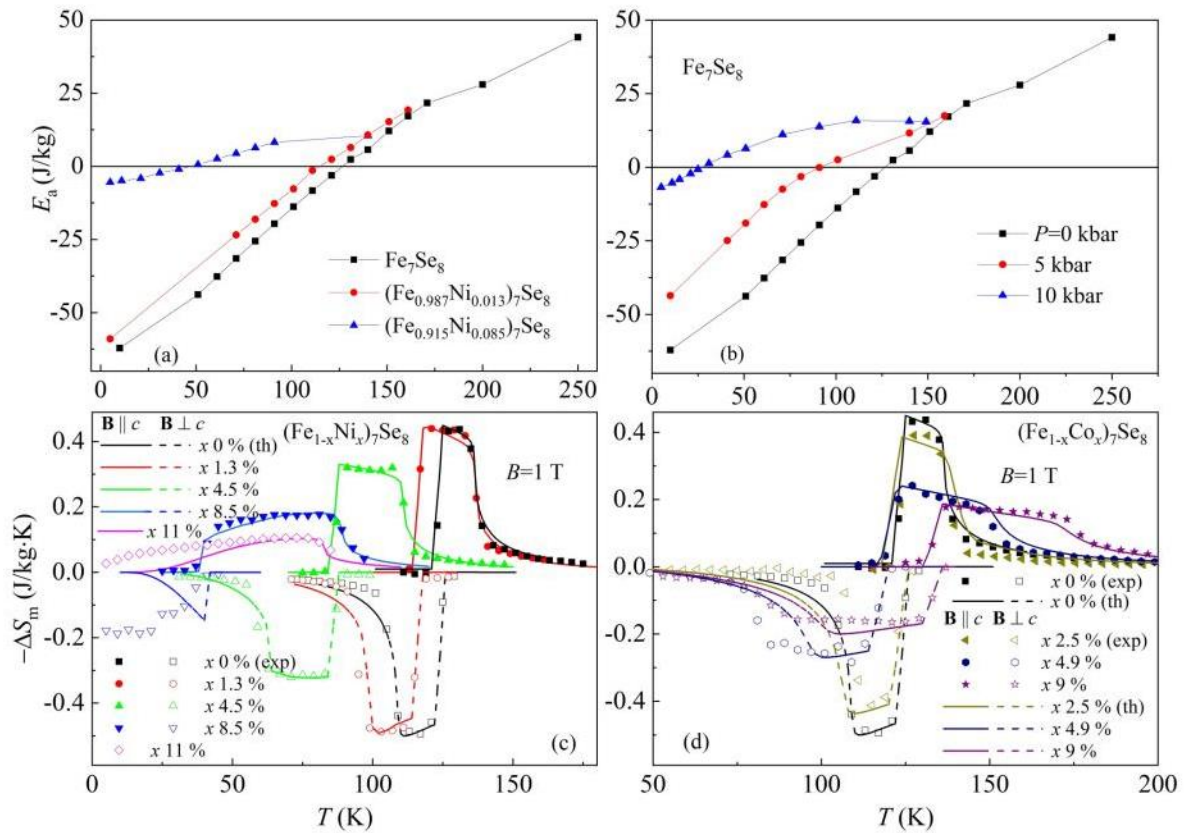
Temperature dependencies of a normal MCE ( $\Delta S_m < 0$ ) calculated for  $\mathbf{B} \parallel c$  at various applied pressures are shown in Fig. 11(b). An entropy change reaches its maximum for a magnetic field of  $\sim 1$  T, and the  $|\Delta S_m|$  peak becomes still wider at higher values of  $B$ . This effect is related to the shift of  $T_{\text{SRT}}$  under the magnetic field's influence and is often observed in materials showing FOPT. Changes in the shape of the  $\Delta S_m$  curve are similar to pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , where the entropy peak at  $P = 10.25$  kbar shows SOPT features. However, the difference between results at ambient pressure and those at  $P = 3.75$  kbar is not obvious. Under hydrostatic pressure, the maximum magnetic entropy change exhibits a decrease similar to pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  or the crystals doped with high Ni concentration. The value of  $-\Delta S_m$  at 1 T is 0.17(1) J/kg K at  $T = 31$  K and  $P = 3.75$  kbar for normal MCE [Fig. 11(d)] and is comparable to  $-\Delta S_m$  for 8.5% Ni [Fig. 12(c)] but half that observed in pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  at  $P = 10.25$  kbar [Fig. 11(c)] (see Ref. 16). A sharp  $-\Delta S_m$  peak is observed at  $P = 0$  kbar, becoming more symmetric at higher pressures and gradually similar to pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals. For the Co-doped sample, the MCE value under hydrostatic pressure drops dramatically (see Table III).

## VIII. PHENOMENOLOGICAL MODEL OF THE MAGNETOCALORIC EFFECT

The theoretical approach developed by Kamimura<sup>34</sup> is used to describe the origin of magnetism and the MCE in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals doped with Co and Ni, assuming that the doping is low. This method, which accounts for uniaxial anisotropy and the energy of interaction with the magnetic field, was applied and described in a previous article.<sup>16</sup> Magnetic properties and the magnetocaloric effect were calculated for the crystals doped with Ni and Co by following this model, in which the free energy of the system in the single-ion approximation is given by the formula

$$E(\theta) = -Nk_B T \ln \sum_i \exp \left[ -\frac{\varepsilon_i(\theta)}{k_B T} \right] + K_1 \cos^2 \theta - BM_s \cos(\theta - \theta_B), \quad (6)$$

where  $N$  is proportional to the fraction of ferrous ions in the lowest degenerate orbital state.<sup>34</sup> A cubic equation representing



**FIG. 12.** (a) and (b) Anisotropy energy  $E_a$  as a function of temperature for undoped  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  and crystals doped with 1.3% and 8.5% Ni ions (a) and an undoped crystal under hydrostatic pressure (b) after Ref. 16. (c) and (d) Temperature dependencies of an entropy change in the magnetic field applied along and perpendicular to the  $c$ -axis at ambient pressure in a 1 T magnetic field for crystals with various Ni (c) and Co (d) concentrations. Points represent experimental results, and thick lines are the results of calculations.

the orbital triplet ground state energy levels of  $\text{Fe}^{2+}$  ions (split by a low symmetry field) must be solved to obtain  $\epsilon_i$  values of the lowest energy levels following the approach presented in previous papers,<sup>2,16</sup>

$$\epsilon^3 - \epsilon_i \epsilon^2 - \eta^2 \left[ (l_z^2 - l_z - 2) \cos^2 \theta + (l_z + 2) \right] \epsilon + \eta^2 l_z^2 \epsilon_i \cos^2 \theta = 0, \quad (7)$$

where  $\epsilon_i$  is the splitting of the ground state caused by the trigonal field,  $l_z$  is the  $z$ -component of the orbital angular momentum in the degenerate orbital state, and  $\eta = \lambda S$  is the spin-orbit coupling. More detailed descriptions of this model can be found in Refs. 2, 16, and 34.

Properties of the crystals were calculated based on this model by treating the material parameters for pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , proposed by Kamimura in his paper<sup>34</sup> for  $P=0$ , as the initial values. These

values were then recalculated for the present case as  $l_z = -0.55$  (the  $z$ -component of the orbital angular momentum in the degenerate orbital state);  $\eta = 252$  K (the spin-orbit coupling);  $\epsilon_i = 750$  K (the splitting of the ground state caused by the trigonal field); and  $Nk_B = 15.5$  J/kg K (parameter proportional to the number of ferrous  $\text{Fe}^{2+}$  ions). Saturation magnetization  $M_s$  was determined from the experimental data to be in the range of 11–14.5 Am<sup>2</sup>/kg for all studied concentrations of Ni and Co. In the present paper, the coefficient  $K_1$  was assumed to be a fitted parameter and was found to have different values for different doping ion concentrations. To confirm the computed values of parameters, the anisotropy energy  $E_a$  was calculated for the crystals doped with 1.3%, 4.5%, and 8.5% Ni using a method similar to the one used in Ref. 16 [see Eqs. (12) and (13) in Ref. 16]. The values obtained for the anisotropic part of free energy are presented in Fig. 12(a) for undoped  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  and the crystals doped with 1.3% and 8.5% Ni ions. The comparison of  $E_a$  for the doped crystals [Fig. 12(a)]<sup>16</sup> with  $E_a$  for pure  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  under

**TABLE IV.** Calculated values of anisotropy energy constant  $K_1$ , the energy depending on the numbers of ferrous ions  $Nk_B$ , the saturation magnetization  $M_s$ , the splitting of the ground state  $\eta$ , the orbital angular momentum  $\epsilon_t$ , and the spin-orbit coupling  $l_z$ . Note that  $K_1$ ,  $Nk_B$ ,  $M_s$ ,  $\epsilon_t$ , and  $|l_z|$  decrease, while  $\eta$  increases with increasing nickel concentration.  $K_1(T)$  is given for the region close to  $T = T_{SRT}$ .

$x$ (%)	$K_1$ (J/kg)	$Nk_B$ (J/kg K)	$M_s$ (Am <sup>2</sup> /kg)	$\eta$ (K)	$\epsilon_t$ (K)	$l_z$	$T_{SRT}$ (K)
Pure	2.5	15.5	14	252	750	-0.55	124
1.3% Ni	2.45	15.2	13.5	252	735	-0.55	115
4.5% Ni	2.3	10	12.5	260	705	-0.53	85
8.5% Ni	1.1	6.2	11.5	269	645	-0.52	37
11% Ni	0.5	4	11	272	635	-0.50	7
2.5% Co	2.4	13.5	13.5	253	760	-0.55	124
4.9% Co	2	8.3	12.5	253	760	-0.55	120
9% Co	1.5	7	12	253	800	-0.55	133

hydrostatic pressure [Fig. 12(b)] is a good illustration of the analogy between the chemical pressure effect of Ni dopants and the hydrostatic pressure effect.

The comparison of the theoretical (calculated) and experimental results of the magnetic entropy change for  $B = 1$  T applied parallel and perpendicular to the  $c$ -axis for crystals doped with 1.3%, 4.5%, 8.5%, and 11% Ni ions is given in Fig. 12(c) and for the crystals doped with 2.5%, 4.5%, and 9% Co ions in Fig. 12(d). Experimental results denote the values determined directly using Eq. (1). Theoretical (calculated) values were obtained by differentiating the free energy [Eq. (6)] with respect to temperature as described by Kamimura.<sup>34</sup>

The applied theory has some limitations; e.g., it is a single-ion model. Nevertheless, the adjustment of the calculations to the experiments is about 90%. The fitting agreement is not very precise below 0.2 T. Possible explanations for these discrepancies include the effect of a magnetic domain structure on magnetization and a more significant role played by additional anisotropy constants (e.g., related to the two-ion interactions), which are not considered in the applied model. Another cause of the differences between the theory and experiments could be sample orientation errors. Because the agreement at low field values and close to the  $T_{SRT}$  region is not very good, the theoretical functions for those cases are not presented here.

The calculations suggest that  $K_1$ ,  $Nk_B$ , and  $M_s$  decrease with increasing Ni and Co concentration. The parameter  $\epsilon_t$  and the magnetic moment proportional to  $-l_z$  monotonically decrease, while spin-orbit coupling  $\eta$  increases with increasing Ni content (see Table IV). In the case of  $T < 40$  K for higher values of Ni content,  $T_{SRT}$  can still be identified unequivocally, but the theoretical  $\Delta S_m$  curve no longer fits the experimental results. According to the modeling results, such behavior is related to the decrease of the lattice constants and correlates with the results of calculations obtained for the hydrostatic pressure. By contrast, the calculations indicate an increase in the  $\epsilon_t$  parameter for crystals doped with Co, while  $\eta$  and the magnetic moment proportional to  $-l_z$  do not change. The fitted parameters are listed in Table IV.

## IX. CONCLUSIONS

This study found a strong correlation between the impacts of increasing Ni and Co concentration in  $Fe_7Se_8$  single crystals with

Fe partly replaced by Ni and Co (chemical pressure) and the hydrostatic pressure in  $Fe_7Se_8$  single crystals on the spin-reorientation transition temperature. Both factors lead to a monotonic decrease in the lattice constants and a resulting decrease in magnetization and  $T_{SRT}$  for Ni doping. The field-induced shift of a magnetic transition could be identified from the field dependency of magnetization as an origin for the magnetic entropy peak expansion.  $\Delta S_m$  was calculated from the isothermal magnetization curves near  $T_{SRT}$  (for the temperature interval from 10 to 210 K) and the range close to  $T_N$  (the interval from 345 to 380 K).

The normal and inverse magnetocaloric effect was observed in the nickel- and cobalt-doped  $Fe_7Se_8$  single crystals in the external magnetic field. Calculated results confirmed the strong correlation between hydrostatic and chemical pressure in  $Fe_7Se_8$  crystals. The measurements showed a difference in heat capacity, magnetization, and MCE when replacing iron with nickel and cobalt. The spin-reorientation temperature is slightly shifted toward higher temperatures with partial (up to  $x \leq 0.09$ ) cobalt substitution for iron. In the  $(Fe_{0.91}Co_{0.09})_7Se_8$  compound, the spin-reorientation temperature increases to  $T_{SRT} \sim 133$  K, about 10 K higher than  $Fe_7Se_8$ . These studies of single crystals deepened our understanding of the physical mechanisms responsible for the magnetocaloric phenomenon, and the data obtained will help find better refrigeration materials in the future.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

See the [supplementary material](#) for an extended description of the MCE calculation procedure and a more detailed analysis of x-ray diffractograms of the  $(Fe_{0.915}Ni_{0.085})_7Se_8$  and  $(Fe_{0.91}Co_{0.09})_7Se_8$  samples.

## ACKNOWLEDGMENTS

This study was partly financed by the National Center for Research and Development (Research Project No. PBS2/A5/36/2013), by the National Science Center of Poland (Decision No. DEC-2013/08/M/ST3/00927), and by the European Union within the European Regional Development Fund, through the Innovative Economy Grant, No. POIG.01.01.02-00-108/09.



## AUTHOR DECLARATIONS

## Conflict of Interest

The authors have no conflicts to disclose.

## Author Contributions

**Y. Konopelnyk:** Data curation (lead); Formal analysis (lead); Investigation (lead); Validation (equal); Visualization (lead); Writing – original draft (lead); Writing – review & editing (equal). **P. Iwanowski:** Resources (lead); Validation (equal); Writing – review & editing (supporting). **R. Diduszko:** Data curation (equal); Investigation (equal); Writing – original draft (supporting); Writing – review & editing (supporting). **T. Zajarniuk:** Data curation (supporting); Investigation (equal); Writing – review & editing (supporting). **J. Fink-Finowicki:** Investigation (supporting); Resources (equal); Writing – review & editing (equal). **I. Radelytskyi:** Investigation (supporting); Writing – review & editing (supporting). **A. Szewczyk:** Formal analysis (supporting); Writing – review & editing (equal). **H. Szymczak:** Conceptualization (lead); Formal analysis (equal); Supervision (lead); Validation (equal); Writing – original draft (equal); Writing – review & editing (lead). **M. Pękala:** Investigation (supporting); Writing – review & editing (supporting). **R. Puzniak:** Formal analysis (equal); Validation (supporting); Writing – original draft (lead); Writing – review & editing (lead).

## DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

## REFERENCES

- 1 F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and M.-K. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 14262–14264 (2008).
- 2 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. Puzniak, and H. Szymczak, *J. Appl. Phys.* **124**, 143902 (2018).
- 3 M. Kawaminami and A. Okazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 649–655 (1970).
- 4 J. R. Gosselin, M. G. Townsend, R. J. Trembley, and A. H. Webster, *J. Solid State Chem.* **17**, 43–48 (1976).
- 5 E. C. Kim, S. G. Kang, I. H. Cho, Y. S. Hwang, H. G. Hwang, and J. G. Kim, *J. Appl. Phys.* **81**, 4131–4133 (1997).
- 6 P. Terzieff, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 305–309 (1982).
- 7 F. J. Garcia-Garcia, A.-K. Larsson, L. Noren, and R. L. Withers, *Solid State Sci.* **6**, 725–733 (2004).
- 8 V. L. Miller, W. Lee, G. Lawes, N.-P. Ong, and R. J. Cava, *J. Solid State Chem.* **178**, 1508–1512 (2005).
- 9 N. V. Baranov, P. N. G. Ibrahim, N. V. Selezneva, A. F. Gubkin, A. S. Volegov, D. A. Shishkin, L. Keller, and D. Sheptyakov, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 286003 (2015).
- 10 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960).
- 11 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
- 12 T. Kamimura, M. Sato, H. Takahashi, N. Mori, H. Yoshida, and T. Koneko, *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107**, 255–256 (1992).
- 13 V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, and L. M. Moreno-Ramírez, *Prog. Mater. Sci.* **93**, 112–232 (2018).
- 14 K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479–1539 (2005).
- 15 D. Ni and R. J. Cava, *Prog. Solid State Chem.* **66**, 100346 (2022).
- 16 Y. Konopelnyk, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink-Finowicki, H. Szymczak, and R. Puzniak, *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168626 (2022).
- 17 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**, 2490–2493 (1997).
- 18 J. Kamarád, Z. Machátová, and Z. Arnold, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 5022–5025 (2004).
- 19 H. N. Bez, H. Yibole, A. Pathak, Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **458**, 301–309 (2018).
- 20 H. Okamoto, *J. Phase Equilib.* **12**, 383–389 (1991).
- 21 L. Calvert, ICDD Grant-in-Aid, National Research Council of Canada, Ottawa, ON, Canada, 1980.
- 22 J. B. Parise, A. Nakano, M. Tokonami, and N. Morimoto, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 1210–1212 (1979).
- 23 A. Okazaki and K. Hirakawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **11**, 930–936 (1956).
- 24 G. Asti, “First-order magnetic processes,” in *Handbook of Ferromagnetic Materials* (Elsevier, 1990), Vol. 5, pp. 397–464.
- 25 M. M. Abd-El Aal, *J. Mater. Sci.* **23**, 3490–3494 (1988).
- 26 T. Kamimura, *J. Phys.* **49**, 191 (1988).
- 27 A. Smith, C. R. H. Bahl, R. Bjork, K. Engelbrecht, K. K. Nielsen, and N. Pryds, *Adv. Energy Mater.* **2**, 1288–1318 (2012).
- 28 L. D. Griffith, Y. Mudryk, J. Slaughter, and V. K. Pecharsky, *J. Appl. Phys.* **123**, 034902 (2018).
- 29 A. Szewczyk, M. Gutowska, B. Dabrowski, T. Plackowski, N. P. Danilova, and Y. P. Gaidukov, *Phys. Rev. B* **71**, 224432 (2005).
- 30 A. Szewczyk, M. Gutowska, and B. Dabrowski, *Phys. Rev. B* **72**, 224429 (2005).
- 31 A. Giguère, M. Foldeaki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman, and J. A. Barclay, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2262–2265 (1999).
- 32 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, *Solid State Sci.* **36**, 29–34 (2014).
- 33 K. Adachi and K. Sato, *J. Appl. Phys.* **39**, 1343–1344 (1968).
- 34 T. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 1594–1599 (1977).

*Supplemental material for:*

Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> single crystals doped with Ni and Co ions

Y. Konopelnyk<sup>1</sup>, P. Iwanowski<sup>1</sup>, R. Diduszko<sup>2</sup>, T. Zajarniuk<sup>1</sup>, J. Fink-Finowicki<sup>1</sup>,  
I. Radelytskyi<sup>1</sup>, A. Szewczyk<sup>1</sup>, H. Szymczak<sup>1</sup>, M. Pękala<sup>3</sup> and R. Puzniak<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>*Tele and Radio Research Institute, Ratuszowa 11, PL-03450 Warsaw, Poland*

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

**Experimental details**

An oriented Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 ( $\delta_{FWHM}$ ).

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,  $\Delta T_{lift}$  is the estimated temperature change induced by the magnetic field change,  $\Delta B$ . 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  $K_\beta$  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.  $26.7^\circ$  at  $2\Theta$ ). 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.

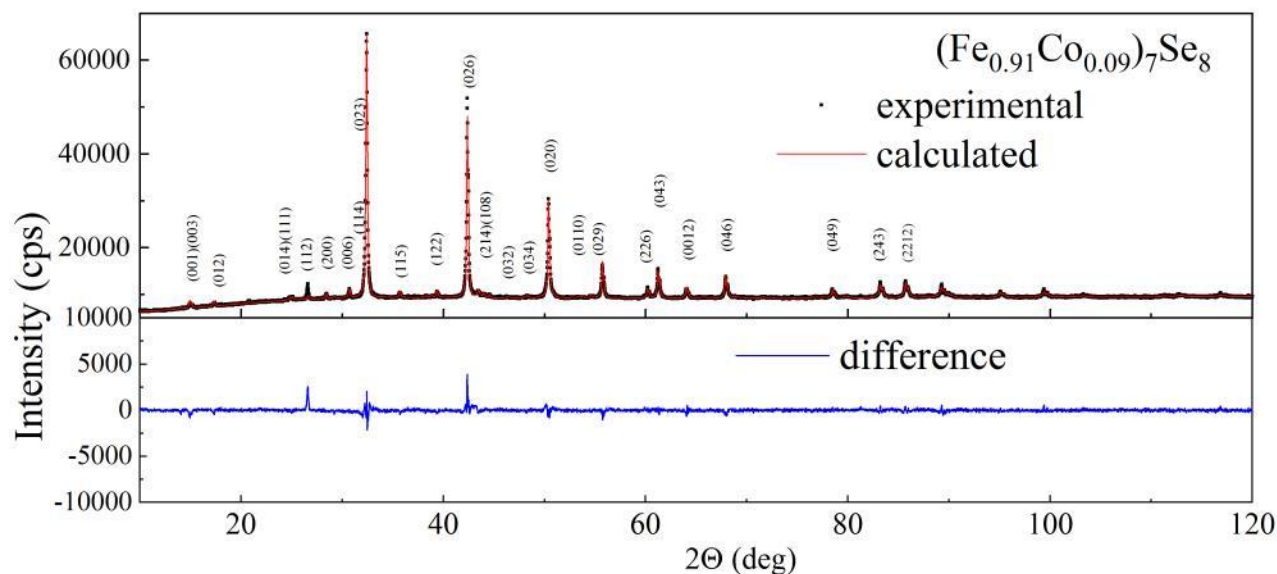


FIG. S1. X-ray data (black squares) with the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  standard applied from the Rigaku ICDD PDF4 database and Rietveld refinement calculations (red line) for the sample doped with 9 % Co. The difference between experimental and theoretical sets of data is given in lower panel (blue line).

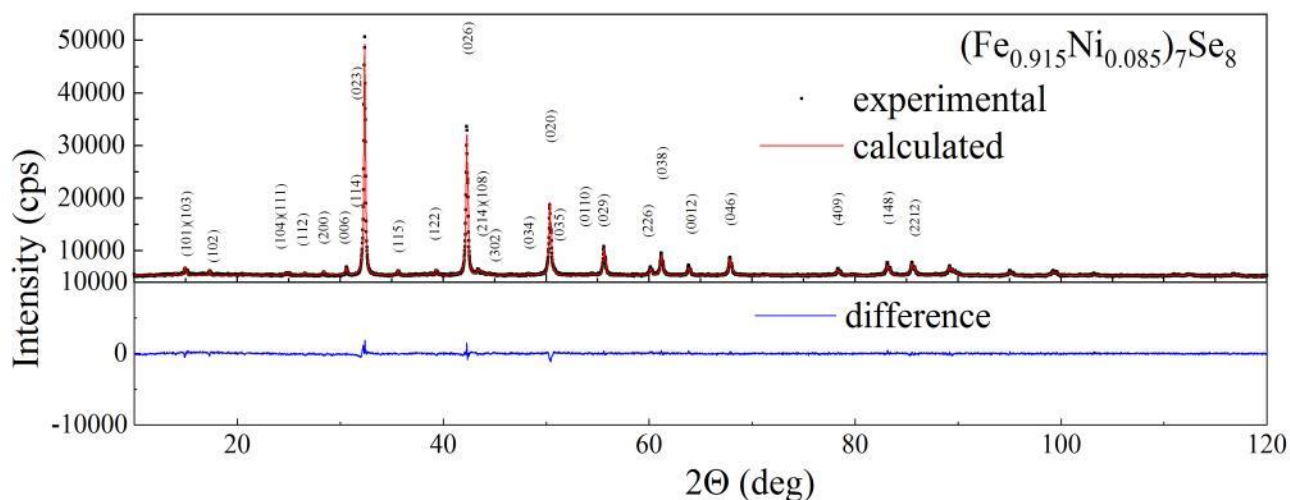


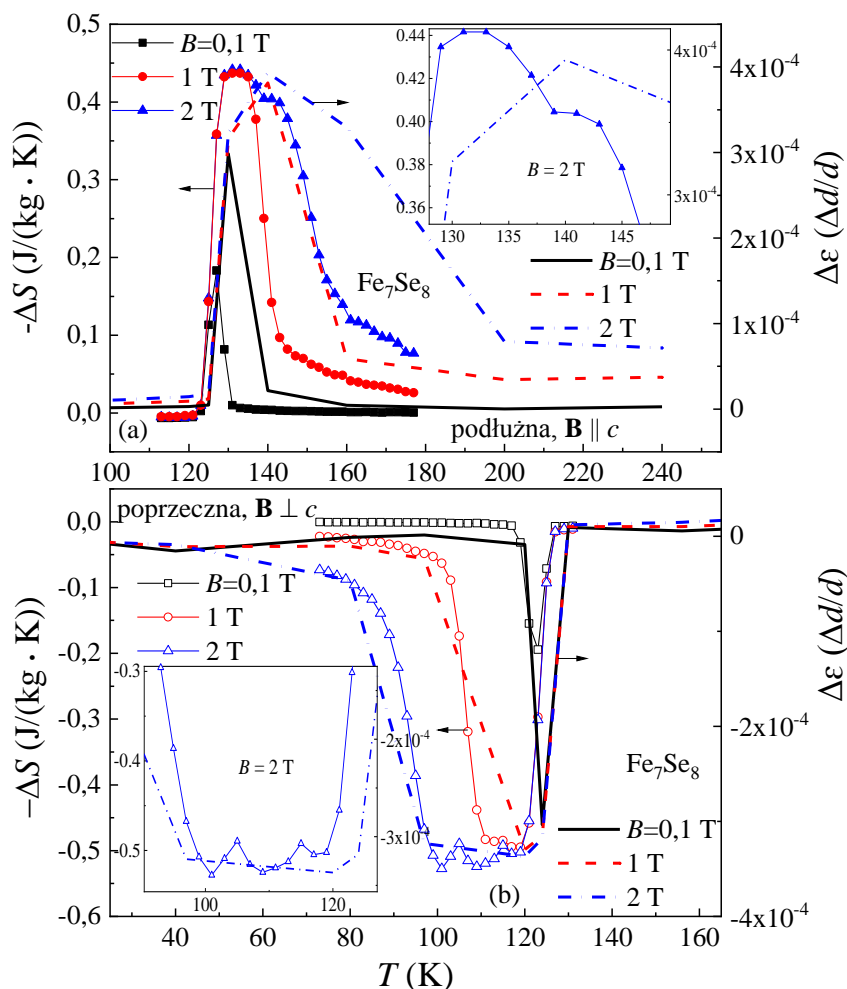
FIG. S2. X-ray data (black squares) with the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  standard applied from the Rigaku ICDD PDF4 database and Rietveld refinement calculations (red line) for the sample doped with 8.5 % Ni. The difference between experimental and theoretical sets of data is given in lower panel (blue line).

## VI. Korelacja między magnetostrycją liniową a efektem magnetokalorycznym w monokryształach $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ .

---

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,  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  jest układem o silnej korelacji między właściwościami magnetycznymi i parametrami sieci krystalicznej oraz między efektem magnetokalorycznym, magnetostrycją i efektem barokalorycznym w monokryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\alpha$  (J/kg K), niezależny od temperatury i pola magnetycznego, opisujący przejście od magnetostrykcji  $\Delta\epsilon$  do zmiany entropii  $\Delta S_m$ . 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 ( $T_{\text{SRT}}$ ) and the magnetic entropy change, which is strongly dependent on  $T_{\text{SRT}}$  and magnetization. The obtained results suggest that the relation between magnetostriction and the change in magnetic entropy ( $\Delta S_{\text{m}}$ ), 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , dyskusja otrzymanych wyników i współredagowanie publikacji zawierającej te wyniki.



Dr hab. Adam Nabiałek

Warszawa, dnia 26-ego maja 2023 r.

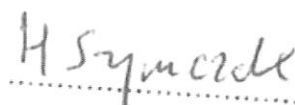
Prof. dr hab. Henryk Szymczak  
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk  
Al. Lotników 32/46  
02-668 Warszawa

### 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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

# Materials Research Express



## PAPER

# Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> single crystals

### OPEN ACCESS

RECEIVED  
23 June 2022

REVISED  
23 August 2022

ACCEPTED FOR PUBLICATION  
4 October 2022

PUBLISHED  
19 October 2022

Y Konopelnyk , R Źuberek, A Nabiałek, H Szymczak and R Puźniak

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

E-mail: [konopelnyk@ifpan.edu.pl](mailto:konopelnyk@ifpan.edu.pl)

**Keywords:** magnetostriction, phase transition, correlation, magnetocaloric effect

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.



## Abstract

The effect of the change in size under the influence of an applied magnetic field (magnetostriction) was studied in Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 ( $T_{\text{SRT}}$ ) and the magnetic entropy change, which is strongly dependent on  $T_{\text{SRT}}$  and magnetization. The obtained results suggest that the relation between magnetostriction and the change in magnetic entropy ( $\Delta S_m$ ), 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> single crystals substituted with transition metals.

## Introduction

Among a variety of phenomenological research methods, very useful seems to be based on the analysis of correlations between the properties of studied matter (see, e.g., [1]). The correlated effects observed for various groups of materials are particularly important. Among numerous examples noted in recently published papers are the results of correlations between magnetoresistance and magnetocaloric effect near the points of phase transitions in manganites (see [2] and references therein). The correlation effects arise here because of a specific mechanism of magnetoresistance in manganites related to the suppression of carrier spin-disorder scattering, which is directly related to magnetic entropy. A different mechanism responsible for the correlation effect was recently discovered in the Haldane spin-chain compound Er<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> [3]. In this material, two magnetic-field-dependent metamagnetic transitions have been shown to be correlated with the magnetocaloric switching effect. This switching arises because of the coexistence of conventional and inverse magnetocaloric effects. Another example of the correlation effect in multifunctional materials is observed in manganites [4, 5]. In this case, magnetostriction and magnetocaloric effect (MCE) are strongly correlated because of the magnetostructural phase transitions of the first order. This correlation can be used as an effective method for estimating the parameters of the magnetocaloric effect. An interesting correlation between the magnetoelastic and magnetocaloric effects was recently observed in NiMnGa and NiMnSn Heusler alloy thin films [6]. According to the authors, the observed correlation is probably related to the texturized structure of the layers and coexistence of the austenitic and martensitic phases.

The examples presented above indicate that many different mechanisms exist to determine the correlations, even in one fixed group of materials. For example, one should expect to find a correlation between magnetostriction and the magnetocaloric effect (under the condition that the magnetocaloric effect depends on magnetocrystalline anisotropy) when the magnetoelastic interactions are determined by the strain dependence of the anisotropy energy [7]. To investigate this mechanism, we studied the correlation between the magnetocaloric effect and magnetostriction in NiAs-type Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> single crystals. These compounds are members of the group of chalcogenides which are binary compounds consisting of at least one chalcogen (S, Se or Te) ion. All chalcogenides have six valence electrons. Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> single crystals, due to their high iron concentration, are characterized by the high magnetic ordering temperatures (for pure Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> it is 450 K). These layered crystals are highly anisotropic due to partially unquenched

orbital angular momentum of  $\text{Fe}^{2+}$  ions. The magnetic moments of iron ions are ferromagnetically ordered within layers [8], but the coupling between adjacent layers is antiferromagnetic. The presence of vacancies (due to intrinsic nonstoichiometry) in each second layer leads to the appearance of resulting magnetization and ferrimagnetism. The vacancy ordering leads to the formation of superstructures with a higher lattice parameter along the direction perpendicular to the layer plane. The  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  selenide is characterized by the spin-reorientation (SR) phase transition related to the reorientation of magnetic moments from the  $c$  plane to the  $c$ -axis direction. The SR transition in the samples with the  $3c$  structure occurs at  $\sim 125$  K. The magnetic and magnetocaloric properties of these crystals have been presented in Refs. [9, 10]. The magnetocaloric effect in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  has attracted interest because of the existence of a normal MCE above the spin reorientation temperature  $T_{\text{SRT}}$  for  $\mathbf{B} \parallel c$  and an inverse magnetocaloric effect below the  $T_{\text{SRT}}$  for  $\mathbf{B} \perp c$  [9, 10].

## Experimental details

The single crystals of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  studied in the present work were grown by applying a modified Bridgman method. Phase analysis and structure determination were performed by x-ray powder diffraction using a Siemens D500 diffractometer equipped with a semiconductor high-resolution Si:Li detector. It was found that the studied crystal is a single-phase material with a  $3c$  structure and the following lattice constants:  $a = b = 7.245 \text{ \AA}$  and  $c = 17.67 \text{ \AA}$  ( $P3_121$  space group) [9]. The chemical composition of the crystals was verified by scanning electron microscopy (SEM)/energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX) techniques using an X-MAX Silicon Drift Detector with the scanning electron microscope JEOL JSM-7600F. More details on sample preparation are presented elsewhere [9].

One of the most frequently used methods of measuring magnetostriction is the capacitive method ('three-terminal capacitance'), which is based on the idea of the Widdington ultramicrometer [11, 12]. In the capacitance technique, one of the capacitor electrodes is moved by a sample whose dimensions are changing in an external magnetic field.

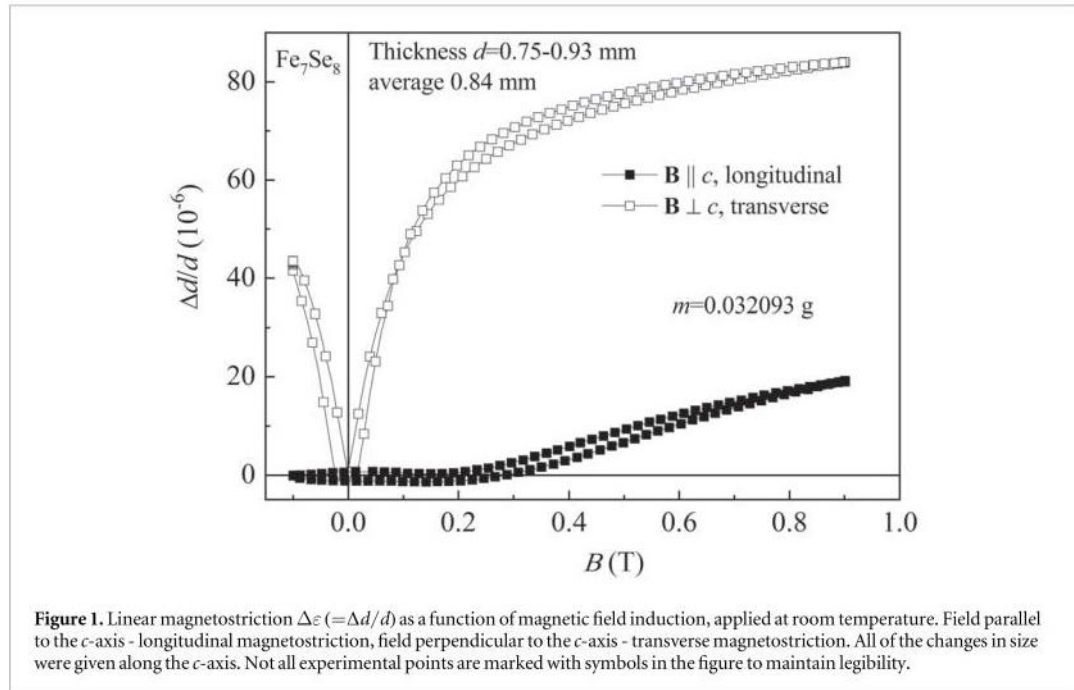
In the current study, the changes in capacitance were registered using a high-precision 1 kHz capacitance bridge (AH2550A). The studied sample was in the shape of a thin plate (0.8 mm thick) with the  $c$ -axis perpendicular to its surface. Changes in the thickness,  $\Delta d$ , that is, the changes in the sample dimensions along the  $c$ -axis of the crystal,  $d$ , were measured. The experiments were performed in two sample orientations: (1) for the external magnetic field parallel to the  $c$ -axis, longitudinal magnetostriction measurements, and (2) for the external magnetic field perpendicular to the  $c$ -axis, transverse magnetostriction measurements. The measurements were performed at room temperature using a conventional magnet with a maximal field induction of approximately 1 T. A superconducting 12-T magnet equipped with a variable temperature insert was used to study the magnetostriction in an external magnetic field up to 10 Tesla and over a wide temperature range (5–240 K). The accuracy of the magnetostriction measurements was not worse than 5% of the determined value.

Magnetization was measured in magnetic fields of up to 5 T at temperatures from 51 to 191 K on a SQUID MPMS 7XL magnetometer with an accuracy of approximately  $6 \times 10^{-7}$  emu. Following the method presented in our previous work [10] and based on that presented in Ref. [13], the systematic errors in our measurements were estimated to remain at  $\sigma_M = 0.5\%$  or less,  $\sigma_H = 0.1\%$  or less,  $\sigma_T = 0.1 \text{ K} + 0.001 T$  or less, and the total uncertainty of entropy change was set as  $\sigma_{\Delta S} \sim 7\%$ . Random errors were assumed to be negligible.

## Results and discussion

Transverse magnetostrictions of approximately  $8 \times 10^{-5}$  and  $2 \times 10^{-5}$  in the case of longitudinal magnetostriction were recorded at room temperature at a maximum external magnetic field of 0.9 T (figure 1). The anisotropy of magnetostriction, which depends on the field direction, is clearly visible in figure 1. In the case of a field perpendicular to the  $c$ -axis, the magnetostriction quickly saturates. In the case of a field parallel to the  $c$ -axis, the changes in magnetostriction in the field range mentioned above are relatively small. Some magnetostriction hysteresis was visible in the data presented in figure 1.

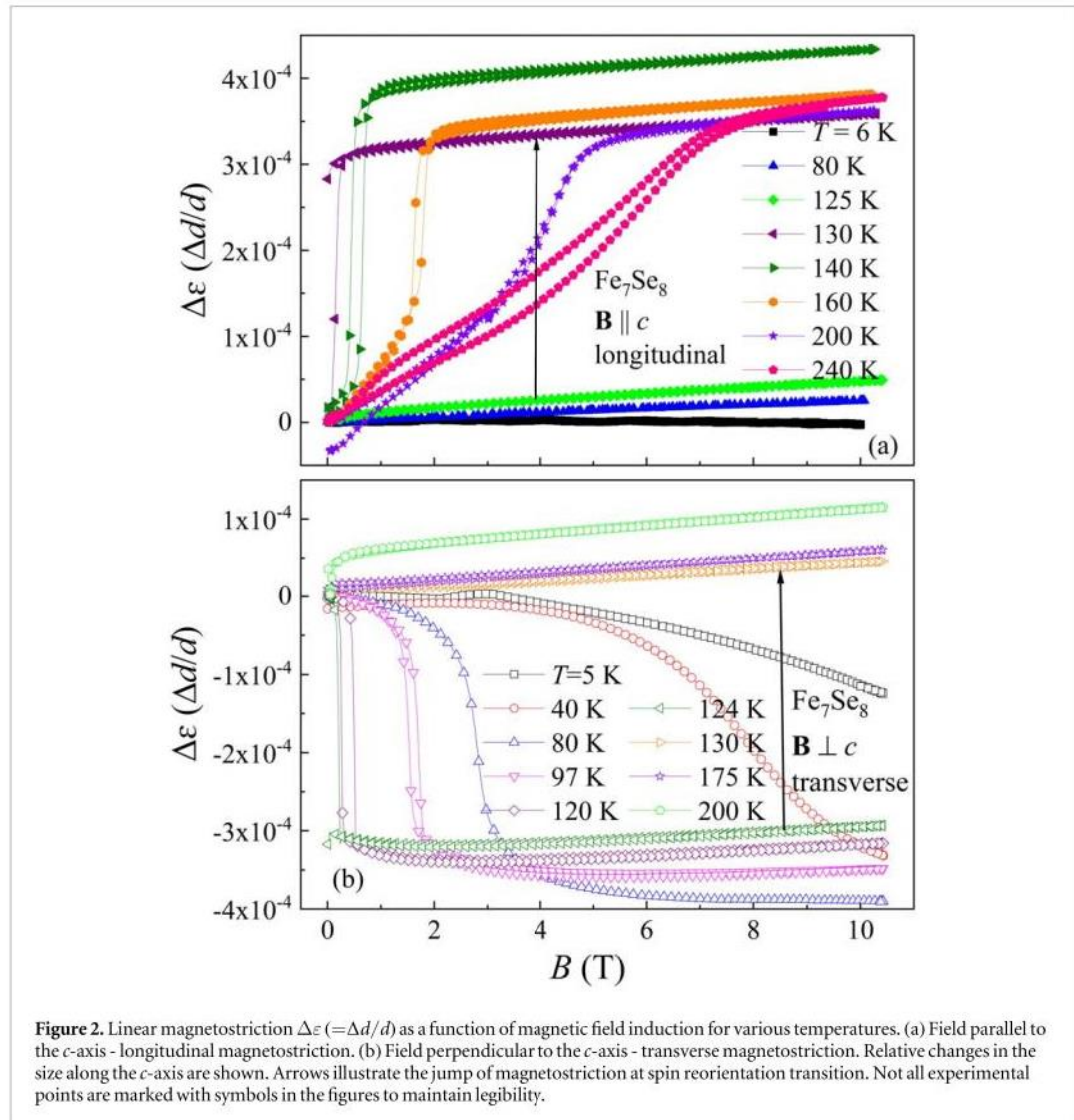
The changes in plate thickness  $\Delta d/d$  in the low-temperature range of 6–125 K were initially small in an external magnetic field parallel to the  $c$ -axis of the crystal (figure 2(a)). The rapid change occurs at 130 K, where a slight increase in the magnetic field leads to a rapid increase in the size of the sample [magnetostriction  $\Delta\varepsilon (= \Delta d/d)$  of the order of  $3 \times 10^{-4}$ ]. The observed magnetostriction reaches a value of  $4 \times 10^{-4}$  at a temperature of 140 K. However, the magnitude of the magnetic field at which the longitudinal magnetostriction becomes saturated increases with increasing temperature, and above the saturation field, only a relatively small, approximately linear increase in the plate thickness is observed with increasing field. In the case of longitudinal magnetostriction, its magnitude depends strongly on the temperature. At 6 K, the value of  $\Delta\varepsilon$  is only approximately  $-1 \times 10^{-5}$ . The magnetostriction changes with increasing temperature increases, reaching a maximum value in the  $T$  range close to the first-order phase



transition (FOPT). At 140 K, it becomes equal to  $4 \times 10^{-4}$ , starts to decrease with a further increase in temperature, and at 240 K is located at approximately  $3.5 \times 10^{-4}$ . The maximum values were achieved for  $B = 10$  T, that is, for the maximal field attainable in our experimental setup. The most dramatic changes in magnetostriction occur at  $T$  and  $B$ , where the spin reorientation transition (SRT) occurs (at approximately 125 K at a low magnetic field) [7, 9]. This SRT abruptly presides as a first-order phase transition. This phase transition, although formally of the first order, has character very near to that of the second order. It is characterized by extremely narrow hysteresis, during the transition no symmetry of the system is changed, and no structural changes are expected. It has already been shown that  $T_{\text{SRT}}$  strongly depends on  $B$  and can be shifted to lower or higher temperatures by applying a magnetic field perpendicular or parallel to the  $c$ -axis, respectively [9]. Mechanism responsible for spin reorientation transition is related to the magnetocrystalline anisotropy of Fe ions. This mechanism and its dependence on hydrostatic pressure and magnetic impurities were developed in our previous papers [9, 10]. The mechanism determining the response of the system to the external field is due to specific properties of  $\text{Fe}^{2+}$  ions. It has been shown that  $\Delta\varepsilon$  is also related to the SRT and consequently depends on the magnetic field magnitude and its orientation in the same way as the magnetocaloric effect [9]. The hysteresis of the magnetostriction increases with increasing temperature and reaches a maximum at approximately 240 K.

Linear magnetostriction in the field perpendicular to the  $c$ -axis (transverse  $\Delta\varepsilon$ ; figure 2(b)) behaves differently from that in the parallel field. The value of transverse magnetostriction at 5 K and 10 T was approximately  $-1.3 \times 10^{-4}$ . With increasing temperature, its magnitude increased, reaching a maximum absolute value in the temperature range close to the SRT. At  $T = 80$  K, the magnetostriction was approximately  $-4 \times 10^{-4}$ . With a further increase in temperature, the magnitude of the negative magnetostriction decreases and changes sign in the  $T$  range of 125-130 K. Subsequently, the value of magnetostriction increases, and reaches a value of approximately  $1 \times 10^{-4}$ . The maximum  $\Delta\varepsilon$  magnitudes were achieved for the maximum applied  $B$  of 10 T. Similar to the previously discussed longitudinal magnetostriction, the observed changes in the transverse magnetostriction curves correlate with the magnetic phase transition, that is, the most dramatic changes in  $\Delta\varepsilon$  occur in the SRT range. The observed hysteresis was smaller than that for longitudinal magnetostriction. The magnitude of hysteresis increases with increasing temperature, reaches a maximum at a temperature of approximately 120 K, and disappears at higher temperatures.

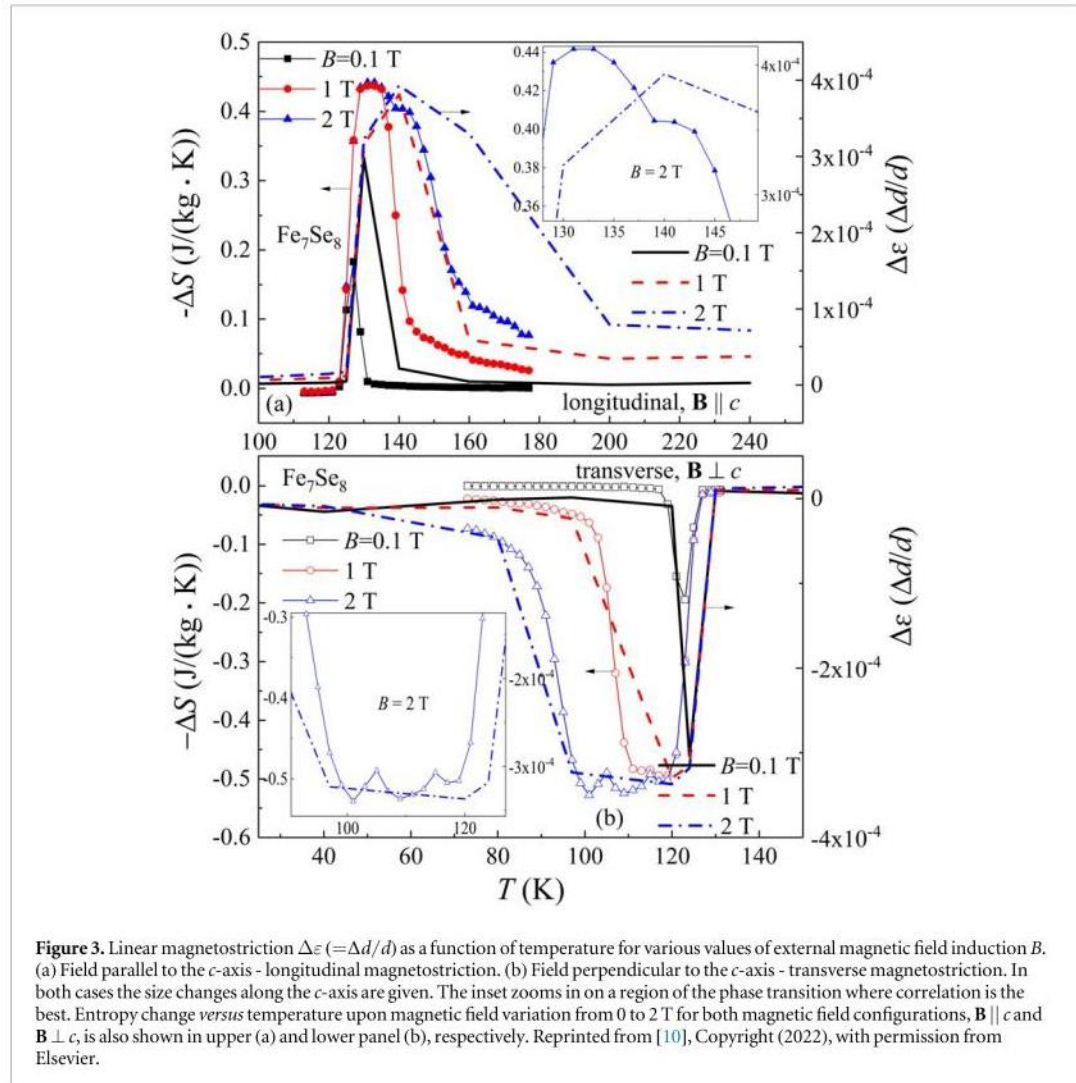
In the case of transverse magnetostriction, one can observe, in the low-temperature range, (approximately parabolic) initial decrease in  $\Delta d/d$  with increasing external magnetic field in the low-temperature range. At temperatures above 40 K, transverse magnetostriction gradually saturated with an increase in the field in the studied field range. At 80 K, the saturation magnetostriction reached a value of almost  $-4 \times 10^{-4}$  (at 10 T). With a further increase in temperature, the field at which magnetostriction becomes saturated gradually decreases toward zero at the phase transition temperature. A relatively small, approximately linear increase in the thickness of the sample was observed above the saturation field. Magnetostriction sharply changes the sign at



**Figure 2.** Linear magnetostriction  $\Delta\varepsilon$  ( $=\Delta d/d$ ) as a function of magnetic field induction for various temperatures. (a) Field parallel to the  $c$ -axis - longitudinal magnetostriction. (b) Field perpendicular to the  $c$ -axis - transverse magnetostriction. Relative changes in the size along the  $c$ -axis are shown. Arrows illustrate the jump of magnetostriction at spin reorientation transition. Not all experimental points are marked with symbols in the figures to maintain legibility.

the SRT. The value of the observed  $\Delta\varepsilon$  saturation increases with increasing temperature above the SRT, and the intensity of the magnetic field at which magnetostriction saturates is relatively low.

The temperature dependences of the longitudinal and transverse magnetostrictions in various external magnetic fields are shown in figures 3(a) and (b), respectively, demonstrating a very strong correlation of  $\Delta\varepsilon$  with the results of the magnetocaloric effect (MCE) presented in Refs. [9, 10]. As shown in our previous investigations [10],  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  is a system with a strong correlation between magnetic and lattice properties. A strong correlation can be observed between the magnetocaloric effect [9], magnetostriction, and barocaloric effect [10] in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals. The data obtained in the magnetic field parallel to the  $c$ -axis of the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  crystals indicated a normal MCE ( $\Delta S_m < 0$ ; see figure 3(a)) and in the field perpendicular to the  $c$ -axis the inverse magnetocaloric effect ( $\Delta S_m > 0$ ; see figure 3(b)). The MCE almost reaches its maximum magnitude at  $B = 1$  T, and an increase in  $B$  to values larger than 1 T leads to an increase in  $-\Delta S_m$  width for both orientations of the field [9, 10]. Figure 3 clearly shows that the temperature dependences of the magnetostriction  $\Delta\varepsilon(T, B)$  and MCE  $\Delta S_m(T, B)$  are quite similar. The shape of the magnetostriction curves is consistent with that of the  $\Delta S_m$  curves, describing the area of the SRT. The maximum values of magnetostriction and MCE occurred at similar temperatures and in a similar magnetic field  $B = 1$  T. The nature of these curves is similar. Magnetostriction and  $\Delta S_m$  have negative ( $-$ ) sign below the phase transition (figure 3(b)) and positive ( $+$ ) sign above the transition (figure 3(a)). The agreement between the MCE and magnetostriction curves in the case of  $\mathbf{B} \perp c$  (figure 3(b)) was better than that for  $\mathbf{B} \parallel c$  (figure 3(a)), where the data did not coincide well at higher temperatures. The magnetostriction changes observed at the phase transition are very strong, on the order of  $4 \times 10^{-4}$ . Because of



magnetoelastic coupling, a change in the magnetic state leads to a change in the lattice state. Such behavior could indicate a specific correlation between MCE and magnetostriction.

By analyzing the correlation between magnetostriction and magnetocaloric data (figure 3), one can suggest the existence of a direct proportionality of the MCE and magnetostriction  $\Delta S_m \sim \Delta\varepsilon$  for the  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals in various magnetic fields (results for 0.1–2 T only are presented here). Correlation between magnetocaloric and magnetostrictive systems is expected to be strong in high enough magnetic fields, where it is possible to avoid the inhomogeneities due to domain structure and various magnetic defects. The data for magnetic field in the range of 1–2 T, presented in the manuscript, are related to such moderate field range. It seems that in these regions dependence of magnetostriction  $\Delta\varepsilon$  on magnetic field is very sharp. The increase in the number of experimental points does not increase accuracy of measurements and thus not affect the final conclusions. Measurements of high field magnetostriction are practically impossible because of strong forces acting on the sample and resulting in crushing the sample.

A model relating magnetostriction with magnetization has already been presented in the literature [4]. Following this idea, the proportionality coefficient  $\alpha$  (J/kg K), independent of temperature and magnetic field, describing the transition from magnetostriction  $\Delta\varepsilon$  to entropy change  $\Delta S_m$ , may exist. In high enough magnetic fields coefficient  $\alpha$  does not depend on the strength of the external magnetic field. The coefficient  $\alpha$  is anisotropic and for  $B = 2$  T equal:  $\alpha_1 \approx 1017$  (J/kg K) (parallel),  $\alpha_2 \approx 1491$  (J/kg K) (perpendicular). The  $\Delta S_m$  and magnetostriction data, shown in figure 3, demonstrate good agreement between both sets of data, indicating the similarity of the mechanisms determining both magnetostriction and magnetocaloric effect in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  and, as a consequence, the possibility of using the magnetostriction data as one of the indirect methods for magnetic entropy change estimation. The results presented here are a simple illustration of the observations [14] of the



existence of proportionality between magnetostriction and the short-range spin correlator  $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ , which determines the interaction between different spins in the system under consideration.

Correlation between magnetostriction and magnetocaloric effect was previously studied for  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  and  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  polycrystalline manganites [4, 5]. It is not easy to compare the results presented in Ref. [4] and in this paper because the volume magnetostriction measurements in Ref. [4] were performed in cyclic fields. Taking these into account we decided to use in our paper expression 'linear magnetostriction' instead of 'magnetostriction'.

## Conclusions

The temperature and field dependences of longitudinal and transverse magnetostriction were measured in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals, and they were compared with the magnetocaloric effect data, confirming the existence of FOPT at  $T = 125$  K, obtained by magnetization measurements. A metamagnetic transition, which shifts toward high temperatures in the case of a magnetic field directed along the  $c$ -axis and toward low temperatures in the case of a magnetic field directed in the  $c$ -plane, has been observed.

The existence of both normal MCE above  $T_{\text{SRT}}$  and inverse MCE below  $T_{\text{SRT}}$  in magnetic fields directed parallel and perpendicular to the  $c$ -axis, respectively, has been reported earlier. Giant magnetostriction was observed near the phase-transition temperature. Application of the external magnetic field leads to a negative (with the sign '-') magnetostriction in temperature range below  $T_{\text{SRT}}$ , and to a positive (with the sign '+') magnetostriction in temperature range above  $T_{\text{SRT}}$ . The temperature and magnetic field dependence of the magnetostriction  $\Delta\varepsilon$  correlate well with the MCE temperature dependence in different fields by a simple relation  $\Delta S_m \sim \Delta\varepsilon$ . This correlation indicates that: (1) the mechanism determining both magnetostriction and magnetocaloric effect in the case of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  has the same origin (related to magnetocrystalline anisotropy); (2) the relation  $\Delta S_m \sim \Delta\varepsilon$  observed in different materials seems to exhibit a universal character; and (3) magnetostriction can be used as an indirect method to estimate the change in magnetic entropy in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals substituted with transition metals.

## Acknowledgments

This work was partly supported by the National Science Center of Poland (project number 2018/31/B/ST7/04006).

## Data availability statement

The data that support the findings of this study are available upon reasonable request from the authors.

## Conflict of interest declaration

The authors declare that they have no affiliations with or involvement in any organization or entity with any financial interest in the subject matter or materials discussed in this manuscript.

## Ethical compliance statement

All procedures performed in this study involving human participants were in accordance with the ethical standards of the institutional and/or national research committee and with the 1964 Helsinki Declaration and its later amendments or comparable ethical standards.

## ORCID iDs

Y Konopelyk  <https://orcid.org/0000-0001-6348-5779>

H Szymczak  <https://orcid.org/0000-0001-7181-4210>

R Puźniak  <https://orcid.org/0000-0001-5636-5541>

## References

- [1] Fulde P 2012 *Correlated Electrons in Quantum Matter* (Singapore: World Scientific)
- [2] Markovich V, Wisniewski A and Szymczak H 2014 Magnetic properties of perovskite manganites and their modifications *Handbook of Magnetic Materials* 22 1–201

- [3] Arnab Pal Z F, Hao Wu K W, Jingying Si J C, Yanhong Chen Y Z, Fei Chen J-Y G, Shixun Cao and Zhang J 2022 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
- [4] Gamzatov A G, Aliev A M, Yen P D H, Khanov L, Hau K X, Thanh T D, Dung N T and Yu S-C 2018 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
- [5] Aliev A M, Batdalov A B and Khanov L N 2018 Magnetic and lattice contributions to the magnetocaloric effect in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  manganites *Appl. Phys. Lett.* **112** 142407
- [6] Żuberek R, Chumak O M, Nabialek A, Chojnacki M, Radelytskiy I and Szymczak H 2018 Magnetocaloric effect and magnetoelastic properties of NiMnGa and NiMnSn Heusler alloy thin films *J. All. Comp.* **748** 1–5
- [7] O'Handley R C 2000 *Modern Magnetic Material: Principles and Application* (New York: Wiley)
- [8] Kawaminami M and Okazaki A 1970 Neutron diffraction study of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . II *J. Phys. Soc. Jpn.* **29** 649
- [9] Radelytskiy I et al 2018 Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals *J. Appl. Phys.* **124** 143902
- [10] Konopelnyk Y, Radelytskiy I, Iwanowski P, Gawryluk D J, Berkowski M, Diduszko R, Fink–Finowicki J, Szymczak H and Puzniak R 2022 Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals *J. Magn. Magn. Mater.* **543** 168626
- [11] Kundys B, Bukhantsev Y, Szymczak H, Gibbs M R J and Zuberek R 2004 Three terminal capacitance technique for magnetostriction and thermal expansion measurements *Rev. Sci. Instrum.* **75** 2192
- [12] Rotter M, Muller H, Gratz E, Doerr M and Loewenhaupt M 1998 A miniature capacitance dilatometer for thermal expansion and magnetostriction *Rev. Sci. Instrum.* **69** 2742
- [13] Bez H N, Yibole H, Pathak A, Mudryk Y and Pecharsky V K 2018 Best practices in evaluation of the magnetocaloric effect from bulk magnetization measurements *J. Magn. Magn. Mater.* **458** 301
- [14] Zapf V S et al 2008 Direct measurement of spin correlations using magnetostriction *Phys. Rev. B* **77** 020404 (R)

# Podsumowanie

---

I. W rozprawie pokazano, że zarówno  $T_{\text{SRT}}$ , 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  jest ferrimagnetykiem, a małe pole magnetyczne może w nim indukować namagnesowanie. Analiza krzywych termomagnetycznych sugeruje, że magnetyczne przejścia fazowe w  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  mają charakter przejść pierwszego rodzaju, ale w niektórych szczególnych przypadkach obserwuje się dodatkowo przejścia drugiego rodzaju.

II. Istnienie zarówno normalnego MCE powyżej  $T_{\text{SRT}}$ , jak i odwrotnego MCE poniżej  $T_{\text{SRT}}$  w polu magnetycznym skierowanym odpowiednio równoległe, oraz prostopadle do osi  $c$ , obserwuje się dla wszystkich badanych ciśnień. Zmiana entropii,  $\Delta S_m$ , w materiałach magnetycznych, takich jak  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  z Fe częściowo zastąpionym przez Ni i Co (ciśnienie chemiczne) a wpływem ciśnienia hydrostatycznego w monokryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $T_{\text{SRT}}$ .

IV. Przejście magnetyczne indukowane polem można zidentyfikować na podstawie zależności namagnesowania od pola jako źródła rozszerzenia maksimum entropii magnetycznej.  $\Delta S_m$  obliczono na podstawie krzywych izotermicznego namagnesowania w pobliżu  $T_{\text{SRT}}$  (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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  domieszkowanych nikiem i kobaltem w zewnętrznym polu magnetycznym.

V. Obliczone wyniki potwierdziły silną korelację pomiędzy ciśnieniem hydrostatycznym i chemicznym w kryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ .

VI. Zmierzono zależności magnetostrykcji podłużnej i poprzecznej od temperatury i pola w czystych monokryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $T_{\text{SRT}}$  oraz do magnetostrykcji dodatniej (ze znakiem „+”) w zakresie temperatur powyżej  $T_{\text{SRT}}$ . 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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , 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, CO<sub>2</sub> emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO<sub>2</sub> emitting countries), *Renew. Sustain. Energy Rev*, **43**, 843(2015).
- [3] A. Acheampong, Economic growth, CO<sub>2</sub> 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, *38<sup>th</sup> 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  $\text{Cr}_5\text{Te}_8$  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  $\text{Er}_3\text{Pd}_2$ , *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 TmMnO<sub>3</sub> 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 Co<sub>2</sub>B, *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 HoMnO<sub>3</sub> 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 NdCo<sub>5</sub> 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  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , *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  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals, *J. Appl. Phys.* **124**, 143902(2018).
- [80] M. Kawaminami and A. Okazaki, Neutron diffraction study of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  II, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 649(1970).
- [81] A. Okazaki and K. Hirakawa, Structural study of iron selenides  $\text{FeSe}_x$ . 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  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  and  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , *J. Appl. Phys.* **39**, 1343(1968).
- [84] J. B. Parise, A. Nakano, M. Tokonami, & N. Morimoto, Structure of iron selenide 3C- $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **35**, 1210 (1979).
- [85] A. Okazaki, The superstructure of iron selenide  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 1961(1162).
- [86] H. Wang, I. Salveson, A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulfide,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.125$ ), *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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> studied by Mössbauer spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 515(1997).
- [89] S. Takele , G.R. Hearne, Magnetic–electronic properties of FeS and Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> 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 (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>), *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<sub>1-x</sub>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<sub>1-x</sub>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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, *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<sub>7-y</sub>M<sub>y</sub>X<sub>8</sub> 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 Co<sub>7</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> and Ni<sub>7</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> 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 Co<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> and Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, *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<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, *College of General Education, Tohoku University, Sendai 980, Japan*
- [101] T. Kamimura, On the spin axis transition in Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>(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-Fe<sub>2</sub> 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<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, *Phys. Stat. Sol. (a)* **22**, 435(1974).
- [114] Jun-Ding Zou, Magnetocaloric and barocaloric effects in a Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 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<sub>c</sub>-Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> *Acta Cryst. B* **35**, 1210 (1979).
- [117] M. M. Abd-El Aal, Magnetic properties of (Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, *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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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&LTP2021), 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**